

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

На правах рукописи

"Для служебного пользования"

эка. №

0 0 0 5 0

СОКОЛОВСКИЙ Константин Антонович

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ДИАРСЕНИДОВ КАДМИЯ, ЦИНКА И ЭВТЕКТИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ
(02.00.04 - физическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1984 г.

Дорожному Сергею Фёдоровичу от
Благодарного Константина в знак
уважения и на память о совместной

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

работе.



Научные руководители:

доктор химических наук ШЕВЧЕНКО В.Я.

кандидат химических наук МАРЕНКИН С.Ф.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор ЕВДОКИМОВ В.И.

доктор технических наук, профессор ФЕДОРОВ В.А.

Ведущее предприятие:

Государственный Черновицкий университет,

кафедра неорганической химии (г. Черновцы)

Защита состоится "17" мая 1984 г. в 10 часов
на заседании Специализированного Совета К 002.37.02 по химии
и технологии неорганических веществ по присуждению ученой степени
кандидата химических наук при Институте общей и неорганической
химии им. Н.С.Курнакова АН СССР (117071, Москва, Ленинский просп.
31).

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря
ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан "17" апреля 1984 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук



Э.Г.ЛУКОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие современного полупроводникового приборостроения обусловлено в первую очередь разработкой новых материалов с заданными свойствами.

Одним из важнейших направлений этих разработок является поиск рациональной промышленной технологии полупроводниковых материалов на основе известных полупроводников. Другое направление включает в себя синтез принципиально новых материалов, способных значительно улучшить параметры известных приборов или позволяющих создать совершенно новые приборы. К числу таких перспективных материалов для различных областей электронной техники относятся полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{IV}$ ($A - Cd, Zn; B - As, Sb$), детальное исследование которых началось, по существу, в сорокатые годы. Кристаллы диарсенидов кадмия и цинка обладают высокой прозрачностью в ИК-области спектра и значительной анизотропией электрических и термоэлектрических свойств, что позволяет использовать их в качестве чувствительных элементов в различных термоэлектрических преобразователях [1].

До начала наших исследований монокристаллы диарсенидов кадмия и цинка были получены только из газовой фазы, однако, из-за малых размеров и длительности выращивания кристаллов этим методом практическое использование кристаллов диарсенидов кадмия и цинка было ограничено. В то же время высокая летучесть компонентов и отсутствие данных о взаимодействии контейнерных материалов с расплавами $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ значительно усложняют получение монокристаллов из расплава. Поэтому в задачу работы входило разработать технологию крупных кристаллов диарсенида кадмия и цинка с целью их использования в электронной технике.

Наряду с разработкой эффективной технологии крупных, структурносовершенных монокристаллов представляло интерес создание композиционных материалов типа эвтектик, сочетающих значения анизотропии термо-э.д.с. с высокими значениями электро- и теплопроводности.

Материалы, обладающие подобными свойствами, могли бы значительно улучшить быстродействие и чувствительность анизотропных термоэлементов. Примером такого материала служит "классическая" эвтектика $ZnSb - NiSb$, хорошо зарекомендовавшая себя в ряде приборов [2]. Потребность в композиционных материалах стимулировала разработку способов их получения и, в частности, метода направленной кристаллизации. Направленная кристаллизация эвтектических сплавов является одним из перспективных способов изготовления композици-

онных материалов, при котором отпадает необходимость в промежуточных стадиях приготовления материалов и облегчается решение вопросов физико-химической совместимости матрицы и наполнителя. Электрофизические свойства эвтектических сплавов определяются их структурой и свойствами фаз. Дисперсность эвтектических композиций зависит от условий кристаллизации и от взаимного влияния матрицы и элементов включения. Однако, физико-химические закономерности поведения элементов эвтектических композиций и влияние условий кристаллизации на электрические свойства полупроводниковых композиционных материалов практически не изучены, что затрудняет и ограничивает поиск и получение сплавов с заданными свойствами.

Цель работы. Разработать технологии крупных монокристаллов диарсенидов кадмия, цинка и эвтектических композиций на их основе: $CdAs_2-As$, $ZnAs_2-As$, $CdAs_2-MeAs_2$, $ZnAs_2-MeAs_2$, где $Me - Ni, Fe$ методом зонной направленной кристаллизации. Исследовать физико-химические особенности кристаллизации этих веществ. Создать на их основе чувствительные элементы для приемников тепловых потоков и провести расчет и оптимизацию их основных параметров.

Научная новизна

Впервые изучено межфазное взаимодействие диарсенидов кадмия и цинка с различными контейнерными материалами. Определены контейнеры, обладающие минимальным влиянием на процесс кристаллизации (стеклоуглерод С-2000, графит МПГ-10 и кварц, обработанные лаком ПАХ-1).

Изучено влияние технологических параметров процесса кристаллизации на состав и электрические свойства исследуемых соединений. Впервые в практике разработана технология крупных, структурносовершенных монокристаллов с необходимыми электрическими свойствами диарсенидов кадмия, цинка и эвтектических композиций на их основе.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение диарсенида кадмия и эвтектических композиций на его основе вблизи точек плавления. Проведен анализ термоэлектрических свойств систем игольчатого и слоистого типа в модели непрерывной, однородной, анизотропной среды, описываемой тензорами $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$, $\hat{\rho}$, и получены формулы для расчета компонент тензоров $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$, $\hat{\rho}$, а также термоэлектрической добротности таких систем и найдены пути оптимизации этих параметров.

Практическая ценность

Монокристаллы диярсенидов кадмия и цинка нашли свое применение в изготовлении фотодиодов, датчиков ИК излучения на предприятии НИИПФ (г. Москва), а также были использованы в качестве источников цинка и кадмия в лигатуре для получения монокристаллов арсенида галлия р-типа методом Чохральского в институте "Гиредмет" (г. Москва), на заводе "Измеритель" были изготовлены опытные образцы анизотропных термоэлементов.

Выращенные по методу Бриджмена направленно закристаллизованные эвтектики $CdAs_2-As$, $CdAs_2-NiAs_2$, $CdAs_2-FeAs_2$ оказались перспективны для создания композиционных материалов с анизотропией физических свойств.

В интервале 77-400 К измерены их анизотропии термо-э.д.с. и электропроводности. Изготовлен и испытан анизотропный термоэлемент на базе эвтектической композиции $CdAs_2-As$ с величиной анизотропии термо-э.д.с. (в интервале 300-400К) 490 мкВ/К. Измерения показали, что $\Delta\alpha$ практически не зависит от температуры, что выгодно отличает анизотропные термоэлементы из $CdAs_2-As$ от других (например, из $CdSb$) и позволяет рекомендовать эвтектическую композицию $CdAs_2-As$ в качестве материала для анизотропных термоэлементов.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 15 научных работ. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на Всесоюзном совещании по кинетике и механизму реакций в твердом теле (Кемерово, 1981 г.), на Всесоюзном совещании по полупроводниковым соединениям А^{II}В^V (Душанбе, 1982 г.), на конференции "Перспективы развития и производства мышьяка и его соединений, в том числе особо чистых в XI пятилетке и до 2000 года" (Тбилиси, 1983 г.), на VI Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Киев, 1983 г.), на конференциях научных сотрудников и молодых ученых ИОНХ АН СССР (1979, 1982, 1983 г.г.).

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 140 страницах, содержит 60 рисунков и 35 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 110 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы, задачи и методы исследований.

В первой главе сделан обзор литературных данных по диарсенидам кадмия, цинка и эвтектическим композициям на их основе. Приведены физико-химические и электрофизические свойства этих соединений. Описаны диаграммы состояния систем $Cd-As$, $Zn-As$, $CdAs_2-MiAs_2$, $CdAs_2-FeAs_2$ и дан анализ диаграмм эвтектического типа в системах полупроводник-металл.

Рассмотрены методы синтеза и получения монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка из расплава и из газовой фазы.

Отмечено, что основные успехи технологии монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка связаны с их получением из газовой фазы. В литературе отсутствуют данные по получению крупных совершенных монокристаллов из расплавов, а также сведения о взаимодействии этих расплавов с известными контейнерными материалами.

На основании анализа литературных данных сформулированы основные задачи работы.

1. Исследовать взаимодействие расплавов диарсенидов кадмия и цинка с различными контейнерными материалами методом лежащей капли; оценить вероятность гомогенного зарождения твердой фазы в расплавах диарсенидов кадмия и цинка с целью поиска оптимального материала контейнера.

2. Провести комплексную унификацию синтеза поликристаллических слитков диарсенидов кадмия и цинка стехиометрического состава при минимально свободных объемах контейнеров.

3. Создать установку для промышленного получения крупных монокристаллов диарсенидов кадмия, цинка и эвтектических композиций на их основе.

4. Исследовать влияние технологических параметров процесса кристаллизации расплава на состав, электрические и термоэлектрические свойства монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка.

5. Методом ДТА и ДСК уточнить температуры плавления диарсенида кадмия, полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta - Cd_3As_2$, температуры плавления эвтектик $\beta - Cd_3As_2 - CdAs_2$, $CdAs_2 - As$, а также энтальпии плавления $\Delta H_{пл. CdAs_2}$.

6. Разработать технологию направленно закристаллизованных эвтектических композиций игольчатого типа, - материалов с искусственной анизотропией электрических и термоэлектрических свойств

на базе $CdAs_2-As$; $CdAs_2-MeAs_2$; $ZnAs_2-As$; $ZnAs_2-MeAs_2$ где $Me - Ni, Fe$, и измерить их электрические и термоэлектрические свойства.

7. Создать на базе разработанных материалов чувствительные элементы анизотропных термоэлементов для приемников тепловых потоков и измерителей мощности субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов, измерить их основные термоэлектрические параметры в интервале 77-400 К.

8. Провести апробацию диарсенидов кадмия и цинка в качестве диффузантов при получении арсенида галлия методом Чохральского на предприятии "Гиредмет".

9. Провести анализ термоэлектрических свойств систем игольчатого и слоистого типа в модели непрерывной, однородной, анизотропной среды, описываемой тензорами α, β, ρ , и получить формулы для расчета компонент тензоров α, β, ρ , а также термоэлектрической добротности таких систем, и оптимизировать эти параметры.

Во второй главе описаны методики эксперимента, которые использовались в работе. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили с помощью пирометра Курнакова НТР-70 с ПРТ-1000. РФА и рентгеноструктурные исследования выполнены методами Дебая-Шеррера и Лауэ.

Ориентацию монокристаллов $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии на установке УРС-50 (точность ориентирования образцов составляла ± 10 мин).

Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3, калибровку прибора осуществляли на монокристаллах (точность измерения ± 5 кг/мм²). Микроструктуру исследовали на микроскопе МИМ-7. Состав и однородность кристаллов контролировали с помощью рентгеновского электронного микроанализатора "Самевак". Химический анализ в образцах $CdAs_2$, $ZnAs_2$ и эвтектических композициях на их основе проводили методом атомно абсорбционной спектроскопии на приборе "Ректин-Элмет -303" (с точностью $\pm 0,2$ мол%).

Измерения электрических и термоэлектрических свойств - электропроводности (σ), постоянной Холла (R), термо-э.д.с. (α) проводили компенсационным методом на постоянном токе в интервале 77-400 К. Точность измерения σ составляла 5%; R и α около 10%.

Термическое поведение диарсенида кадмия и эвтектических композиций на его основе вблизи точек плавления изучали методом диф-

ференциальной сканирующей калориметрии с помощью калориметра ДСК-III "СЕТАРАМ" (точность определения температуры $\pm 0,1$ К при неопределенности температурной шкалы калориметра ± 1 К, максимальная чувствительность 15 мДж.сек $^{-1}$). Запись кривых ДСК образцов диарсенида кадмия массой $0,1-0,3$ г проводили в запаянных графитизированных кварцевых ампулах.

Энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ определяли графическим интегрированием пиков на кривых ДСК (скорость сканирования 1 К.мин $^{-1}$ при чувствительности 150 мДж.сек $^{-1}$ на всю шкалу самописца) с ошибкой не более $\pm 3\%$. Температуры эффектов находили по пересечению касательной к переднему фронту пика с базовой линией кривой ДСК.

Измерение краевых углов смачивания между расплавами диарсенидов кадмия и цинка и плоскостью контейнерных материалов проводили методом лежащей капли на модернизированной установке контроля угла смачивания - "УКУС-1" (точность измерения краевых углов $\pm 0,5$ градуса).

Третья глава посвящена разработке методов синтеза и технологии крупных монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка стехиометрического состава методами зонной и направленной кристаллизации (горизонтальным методом Бриджмена).

Исследования характера взаимодействия расплавов диарсенидов кадмия и цинка с различными контейнерными материалами для синтеза и направленной кристаллизации позволили научно обосновать соответствующие контейнеры, инертные к расплавам $CdAs_2$ и $ZnAs_2$. Наилучшими для синтеза оказались кварцевые тигли, обработанные лаком ПАК-1.

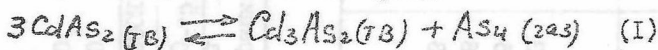
Разработана методика синтеза крупных поликристаллических слитков диарсенидов кадмия и цинка стехиометрического состава ($m = 0,200-0,250$ кг), позволившая заменить ряд подготовительных процессов - дробления, травление, отмывку, сушку и т.д. - одной операцией - вакуумно-капельной фильтрацией через тонкий капилляр, совмещенной с формовкой кадмия (цинка) в слиток необходимого размера. Формовка-фильтрация в условиях "барического" удара позволила существенно сократить время подготовительных операций и исключить источники загрязнений, неизбежные в подготовительных процессах. Синтез проводили путем прямого сплавления кадмия (цинка) с мышьяком.

Унифицированные кварцевые ампулы загружали тиглями с компонентами в стехиометрическом составе, вакуумировали до $5 \cdot 10^{-4}$ Па и отплавляли. Процесс синтеза проводили в изотермической зоне шахтной

печи при 908 и 1063 К для $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ соответственно. Скорость охлаждения составляла 20 К/час. При больших скоростях охлаждения в расплаве диарсенида кадмия образовывались метастабильные фазы, а в случае диарсенида цинка слитки получались с большим количеством раковин. Состав и однородность контролировали микроструктурным, электронно-зондовым и атомно-абсорбционным анализами.

Выращивание монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка проводили сначала методом зонной кристаллизации на созданной для этой цели (лабораторной) ростовой установке.

Исследуемые объекты представляют собой соединения с легко летучими компонентами, диссоциирующими при нагревании. Реакции химической диссоциации для них имеют вид:



В обоих случаях паровая фаза над диарсенидами кадмия и цинка состоит из молекул As_4 . Учитывая эту особенность, (1), (2), необходимое при выращивании кристаллов равновесное давление пара мышьяка, для сохранения стехиометрического состава, задавалось печью дополнительного подогрева (фоновая печь) и избытком мышьяка. Температуры фоновой печи, зоны расплава и избыток мышьяка рассчитывали из литературных данных по давлению пара As над расплавами диарсенидов кадмия и цинка и свободного объема ампул. Для исследования влияния технологических параметров процесса кристаллизации на состав и электрические свойства исследуемых соединений и определения оптимальных параметров технологии была проведена серия экспериментов, результаты которых представлены в табл. I и 2. Режимы, при которых получали образцы с максимальной термо-э.д.с., подвижностью и минимальной концентрацией носителей тока, были выбраны в качестве оптимальных технологических параметров.

Из полученных монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка были вырезаны ориентированные образцы в направлениях $[001]$ и $[100]$ для $CdAs_2$, и $[001]$ для $ZnAs_2$, которые были использованы в качестве затравок для выращивания крупных монокристаллов.

Учитывая особенности кристаллизации монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка и опыт, накопленный при их получении зонной кристаллизацией, была создана установка для промышленного получения крупных монокристаллов направленной кристаллизацией (горизонтальным

Таблица 1

Условия выращивания		Состав масс. %		Термо-Э.Д.С. мВ/К	Концентрация нос. тока		Удельное сопротивление	
температ. фона Т, К	температ. зоны Т, К	Cd	As		300 К	77 К	300 К	77 К
873	913	42,0	58,0	670	2,2	2,0	9,4	1,8
883	923	42,1	57,9	680	1,4	0,97	43,0	16,0
873	921	42,5	57,5	700	0,83	0,54	17,0	8,0
870	921	42,6	57,4	730	0,95	0,79	16,0	3,6
852	918	42,8	57,2	1000	0,88	0,62	19,3	5,2
841	921	43,4	56,6	480	4,63	2,4	2,4	1,0
839	921	43,6	56,4	460	24	7,6	0,05	0,03
833	921	43,9	56,1	98	340	330	0,01	0,002

Таблица 2

Условия выращивания	Состав масс. %		Термо-Э.Д.С. мВ/К	Концентрация носите- лей тока		Удельное сопротивление	
	Zn	As		300К	77 К	300 К	77 К
Температура фона Т, К			мВ/К	Р. 10 ⁻¹⁵ , см ⁻³		ρ, Ом.см	
1063	49,2	50,8	500	4,0	3,5	10	100
1063	49,6	50,4	410	6,0	3,0	5,00	3,00
1063	49,8	50,2	400	"	"	"	"

Состав и свойства $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ в зависимости от условий выращивания, измеренные вдоль оси роста кристаллов.

методом Бриджмена).

В тепловом узле установки применили высокотемпературные коаксиальные натриевые тепловые трубы марки ВКТТ-45/600 отечественного производства. Это позволило создать желаемое распределение температуры по длине ампулы в течение всего технологического процесса. Длина изотермических зон составляла по 42 см каждая с отклонением температуры по длине не более $\pm 0,01$ К-см; осевой градиент 0,1-0,15 К/см.

Требуемое давление паров мышьяка в ампуле поддерживали термостатированием фоновой печи с помощью тиристорных блоков "Ассичон" (точность $\pm 0,02$ К). Движение фронта кристаллизации относительно лодочки с расплавом проводили путем перемещения печного блока относительно неподвижной ампулы со скоростями 0,3-1 см/час.

Монокристаллы диарсенидов кадмия и цинка получали размерами 200x20x20 мм прямоугольного сечения в п-образных графитовых лодочках специальной конструкции. Для устранения прилипания и снятия послекристаллизационных напряжений была применена лодочка разборной конструкции с раздвигающимися стенками по отношению к закристаллизованному слитку (диарсениды кадмия и цинка кристаллизуются с увеличением объема). Внутренняя часть лодочки была обработана лаком ПАК-1.

Операционный контроль осуществляли аналогично проводимому при технологии зонной кристаллизации. Основные электрические свойства стандартных монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка стехиометрического состава представлены в табл. 3.

Таблица 3

Ориентация	Температура Т, К	Удельное сопротивление ρ , Ом.см	Коэф. Холла R	Подвижность μ	Термо-э.д.с. α , мкВ/К	Анизотропия термо-э.д.с. $\Delta\alpha$, мкВ/К
CdAs ₂ [001]	300	1,01	577	570	500	250
	77	0,25	847	3390	-	
[100]	300	6,40	745	116	750	-
	77	1,75	1006	574	-	-
ZnAs ₂ [001]	300	4,95	1035	210	400	-
	77	3,11	1891	610	-	-

Четвертая глава посвящена физико-химическому исследованию системы эвтектического типа и выращиванию эвтектических композиций на основе диарсенидов кадмия и цинка. Изучение систем эвтектического типа: $CdAs_2 - As$, $ZnAs_2 - As$, $Cd_3As_2 - CdAs_2$, $Zn_3As_2 - ZnAs_2$, $CdAs_2 - MeAs_2$, $ZnAs_2 - MeAs_2$, где $Me - Ni, Fe$, было проведено методами физико-химического анализа (ДСК, ДТА, РФА, изучением микроструктуры, электропроводности и термо-э.д.с.).

Результаты этих исследований подтвердили, что системы $CdAs_2 - MeAs_2$ и $ZnAs_2 - MeAs_2$ являются системами эвтектического типа. Термическое поведение диарсенида кадмия и эвтектических композиций на его основе вблизи точек плавления изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью калориметра ДСК-III "СЕТАРАМ".

В работе использовали монокристаллы $CdAs_2$, полученные из газовой фазы и направленной кристаллизацией расплава по методу Бриджмена. Идентификацию образцов проводили микроструктурным и рентгенофазовым анализами. Состав контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии и с помощью электронно-зондового микроанализатора "СамеВах".

Результаты исследования представлены в табл. 4.

Таблица 4

№ образца	Способ приготовления образца	$T_{эвт.}, K$	$T_{пл.}, K$	$\Delta H_{пл.} (CdAs_2)$ кДж.моль ⁻¹
1	Метод Бриджмена	-	898,5	50,2
2	- " -	-	897,6	51,8
3	- " -	898,8	898,0	48,9
4	Из газовой	888,2	898,3	47,5
5	фазы	888,9	897,5	44,0

Для образцов 1,2 фиксируется только один эффект плавления $CdAs_2$ при $897 \pm 0,4 K$ (средняя величина из 9-ти определений).

Для образца 4, по данным микроструктурного анализа, содержащего микровключения Cd_3As_2 , наблюдали три эффекта, соответствующие полиморфному превращению $\alpha \rightarrow \beta - Cd_3As_2$ (882 K), плавлению эвтектики $\beta - Cd_3As_2 + CdAs_2$ (888 K) и плавлению $CdAs_2$.

Для образцов 3 и 5, содержавших включения мышьяка, кроме эффекта плавления $CdAs_2$, зафиксирован эффект плавления эвтектики

$CdAs_2 - As$ при $889,2 \pm 0,4$ К (из 5-ти определений). При регистрации плавления эвтектики по максимуму пика - температура $T_{эвт.} = 891$ К.

Полученные данные позволили уточнить температуры плавления диарсенида кадмия и эвтектик $\beta - Cd_3As_2 + CdAs_2$ и $CdAs_2 - As$. Энтальпия плавления $\Delta H_{пл.}(CdAs_2) = 51 \pm 1$ кДж.моль⁻¹.

С целью уточнения температур плавления и координат эвтектик в других указанных системах был проведен ряд расчетов на основе представлений [3] и экспериментальных определений $T_{эвт.}$ и координат эвтектики методами ДСК и ДТА. Полученные результаты позволили скорректировать технологические параметры процесса получения игольчатых композиций в этих системах.

Синтез и направленную кристаллизацию проводили в едином процессе методом прямого сплавления компонентов или поликристаллических $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ стехиометрического состава с соответствующими расчетными добавками Fe и Ni. Использовали железо марки СС4 и нивель марки НВ с содержанием примеси $\sim 10^{-3}$ масс.%. Для выращивания эвтектических композиций использовали ростовую установку, созданную для промышленного получения монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка. Особенности выращивания эвтектических композиций на основе $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ определялись наличием легколетучего компонента, взаимодействием веществ с контейнерным материалом, необходимостью сохранения состава в процессе кристаллизации. Основные моменты этой проблемы были решены при разработке технологии крупных монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка. Для эвтектик $CdAs_2 - FeAs_2$ и $CdAs_2 - NiAs_2$ были успешно использованы режимы получения монокристаллов диарсенида кадмия. Скорость кристаллизации составляла 3,0 см/час. Эвтектическую композицию $Cd_3As_2 - CdAs_2$ получали при той же скорости перемещения печного блока, но температура фоновой печи была 840 К. Композиции $ZnAs_2 - MeAs_2$, где Me - Ni, Fe, растили при следующих температурных режимах: температура зоны расплава - 1035 К, печи дополнительного подогрева - 920 К. Скорость кристаллизации составляла 2,8 см/час. Во всех случаях затравками служили монокристаллические $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ соответственно. Технология выращивания эвтектических композиций $CdAs_2 - As$ и $ZnAs_2 - As$ значительно отличается. Эвтектики $CdAs_2 - As$, $ZnAs_2 - As$ растили в двойных Γ -образных ампулах с упрочненным пироуглеродным покрытием горизонтальным методом Бриджмена. Затравоочный торец ампулы имел конусообразную форму с отношением обра-

зующей конуса к диаметру ампулы 3/1. После загрузки измельченной шихты ампулы вакуумировали до $5 \cdot 10^{-4}$ Па, отпайвали и размещали в горячей зоне печного блока. Температуру поднимали до 910 К для системы $CdAs_2 - As$ и 1053 К для системы $ZnAs_2 - As$. После шестичасовой выдержки при этих температурах печной блок перемещали относительно неподвижных ампул с постепенным нарастанием скорости кристаллизации с 0,1 см/час до 3,0 см/час в течение двух часов; далее скорость кристаллизации не меняли. Кристаллизующийся слиток имел контакт с газовой фазой только плоскостью мениска расплава в Γ -образной ампуле. Такая технология и форма контейнера были выбраны для сохранения заданного состава эвтектик.

Микроструктурные исследования полученных слитков показали однородность расположения по длине слитка включений мяшняка в виде игл длиной 60-65 мкм, вытянутых перпендикулярно фронту кристаллизации. Значения электропроводности и термо-эд.с. у образцов, вырезанных в различных частях слитка, расходились не более, чем на 5%, что соизмеримо с погрешностью метода измерения.

Таким образом, разработанная технология направленно закристаллизованных эвтектических композиций игольчатого типа $CdAs_2 - As$, $CdAs_2 - MeAs_2$, $CdAs_2 - MeAs_2$, $ZnAs_2 - MeAs_2$, где $Me - Ni, Fe$, позволяет получить материалы с искусственной анизотропией электрических и термоэлектрических свойств с большой однородностью по составу и воспроизводимыми свойствами.

В пятой главе представлены результаты исследования электрических и термоэлектрических свойств полученных монокристаллов и эвтектических композиций на их основе.

Проведено теоретическое рассмотрение термоэлектрических свойств эвтектических композиций игольчато-пластинчатого вида. Для расчета термоэлектрических параметров композиционного материала игольчато-пластинчатого вида его объем разбит на "элементарные" ячейки с включениями ромбической симметрии произвольных размеров.

На основе представлений [4] получены формулы для расчета компонент тензоров $\hat{\rho}$, $\hat{\mathcal{E}}$ и \hat{D} в модели непрерывной, однородной и анизотропной среды для случая короткого замыкания и общего случая с учетом включений произвольной длины.

Рассмотрены вопросы оптимизации свойств термоэлемента из искусственно-анизотропного материала в указанной модели в зависимости от соотношения физических характеристик компонент и геометрических размеров включений. Для получения максимальной анизотропии

термоэлектрических свойств композиционного материала необходимо, чтобы свойства компонент имели максимальное различие, а включения в матрице материала имели бы вид тонких вытянутых иголок. В частности, для слоистой структуры показано, что максимальная величина $\Delta\alpha$ достигается при соотношении толщин слоев $n = \frac{\delta_2/\delta_1}{\rho_1 \cdot \alpha_{e1}} = \sqrt{\frac{\rho_2 \alpha_{e2}}{\rho_1 \alpha_{e1}}}$

Для эвтектических композиций игольчатого вида $\text{CdAs}_2 - \text{As}$ рассчитанные значения компонент тензоров ρ , α_e и ρ хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 5).

Таблица 5

	$\text{InSb} - \text{Sb}$		$\text{CdAs}_2 - \text{As}$	
	Эксп. [5]	Наш расчет	Наш эксп.	Расчет
$\frac{\rho_x}{\rho_z}$	11	9; 51[5]	33,33	30,25
$\frac{\alpha_x}{\alpha_z}$	3,9	3,4	31,42	15,31

Результаты электрических измерений анизотропии термо-э.д.с. и удельного сопротивления при 300 К эвтектических композиций и монокристаллов анизотропных полупроводников представлены в табл.6. Максимальные значения термо-э.д.с. и сопротивления наблюдали в образцах, вырезанных параллельно фронту кристаллизации. При этом термо-э.д.с. и электропроводность в этом направлении мало отличаются от значений, характерных для монокристаллов CdSb и CdAs_2 и резко падают в образцах, вырезанных перпендикулярно фронту кристаллизации. Максимальная величина анизотропии термо-э.д.с. получена у эвтектической композиции $\text{CdAs}_2 - \text{As}$ 490 мкВ/К, что существенно превышает значение $\Delta\alpha$ других анизотропных полупроводников, например, CdSb (200 мкВ/К). Величины анизотропии термо-э.д.с. в эвтектических композициях $\text{CdSb} - \text{NiSb}$, $\text{CdAs}_2 - \text{As}$, $\text{CdAs}_2 - \text{NiAs}_2$, $\text{CdAs}_2 - \text{FeAs}_2$ практически не меняются в интервале 200-400 К, в отличие от монокристаллов CdSb (рис. 1). Такой характер температурных зависимостей позволяет существенно расширить температурный интервал работы анизотропных термоэлементов на основе эвтектических композиций и, следовательно, приборов, в которых они используются.

Из полученных эвтектических композиций изготовлены и испытаны анизотропные термоэлементы. Основные параметры анизотропных термоэлементов из эвтектических композиций, а также монокристаллов

Таблица 6.

Наименование материала	Состав	Свойства				
		Удельное сопротивление Ом.см :		Термо-э.д.с. мкВ/К		
		ρ ₁₁ : ρ ₂₂ : ρ ₃₃ : ρ ₁₂ : ρ ₁₃ : ρ ₂₃ :	ρ ₁₁ : ρ ₂₂ : ρ ₃₃ : ρ ₁₂ : ρ ₁₃ : ρ ₂₃ :	ρ ₁₁ : ρ ₂₂ : ρ ₃₃ : ρ ₁₂ : ρ ₁₃ : ρ ₂₃ :	ρ ₁₁ : ρ ₂₂ : ρ ₃₃ : ρ ₁₂ : ρ ₁₃ : ρ ₂₃ :	ρ ₁₁ : ρ ₂₂ : ρ ₃₃ : ρ ₁₂ : ρ ₁₃ : ρ ₂₃ :
Эвтектические композиции	Cd ₃ As ₂ -CdAs ₂ (56 ат% As)	1.10 ⁻³	0,4	10	200	190
	CdAs ₂ -As (67,4 ат% As)	2.10 ⁻¹	3,0	10	500	490
	CdSB-NiSB (2 мол% NiSB)	2.10 ⁻³	0,5	5	230	225
	CdSB-FeSB (1,8 мол%)	1.10 ⁻²	0,6	10	230	220
	CdAs ₂ -NiAs ₂ (2 мол% NiAs ₂)	3.10 ⁻¹	19	30	450	420
	CdAs ₂ -FeAs ₂ (1,6 мол% FeAs ₂)	3.10 ⁻¹	19	50	400	350
монокристаллы анизотропных полупроводников	CdAs ₂ CdSB	ρ ₁₁	ρ ₃₃	α ₁₁	α ₃₃	Δα
		0,6	6,4	500	750	250
		ρ ₂₂	ρ ₃₃	α ₂₂	α ₃₃	Δα
		0,9	1	+200	-40	240

Параметры промышленных (CdSB) и опытных образцов (CdAs₂) анизотропных термоэлементов.

Таблица 7.

Материал анизотропного термоэлемента	Параметры анизотропного термоэлемента		
	чувствительность	постоянная времени	обнаружительная способность
	E, В/Вт	τ, сек	P(пред), Вт
Монокристалл CdSB	0,21	2	5.10 ⁻⁶
Монокристалл CdAs ₂	0,1	1	1.10 ⁻⁵
Эвтектическая композиция CdSB-NiSB	0,3	0,5	1.10 ⁻⁶
Эвтектическая композиция CdAs ₂ -As	0,6	0,5	1.10 ⁻⁶
Эвтектическая композиция CdAs ₂ -NiAs ₂	0,5	0,5	1.10 ⁻⁶

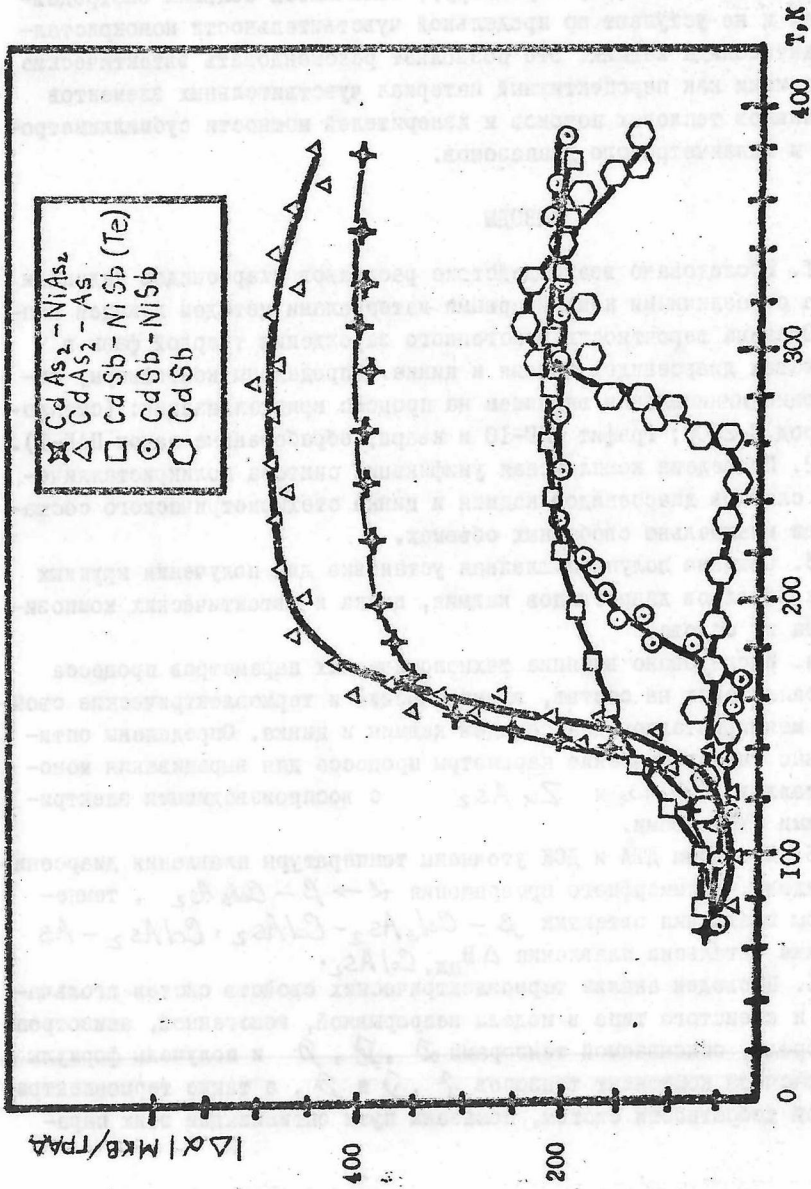


Рис. . Температурная зависимость анизотропии термо-д.с. характерные для монокристалла CdSb. стехиометрических композиций на основе CdSb и CdAs₂.

$CdSb$ и $CdAs_2$, представлены в табл. 7. Сравнение параметров показывает, что эвтектические композиции обладают рядом преимуществ, в частности, эвтектические композиции

$CdAs_2-As$, $CdAs_2-NiAs_2$ в 2-3 раза превосходят по вольтовой чувствительности (основному параметру), отличаются большим быстродействием и не уступают по предельной чувствительности монокристаллам антимонида кадмия. Это позволяет рекомендовать эвтектические композиции как перспективный материал чувствительных элементов приемников тепловых потоков и измерителей мощности субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие расплавов диарсенидов кадмия и цинка с различными контейнерными материалами методом лежащей капли. Оценена вероятность гомогенного зарождения твердой фазы в расплавах диарсенидов кадмия и цинка. Определены контейнеры, обладающие минимальным влиянием на процесс кристаллизации: (стеклоуглерод С-2000; графит МПГ-10 и кварц, обработанные лаком ПАК-1).

2. Проведена комплексная унификация синтеза поликристаллических слитков диарсенидов кадмия и цинка стехиометрического состава при минимально свободных объемах.

3. Создана полупромышленная установка для получения крупных монокристаллов диарсенидов кадмия, цинка и эвтектических композиций на их основе.

4. Исследовано влияние технологических параметров процесса кристаллизации на состав, электрические и термоэлектрические свойства монокристаллов диарсенидов кадмия и цинка. Определены оптимальные технологические параметры процесса для выращивания монокристаллов $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ с воспроизводимыми электрическими свойствами.

5. Методами ДТА и ДСК уточнены температуры плавления диарсенида кадмия, полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta - Cd_3As_2$, температуры плавления эвтектик $\beta - Cd_3As_2 - CdAs_2$, $CdAs_2 - As$, а также энтальпия плавления $\Delta H_{пл. CdAs_2}$.

6. Проведен анализ термоэлектрических свойств систем игольчатого и слоистого типа в модели непрерывной, гомогенной, анизотропной среды, описываемой тензорами $\vec{\alpha}$, $\vec{\beta}$, $\vec{\rho}$ и получены формулы для расчета компонент тензоров $\vec{\alpha}$, $\vec{\beta}$ и $\vec{\rho}$, а также термоэлектрической добротности систем, показаны пути оптимизации этих пара-

метров.

7. Разработана технология направленно закристаллизованных эвтектических композиций игольчатого типа, - материалов с искусственной анизотропией электрических и термоэлектрических свойств на базе $CdAs_2-As$, $CdAs_2-MeAs_2$, $ZnAs_2-As$, $ZnAs_2-MeAs_2$ где Me - Ni, Fe, и измерены их электрические и термоэлектрические свойства.

8. Изготовлен термоэлемент на базе эвтектической композиции $CdAs_2-As$. В интервале 77-400 К измерены величины анизотропии термо-э.д.с. и электропроводности. Величина $\Delta\alpha$ составляет 490 мкВ/К и практически не зависит от температуры в интервале 300-400. Вольт-ваттная чувствительность $E=0,6$ В/Вт также практически постоянна в интервале 300-400 К, что позволяет рекомендовать эвтектическую композицию $CdAs_2-As$ как перспективный материал чувствительных элементов приемников тепловых потоков и измерителей мощности субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов.

9. Полученные монокристаллы диарсенидов кадмия и цинка использованы для изготовления фотодиодов и датчиков ИК излучения на предприятии НИИФ МОП СССР и в качестве источников цинка и кадмия в лигатуре для получения арсенида галлия р-типа в промышленной технологии по методу Чохральского в "Тиредмет" и ОХМЗ Минцветмет СССР.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Mazenkin S.F., Lazarev V.B., Shevchenko V.Y. and Sokolovsky K.A. THE GROWTH of $CdAs_2$ AND $ZnAs_2$ Single Crystals by directed zone melting and crystallization.

Journal of Crystal Growth 50 (1980) 761-763.

2. 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

3. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф., Соколовский К.А., Саньгин В.П. Особенности выращивания монокристаллов диарсенида кадмия зонной перекристаллизацией. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т. 1982, т. 18, № 4, с. 537

4. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А., Пономарев В.Ф. Рост монокристаллов полупроводниковых соединений A^IVB^V . - В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного координационного совещания по полупровод-

никовым соединениям А^{ПВУ}. Душанбе, 1982, с.66

5. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А., Новые материалы для чувствительных элементов приемников тепловых потоков. - В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ}, Душанбе, 1982, с. 68

6. Соколовский К.А., Саньгин В.П., Маренкин С.Ф. Структурные дефекты в арсенидах кадмия. - В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ}. Душанбе, 1982, с. 69

7. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А. Физико-химическое исследование взаимодействия в системах $Cd-As$, $Zn-As$, Выращивание монокристаллов $CdAs_2$, $ZnAs_2$ и эвтектической композиции $CdAs_2-As$. - В кн.: Тезисы докладов научно-технической конференции "Перспективы развития производства мышьяка и его соединений, в том числе, особо чистых, в XI пятилетке и до 2000 года", Тбилиси, 1983, с. 94

8. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А., Саньгин В.П., Квардаков А.М. Физико-химическое исследование систем $CdAs_2-MeAs_2$, $ZnAs_2-MeAs_2$ ($Me-Mi, Fe, Co$). - В кн.: Тезисы докладов научно-технической конференции "Перспективы развития производства мышьяка и его соединений, в том числе особо чистых, в XI пятилетке и до 2000 года". Тбилиси, 1983, с. 95

9. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А., Саньгин В.П. Физико-химическое исследование систем $Cd-As$, $Zn-As$, $CdAs_2-MeAs_2$, $ZnAs_2-MeAs_2$ ($Me-Mi, Fe, Co$). - В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу. Киев, 1983, с. 168

10. Дворянник В.Ф., Кудряшов А.А., Трифонов В.И., Соколовский К.А. Электрофизические свойства диарсенидов кадмия при низких температурах. - В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзного координационного совещания "Материаловедение полупроводниковых соединений группы А^{ПВУ}". Каменец-Подольский, 1984, М, 1984, с. 58

11. Озерова З.П., Соколовский К.А., Шарпата Г.А. Определение температуры и энтальпии плавления диарсенида кадмия методом ДСК. - В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзного координационного совещания "Материаловедение полупроводниковых соединений группы А^{ПВУ}". Каменец-Подольский, 1984г., М, 1984, с. 70

12. Изотов А.Д., Страхова М.А., Соколовский К.А. Расчет и оптимизация термоэлектрических параметров композиционных материалов. - В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзного координационного совещания

"Материаловедение полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^{III}$.
Каменец-Подольский, 1984 г.", М, 1984, с. 72

13. Лазарев В.Б., Малишко В.Н., Маренкин С.Ф., Матвеев М.Н.,
Соколовский К.А. Оптическая активность кристаллов диарсенида кад-
мия.- В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзного координационного совеща-
ния "Материаловедение полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^{III}$.
Каменец-Подольский, 1984 г.", М, 1984, с. 78

14. Соколовский К.А., Маренкин С.Ф. Получение и свойства эв-
тектических композиций на основе $CdAs_2$. - В кн.: Тезисы докладов
VI Всесоюзного координационного совещания "Материаловедение полу-
проводниковых соединений группы $A^{II}B^{III}$. Каменец-Подольский, 1984,"
М, 1984, с. 83

15. Новикова Э.М., Соколовский К.А., Маренкин С.Ф. Смачивание
контейнерных материалов расплавами диарсенидов кадмия и цинка. -
В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзного координационного совещания
"Материаловедение полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^{III}$.
Каменец-Подольский, 1984г." М, 1984, с. 77

Список цитируемой литературы.

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В.
Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{III}$. М, Наука, 1978

2. Сомов А.И., Тихановский М.И. Эвтектические композиции.
М, Металлургия, 1975

3. Кравченко В.М. Термодинамический расчет эвтектических
точек в бинарных и тройных системах. ЖФХ, т. XIII, вып. 10, 1939,
с 1523.

4. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Термоэлектрические и гальвано-
магнитные свойства систем с взаимопроницающими компонентами.
Инженерно-физический журнал, т. 33, 3, 1977, с. 439.

5. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектичес-
ких материалов. М., Металлургия, 1980.