

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

БУДЕННАЯ
ЛЮДМИЛА ДМИТРИЕВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ХАЛЬ-
КОГЕНИДОВ КАДМИЯ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в отделе синтеза и анализа полупроводников

Института полупроводников АН УССР

Научный руководитель: доктор химических наук

И. Б. Мизецкая

Официальные оппоненты: доктор химических наук,

профессор В. Б. Лазарев

доктор химических наук,

профессор Н. Х. Абрикосов

Ведущая организация: Московский государственный университет,

химический факультет

Автореферат разослан " 17 " января 1980 г.

Защита диссертации состоится " 21 " февраля 1980 г.

на заседании специализированного совета К 002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.


С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим

направлять по адресу: 117071, Москва В-71

Ленинский пр-кт 31, ИОНХ, Ученому секретарю совета.

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук

 (В. П. Данилов)

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Диссертация посвящена физико-химическому исследованию характера взаимодействия в полупроводниковых системах на основе халькогенидов кадмия: $CdS - CdSe$, $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$, экспериментальной разработке оптимальных режимов получения монокристаллов соответствующих твердых растворов в системах $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$, исследованию их совершенства и некоторых физических характеристик, в том числе зависимости ширины запрещенной зоны от состава.

Халькогениды кадмия относятся к классу полупроводниковых соединений, характерным свойством которого является резкое изменение проводимости под действием света, в связи с чем соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ и твердые растворы на их основе широко применяются в полупроводниковом приборостроении.

Большинство соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ используется для изготовления детекторов излучений в той спектральной области, в которой полупроводники являются чувствительными. Эти соединения применяются в преобразователях световых сигналов в электрические, солнечной энергии в электрическую, в оптоэлектронике, в лазерной технике и т.д.

Использование твердых растворов на основе соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ значительно расширяет возможности применения этих материалов в технике. Плавное изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от состава дает возможность непрерывно перекрывать широкий спектр излучений, создавать приемники различного спектрального диапазона с учетом "атмосферных окон", получать варизонные структуры, пригодные для изготовления высокоэффективных преобразователей солнечной энергии и лазеров с плавно перестраиваемой частотой генерации.

Широкое применение полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе обуславливает актуальность и практическую ценность работ, направленных на разработку оптимальных

режимов получения новых монокристаллов твердых растворов на основе соединений $A^{II}B^{VI}$, исследование их совершенства и основных физических свойств, что позволяет выявить возможность их практического использования в качестве полупроводниковых материалов.

Целью настоящей диссертации являлось исследование диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых фаз: $CdS - CdSe$, $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$ классическими методами физико-химического анализа.

Практическая цель диссертации заключалась в разработке оптимальных режимов получения монокристаллов соответствующих твердых растворов в системах $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$ методом направленной кристаллизации из собственных расплавов, исследовании совершенства кристаллической структуры полученных монокристаллов и их некоторых физических характеристик, в том числе ширины запрещенной зоны в зависимости от состава.

Научная новизна. Впервые проведено исследование диаграммы состояния тройной системы на основе полупроводниковых фаз $CdTe - CdS - CdSe$ классическими методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим, рентгенофазовым, микроструктурным и измерения микротвердости.

Для получения данных, необходимых при построении диаграммы состояния указанной системы, изучена также диаграмма состояния системы $CdTe - CdS$, тем более, что в моменту начала исследований данных по систематическому изучению диаграммы состояния этой системы в литературе не приводилось.

На поликристаллических образцах, полученных отжигом в вакууме, в системе $CdS - CdSe$ изучен характер взаимодействия во всей области концентраций. Показано образование равновесных твердых растворов во всей области концентраций. На основании полученных данных разработана методика получения керамики, что является важной

предварительной операцией при плавлении образцов, содержащих тугоплавкий CdS .

При изучении фазовых превращений в твердом состоянии в системе $CdTe - CdS$ установлено, что состав фаз, находящихся в равновесии в области сфалеритно-вюрцитного превращения является постоянным.

На основании результатов исследования диаграммы состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$ были экспериментально разработаны оптимальные режимы получения монокристаллов соответствующих твердых растворов методом направленной кристаллизации из собственных расплавов. На монокристаллах соответствующих твердых растворов в системе $CdTe - CdS - CdSe$, впервые полученных нами, исследованы распределение дислокаций и зависимость ширины запрещенной зоны от состава, величина которой определялась по спектрам поглощения.

Практическое значение. Монокристаллы соответствующих твердых растворов систем $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$, полученные из собственных расплавов по методике, разработанной нами экспериментально на основании результатов исследования диаграмм состояния указанных систем, являются достаточно совершенными - плотность дислокаций в них в среднем соответствует величине $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Твердые растворы на основе $CdTe$ и CdS и $CdSe$ обладают различным типом проводимости. Твердый раствор на основе $CdTe$ может иметь как p -, так и n -тип проводимости; твердые растворы на основе CdS и $CdSe$ - преимущественно n -тип проводимости. Поэтому полупроводниковые вещества на основе указанных твердых растворов могут применяться для создания приборов с p - n -переходом: диодов, силовых диодов, фотодиодов, фотопреобразователей, способных работать при повышенных температурах, варизонных структур, лазеров с перестраиваемой частотой генерации и т.д. Следует подчеркнуть, что твердые растворы на основе CdS и $CdSe$ в системе $CdTe - CdS - CdSe$, которые не испытывают распада в значительной области концентраций,

являются перспективными полупроводниковыми материалами, которые, по-видимому, должны обладать стабильными физическими параметрами в широком температурном интервале.

Халькогениды кадмия и цинка применяются также в качестве базового материала для изготовления гетерофотопреобразователей. В этом отношении могут быть перспективны и твердые растворы исследованных нами систем. Применение твердых растворов расширяет возможности оптимального согласования параметров решетки контактирующих материалов, что ведёт к повышению КПД соответствующих гетерофотопреобразователей.

В настоящее время одним из направлений научно-технического прогресса, которые определяют перспективы долгосрочного развития экономики нашей страны, является производство материалов, в том числе и производство синтетических материалов с заранее заданными свойствами.

Исследование диаграмм состояния новых систем на основе полупроводниковых фаз, использование полученных результатов для разработки оптимальных режимов синтеза полупроводниковых веществ соответствующих составов в виде монокристаллов, а также изучение их основных физических характеристик, являются физико-химическими основами получения новых полупроводниковых материалов.

В связи с этим исследование систем на основе полупроводниковых фаз $CdS - CdSe$, $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$, результаты которого приводятся в диссертации, получение монокристаллов соответствующих твердых растворов и исследование их некоторых физических характеристик проведено нами впервые, что определяет практическую ценность настоящей работы.

Апробация работы. Основное содержание диссертации было доложено и обсуждено на:

1) II Всесоюзном совещании "Физика и химия соединений типа

$A_{\text{В}}^{\text{УГ}}$, (Ужгород, 1969 г.);

2) III Всесоюзном совещании "Проблемы физики соединений $A_{\text{В}}^{\text{УГ}}$ ", (Вильнюс, 1972 г.);

3) IU и У Республиканских симпозиумах по полупроводниковому материаловедению, (Львов, 1973 г.; Ужгород, 1974 г.);

4) I Международном совещании социалистических стран по широкозонным твердым растворам на основе соединений $A_{\text{В}}^{\text{ШУ}}$ и $A_{\text{В}}^{\text{УГ}}$ "Твердые растворы ' 75 г." , (ГДР, Райнхардсбрунн, 1975 г.);

5) IU Всесоюзном совещании "Физика, химия и технические применения $A_{\text{В}}^{\text{УГ}}$ ", (Одесса, 1976 г.);

6) У Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу, (Москва, 1976 г.);

7) У Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов, (Баку, 1979 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ.

Объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка цитированной литературы, включающего 117 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, имеет 72 рисунка и 23 таблицы.

П. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из литературного обзора и экспериментальной части.

В литературном обзоре (глава I), показано значение физико-химического анализа для синтеза материалов на основе полупроводниковых фаз; рассмотрены основные физико-химические и физические свойства халькогенидов кадмия, кристаллическая структура и характер химической связи в полупроводниковых соединениях типа $A_{\text{В}}^{\text{УГ}}$, а также условия образования твердых растворов между полупроводниковыми фазами.

Обзор литературных данных, относящихся к изученным нами систе-

мам, приведен в экспериментальной части в соответствующих главах, посвященных результатам исследования отдельных систем.

Экспериментальная часть включает рассмотрение методики эксперимента, в ней приводятся результаты исследования полупроводниковых систем $CdS - CdSe$, $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$, а также описание оптимальных режимов получения монокристаллов соответствующих твердых растворов в системах $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$ и их некоторые физические характеристики.

В главе II описана методика эксперимента.

Исходными компонентами для приготовления образцов служили порошкообразные халькогениды кадмия, содержание металлических примесей в которых соответствовало $10^{-4} - 10^{-5}$ вес. %.

Для проведения дифференциально-термического анализа применялся фоторегистрирующий пирометр Н.С. Курнакова типа ФПК-55. Запись кривых нагрева и охлаждения осуществлялась с помощью платино-платинородиевых термопар. Эталонном служила прокаленная окись алюминия. Для плавления использовались вакуумированные и запаянные сосудики Степанова. Нагрев и охлаждение проводились со скоростью $5-7^{\circ} / \text{мин}$. Точность измерений соответствовала $\pm 2^{\circ}$.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-1 с использованием медного излучения, α_1, α_2 ; β -излучение отфильтровывалось Ni фильтром. Поправки $\Delta 2\theta$, влияющие на точность измерения межплоскостных расстояний, вносились по рефлексам внутреннего стандарта - $NaCl$. Для расчета параметров использовался метод наименьших квадратов, все вычисления проводились на ЭВМ "Мир-1".

Микроструктура образцов исследовалась с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Для выявления структурных составляющих в зависимости от состава образцов применялись растворы HNO_3 различной концентрации, а также травитель, в состав которого входили HF ,

50%-ный раствор CuO_3 и H_2O .

Для измерения микротвердости применялся прибор ПМТ-3. Нагрузка соответствовала 100 г. Количество отпечатков для каждой измеряемой величины микротвердости зависело от воспроизводимости значений диагонали отпечатка. Точность измерения соответствовала 0,5 деления барабана окулярмикрометра. Обработка результатов проводилась методом регрессионного анализа на ЭВМ "Минск-32".

Монокристаллы соответствующих твердых растворов систем $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$ получали методом направленной кристаллизации из собственных расплавов по методике, разработанной нами экспериментально на основании результатов исследования диаграмм состояния указанных систем. Максимальная температура нагрева выбиралась в соответствии с составом образца. Скорость движения ампулы соответствовала 0,9 см/час.

Оценка совершенства полученных монокристаллов осуществлялась по величине плотности дислокаций, определение которой проводилось методом избирательного травления на плоскостях скола. Для выявления дислокаций применялись два типа травителя. В состав одного травителя входили H_2O_2 , HF , $AgNO_3$ и H_2O ; в состав другого - HF , 50%-ный раствор CuO_3 и H_2O , взятые в соответствующих соотношениях.

Глава III посвящена результатам исследования характера взаимодействия сульфида и селенида кадмия при спекании.

Одним из исходных компонентов всех трех изученных нами систем является легколетучий и тугоплавкий сульфид кадмия. Наличие сульфида кадмия создает определенные трудности при непосредственном плавлении исходных компонентов.

Поэтому возникла необходимость в экспериментальной разработке методики приготовления равновесных образцов путем отжига в вакууме при соответствующих температурах. Для выбора оптимальных режимов

получения керамики использованы результаты исследования поликристаллических образцов системы $CdS - CdSe$. Поскольку система $CdS - CdSe$ является одной из двойных систем, образующих тройную систему $CdTe - CdS - CdSe$, полученные данные были использованы при изучении диаграммы состояния указанной тройной системы.

Сульфид и селенид кадмия характеризуются одинаковым типом химической связи с близкой по величине степенью ионности. Для CdS величина эффективного заряда атома кадмия равна $+0,77$; для $CdSe$ $+0,55$. Сульфид и селенид кадмия изоструктурны - для этих соединений характерна структура вуртцита. При наличии сходства химической связи и изоструктурности при взаимодействии сульфида с селенидом кадмия образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Изучение системы $CdS - CdSe$ проведено на поликристаллических образцах, полученных методом спекания прессованных таблеток в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Отжиг образцов проводился при $850^{\circ}C$ в течение 25, 50 и 100 часов. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал образование равновесных твердых растворов при выдержках, соответствующих 50 и 100 часам. Поэтому выбранный нами оптимальный режим получения равновесных твердых растворов соответствовал отжигу при $850-900^{\circ}C$ в течение 50 часов. Изучение микроструктуры и измерение микротвердости подтвердило наличие непрерывного ряда твердых растворов.

Дифференциально-термический анализ образцов, соответствующих составам $CdS_{0,1}Se_{0,9}$ и $CdS_{0,2}Se_{0,8}$, а также рентгенофазовый анализ этих образцов после плавления, выявили принципиальную возможность получения однородных монокристаллов из собственных расплавов в указанной области концентраций.

В главе IV приведены результаты исследования диаграммы состояния системы $CdTe - CdS$, а также описаны экспериментально установленные на их основе оптимальные режимы получения монокристаллов соответствующих твердых растворов методом направленной кристаллиза-

ции из собственных расплавов. В этой же главе приведены результаты определения плотности дислокаций полученных монокристаллов и их некоторые физические характеристики.

Теллурид и сульфид кадмия являются соединениями-аналогами и имеют однотипный характер химической связи. Однако между ними имеются существенные различия, которые оказывают влияние на характер их взаимодействия.

В пределах каждой группы соединений с увеличением порядкового номера неметалла увеличивается доля ковалентности связи. Среди халькогенидов кадмия сульфид кадмия кристаллизуется в структуре вуртцита и имеет наибольшую степень ионности. Теллурид кадмия имеет более ковалентную связь и кристаллизуется в структуре сфалерита. Для CdS эффективный заряд атома кадмия равен $+0,77$, а в случае $CdTe$ его величина соответствует $+0,081$. Таким образом, при различной степени ионности сульфида и теллурида кадмия, а также при различии их кристаллических структур нельзя предполагать полного изоморфизма в системе $CdTe - CdS$.

Основной нашей задачей при исследовании системы $CdTe - CdS$ являлось построение диаграммы состояния системы.

Система $CdTe - CdS$ является одной из двойных систем, образующих тройную систему $CdTe - CdS - CdSe$, поэтому результаты исследования этой системы были необходимы также при изучении диаграммы состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$.

Характер фазовых превращений в твердом состоянии в системе $CdTe - CdS$ изучен на поликристаллических образцах, отожженных изотермически в интервале температур $1050 - 700^{\circ}C$. Результаты рентгенофазового, микроструктурного анализов и измерения микротвердости позволили выявить концентрационные и температурные границы фазовых областей в системе $CdTe - CdS$.

В интервале температур $900^{\circ}C$ - температуры солидуса в системе

$CdTe - CdS$ имеются две однофазные области: α - твердый раствор на основе $CdTe$ со структурой сфалерита и β - твердый раствор на основе CdS со структурой вуртцита. Однофазные области разделены узкой двухфазной областью $\alpha + \beta$, ширина которой в зависимости от температуры меняется от 5 до 2 мол. %.

Причиной образования двухфазной области $\alpha + \beta$ в системе $CdTe - CdS$, представляющей смесь двух твердых растворов со структурой сфалерита и вуртцита, является различие кристаллических структур $CdTe$ и CdS и твердых растворов на их основе. Результаты рентгенофазового анализа образцов в интервале концентраций 20 - 26 мол. % CdS , отожженных при $850^\circ C$ в течение 100 часов, показали, что состав фаз, находящихся в равновесии, является постоянным.

Ниже $900^\circ C$ в системе $CdTe - CdS$ происходит распад β - твердого раствора на два твердых раствора на основе CdS со структурой вуртцита: $\beta_1 + \beta_2$, причем β_1 - твердый раствор, содержащий максимальное, а β_2 - твердый раствор, содержащий минимальное количество $CdTe$.

Отжиг при $750^\circ C$ (выдержка 200 часов) приводит к распаду β_1 - твердого раствора на α - и β - твердые растворы.

Результаты дифференциально-термического анализа образцов в интервале концентраций 0 - 70 мол. % CdS показали, что температурный интервал кристаллизации образцов $CdS_x Te_{1-x}$ при $0 < x < 0,3$ не превышает 2° . С увеличением в образцах количества CdS температурный интервал увеличивается, причем более резко повышаются температуры ликвидуса. Минимальные температуры кристаллизации обнаружены у образцов в области сфалерит \rightleftharpoons вуртцит.

Изменение параметров решетки твердых растворов в системе $CdTe - CdS$ является линейным, подчиняется закону Vegарда. При уменьшении в образцах количества $CdTe$ параметры решетки уменьшаются.

На основании результатов исследования характера взаимодействия в системе $CdTe - CdS$ построена диаграмма состояния указанной системы, приведенная на рис. I.

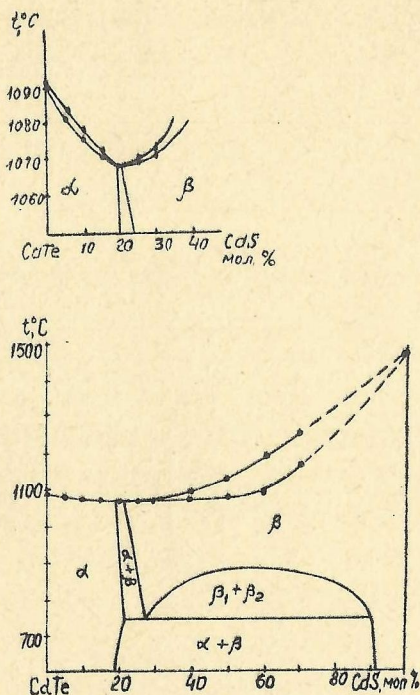


Рис. I. Диаграмма состояния системы $CdTe - CdS$.

Как видно из приведенной диаграммы состояния, в системе имеются две однофазные области α и β , разделенные узкой двухфазной областью $\alpha + \beta$. В результате распада β -твердого раствора образуются две двухфазные области: $\beta_1 + \beta_2$ и $\alpha + \beta$. Область α -твердого раствора значительно уже области β -твердого раствора, что связано с кубической симметрией структуры сфалерита. В структуре вюрцита деформации формы элементарной ячейки могут быть более

значительными, чем в структуре сфалерита, поскольку отклонения c/a в решетке вурцита не изменяют её симметрию.

На основании данных, полученных при исследовании диаграммы состояния системы $CdTe - CdS$, экспериментально подобраны оптимальные условия получения монокристаллов твердых растворов на основе $CdTe$ методом направленной кристаллизации из собственных расплавов. Получены монокристаллы соответствующих твердых растворов, плотность дислокаций в которых, определенная методом избирательного травления на плоскостях, параллельных $\{110\}$, соответствует величине $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Экспериментально исследованы спектры фотопроводимости монокристаллических и поликристаллических образцов системы $CdTe - CdS$.

Величина ширины запрещенной зоны оценивалась по положению максимума $I_{\varphi}(\lambda)$. В области твердых растворов как со стороны $CdTe$, так и со стороны CdS , наблюдается плавное уменьшение E_g в зависимости от состава. Минимальное значение E_g , равное $\sim 1,35$ эВ, отмечено у образца $CdTe_{0,8}S_{0,2}$, являющегося граничным в области гомогенности \mathcal{L} - твердого раствора.

На монокристаллических образцах состава $CdTe_{0,8}S_{0,2}$ одновременно со спектром фотопроводимости и спектральным распределением фото эдс изучалась зависимость коэффициента фотовыпрямления от длины волны света и положения светового зонда. На основании полученных результатов предложен метод исследования неоднородности кристаллов, состоящий в определении зависимости коэффициента фотовыпрямления от длины волны возбуждающего света.

На монокристаллических образцах твердых растворов CdS_xTe_{1-x} на основе $CdTe$ проведено исследование колебаний решетки методами длинноволновой ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния света с возбуждением инфракрасным лазером. На основании полученных зависимостей частот длинноволновых оптических фононов от состава

исследуемая система отнесена к двухфазовому типу.

Глава V посвящена рассмотрению результатов исследования диаграммы состояния тройной системы $CdTe - CdS - CdSe$, описанию экспериментально установленных режимов получения монокристаллов соответствующих твердых растворов, изучению совершенства кристаллической структуры полученных монокристаллов и определению зависимости ширины запрещенной зоны от состава.

Диаграмма состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$ исследована нами впервые классическими методами физико-химического анализа.

Составы исследованных образцов соответствуют разрезу, параллельному стороне $CdTe - CdS$ с содержанием $CdSe$, равным 10 мол.%, а также трем лучевым разрезам, проходящим через вершину, отвечающую $CdTe$, с различным соотношением CdS и $CdSe$: 3:1; 1:1 и 1:3. Общее количество исследованных составов соответствует 37.

Изучение фазовых превращений в твердом состоянии проведено на образцах, отожженных изотермически при температурах, близких к солидусу, а также в интервале температур 1000-700°C с последующим охлаждением в воде.

Результаты исследования образцов показали, что в интервале температур 800°C - температуры солидуса в системе имеются широкие области твердых растворов как на основе $CdTe$ со структурой сфалерита - α - твердый раствор, так и на основе CdS и $CdSe$ - β - твердый раствор. Однофазные области разделены узкой двухфазной областью $\alpha + \beta$, образование которой связано со сфалеритно-вуртцитным превращением. Ширина двухфазной области $\alpha + \beta$ и ее положение зависят от температуры. С понижением температуры область $\alpha + \beta$ расширяется от 2 до 5 мол.% и смещается в сторону составов с большим содержанием $CdSe$, что приводит к увеличению области α - твердого раствора.

Распад β - твердого раствора на основе CdS и $CdSe$, анало-

гичный распаду в системе $CaTe - CdS$, был обнаружен только у образцов разреза, параллельного стороне $CaTe - CdS$ с содержанием $CdSe$, равным 10 мол.%. У образцов лучевых разрезов, за исключением тех составов, которые являются общими для выше названного разреза и разреза с отношением $CdS : CdSe = 3:1$, распада β -твердого раствора не было обнаружено.

В результате отжига при $750^{\circ}C$ в течение 150 часов распад β -твердого раствора происходит с образованием β_1 и β_2 -твердых растворов со структурой вюрцита и различной концентрацией $CaTe$. При $700^{\circ}C$, выдержка 150 часов, β_1 -твердый раствор, содержащий большее количество $CaTe$, распадается на α -твердый раствор и β -твердый раствор с меньшим количеством $CaTe$. Параметры решеток фаз, находящихся в равновесии в двухфазной области, а также значения микротвердости являются постоянными.

На рис. 2 приведены изотермические сечения диаграммы состояния системы $CaTe - CdS - CdSe$ при соответствующих температурах отжига.

На основании данных дифференциально-термического анализа и результатов исследования фазовых превращений в твердом состоянии, построены также политермические сечения диаграммы состояния системы $CaTe - CdS - CdSe$ по трем лучевым разрезам.

Кристаллизация образцов, содержащих 100-70 мол.% $CaTe$ происходит практически при постоянной температуре: температурный интервал кристаллизации не превышает 2° . С уменьшением в образцах $CaTe$ температурный интервал кристаллизации растет, причем с увеличением содержания CdS разница между ликвидусом и солидусом возрастает.

Зависимость параметров решетки образцов твердых растворов от состава в системе $CaTe - CdS - CdSe$ является линейной - подчиняется закону Вегарда. С уменьшением в образцах количества $CaTe$ параметры решетки уменьшаются.

Кривые изменения значений микротвердости в зависимости от сос-

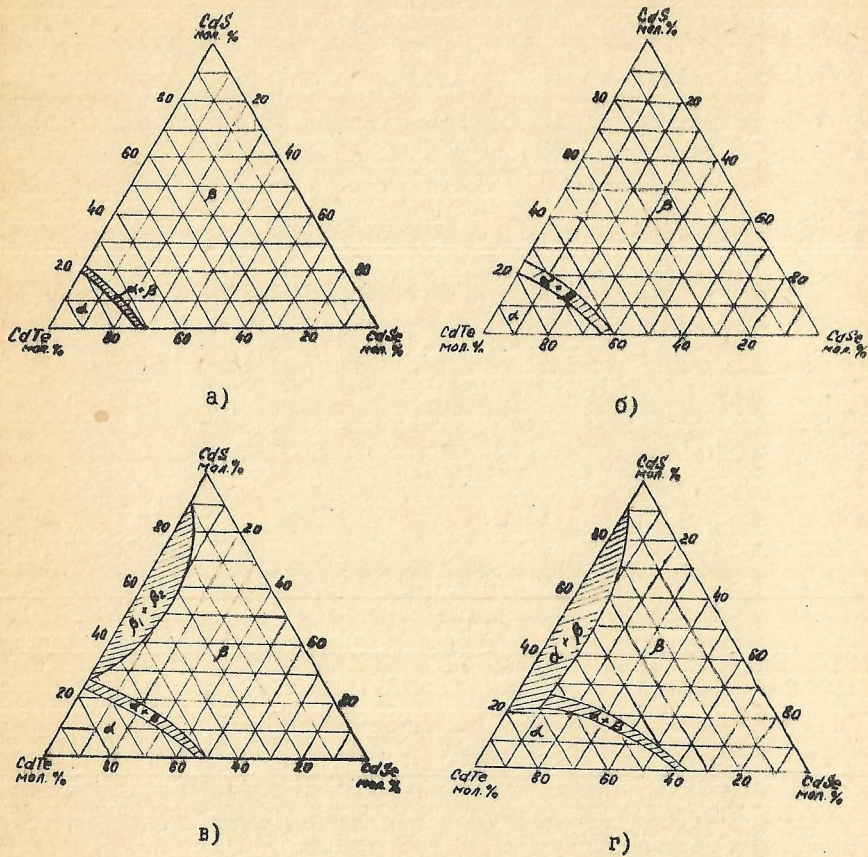


Рис.2. Изотермические сечения диаграммы состояния системы $\text{CdTe} - \text{CdS} - \text{CdSe}$ при 1000°C (а), 900°C (б), 750°C (в) и 700°C (г)

тава для исследованных разрезов в области твердых растворов проходят через максимум, значение которого зависит от состава образцов. Для сравнительной оценки значений микротвердости образцов твердых растворов в системе $CdTe - CdS - CdSe$ приведены линии одинаковых значений микротвердости, рассмотрение которых показывает, что с увеличением в образцах количества $CdSe$ значения микротвердости уменьшаются.

На рис.3 приведены изотермы поверхности ликвидуса. Ликвидус системы $CdTe - CdS - CdSe$ состоит из двух полей: поля твердого раствора α на основе $CdTe$ и поля твердого раствора β на основе CdS и $CdSe$, пересекающихся друг с другом по пограничной линии $e_1 e_2$. По ходу изотермы видно, что поверхность в поле β - раствора понижается от стороны $CdS - CdSe$, поверхность α - раствора от $CdTe$.

На рис.4 и 5 приведены плоская и пространственная диаграммы состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$. Твердые растворы α и β занимают значительные области в системе $CdTe - CdS - CdSe$. Пространство α -раствора отделено от пространства β -раствора двухфазным пространством $\alpha + \beta$, которое при понижении температуры смещается в область с большим содержанием $CdSe$. Пространство $\alpha + \beta$ пересекается с двухфазным пространством $\beta_1 + \beta_2$, примыкающим к стороне $CdTe - CdS$ и ограничиваемым разрезом, параллельным стороне $CdTe - CdS$, с содержанием $CdSe$, равным 10 мол.%. От стороны $CdTe - CdS$ проходит поверхность, отделяющая пространство $\beta_1 + \beta_2$ от пространства $\alpha + \beta$, образующегося при распаде β_1 - твердого раствора.

В полупроводниковых системах практический интерес представляют твердые растворы на основе полупроводниковых фаз, особенно в той области концентраций, где возможно получение однородных монокристаллов.

В системе $CdTe - CdS - CdSe$ имеются значительные области,

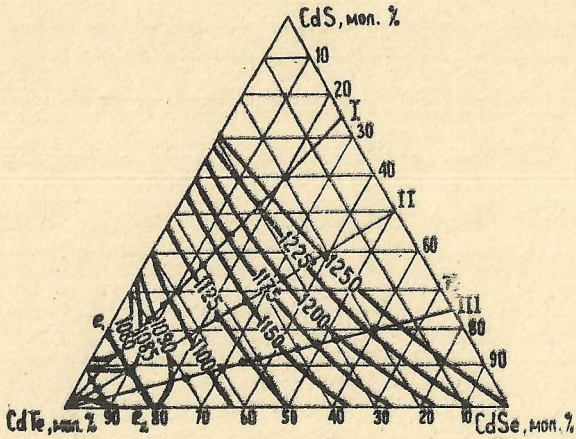


Рис.3. Изотермы поверхности ликвидуса в системе $CdTe - CdS - CdSe$

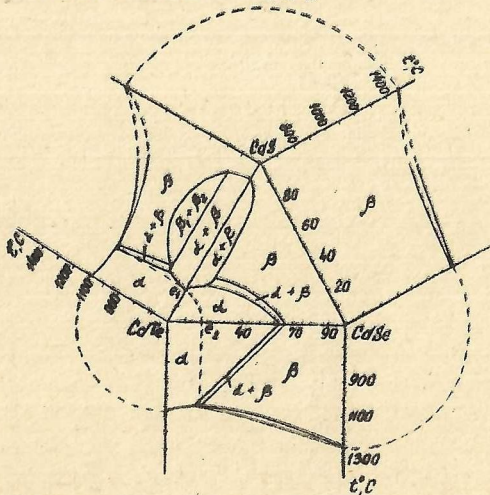


Рис.4. Плоская диаграмма состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$.

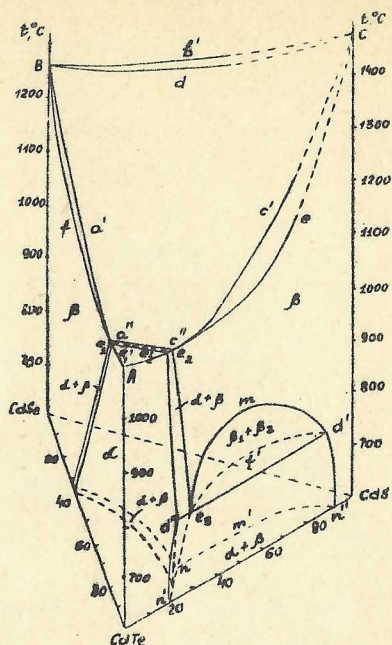


Рис.5. Пространственная диаграмма состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$.

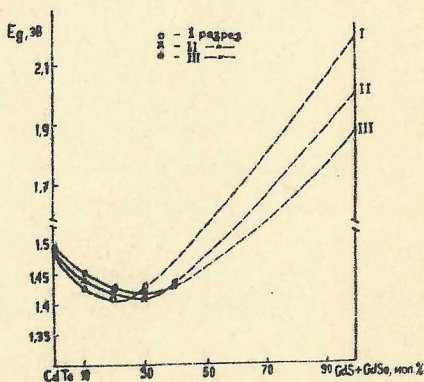


Рис.6. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов в системе $CdTe - CdS - CdSe$.

твердых растворов в которых температурный интервал кристаллизации образцов позволяет получать однородные монокристаллы.

На основании результатов исследования диаграммы состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$ были подобраны оптимальные режимы получения монокристаллов соответствующих твердых растворов методом направленной кристаллизации из собственных расплавов. Впервые были получены монокристаллы твердых растворов со структурой сфалерита и вюрцита с различным соотношением компонентов в интервале концентраций 100-60 мол.% $CdTe$.

Плотность дислокаций, определенная методом избирательного травления на плоскостях скола, параллельных $\{110\}$, в полученных монокристаллах соответствует величине $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Величина монокристаллов различна и зависит от состава образцов. Наиболее крупные монокристаллы размером $7 \times 7 \times 2 \text{ мм}^3$ соответствовали составам с большим содержанием $CdSe$.

По спектрам поглощения монокристаллов твердых растворов соответствующих составов в системе $CdTe - CdS - CdSe$ определена ширина запрещенной зоны и ее зависимость от состава, которая является нелинейной и характеризуется наличием минимума, положение которого определяется соотношением в образцах CdS и $CdSe$ и соответствует границе области гомогенности α -твердого раствора на основе $CdTe$ (рис.6).

Исследование диаграмм состояния систем, содержащих $CdTe$ и CdS , позволило установить некоторую закономерность в характере взаимодействия компонентов. Различие ионных радиусов Te^{2-} и S^{2-} ($\sim 25\%$), кристаллических структур компонентов, а также степени ионности указанных соединений приводит к ограниченной растворимости в твердом состоянии. Образование двухфазных областей обусловлено превращением сфалерит-вюрцит и распадом твердого раствора на основе CdS (система $CdTe - CdS$) и CdS и $CdSe$ (система $CdTe - CdS - CdSe$).

ВЫВОДЫ

1. Классическими методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим, рентгенофазовым, микроструктурным и измерения микротвердости изучен характер взаимодействия компонентов в системах на основе полупроводниковых фаз: $CdS - CdSe$, $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$.

2. На поликристаллических образцах, полученных методом спекания в вакууме прессованных таблеток соответствующих составов, изучена система $CdS - CdSe$. Установлено образование твердых растворов во всей области концентраций.

3. Метод предварительного получения керамики соответствующих составов перед плавлением образцов применен для исследования систем, содержащих тугоплавкие халькогениды кадмия.

4. Исследована диаграмма состояния системы $CdTe - CdS$. Установлено, что при взаимодействии теллурид и сульфид кадмия образуют систему с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии и значительными областями твердых растворов.

5. Впервые исследована диаграмма состояния системы $CdTe - CdS - CdSe$. Установлено, что при взаимодействии халькогениды кадмия образуют систему с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Твердые растворы занимают более широкие области, чем в системе $CdTe - CdS$.

6. Образование двухфазных областей в системах, содержащих $CdTe$ и CdS , связано с различием кристаллических структур этих соединений, их степени ионности, а также значительной разницей ионных радиусов Te^{2-} и S^{2-} , что имеет существенное значение при анионном замещении в указанных системах.

7. На основании экспериментальных результатов, полученных при исследовании диаграмм состояния систем $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$, разработана оптимальная методика получения моно-

кристаллов твердых растворов соответствующих составов направленной кристаллизацией из собственных расплавов.

8. Получены монокристаллы твердых растворов со структурой сфалерита на основе $CdTe$ в системах $CdTe - CdS$ и $CdTe - CdS - CdSe$, плотность дислокаций в которых составляет величину $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

9. Исследована зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов, значение которой оценивалось по спектрам фотопроводимости образцов в системе $CdTe - CdS$ и определялось по спектрам поглощения впервые полученных монокристаллов соответствующих твердых растворов в системе $CdTe - CdS - CdSe$.

10. Установлено, что зависимость ширины запрещенной зоны от состава является нелинейной и характеризуется наличием минимума, положение которого соответствует границе области гомогенности твердого раствора на основе $CdTe$.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Буденная Л. Д., Бондарь Л. А., Марченко А. И., Мизецкая И. Б. Исследования в области физико-химического анализа систем на основе полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$. - Тез. докл. II Всес. Сов.: "Физика и химия соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ ", (Ужгород, 25-31 мая, 1969 г.) - Киев, 1969, с. 33.

2. Буденная Л. Д., Митина Л. А., Мизецкая И. Б. Физико-химический анализ полупроводниковой системы $CdTe - CdS$. IУ Республканский симпозиум по полупроводниковому материаловедению. - Укр. физич. журн., 1973, 18, № 4, с. 688-692.

3. Марченко А. И., Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Федорус Г. А. Спектральные характеристики образцов системы $CdTe - CdS$. - В сб.: Полупроводниковая техн. и микроэлектроника. Киев: Наук. думка, 1974, вып. 18, с. 62-63.

4. Буденная Л.Д., Мизецкий П.А., Митина Л.А. Образование твердых растворов на основе $CdTe$ в полупроводниковой системе $CdTe - CdS - CdSe$. - В сб.: Физические процессы в гетероструктурах и некоторых соединениях А^ПВ^УИ. Кишинев: Штиинца, 1974, с.126-130.

5. Буденная Л.Д., Мизецкий П.А., Митина Л.А., Шаркина Э.В. О возможности получения монокристаллов на основе $CdTe$ в полупроводниковой системе $CdTe - CdS - CdSe$. - В сб.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев: Наукова думка, 1974, вып.17, с.46-50.

6. Буденная Л.Д., Мизецкий П.А., Василевская В.И. Физико-химические основы получения полупроводниковых монокристаллов в системе $CdTe - CdS - CdSe$. - В сб. докл. I Межд. Совещ. соц. стран "Совещание твердые Растворы" 75 г", ГДР, Райнхардсбрунн, (3-7 ноября 1975), с. 70.

7. Буденная Л.Д., Мизецкая И.Б., Шаркина Э.В. Взаимодействие CdS и $CdSe$ при спекании. - В сб.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев: Наукова думка, 1976, вып.23, с.81-84.

8. Буденная Л.Д., Малинко В.Н., Маловичко А.В., Мизецкая И.Б., Лидлисный Е.В., Свечников С.В., Шульга Е.П. Получение и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов на основе $CdTe$ в системе $CdTe - CdS - CdSe$. - Тез. докл. IV Всес. Сов. "Физика, химия и технические применения полупроводников А^ПВ^УИ", Одесса (16-19 ноября 1976); Киев: Наукова думка, 1976, с.41.

9. Буденная Л.Д., Демченко В.Г., Завертанная Л.С., Мизецкая И.Б., Рвачев А.Л. Исследование однородности твердых растворов $CdTe_{1-x}S_x$ фотоэлектрическим методом. - Тез. докл. IV Всес. сов. "Физика, химия и технические применения полупроводников А^ПВ^УИ", Одесса (16-19 ноября 1976). - Киев: Наукова думка, 1976, с.40.

10. Митягин Ю.А., Плотииченко В.Г., Водопьянов Л.К., Буденная Л.Д. Длинноволновые оптические фононы в системе твердых растворов

$CdTe_{1-x}S_x$ - Физ. тв. тела, 1977, 19, №10, с. 3099-3103.

11. Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Шаркина Э. В. Изучение диаграммы состояния квазитройной системы $CdTe - CdS - CdSe$. - Тез. докл. У Всес. Сов. по физико-химическому анализу, Москва, (13-15 сент. 1976) - М.: Наука, 1976, с. 124.

12. Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Нужная Т. П., Шаркина Э. В. Образование твердых растворов при взаимодействии теллурида и сульфида кадмия. - В сб.: Квантовая электроника. Киев: Наукова думка, 1978, вып. 15, с. 97-106.

13. Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Малинко В. Н., Лидлиный Е. В. Определение ширины запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов в системе $CdTe - CdS - CdSe$. - Неорган. материалы, 1979, 15, №5, с. 770-774.

14. Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б. Характер фазовых превращений в системах на основе халькогенидов кадмия. - Тез. докл. У Всес. конф. по химии, физике и техническому применению халькогенидов, Баку (26-28 сентября 1979). - Баку: "Эли", 1979, с. 56.

БФ 22502 Подписано к печати 3.1.1980г. Формат 60x84/16
Зак.10 Тираж 150 Объем 1,75 п.л.

Офсетная лаборатория Института теоретической физики АН УССР