

На правах рукописи

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

Для служебного пользования
экз. №

МАРЕНКИН СЕРГЕЙ ФЕДОРОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ А^{II}-В^{IV}

/Специальность 02.00.04 – "физическая химия"/

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 1973

АКАДЕМИЯ НАУК СССР /

Ордена Ленина институт общей и неорганической химии
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № 00055

МАРЕНКИН СЕРГЕЙ ФЕДОРОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗ
В СИСТЕМАХ $A^{II}-B^V$

(Специальность 02.00.04 — физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1973

Работа выполнена в Ордена Ленина институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химический наук **В. Б. Лазарев**, доктор химических наук, профессор **Н. П. Лужная**.

Научный консультант — канд. физ.-мат. наук **В. Я. Шевченко**.

Официальные оппоненты:

1. Профессор, доктор химических наук

В. М. Глазов.

2. Кандидат химических наук **О. А. Садовская**.

3. Ведущее предприятие — Институт новых химических проблем АН СССР.

Автореферат разослан 23 апреля 1973 г.

Защита диссертации состоится 23 мая 1973 г. в 10 часов на заседании Ученого совета Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

Адрес института:

Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря.

*Ученый секретарь Совета
ИОНХ АН СССР
канд. хим. наук*

(М. А. ГЛУШКОВА)

Развитие современной техники неразрывно связано с получением новых материалов, которые должны удовлетворять определенным требованиям.

Применение ранее неизвестных полупроводниковых материалов позволило не только расширить рабочие диапазоны известных полупроводниковых приборов, но и создать принципиально новые устройства электроники, автоматики, телемеханики, вычислительной техники и т.д. Глубокое и всестороннее исследование малоизученных полупроводниковых соединений, по существу, невозможно без отработки технологии получения совершенных монокристаллов.

Работа посвящена получению и исследованию физико-химических свойств некоторых фаз в системах $A^{II}-B^Y$, большинство из которых, являются анизотропными полупроводниками. Изучение физико-химических свойств особенно важно для отработки технологии получения монокристаллов соединений, диссоциирующих при плавлении и имеющих широкие области гомогенности. Исследуемые полупроводниковые фазы в системах $A^{II}-B^Y$ — антимонид, арсенид кадмия и висмутид магния относятся к числу таких соединений.

Практическая ценность антимолида, арсенида кадмия и висмутида магния несомненна, из них наиболее известен антимолид кадмия, который широко используется для изготовления термо- и фотоэлектрических преобразователей, для фильтров

в ИК диапазоне, а также приборов, использующих эффект анизотропии термоэлектрических свойств. Арсенид кадмия применяется для приготовления термомагнитных датчиков излучения, магнеторезисторов и датчиков Холла. Висмутид магния известен, как узкозонный полупроводник $E_g = 0,1$ эВ/.

Целью данной работы было получение крупных монокристаллов $CdSe$ с минимальным количеством остаточных примесей, отработка технологии выращивания кристаллов $\alpha - Cd_3As_2$ с воспроизводимыми свойствами, исследование физико-химических свойств и процессов легирования этих соединений примесями, в частности, изучение влияния дефектов на электрические свойства антимолида кадмия, синтез и выращивание кристаллов висмутида магния.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения.

В первой главе приведены литературные данные о кристаллических структурах, физико-химических свойствах, методах получения антимолида, арсенида кадмия и висмутида магния. Анализ литературы позволил определить конкретные задачи исследования:

Отработать технологию получения по методу Чохральского крупных монокристаллов антимолида кадмия, совершенных со структурной точки зрения.

Исследовать поведение некоторых примесей в этом материале, в частности РЗЭ и теллура.

Выяснить причину "термической необратимости" электри-

ческих свойств монокристаллов $CdSb$.

Исследовать область гомогенности арсенида кадмия и отработать технологию получения кристаллов с воспроизводимыми свойствами.

Исследовать растворимость лития в арсениде кадмия и электрические свойства твердых растворов Cd_3As_2 с литием.

Получить и исследовать свойства кристаллов висмута магния.

Во второй главе описаны методики, использованные в работе: дифференциально-термического и химического анализов микроструктурных и рентгеноструктурных исследований, измерений микротвердости, электропроводности, постоянной Холла и термоэдс. Исследования методом ДТА были выполнены на пирометре Курнакова НТР-62, микроструктура изучалась на микроскопе МИМ-7 и на рентгеновском микроанализаторе JXA-5 фирмы "JOEL", измерение микротвердости проведено на микротвердомере ПМТ-3. Содержание Cd при изучении системы $Cd-As$ контролировалось спектральным анализом с помощью прибора "Perkin-Elmer 303", количество Li при исследовании растворимости лития в Cd_3As_2 определялось методом амальгамной полярографии /АПН/. Рентгеновские исследования были проведены методом Дебая-Шерера в камере РКУ, диаметр $\Pi 4$ мм, излучение Fe и с помощью дифрактометра ДРОН-05, излучение Cu . Элект-

ропроводность σ , постоянная Холла R в термоэдс α измерялись в интервале от 4,2 до 300°K с помощью полуавтоматических установок, в постоянных электрических и магнитных полях, в режиме полной компенсации. Исследование кристаллов Cd_3As_2 и Mg_3Bi_2 было выполнено на неориентированных образцах, что для Cd_3As_2 приводило к ошибке менее $\pm 2\%$. Образцы $CdSB$ вырезали так, чтобы измерялись следующие компоненты тензора:

ρ_{32} и R_{321} .

В конце главы дан анализ методических и инструментальных погрешностей методик, использованных в работе.

Третья глава посвящена исследованию арсенида кадмия.

В первом параграфе приведены результаты исследования системы $Cd-As$ в интервале концентраций от 0 до 45 ат.%. As . Особенно подробно исследована область от 38 до 42 ат.%. As , где сплавы $Cd-As$ приготавливались через 0,1 ат.%. As . Синтез сплавов проводился непосредственным сплавлением Cd марки 000 и As марки В-5, в откачанных до 10^{-5} торр. двойных графитизированных кварцевых ампулах при температуре 750°С, в течение 8 часов с использованием вибрационного перемешивания. Охлаждение расплава происходило со скоростью 2° в час до комнатных температур. Исследования методом ДТА, химический анализ, изучение микроструктур, измерение микротвердости, электро-

проводности и термоэдс было выполнено на отожженных и закаленных сплавах. Время отжига было найдено экспериментально и уточнялось по расщеплению дублетных линий на дебаеграммах. При 500°C время отжига, обеспечивающее гомогенизацию сплавов составляло 750 часов, при 300°C - 1200 часов. Эти исследования позволили установить, что для фазы α - Cd_3As_2 характерна односторонняя область гомогенности, ширина которой 0,5 ат.% Cd при 500°C, 0,3 ат.% Cd при 300°C и менее 0,1 ат.% Cd при комнатной температуре /рис.1/. На основе полученных результатов исследования области гомогенности Cd_3As_2 , была отработана следующая технология получения кристаллов Cd_3As_2 : синтез проводили при температуре 750°C, монокристаллы получали охлаждением расплава со скоростью 2° в час до комнатных температур в вертикальной печи. Расхождение электрических параметров образцов, приготовленных из разных кристаллов Cd_3As_2 не превышало погрешности измерений, что свидетельствовало о хорошей воспроизводимости свойств Cd_3As_2 , полученного по такой технологии.

Во втором параграфе представлены результаты легирования литием кристаллов Cd_3As_2 . Растворимость лития в Cd_3As_2 была исследована методами ДТА, РФА, изучением микроструктур, измерением микротвердости и составляла 0,29 вес.% или 4 ат.% Li /рис.2/. Количество лития контролировалось химическим анализом по методу АПН,

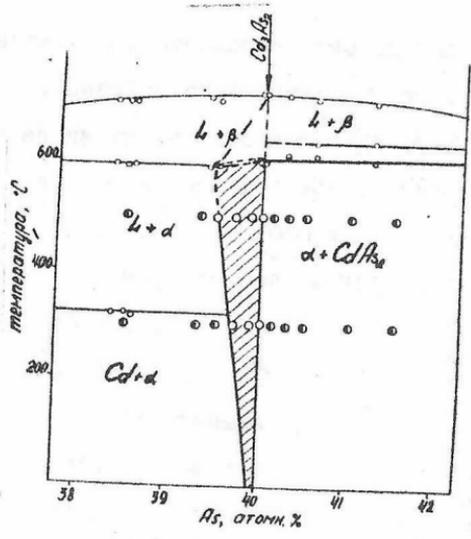


Рис. I

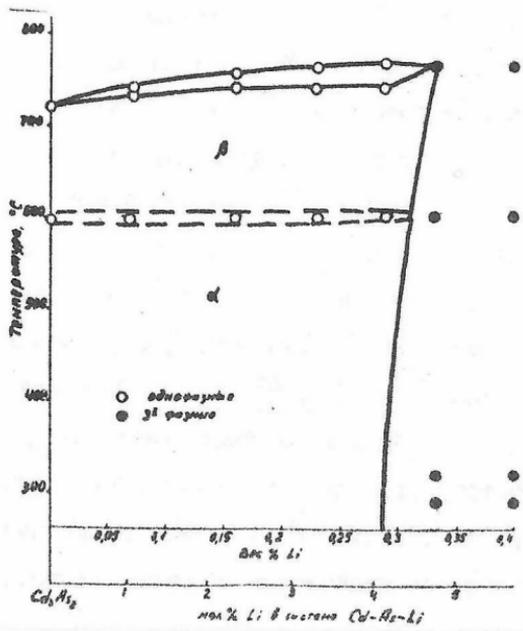


Рис. 2

с точностью 0,01 вес.%. Исследование электрических свойств твердых растворов $\alpha - \text{Cd}_3\text{As}_2$ с литием показало, что при введении 0,05 вес.% Li постоянная Холла возрастала до $5,6 \text{ см}^3/\text{кул}$, а при дальнейшем росте концентрации Li уменьшалась до $5 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{кул}$. Подвижность носителей тока в кристаллах Cd_3As_2 легированных литием на 30-40% выше, чем для нелегированного материала. Кристаллы Cd_3As_2 легированные литием, более механически совершенны - микротвердость легированных кристаллов возрастала с увеличением содержания лития, в них отсутствовали микротрещины, часто встречающиеся в нелегированных кристаллах. Увеличение подвижности электронов и улучшение механических свойств, видимо, обусловлено особенностями механизма образования твердых растворов $\alpha - \text{Cd}_3\text{As}_2$ с литием. Согласно [1] ^{x/}, в решетке $\alpha - \text{Cd}_3\text{As}_2$ атомы мышьяка образуют плотнейшую кубическую упаковку, атомы кадмия расположены в тетраэдрических пустотах, оставляя $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ от общего числа вакантными. Можно предположить, что твердые растворы $\alpha - \text{Cd}_3\text{As}_2$ с литием, образуются путем размещения атомов лития в вакантные тетраэдрические пустоты.

Четвертая глава, посвящена исследованию свойств монокристаллов антимонида кадмия, состоит из четырех параграфов.

[1] ^{x/} G. Steigman, J. Goodyea, Act. Cryst., B24, 1062, 1968

В первом описана технология получения монокристаллов $CdSB$ по методу Чохральского, во втором и третьем параграфе приведены исследования монокристаллов антимонида кадмия, легированных РЗЭ и теллуром. В четвертом - результаты исследования "термической необратимости" электрических свойств монокристаллов $CdSB$.

Из известных методов получения монокристаллов $CdSB$, нами был выбран метод выращивания монокристаллов по методу Чохральского. Рост проводился из поликристаллического $CdSB$, полученного непосредственным сплавлением Cd -000 и сурьмы марки "экстра" в атмосфере водорода при интенсивном перемешивании расплава; в качестве затравок использовались монокристаллы $CdSB$, полученные зонной перекристаллизацией. Рост монокристаллов производился на модернизированной установке С-629, изготовленной опытным заводом ГИРЕДИМЕТ. Оптимальными оказались следующие технологические условия: скорость вытягивания 1 см/час, скорость вращения тигля 6 об/мин, скорость вращения затравки 12 об/мин. Контроль температуры расплава осуществлялся ВРТ-2 с термонарой $Pt-PtRh$ с точностью $\pm 1^\circ C$. Полученные монокристаллы $CdSB$ имели характерную огранку и достигали размеров 70 мм длиной и 20+30 мм в диаметре. Качество монокристаллов оценивали по измерениям электрических свойств. В таблице I приведены параметры монокристаллов $CdSB$, выращенных зонной перекристаллизацией и вытягиванием по ме-

тому Чохральского из одного и того же поликристаллического $CdSb$. Монокристаллы $CdSb$, полученные по методу Чохральского, имели концентрацию носителей в 2-3 раза ниже, чем монокристаллы, полученные направленной зонной перекристаллизацией.

Были исследованы монокристаллы $CdSb$ легированные РЗЭ: P_2, Nd, Sm и Eu . Монокристаллы выращивались по методу Чохральского, легирование происходило при синтезе поликристаллического материала. Введение P_2, Nd, Sm и Eu не приводило к изменению типа проводимости в $CdSb$. С увеличением содержания РЗЭ в монокристаллах $CdSb$ возрастала концентрация дырок, что свидетельствовало^о том, что РЗЭ являются акцепторными примесями в $CdSb$. Расчет величины энергии активации примесного уровня по кривым $R(T)$ и $\sigma(T)$, показывал, что введение РЗЭ в $CdSb$ приводило к образованию мелких акцепторных уровней с энергией $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ эв. Было замечено, что РЗЭ заметно улучшают механические свойства монокристаллов $CdSb$. Для монокристаллов $CdSb$ легированных Sm по сравнению с нелегированными, характерно увеличение подвижности носителей тока при примерно равных концентрациях дырок. Увеличение подвижности и улучшение механических свойств монокристаллов объясняется тем, что введение РЗЭ приводит к "залечиванию" дефектов в антимониде кадмия.

Исследование электрических свойств нелегированных моно-

кристаллов $CdSb$, а также литературный анализ показали, что наилучшие образцы $CdSb$ имели концентрацию нескомпенсированных акцепторных центров $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 77°K . Многочисленные попытки получить $CdSb$ с меньшей концентрацией носителей до сих пор были безуспешными, поэтому нами была исследована возможность уменьшения концентрации свободных носителей тока, компенсацией акцепторных центров теллуром. Были выращены монокристаллы n и p - $CdSb$ с различным содержанием теллура. В таблице 2 приведены данные о влиянии количества введенного теллура на тип проводимости в монокристаллах $CdSb$. Энергия активации донорного уровня Te в n - $CdSb$, рассчитанная по кривым $R(T)$ и $G(T)$, оказалась равной $0,11$ эв. В интервале концентрации $0,0015+0,002$ ат. % Te были получены монокристаллы p - $CdSb$ с концентрацией дырок от $10^{11}+10^{14} \text{ см}^{-3}$, оцененной из измерений постоянной Холла при 77°K . Для компенсированных образцов p - $CdSb$ на кривых $R(T)$ и $G(T)$ характерно наличие двух хорошо выраженных плато при температурах $40+60^\circ\text{K}$ и $200+300^\circ\text{K}$, что свидетельствует о существовании в запрещенной зоне $CdSb$ двух акцепторных уровней. Энергии активации акцепторных уровней в компенсированном p - $CdSb$ из кривых $R(T)$ и $G(T)$ оказались равными $0,06$ эв и $0,11$ эв. При исследовании электрических свойств антимонида кадмия было замечено, что после нагревания выше комнатных темпера-

Таблица 1

Характеристики монокристаллов

CdSe.

Метод получения	при 77°K			при 300°K		
	ρ см ⁻³	σ ом·см	M см ² ·сек ⁻¹	ρ см ⁻³	σ ом·см	M см ² ·сек ⁻¹
по Чохральскому	$1,3 \cdot 10^{15}$	0,44	$2,1 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{16}$	0,24	$1,5 \cdot 10^2$
- " -	$1,5 \cdot 10^{15}$	0,43	$1,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{16}$	0,27	$1,4 \cdot 10^2$
- " -	$2,0 \cdot 10^{15}$	0,48	$1,5 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{16}$	0,38	$1,4 \cdot 10^2$
- " -	$2,1 \cdot 10^{15}$	0,54	$1,6 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{16}$	0,38	$1,2 \cdot 10^2$
Направленной зонной пере- кристаллизацией	$3,0 \cdot 10^{15}$	0,53	$1,1 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^{16}$	0,48	$1,0 \cdot 10^2$
- " -	$3,2 \cdot 10^{15}$	0,51	$1,0 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^{16}$	0,64	$1,0 \cdot 10^2$
- " -	$4,0 \cdot 10^{15}$	0,57	$2,0 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^{16}$	0,72	$1,1 \cdot 10^2$
- " -	$4,5 \cdot 10^{15}$	0,58	$8,0 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^{16}$	0,64	$1,0 \cdot 10^2$

Таблица 2

№ кристалла	длина кри- сталла /мм/	концентра- ция Те ат. %	Тип пров- дмости по длине кри- сталла	Расстояние p-n перехо- да от начала кристалла /мм/
1	53	0,02	п	-
2	61	0,002	р и п	10
3	64	0,0017	р и п	25
4	72	0,0015	р и п	40
5	53	0,0005	р	-

тур электропроводность в кристаллах $CdSb$ возрастала, увеличивалась концентрация дырок и ухудшались термоэлектрические свойства, т.е. наблюдалась "термическая необратимость" электрических параметров этого материала. Относительно температур, при которых начинается "термическая необратимость" и механизма этого явления в литературе нет единого мнения. Учитывая большую практическую важность стабилизации и расширения температурного интервала использования антимонида кадмия, было исследовано влияние термической обработки на электрические и оптические свойства этого материала. Отжиг проводился на монокристаллических образцах

$CdSb$ в интервале от 180° до $320^{\circ}C$, при давлении пара Cd , равном парциальному давлению пара Cd над $CdSb$ и при давлении пара Cd намного выше парциального. Время отжига для каждой выбранной температуры составляло не менее 300 часов. Образцы $CdSb$ для отжига выбирались с одинаковыми параметрами /концентрация дырок $2+3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $77^{\circ}K$ /. Было обнаружено, что начиная с температур $160^{\circ}C$ в образцах $CdSb$ начинают необратимо возрастать концентрация дырок и электропроводность. При этом следует отметить, что рост концентрации дырок и увеличение электропроводности для образцов $CdSb$, отожженных при давлении пара Cd больше парциального, значительно слабее чем в образцах, отожженных при давлении пара Cd равном парциальному. Обнаружено, что при комнатных температурах в образцах

после отжига, наблюдалось частичное восстановление электропроводности и концентрации дырок со временем. Процесс восстановления заканчивался через 300 часов, после чего отожженные образцы $CdSb$ становились стабильными. Для отожженных образцов характерно неравномерное распределение концентрации дырок по толщине. Для образцов, отожженных при давлении пара Cd равном парциальному, концентрация свободных носителей тока уменьшалась к центру, а для образцов отожженных при давлении пара Cd много больше парциального, наоборот, концентрация дырок возрастала к центру образца. На основании выше перечисленных данных был предложен следующий механизм, объясняющий "термическую необратимость" свойств $CdSb$. При отжиге в монокристаллах $CdSb$ происходит образование термических дефектов по схеме: Cd из узлов кристаллической решетки переходит в междоузлие, образуя вакансию и междоузельный кадмий, одновременно происходит процесс испарения атомов Cd с поверхности кристалла, т.е. образуются вакансии. Градиент концентрации приводит к диффузии атомов кадмия из объема к поверхности. Для выяснения вопроса о зарядности дефектов в $CdSb$ было проведено изучение спектров поглощения в этом материале. Спектры поглощения исследовались на монокристаллических образцах $CdSb$ в субмиллиметровом диапазоне длин волн $0,15 \pm 0,8$ мм, так как из температурных

зависимостей R и β энергия акцепторных уровней оценивалась $\sim 10^{-3}$ эв. Изучение спектров поглощения было выполнено с помощью эшелетного монохроматора при температуре 4,2°К, в качестве детектора использовался кристалл $n\text{-InSb}$. На спектрах поглощения CdSb было обнаружено 2 пика поглощения с энергиями $3,65 \cdot 10^{-3}$ и $6,2 \cdot 10^{-3}$ эв, что свидетельствует о двухзарядности дефектов в антимиониде кадмия.

Для компенсированных теллуром $p\text{-CdSb}$ пик поглощения с энергией $3,65 \cdot 10^{-3}$ эв исчезал и интенсивность пика с энергией $6,2 \cdot 10^{-3}$ эв значительно падала. Исследование спектров поглощения, проведенное на отожженных образцах CdSb , показало, что положение пиков поглощения не зависело от температуры отжига, интенсивность пиков возрастала с температурой отжига. Было замечено, что со временем после отжига интенсивность пиков поглощения уменьшалась по экспоненциальному закону. Изменение интенсивности пиков поглощения заканчивалось через 200 часов после отжига, что хорошо совпадало с наблюдавшимся ранее изменением концентрации носителей тока в образцах CdSb со временем после отжига.

Было проведено совместно с Г.П.Панасишжом, М.Н.Данчевской, Ю.И.Ивакиным масс-спектрометрическое исследование испарения Cd из антимионида кадмия в температурном интервале от 0+320°С. Испарение происходило с открытой по-

верхности плоскости /100/ монокристалла $CdSb$. В исследованном температурном интервале в газовой фазе были обнаружены только атомы кадмия, сурьмы обнаружено не было. Процесс испарения кадмия из монокристаллов $CdSb$ становился заметным при $160^{\circ}C$, ниже этой температуры Cd в газовой фазе обнаружено не было. В интервале температур от 160 до $210^{\circ}C$ скорость испарения кадмия при фиксированной температуре возрастала со временем, стремясь к насыщению. В интервале от 210 до $260^{\circ}C$ скорость испарения со временем не изменялась. Начиная с $260^{\circ}C$ характер испарения резко менялся — скорость испарения падала со временем, при постоянной температуре.

Результаты масс-спектрометрического анализа были объяснены, с использованием представления о механизме образования дефектов в $CdSb$, предложенного на основании результатов, полученных при измерениях электрических и оптических свойств отожженных монокристаллов $CdSb$. В температурном интервале от 160 до $210^{\circ}C$ скорость образования дефектов превышала скорость испарения атомов кадмия. В интервале от 210 до $260^{\circ}C$ скорость испарения атомов Cd соизмерима со скоростью диффузии из объема к поверхности и в этом случае процесс испарения можно рассматривать, как случай испарения из источника с постоянной поверхностной концентрацией частиц. В интервале от $260^{\circ}C$ и выше скорость испарения атомов Cd превышала скорость диффузии из обл-

ема к поверхности.

Результаты исследований влияния термической обработки на электрические, оптические свойства и изучение кинетики испарения Cd позволили разработать методику термообработки монокристаллов $CdSe$, позволяющую расширить диапазон термической обратимости свойств антимонида кадмия на $50^{\circ}C$.

Пятая глава посвящена исследованию свойств соединения Mg_3Bi_2 представляющему интерес, как узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $0,1$ эв. Для получения кристаллов, пригодных для исследования электрических свойств, кристаллы Mg_3Bi_2 готовились сплавлением Mg и Bi в стехиометрическом соотношении, с последующим медленным охлаждением расплава в вертикальной печи. В качестве материала контейнера использовался стеклотуглерод. Составы полученных кристаллов контролировали методами ДТА, РФА, изучением микроструктур. Электрические свойства исследовались на кристаллах Mg_3Bi_2 , у которых изменение веса, до и после сплавления компонентов, составляло менее $0,01$ вес.%. Все полученные кристаллы Mg_3Bi_2 имели дырочный тип проводимости, в области температур от 100 до $300^{\circ}K$ σ и α изменялись пропорционально T^{-1} , что свидетельствовало о сильном вырождении и рассеянии носителей тока на акустических фононах в кристаллах Mg_3Bi_2 . Подвижность дырок

Таблица 3

Материал	примесь	параметры материала			Параметры прибора
		при 77°K		при 300°K	
		$\rho, \Omega \text{ см}^{-3}$	$\sigma, \text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\alpha, \text{мкв град}^{-1}$	
Монокристалл <i>CdSb</i>	-	$1-2 \cdot 10^{15}$	0,5	850	Приемник лучистой энергии $\nu = 0,1 \text{ в вт}^{-1}$ $\tau = 0,1 \text{ сек}$
Монокристалл <i>n-CdSb</i>	Te	$6 \cdot 10^{15}$	-	-	Приемник ИК-диапазона /2 мк $m/D^2 = 3 \cdot 10 \text{ см гц}^{1/2} \text{ вт}^{-1}$ $\tau = 4 \cdot 10^{-2} \text{ сек}$
Тонкий слой <i>p-CdSb</i>	Ag	$6 \cdot 10^{17}$	27	280	Термоэлемент $Z = 10^{-3} \text{ град}^{-1}$
Тонкий слой <i>n-CdSb</i>	Te	$7 \cdot 10^{13}$	10^{-4}	-	Фоторезистор $\frac{\sigma_{\text{св}}}{\sigma_{\text{T}}} = 150$
— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	Терморезистор при 77°K $17\% \text{ град}^{-1}$
Монокристалл <i>n-Cd₃As₂</i>	NiAs	10^{18}	10^4	60--80	Термомангнитный приемник лучистой энергии $\nu = 7,7 \text{ мкв вт}^{-1}$
Пленка <i>n-Cd₃As₂</i>	-	10^{18}	10^3	60	Датчик Колла $\nu = 1,3 \text{ вв}^{-1} \text{ кгс}^{-1}$ магнеторезистор $\nu = 0,02 \text{ м}^4 \text{ ом в}^{-1}$

при 77°K , из измерений R и σ , составляло 10^2 см²/в сек¹.

В приложении к диссертационной работе рассматриваются параметры полупроводниковых приборов, изготовленных на основе кристаллов, пленок^{x/} и тонких слоев^{xx/} CdSB и Cd_3As_2 . Характеристики исходных монокристаллов, тонких пленок и тонких слоев CdSB , Cd_3As_2 и характеристики лабораторных полупроводниковых приборов приведены в таблице 3.

ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического анализа исследовано взаимодействие Cd и As в интервале от 0 до 45 ат.% As . Для $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ установлено существование односторонней области гомогенности, границы которой при температурах 500°C составляют 0,5 ат.% Cd , при 300°C - 0,3 ат.% Cd и при комнатных температурах менее 0,1 ат.%,

2. Основываясь на результатах исследования взаимодействия Cd и As была отработана технология получения кристаллов $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ с воспроизводимыми свойствами.

x/ Пленки Cd_3As_2 были получены в ИРЭ АН СССР в лаборатории 217.

xx/ Тонкие слои CdSB приготовлены в Львовском политехническом институте на кафедре полупроводниковой микроэлектроники.

3. Исследована растворимость лития в арсениде кадмия, составляющая при комнатных температурах 0,29 вес.% или 4 ат.% Li и изучены электрические свойства твердых растворов $\alpha - Cd_3As_2$ с литием. Отмечено, что введение Li улучшает механические свойства и приводит к увеличению подвижности носителей тока в Cd_3As_2 . При легировании до 0,05 вес.% Li наблюдалось уменьшение концентрации носителей тока в Cd_3As_2 до $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а в больших концентрациях /0,25 вес.% Li / число носителей тока возрастало до $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

4. Разработана технология получения крупных монокристаллов $CdSb$ по методу Чохральского. Монокристаллы $CdSb$, полученные по этому методу имели концентрацию носителей тока в 2-3 раза меньше, чем монокристаллы, полученные зонной перекристаллизацией при использовании одного и того же поликристаллического антимионда кадмия.

5. Выращены монокристаллы $CdSb$, легированные РЗЭ / Pz , Nd , Sm и Eu /, и исследованы их электрические свойства. С увеличением содержания РЗЭ в монокристаллах антимионда кадмия возрастала концентрация дырок. Расчет энергии активации примесного уровня по кривым $R(T)$ и $G(T)$ показал, что введение РЗЭ приводило к образованию в запрещенной зоне $CdSb$ мелких акцепторных уровней с энергией $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ эв.

6. Выращены монокристаллы $CdSb$ с различным содер-

жанием Те. При содержании более 0,002 ат. % Те монокристаллы $CdSb$ имели электронный тип проводимости. Энергия активации донорного уровня для $n-CdSb$ оказалась равной 0,11 эв. В интервале концентрации 0,0015-0,002 ат. % Те были получены монокристаллы $p-CdSb$ с концентрацией дырок $10^{11} + 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 77°К. Для компенсированных теллуром $p-CdSb$ характерно два глубоких акцепторных уровня с энергиями 0,06 эв и 0,11 эв.

7. Исследования спектров поглощения субмиллиметрового диапазона длин волн показали, что в запрещенной зоне чистого /нелегированного/ $CdSb$ существуют два мелких акцепторных уровня с энергиями активации $3,65 \cdot 10^{-3}$ эв и $6,2 \cdot 10^{-3}$ эв. В компенсированном теллуром $p-CdSb$ эти уровни исчезали.

8. Исследовано влияние термообработки на электрические свойства монокристаллов антимионида кадмия. Показано, что причиной невоспроизводимости свойств после термообработки кристаллов являются точечные дефекты решетки, образование которых происходит по схеме: выход атомов кадмия в междоузлия, диффузия атомов Cd из объема и испарение атомов кадмия с поверхности. Масс-спектрометрическим методом исследована кинетика испарения кадмия и установлена связь между процессами испарения и образованием точечных дефектов в $CdSb$.

Исследование влияния термической обработки на электри-

ческие, оптические свойства и изучение кинетики испарения Cd позволили разработать методику термообработки монокристаллов $CdSb$, расширяющую диапазон термической обратимости свойств антимонида кадмия на $50^{\circ}C$.

9. Синтезированы и выращены кристаллы Mg_3Bi_2 , пригодные для комплексного исследования электрических свойств. Впервые исследованы электропроводность и термоэдо Mg_3Bi_2 при низких температурах.

10. Приведены характеристики монокристаллов, тонких пленок и тонких слоев $CdSb$ и Cd_3As_2 . Показана перспективность их применения в качестве фото-, термо- и магнеторезисторов, а также в качестве заградительных фильтров субмиллиметрового диапазона волн и приемников лучистой энергии.

Основные результаты исследования доложены на:

1. Совещании по физико-химическим основам легирования кристаллов полупроводниковых материалов, г.Москва, 27-30 октября 1970 г.
2. Симпозиуме по диаграммам состояния полупроводниковых систем, г.Москва, 13-15 сентября 1971 г.
3. Второй конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов, г.Москва, 23-25 октября 1972 г.
4. Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу полупроводниковых материалов, г.Баку, 26-28 октября 1972 г.
5. Научных конференциях сотрудников ИОНХ АН СССР в 1971 г. и 1972 г.

И опубликованы в следующих работах:

1. Лазарев В.Б., Лужная Н.П., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. и Чистов С.Ф. Ж.неорг.химии, 17, № II, 3082-3085 /1972/.
2. Гончаренко П.И., Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. и Ярембаш Е.И. Электронная техника, серия I4, № 3, 68-71, 1971.
3. Лазарев В.Б., Салов А.В., Шевченко В.Я. и Маренкин С.Ф. Электронная техника, серия I4, № 2, 42-43, 1970.
4. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Электронная техника, серия I4, № 5, 36-39, 1970.
5. *Bushaev Ju. A., Kozorchenko E. A., Lazarev V. B., Marenkin S. F. Phys. Stat. Sol. (b), 47, 125-126, 1971.*

6. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я. Тезисы докладов Совещания по физико-химическим основам легирования кристаллов полупроводниковых материалов, Москва, 1970, стр.73-74.
7. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу полупроводниковых материалов, Баку, 1972, стр.90.
8. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Каплин А.А. Тезисы докладов Второй конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов, Москва, 1972, стр.30-31.