

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

---

На правах рукописи  
"Для служебного пользования"

Экз. № 00046

САНЫГИН Владимир Петрович

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРУПП А<sup>IV</sup>В<sup>V</sup> И А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>

(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 - 1984

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
В.Б. Лазарев,  
доктор химических наук  
В.Я. Шевченко

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
А.А. Елисеев,  
кандидат химических наук  
Ю.Н. Михайлов

Ведущее предприятие: Институт физики твердого тела и полу-  
проводников АН БССР (г. Минск)

Защита состоится "22" марта 1984 г. в 10 часов на  
заседании Специализированного Совета К 002.37.02 по химии и техно-  
логии неорганических веществ по присуждению ученой степени канди-  
дата химических наук при Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова АН СССР (И17071, Москва, Ленинский проспект, 31)

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ  
АН СССР.

Автореферат разослан "18" февраля 1984 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета

кандидат химических наук

  
Э.Г. ЛУКОВ

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и цель работы. Фундаментальной задачей материаловедения полупроводников является получение новых материалов с заданными свойствами. Согласно [1], в комплекс задач современного полупроводникового материаловедения входит поиск новых веществ, на базе которых возможно либо улучшение параметров уже известных приборов, либо создание принципиально новых приборов. Это связано прежде всего с суждениями о природе химических связей и свойствах вещества, основанными на кристаллохимическом исследовании, которое во многом определяет область поисков (рис. 1).

Материаловедение полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^V$  за последние два десятилетия переживает период интенсивного развития и к настоящему времени в области исследования физико-химических свойств этих полупроводников накопился обширный экспериментальный материал. Вместе с тем кристаллохимические исследования полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^V$  или ограничивались определением состава и строения первых координационных сфер атомов ( $A_3B_2^{II}B_2^V$ ), либо проводились только на качественном уровне ( $A_1B_2^{II}B_2^V$ ) и в результате как бы отступили на второй план исследований. Поэтому представляло непосредственный интерес, уточнив или создав заново кристаллохимические модели уже известных полупроводниковых соединений, рассмотреть с позиций современной кристаллохимии связь особенностей кристаллического строения с физико-химическими свойствами этих полупроводников, а, кроме того, оценить свойства и, прежде всего, фазовую устойчивость новых, малоизученных полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^V$ . Решение этой задачи на современном этапе развития материаловедения полупроводников группы  $A^{II}B^V$  на наш взгляд представляется весьма своевременным и актуальным.

В отличие от полупроводников  $A^{II}B^Y$  почти все полупроводниковые соединения группы  $A^{III}B^Y$  изучены достаточно хорошо. Простота кристаллического строения соединений  $A^{III}B^Y$  позволила не только установить явные зависимости многих физико-химических свойств известных полупроводников от их структуры, но и выработать критерии фазовой и структурной устойчивости еще несинтезированных соединений. Так, на основе представлений, развитых авторами открытия "Закономерность морфотропии в гомологических рядах полупроводники-металл" (№ 196), использовавших расчеты энергетических зонных структур, методом псевдопотенциала было показано, что  $TbP$ ,  $LaBi$  и  $GaBi$  могут существовать в кристаллической структуре сфалерита и быть полупроводниками. Однако надо отметить, что расчеты, проведенные методом псевдопотенциала, все же носят только качественный характер, позволяющий утверждать или отрицать устойчивость химического соединения; в то время как расчеты, основанные на данных энергетической кристаллохимии, конечным результатом имеют значения теплоты образования ( $\Delta H^{\circ}_{\neq 298}$ ) и свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_{\neq 298}$ ), позволяющие проанализировать и, возможно, устранить причины, препятствующие образованию химического соединения в обычных условиях. В целях проверки достоверности прогнозирования по данным энергетической кристаллохимии фазовой устойчивости гипотетических соединений  $A^{II}B^Y$  было бы весьма желательно провести аналогичные расчеты хотя бы для одного из гипотетических соединений группы  $A^{III}B^Y$  и результаты обоих методов расчета сверить между собой.

Представляло интерес, опираясь на результаты проведенных исследований, попытаться синтезировать гипотетическое полупроводниковое соединение группы  $A^{III}B^Y$  - висмутид галлия ( $GaBi$ ), используя метод молекулярных пучков и условия микрогравитации на борту космической станции "Салют-6". Эти задачи и являются основными в



представленной диссертации.

Научная новизна. Впервые на примере двух полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^Y$  ( $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ ) построены кристаллохимические модели, рассчитаны энергии различных типов связей и с позиций энергетической кристаллохимии объяснен ряд особенностей этих полупроводников таких, как полиморфизм, склонность к стеклообразованию, анизотропия удельной поверхностной энергии и габитус "равновесного" кристалла. Развитый метод расчета энергий связей распространен на другие полупроводниковые соединения групп  $A_3^{II}B_2^Y$  и  $A^{II}B_2^Y$  (на основе  $Zn$  и  $Cd$ ), а также на полупроводниковые соединения группы  $A^{III}B^Y$  (на основе  $Ga$ ); исследована фазовая устойчивость гипотетических соединений этих групп и проведены эксперименты по синтезу одного из таких соединений группы  $A^{III}B^Y$  - висмутид галлия - в условиях микрогравитации.

Практическая ценность. На основе проведенных исследований предсказана возможность синтеза новых химических соединений  $ZnSb_2$  и  $Zn_3Bi_2$ , аналогичные расчеты проведены и для соединения  $GaBi$ . Осуществлен синтез этого соединения в условиях микрогравитации на борту орбитальной станции "Салют-6". Разработан новый способ синтеза полупроводниковых соединений, заключающийся в том, что исходные простые вещества получают в ультрадисперсном состоянии методом нанесения на химически инертную подложку из двух независимых источников в вакууме, а отжиг проводят в условиях микрогравитации. Способ защищен авторским свидетельством.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 12 работ и получено решение о выдаче авторского свидетельства на изобретение.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на III, IV и V Всесоюзных координационных совещаниях по полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^Y$ , на I, II и III Всесоюзных совещаниях по неорганичес-

кой кристаллохимии и кристаллохимии координационных соединений, на IV Международной школе по росту кристаллов, на научных конференциях ИОНХ АН СССР.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. Список цитированной литературы включает 109 наименований. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, содержит 70 рисунков и 22 таблицы.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приводится обзор литературных данных по кристаллическим структурам и физико-химическим свойствам исследуемых полупроводниковых соединений. Подробно рассмотрены вопросы, связанные с фазовой устойчивостью соединений; особенностями кристаллических структур в связи с явлением полиморфизма ( $Cd_3As_2$ ,  $Zn_3As_2$ ) и явлением стеклообразования ( $CdAs_2$ ); формами роста исследуемых полупроводников. Анализ литературных данных позволил конкретизировать этапы выполнения поставленной задачи:

1. Построить кристаллохимические модели полупроводниковых соединений  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ , рассчитать энергии межатомного взаимодействия в кристаллических структурах этих соединений, используя термохимические константы исходных простых веществ и их соединений.

2. На основе этих моделей определять такие физико-химические свойства арсенидов кадмия, как анизотропию удельной поверхностной энергии и равновесные формы роста кристаллов, способность к стеклообразованию, полиморфизм.

3. Синтезировать составы новых полупроводниковых стекол на основе соединения  $CdAs_2$ .

4. Расширить развитый подход и рассчитать энергии связей в

гомологических рядах  $A_{3B_2}^{IV}$  и  $A_{IV}^{IV}$  на основе  $Zn$  и  $Cd$  и провести анализ фазовой устойчивости гипотетических полупроводниковых соединений группы  $A_{IV}^{IV}$ : ( $Zn_3Bi_2$ ,  $Cd_3Bi_2$ ,  $ZnSb_2$ ,  $ZnBi_2$ ,  $CdBi_2$ ,  $CdSb_2$ ), а также рассчитать энергии связей в полупроводниковых соединениях группы  $A_{IV}^{IV}$  в гомологическом ряду  $GaBi$  и провести анализ фазовой устойчивости гипотетического соединения  $GaBi$  (табл. I).

5. Провести эксперименты по синтезу в наземных условиях и в условиях микрогравитации на борту космического научно-исследовательского комплекса "Салют-6" - "Союз ТЗ" - "Прогресс-II" и оценить свойства нового полупроводникового соединения  $GaBi$ .

Во второй главе изложены методы получения кристаллов и аморфных фаз полупроводниковых соединений  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ , а также вакуумных конденсатов состава  $Ga-Bi$  (1:1). Методика синтеза кристаллического  $Cd_3As_2$  и стекол на основе  $CdAs_2$  заключалась в непосредственном сплавлении компонентов особой степени чистоты с общим содержанием примеси менее  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  вес.%. Вакуумные конденсаты состава  $Ga-Bi$  (1:1) получали методом вакуумного напыления  $Ga$  и  $Bi$  из двух независимых источников при давлении в камере напыления  $10^{-5}$  мм рт.ст. В качестве подложки использовались свежесколотые слои слюды-мусковит. Температура подложек в процессе напыления равнялась комнатной температуре. Синтезирующий отжиг пленок состава  $Ga-Bi$  (1:1), предварительно вакуумированных в кварцевых ампулах ( $p = 10^{-5}$  мм рт.ст.), проводили как в муфельной печи (наземные условия), так и в печи "Кристалл" (условия микрогравитации) в температурном интервале 473-773 К.

Физико-химические свойства синтезируемых веществ изучались с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового, масс-

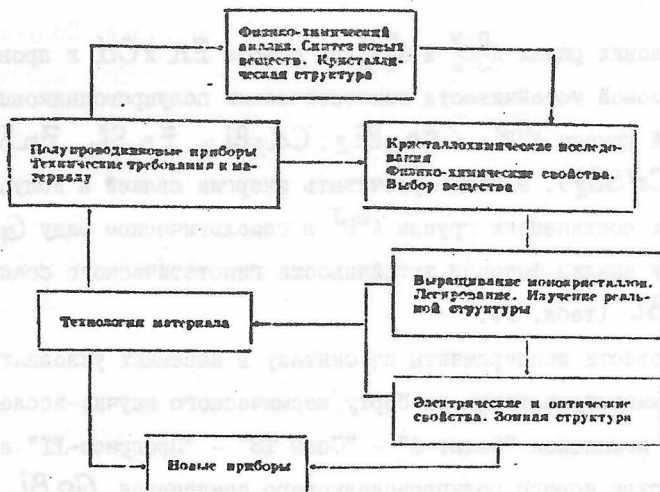


Рис. I. Схема связи отдельных этапов материаловедческих исследований полупроводников [1].

Таблица I

Гомологические ряды  $(Zn, Cd)_3B_2^{\bar{V}}$ ,  $(Zn, Cd)B_2^{\bar{V}}$  и  $GaB^{\bar{V}}$

|                                |         |           |            |               |              |
|--------------------------------|---------|-----------|------------|---------------|--------------|
| Тип $A_3B_2^{\bar{V}}$         | I ряд   | $Zn_3P_2$ | $Zn_3As_2$ | $Zn_3Sb_2$    | $Zn_3Bi_2^*$ |
| Тип $A_3B_2^{\bar{V}}$         | II ряд  | $Cd_3P_2$ | $Cd_3As_2$ | $Cd_3Sb_2$    | $Cd_3Bi_2^*$ |
| Тип $A^{\bar{V}}B_2^{\bar{V}}$ | III ряд | $ZnP_2$   | $ZnAs_2$   | $ZnSb_2^{**}$ | $ZnBi_2^*$   |
| Тип $A^{\bar{V}}B_2^{\bar{V}}$ | IV ряд  | $CdP_2$   | $CdAs_2$   | $CdSb_2^*$    | $CdBi_2^*$   |
| Тип $A^{\bar{V}}B^{\bar{V}}$   | V ряд   | $GaP$     | $GaAs$     | $GaSb$        | $GaBi^{***}$ |

- Ж соединения, не синтезированные к настоящему времени;
- ЖЖ соединения, синтез которых возможен;
- ЖЖЖ соединение, эксперименты по синтезу которого осуществлены в нашей работе.

-спектрометрического и электронно-зондового анализов. Получаемые вещества подвергались также электронномикроскопическим исследованиям, измерениям микротвердости и электрических свойств (постоянной Холла и удельной электропроводности), исследованиям спектров оптического пропускания.

В третьей главе проведен кристаллохимический анализ структур полупроводниковых соединений  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ , построены соответствующие кристаллохимические модели и распределения валентных электронов в формульных единицах  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ . На основании классической теории межатомного взаимодействия и данных по термическому расширению кристаллов рассчитаны потенциалы межатомного взаимодействия (ПМВ)  $Cd-As$  и  $As-As$ . По значениям термодинамических констант кристаллов  $As$ ,  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$  рассчитаны энергии разрыва  $D$  связей  $As-As$  и  $Cd-As$ , энергия атомизации и энергии решеток кристаллов  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ . Определено, что в структуре  $CdAs_2$  энергия  $D$  связи  $As-As$  меньше энергии  $D$  связи  $Cd-As$  ( $D_{As-As} = 219 \pm 7$  кДж/моль,  $D_{Cd-As} = 248 \pm 14$  кДж/моль).

Построение кристаллохимических моделей и расчет энергии атомизации и решеточной энергии полупроводниковых соединений

$Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$  дали возможность для исследования анизотропии удельной поверхностной энергии и построения габитусов "равновесных" кристаллов этих соединений (метод Гиббса-Вульфа). О степени достоверности построений судили по соответствию с данными измерения микротвердости ( $CdAs_2$ ) и сравнению с формами роста кристаллов, выращенных в газовой фазе с минимальными скоростями ( $Cd_3As_2$ ). Электронно-зондовый микроанализ кристаллов  $Cd_3As_2$ , выращенных из газовой фазы с разными скоростями, проведенный на установке "самевах" (Франция), показал, что изменение габитуса обычно связываемое с увеличением пересыщения газовой фазы,

сопровождается изменением химического состава естественных граний кристаллов в сторону увеличения процентного содержания мышьяка. Предложена модель изменения изометрического габитуса полупроводникового соединения  $Cd_3As_2$ , вызываемого изменением химического состава газовой фазы.

Кристаллохимический анализ структуры полупроводникового соединения  $CdAs_2$  выявил ковалентно-координационный тип связей  $Cd-As$  и  $As-As$ , связи  $Cd-As$  замыкаются в трех взаимно проникающих каркасных подрешетках состава  $CdAs_2$ , каждая из которых относится к структурному типу кристобалит и подчиняется формальным требованиям к структурам, способным переходить в стеклообразное состояние (рис. 2). Связи  $As-As$ , располагаясь по ребрам тетраэдрических пустот, связывают три атомные подрешетки состава  $CdAs_2$  в единую кристаллическую структуру  $CdAs_2$ . Было предположено, что внедрение в пустоты атомов примеси вызовет стимулирование стеклообразования этого соединения. Расчеты разрывной способности атомов VII группы периодической системы связей  $As-As$  показали, что в случае использования в качестве примесей атомов  $Y$  и  $Br$  возможно добиться 100%-го стеклообразования  $CdAs_2$ , а в случае атомов  $Ce$  - нет. Путем легирования расплавов диарсенида кадмия бромом были получены полупроводниковые стекла, обладающие пропускной способностью в инфракрасном диапазоне длин волн (2-20 мкм). Показано, что в структуре  $d''$ -полиморфной модификации полупроводникового соединения  $Cd_3As_2$  (пространственная группа  $D_{4h}^{15}$ ) ковалентно-координационные связи  $Cd-As$  замыкаются в гофрированные слои, структурным элементом которых является субтетрадр, состоящий из десяти координационных тетраэдров  $As$ . Структурные изменения, сопровождающие полиморфные переходы  $d'' \leftrightarrow d' \leftrightarrow d$ , осуществляются девянстоградусным поворотом структурных единиц вокруг собственной оси второго по-

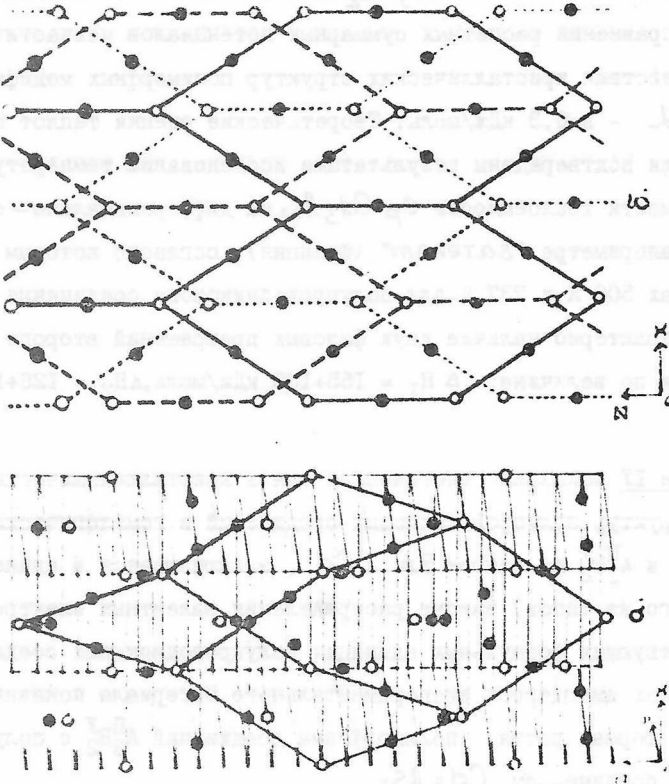


Рис. 2. Атомные группировки в структуре  $CdAs_2$ : а - общий вид одной атомной группировки  $CdAs_2$ , б - атомы  $Cd$ , ● - атомы  $As$ , б - проекции трех атомных группировок  $CdAs_2$  на плоскость  $XOZ$ ; ---, ... - связи в атомных группировках.

рядка, в результате чего слоистая структура  $L''$ -полиморфной модификации  $Cd_3As_2$  превращается в каркасные структуры  $L'$ - и  $L$ -полиморфных модификаций  $Cd_3As_2$ , характеризующиеся двумя взаимно проникающими подрешетками. Методом геометрической кристаллографии суммарная теплота фазовых переходов  $L'' \rightarrow L' \rightarrow L$  полупроводникового соединения  $Cd_3As_2$  была оценена в 0,4 кДж/моль, а методом сравнения расчетных суммарных потенциалов межатомного взаимодействия кристаллических структур полиморфных модификаций  $L''$  и  $L$  - в 0,3 кДж/моль. Теоретические оценки теплот переходов были подтверждены результатами исследований температурной зависимости теплоемкости  $C_p$   $Cd_3As_2$  на дифференциально-сканирующем калориметре "Satecam" (Франция), согласно которым при температурах 508 К и 737 К для полупроводникового соединения  $Cd_3As_2$  характерно наличие двух фазовых превращений второго рода, близких по величине:  $\Delta H_1 = 155 \pm 189$  Дж/моль,  $\Delta H_2 = 126 \pm 159$  Дж/моль.

В главе IV показана генетическая связь кристаллохимических моделей структур полупроводниковых соединений в гомологических рядах  $A_{III}^{II}B_2^Y$  и  $A_{IV}^{II}B_2^Y$  на основе Zn и Cd, заключающаяся в едином (для каждого из типов) законе распределения валентных электронов в соответствующих формульных единицах полупроводниковых соединений. В рамках имеющегося экспериментального материала показаны аналогии в формах роста полиморфизма соединений  $A_{III}^{II}B_2^Y$  с полупроводниковым соединением  $Cd_3As_2$ .

Пользуясь формулами расчета, применимыми для полупроводниковых соединений  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ , были рассчитаны энергетические параметры как изученных, так и еще неисследованных полупроводниковых соединений типов  $A_{III}^{II}B_2^Y$  и  $A_{IV}^{II}B_2^Y$  на основе Zn и Cd (табл. 2). Хорошее согласие расчетных параметров с эксперимен-



Таблица 2

Экспериментальные  $[I]$  и наши расчетные данные  $\Omega_{298}$ ,

$\Delta H_f^0$  и  $U_{298}$  кристаллов полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^V$ , кДж/моль

| Формула    | $\Delta H_f^0$ эксп<br>298 | $\Omega$ эксп<br>298 | $\Omega$ расч<br>298 | $\Delta H_f^0$ расч<br>298 | расч., ср<br>$U_{298} \pm 5\%$ |
|------------|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------------|
| $ZnP_2$    | -122,8 $\pm$ 7,1           | 884 $\pm$ 8,0        | -                    | -                          | 980                            |
| $ZnAs_2$   | -73,7 $\pm$ 1,7            | 782,7 $\pm$ 8,8      | -                    | -                          | 890                            |
| $ZnSb_2$   | -                          | -                    | 700 $\pm$ 24         | -32 $\pm$ 24               | 750                            |
| $ZnBi_2$   | -                          | -                    | 508 $\pm$ 22         | +41 $\pm$ 22               | 550                            |
| $CdP_2$    | -56,6 $\pm$ 8              | 819,8 $\pm$ 8        | -                    | -                          | 930                            |
| $CdAs_2$   | -23,5 $\pm$ 0,8            | 713,6 $\pm$ 8,0      | -                    | -                          | 810                            |
| $CdSb_2$   | -                          | -                    | 630 $\pm$ 24         | +20 $\pm$ 24               | 680                            |
| $CdBi_2$   | -                          | -                    | 432 $\pm$ 22         | +97 $\pm$ 22               | 480                            |
| $Zn_3P_2$  | -199,0 $\pm$ 23,0          | 1225 $\pm$ 23,9      | 1227 $\pm$ 18        | -202 $\pm$ 18              | 1730                           |
| $Zn_3As_2$ | -136,6 $\pm$ 5,0           | 1107,0 $\pm$ 12,2    | 1109 $\pm$ 18        | -139 $\pm$ 18              | 1440                           |
| $Zn_3Sb_2$ | -                          | -                    | 1007 $\pm$ 23        | -77 $\pm$ 23               | 1200                           |
| $Zn_3Bi_2$ | -                          | -                    | 808 $\pm$ 22         | +2 $\pm$ 22                | 920                            |
| $Cd_3P_2$  | -114,8 $\pm$ 8             | 1084,4 $\pm$ 9       | 1098 $\pm$ 17        | -129 $\pm$ 17              | 1660                           |
| $Cd_3As_2$ | -41,9 $\pm$ 17             | 956,2 $\pm$ 24       | 972 $\pm$ 16         | -57 $\pm$ 16               | 1420                           |
| $Cd_3Sb_2$ | -                          | -                    | 870 $\pm$ 23         | +4 $\pm$ 23                | 1160                           |
| $Cd_3Bi_2$ | -                          | -                    | 659 $\pm$ 22         | +103 $\pm$ 22              | 870                            |

$\Omega$  - энергия атомизации

$U$  - энергия решетки

таблицами, по-видимому, объясняется тем, что законы распределения валентных электронов в формульных единицах этих типов полупроводниковых соединений находятся в строгом согласии с модифицированным структурно-валентным правилом Мозера-Пирсона. Для проверки достоверности расчетных значений теплот образований и свободных энергий Гиббса был применен первый метод сравнительного расчета физико-химических свойств веществ (метод Карапетьянца [2]).

На рис. 3 приведены результаты расчетов 1. Видно, что расчетные значения теплот образования для полупроводниковых соединений обоих типов располагаются по наклонным прямым с точностью, значительно превышающей точность расчета. Проведен анализ фазовой устойчивости гипотетических полупроводниковых соединений типов  $A_{III}^{II}B_{II}^{IV}$  и  $A_{I}^{II}B_{II}^{IV}$  на основе Zn и Cd. По величине и знаку расчетных значений стандартных теплот образования гипотетические соединения были разбиты на три группы: I группа:  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} > 419$  кДж/моль ( $Cd_3Bi_2, CdBi_2$ ); 2 группа:  $0 < \Delta H_{f, 298}^{\circ} < 419$  кДж/моль ( $ZnBi_2, CdSb_2$ ); 3 группа:  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} \leq 0$  ( $ZnSb_2, Zn_3Bi_2$ ). На примере гипотетического соединения  $Zn_3Bi_2$  показана возможность реализации синтеза этого полупроводникового соединения путем использования принципа активирования исходных компонентов Zn и Bi методом вакуумной конденсации.

В главе V проведен краткий сравнительный кристаллохимический анализ полупроводниковых соединений группы  $A_{III}^{II}B_{II}^{IV}$  и  $A_{III}^{III}B_{II}^{IV}$ . На примере известных соединений гомологического ряда полупроводниковых соединений группы  $A_{III}^{III}B_{II}^{IV} - GaBi_2$  показана эффективность применения методов расчета термодинамических констант, развитых в IV главе диссертации для полупроводниковых соединений группы  $A_{III}^{II}B_{II}^{IV}$ . Приведены результаты расчета термодинамических и физических констант гипотетического соединения группы  $A_{III}^{III}B_{II}^{IV} - GaBi_2$ . Ввиду

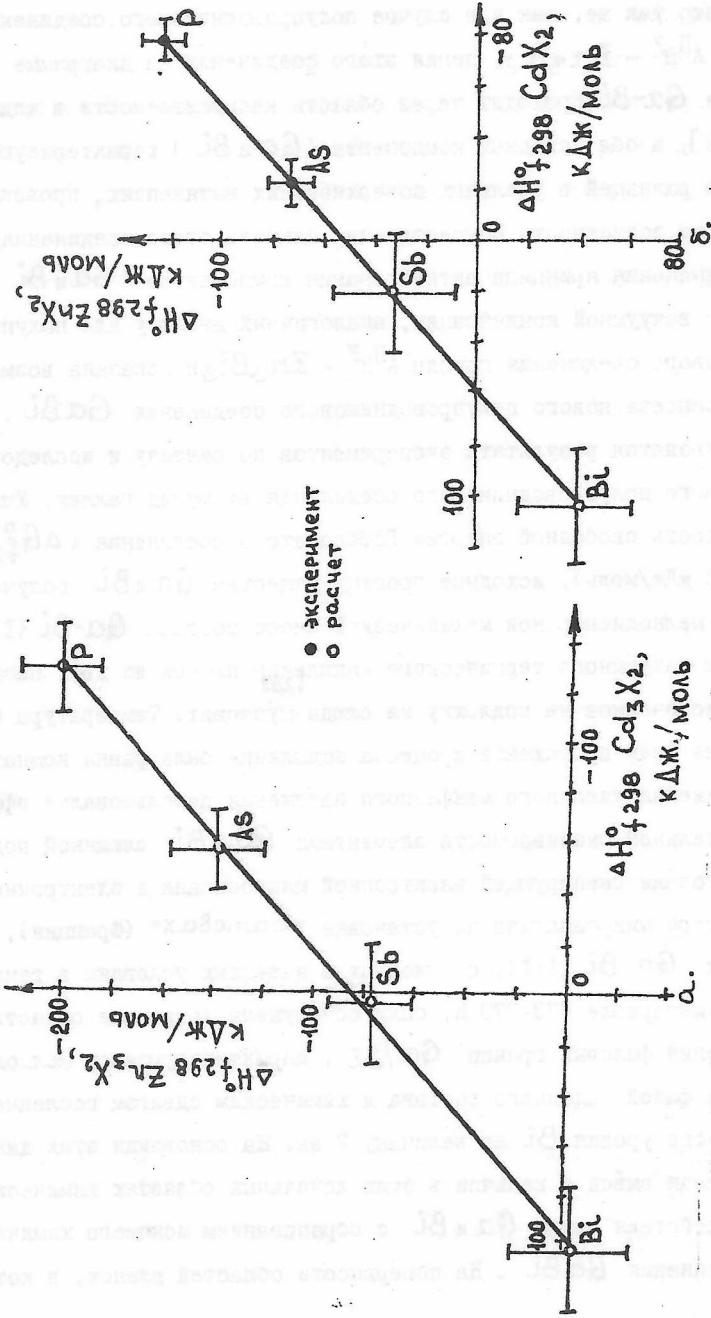


Рис. 3. Расчетные значения теплот образования  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  полупроводниковых соединений типа  $\text{A}_3\text{B}_2$  (а) и типа  $\text{A}_2\text{B}$  (б) на основе  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$ .

того, что так же, как и в случае полупроводникового соединения группы  $A^{IV}B^Y - Zn_3Bi_2$ , линия этого соединения на диаграмме состояния  $Ga-Bi$  проходит через область несмешиваемости в жидкой фазе [3], а оба исходных компонента ( $Ga$  и  $Bi$ ) характеризуются большой разницей в удельных поверхностных натяжениях, проведен анализ на возможность осуществления синтеза этого соединения путем применения принципа активирования компонентов ( $Ga$  и  $Bi$ ) методом вакуумной конденсации, аналогичный анализу для полупроводникового соединения группы  $A^{IV}B^Y - Zn_3Bi_2$  и показана возможность синтеза нового полупроводникового соединения  $GaBi$ .

Приводятся результаты экспериментов по синтезу и исследованию нового полупроводникового соединения висмутид галлия. Учитывая малость свободной энергии Гиббса этого соединения ( $\Delta G_{f,298}^\circ = -7,12$  кДж/моль), исходные простые вещества  $Ga$  и  $Bi$  получали в виде мелкодисперсной механической смеси состава  $Ga-Bi$  (1:1) методом вакуумного термического напыления пленок из двух независимых источников на подложку из слюды-бусковит. Температура подложки на всем протяжении процесса напыления была равна комнатной. Для снижения удельного межфазного натяжения использовался эффект избирательной смачиваемости элементами  $Ga$  и  $Bi$  слюдяной подложки. Методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на установке "camebax" (Франция), в пленках  $Ga-Bi$  (1:1), полученных в наземных условиях в температурном интервале 473-773 К, были обнаружены локальные области исчезновения фазовых границ  $Ga/Bi$ , характеризующиеся мелкодисперсной фазой заданного состава и химическим сдвигом последнего валентного уровня  $Bi$  на величину 2 эв. На основании этих данных был сделан вывод о наличии в этих локальных областях химического взаимодействия между  $Ga$  и  $Bi$  с образованием искомого химического соединения  $GaBi$ . На поверхности областей пленок, в которых

смешения компонентов не происходило, наблюдались сфериды химического состава, близкого к чистому  $Ga$ , возникновение которых было связано с ликвационными явлениями по удельным весам, протекающими в толще пленок в процессе синтеза.

Исследование пленок состава  $Ga-Bi$  (1:1) на электронно-зондовом микроанализаторе "camebax", отожженных в тождественном температурном интервале в условиях микрогравитации на борту космического научно-исследовательского комплекса "Салют-6" - "Союз-Т3" - "Прогресс-II"\* показало отсутствие сферидов  $Ga$  и увеличение площади, занимаемой мелкодисперсной фазой  $GaBi$  до 80+90% общей площади пленки. Масс-спектрометрический анализ таких пленок показал, что давление паров  $Bi$  над поверхностью пленок ниже, чем давление паров  $Bi$  над поверхностью чистого  $Bi$  как в массивном, так и в пленочном состоянии. Значения  $\Delta H_f^{298}$  и  $\Delta G_f^{298}$ , рассчитанные по зависимости  $lg p = f(1/T)$ , были близки соответствующим расчетным значениям химического соединения  $GaBi^{**}$ . Рост удельной проводимости с ростом температуры и наличие инверсионного участка на температурной зависимости коэффициента Холла, обнаруженные в процессе электрофизических исследований пленок, отожженных в условиях микрогравитации свидетельствуют об образовании нового полупроводникового соединения (табл. 3). Оценка ширины запрещенной зоны по измерению кривизны инверсионного участка температурной зависимости коэффициента Холла пленок висмутида галлия дает значение, равное  $\sim 0,25$  эВ.

\* Эксперименты на борту космического научно-исследовательского комплекса "Салют-6" - "Союз-Т3" - "Прогресс-II" проведены Героем Советского Союза, летчиком-космонавтом СССР Г.М. Стрекаловым.

\*\* Масс-спектрометрический анализ пленки  $GaBi$  проведен м.н.с. лаборатории процессов разделения ИОНХ АН СССР А.В. Стеблевским.

Таблица 3

Электрические свойства пленок *GaBi*

| T, K | Электропроводность, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ |                   | Коэффициент Холла, $\text{см}^3/\text{К}$ |                             |
|------|--|-------------------|---|-----------------------------|
|      | исходный   | полученный        | исходный                                  | полученный                  |
| 77   | $6,0 \times 10^3$                                  | $1,0 \times 10^3$ | $9 \times 10^{-2}$<br>p-тип               | $5 \times 10^{-1}$<br>n-тип |
| 300  | $1,5 \times 10^4$                                  | $8,0 \times 10^3$ | $2 \times 10^{-2}$<br>p-тип               | $2 \times 10^{-1}$<br>p-тип |

ВЫВОДЫ

1. Впервые в практике исследований полупроводниковых соединений групп  $A^{II}B^Y$  и  $A^{III}B^Y$  осуществлено совместное применение результатов кристаллохимического анализа этих соединений и данных термохимических исследований исходных простых веществ в поиске корреляционных зависимостей физико-химических свойств от особенностей кристаллического строения. Это позволило повысить точность расчетов энергии связей в кристаллических структурах полупроводниковых соединений и, следовательно, расширить возможности энергетической кристаллохимии полупроводников.

2. В концепции локализованных двухцентровых двухэлектронных связей (метод ВС) построены кристаллохимические модели полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^Y$  -  $Cd_3As_2$  и  $CdAs_2$ ; определены законы распределения валентных электронов в соответствующих формульных единицах и рассчитаны энергии  $D$  разрыва связей  $As-As$  и  $Cd-As$ .

3. Расчитаны энергии атомизации и энергии решеток арсенидов кадмия, на основании результатов этих расчетов исследована анизотропия

трания удельной поверхностной энергии и построены габитусы "равновесных" кристаллов указанных соединений. Исследовано влияние состава газовой фазы на формы роста кристаллов  $Cd_3As_2$ .

4. С позиции энергетической кристаллохимии объяснена склонность к стеклообразованию диарсенида кадмия и определены пути стимулирования процесса образования стекол на основе  $CdAs_2$ . Синтезированы полупроводниковые стекла состава  $CdAs_2-Br$  с пропускной способностью, определяющей их применение в качестве фильтров инфракрасного диапазона длин волн ( $2 < \lambda < 20$  мкм).

5. Детально исследованы полиморфные переходы  $L'' \rightarrow L' \rightarrow L$  полупроводникового соединения  $Cd_3As_2$ . Характер структурных изменений и энергетические характеристики переходов, определенные кристаллохимически, подтверждены результатами изучения температурной зависимости теплоемкости  $c_p$   $Cd_3As_2$ .

6. Впервые показано, что различные кристаллохимические модели полупроводниковых соединений в группах  $A_3B_2^{IV}$  и  $A_1B_2^{IV}$  генетически связаны между собой единым способом распределения валентных электронов в соответствующих формульных единицах. Это позволило применить методы расчета энергий связей  $D_{As-As}$  и  $D_{Cd-As}$  к определению энергий связей типа А-В и В-В в структурах всех соединений  $A_3B_2^{IV}$  и  $A_1B_2^{IV}$  (где А - Zn, Cd). Полученные результаты находятся в хорошем согласии с целым рядом экспериментальных данных по исследованию физико-химических свойств этих соединений.

7. Проведены расчеты теплот образования и свободных энергий Гиббса гипотетических соединений групп  $A_1B_2^{IV}$  на основе Zn и Cd и  $A_3B_2^{IV}$  на основе Ga. Из полученных результатов следует вывод о возможности осуществления синтеза ранее не исследованных соединений с малыми отрицательными энергиями Гиббса  $\Delta G_{298}^\circ$  ( $ZnSb_2$ ,  $Zn_3Bi_2$ ,  $GaBi$ ). Определены пути синтеза этих новых полу-

проводниковых соединений одним из физических методов активирования исходных простых веществ - методом вакуумной конденсации.

8. Проведены эксперименты по синтезу нового полупроводникового соединения  $GaBi$ , получаемого методом напыления  $Ga$  и  $Bi$  на "холодную" подложку с последующим отжигом в условиях микрогравитации. Методами масс-спектрометрического, электрофизического и электроннозондового анализов доказано осуществление химического взаимодействия между элементами  $Ga$  и  $Bi$  с образованием нового полупроводникового соединения группы  $A^{III}B^V$  висмута галлия.

Основное содержание диссертации доложено на III, IV, V Всесоюзных координационных совещаниях по полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^V$  (Душанбе, 1976 г., Ужгород, 1978 г., Душанбе, 1982 г.), на I, II, III Всесоюзных совещаниях по неорганической кристаллохимии и кристаллохимии координационных соединений (Звенигород, 1977 г., Тбилиси, 1980 г., Новосибирск, 1983 г.), на IV Международной школе по росту кристаллов (Варна, 1982 г.), на Конференциях научных сотрудников и молодых ученых ИОНХ АН СССР (1976-1982 гг.).

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Саньгин В.П., Изотов А.Д. Кристаллохимический анализ структур соединений  $Me_{3/2}^{II}As_2^V$ . - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^V$ . Душанбе, 1976, с. 23.
2. Изотов А.Д., Саньгин В.П., Пономарев В.Ф. Генетическая связь кристаллических структур полиморфных модификаций соединений типа  $A_{3/2}^{II}B_2^V$ . - Кристаллография, 1978, т.23, № 4, с. 764-767.
3. Изотов А.Д., Саньгин В.П., Пономарев В.Ф., Шмидт Н.Е., Озерова З.П. Исследование полиморфных превращений в  $Cd_3As_2$ . - В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного координационного совещания по



- полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^V$ . - Ужгород, 1978, с. 31.
4. Бокий Г.Б., Саньгин В.П. Кристаллическая структура и способность к стеклообразованию диарсенида кадмия. - Кристаллография, 1979, т.24, № 5, с. 1048-1051.
  5. Бокий Г.Б., Саньгин В.П., Маренкин С.Ф., Квардаков А.М. Структура и свойства диарсенида кадмия. - В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по неорганической кристаллохимии и кристаллохимии координационных соединений, Тбилиси, 1980, с. 36.
  6. Бокий Г.Б., Саньгин В.П. Кристаллохимические модели структур и свойства  $\alpha$ -фаз  $A_3B_2^{II-V}$ . - В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по неорганической кристаллохимии и кристаллохимии координационных соединений, Тбилиси, 1980, с. 37.
  7. Соколовский К.А., Саньгин В.П. Топографические исследования структурных дефектов в арсенидах кадмия. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле, Кемерово, 1981, с. 219.
  8. Изотов А.Д., Саньгин В.П. Возможный механизм полиморфного превращения  $\alpha' \rightarrow \alpha'' Cd_3As_2$ . - Изв. АН СССР, сер. неорганич. материалы, 1982, т.18, № 4, с. 680-681.
  9. Саньгин В.П., Шевченко В.И., Маренкин С.Ф. Расчеты энергии связей в фосфидах и арсенидах цинка и кадмия. - В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^V$ , Душанбе, 1982, с. 60.
  10. Саньгин В.П., Квардаков А.М., Пономарев В.Ф., Маренкин С.Ф. Исследование химического состава естественных граней кристаллов  $Zn_3As_2$ . - В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^V$ , Душанбе, 1982, с. 80.

11. Изотов А.Д., Саныгин В.П., Пономарев В.Ф., Шаркатая Г.А., Озерова З.П., Маренкин С.Ф. Исследование температурной зависимости теплоемкости  $Cd_3As_2$ . - В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А<sup>IV</sup>В<sup>V</sup>, Душанбе, 1982, с. 85.
12. Лазарев В.Б., Саныгин В.П., Маренкин С.Ф. Энергетическая кристаллохимия полупроводниковых соединений типа А<sup>IV</sup>В<sup>V</sup>. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного координационного совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений, Новосибирск, 1983, с. 185.
13. Саныгин В.П., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Стрекалов Г.М., Никитский В.П., Свечкин В.П., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф., Фазалов Ж.З., Квардаков А.М. Способ получения пленок полупроводниковых соединений Ш-У. Авторское свидетельство (по заявке 3452465/23-26 с положительным решением И4.07.83).

Цитируемая литература

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы А<sup>IV</sup>В<sup>V</sup>. - М.: Наука, 1978.
2. Карапетьянц М.Х. Сравнительные методы расчета физико-химических свойств. - М.: Наука, 1965.
3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. - М.: Госинт изд. лит. черн. и др. металлургии, 1962.

Сал

Зак. № 2, тир. 100  
СРТИ Мосгипротранса