

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № _____

УДК 537.311.33

МАРЕНКИН СЕРГЕЙ ФЕДОРОВИЧ

**СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА И КАДМИЯ С ФОСФОРом,
МЫШЬЯКОМ, СУРЬМОЙ И ЗВТЕНТИЧЕСКИЕ
КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ, КАК НОВЫЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

(Специальность 02.00.01 — неорганическая химия)

(Специальность 02.00.04 — физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

№ 12204-5-6215/1495 ДСП от 01.07.88 г.

Москва — 1988

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Г. Б. Равич**; доктор химических наук, профессор **В. М. Глазов**; доктор химических наук, профессор **Д. П. Белоцкий**.

Ведущая организация — Институт неорганической химии СО АН СССР, г. Новосибирск.

Защита состоится _____ 1988 г.

_____ час. на заседании Специализированного совета Д 002.37.01 при ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (117071, Москва, Ленинский проспект, дом 31).

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря Специализированного совета.

Автореферат разослан _____ 1988 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат химических наук

М. А. ГЛУШКОВА

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Для дальнейшего развития электронной техники важно создавать новые полупроводниковые материалы, обладающие необычными электрофизическими свойствами. К числу таких полупроводников можно отнести соединения Zn или Cd с P , As и Sb . В настоящее время эти соединения выделены в самостоятельную группу полупроводников $A^{II}B^V [I]$. Большинство соединений этой группы были идентифицированы еще в начале века при изучении систем $Cd - As$, $Zn - Sb$ и $Cd - Sb$ Н.С.Курнаковым, С.Ф.Жемчужным и Н.С.Константиновым. Начиная с 60-х годов эти исследования были продолжены в ВГУ под руководством Я.А.Угая, которому удалось выделить значительное количество новых метастабильных фаз, образующихся в системах $A^{II}B^V$. Детальные исследования отдельных соединений группы $A^{II}B^V$ проводятся в ЧГУ и ИФХ МССР.

Отличительной особенностью полупроводников группы $A^{II}B^V$ является значительное разнообразие формульных и структурных типов соединений, входящих в состав этой группы, что определяет разнообразие их полупроводниковых свойств. Среди этих соединений можно выделить полупроводники с малой величиной ширины запрещенной зоны - Cd_3As_2 , полупроводники со средней величиной ширины запрещенной зоны - Zn_3P_2 , Cd_3P_2 , Zn_3As_2 , $ZnAs_2$, $CdAs_2$, CdP_4 , $ZnSb$, $CdSb$ и широкозонные полупроводники - ZnP_2 , CdP_2 . Другой отличительной особенностью этой группы является наличие в ней значительного количества полианионных полупроводников - соединений, у которых наряду со связью металл-анион имеет место взаимодействие анион-анион. Такое разнообразие химических связей предполагает наличие большой анизотропии свойств.

Значительная анизотропия электрических, оптических, термоэлектрических свойств в сочетании с высокой оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн, резким краем фундаментального поглощения и большими величинами коэффициента преломления делают эти соединения перспективными для ряда оригинальных устройств электронной техники. Однако, для детального изучения свойств и оценки перспектив создания на основе соединений группы $A^{II}B^V$ полупроводниковых приборов, было необходимо получить крупные и совершенные монокристаллы, поэтому тема исследования, связанная с разработкой физико-химических основ технологии

монокристаллов соединений Zn или Cd с P , As , Sb и направленно-закристаллизованных эвтектик на их основе представляется актуальной.

Работа выполнялась в соответствии с решениями ЦК КПСС и. СМ СССР № 54-19 от 19.01.76г. №109-33 от 30.01.84г. по постановлениям ГКНТ СССР и Госплана СССР № 415 от 18.09.76г. по распоряжениям АН СССР № 0064 от 31.03.78г., №012 от 1.02.82г., №0259 от 10.10.85г., №0167 от 24.06.86г. и планам НИР ИОНХ АН СССР.

Целью работы явилось создание физико-химических основ технологии крупных, совершенных монокристаллов соединений Zn или Cd с P , As , Sb и эвтектических композиций на их основе.

Идейно-методическое содержание работ по созданию новых материалов базируется на научных и практических разделах физико-химического анализа. При изучении диаграмм состояния, учитывая специфику полупроводника - резкую зависимость свойств от состава, важно знание областей гомогенности полупроводникового соединения, что позволяет получить физико-химическую информацию, важную для выбора методов и технологических условий синтеза и роста монокристаллов с заданными свойствами. Используя такой подход, в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- проведены исследования областей гомогенности полупроводников группы $A^{II}B^V$ на примерах соединений $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$;

- разработаны методы синтеза и выращивания крупных, совершенных монокристаллов с воспроизводимыми свойствами соединений Zn_3P_2 , Cd_3P_2 , ZnP_2 , CdP_2 , CdP_4 , Zn_3As_2 , Cd_3As_2 , $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $ZnSb$, $CdSb$, проведено исследование их электрических, термоэлектрических, оптических и люминесцентных свойств, даны рекомендации по использованию этих соединений в качестве материалов ряда устройств электронной техники;

- исследованы диаграммы состояния систем $CdP_2 - CdAs_2$, $ZnAs_2 - CdAs_2$, определены границы твердых растворов $Cd(P_{1-x}As_x)_2$ и $Zn_{1-x}Cd_xAs_2$, изучены их электрические и люминесцентные свойства, показана возможность создания на базе твердых растворов $Cd(P_{1-x}As_x)_2$ полупроводниковых материалов со значениями величин запрещенной зоны от 2 до 1 эВ;

- на основе термодинамического расчета диаграмм состояния систем $(Zn \text{ или } Cd) - A^{III} - B^V$, где $A^{III} - Zn \text{ или } Ga$, $B^V - P \text{ или } As$ и

экспериментального исследования систем $Cd - In - P$, $Cd - Ga - As$ показано преимущество использования соединений $(Zn \text{ или } Cd)_3B_2^V$ и $(Zn \text{ или } Cd)B_2^V$ вместо Zn или Cd в качестве источников акцепторной примеси, обеспечивающих создание электронно-дырочных переходов в полупроводниках группы $A^{III}B^V$ или в гетероструктурах, исключая эрозию поверхности подложки полупроводника;

- исследованы диаграммы состояния систем $ZnAs_2 - InAs$, $ZnAs_2 - NiAs_2$, $ZnAs_2 - FeAs_2$, $CdAs_2 - InAs$, $CdAs_2 - NiAs_2$, $CdAs_2 - FeAs_2$, $CdSb - NiSb$, определены координаты и микроструктуры эвтектик, образующихся в этих системах, что позволило разработать физико-химические основы получения эвтектических композиций, отличающихся высокими величинами анизотропии термоэ.д.с и электро- и теплопроводности.

Научная новизна работы. Комплексом методов физико-химического анализа исследованы участки диаграмм состояния систем $Cd - P$, $Zn - As$, $Cd - As$, определены границы растворимости и тип твердых растворов в области гомогенности соединений $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$, установлены температура и характер плавления соединения CdP_4 , подтверждено существование метастабильного соединения $CdAs_4$, исследовано влияние скорости охлаждения расплавов состава $CdAs_2$ на фазовый состав закристаллизованных образцов, построена область стеклования в системе $Cd - As - V$ и получены крупные образцы стекла с высокой оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн ИК области спектра.

Исследованы процессы сублимации соединений $A_3B_2^{IV}$, $A_2B_2^{IV}$ и CdP_4 в широком интервале температур и давлений, установлены их схемы термической диссоциации. Методом вакуумной сублимации получены монокристаллы соединений $A_3B_2^{IV}$, $A_2B_2^{IV}$ и CdP_4 , изучены их электрические, термоэлектрические и оптические свойства.

Методом направленной кристаллизации расплава получены крупные, совершенные монокристаллы $ZnAs_2$, $CdAs_2$ с воспроизводимыми свойствами, обладающие высокой оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн ИК области спектра, резким краем пропускания и значительными коэффициентами преломления. Рекомендовано их использование в качестве материалов для изготовления фильтров и линз, обеспечивающих эффективную защиту от естественных и искусственных засветок фоточувствительных устройств.

На монокристаллах $ZnAs_2$ обнаружена катодоллюминесценция,

подтвердившая предположение о наличии прямозонных переходов в данном полупроводнике.

В интервале температур 77-400°K исследована анизотропия термо-э.д.с и электропроводности монокристаллов $ZnAs_2$, $CdAs_2$, показана перспективность этих соединений как материалов чувствительных элементов приемников тепловых потоков.

По методу Чохральского выращены крупные, совершенные монокристаллы $CdSb$ с концентрацией носителей заряда в 2-3 раза ниже, чем у монокристаллов, получаемых методом зонной перекристаллизации, при использовании одного и того же поликристаллического $CdSb$.

Изучение их электрических и оптических свойств позволило установить наличие в запрещенной зоне чистого (нелегированного) $CdSb$ двух мелких акцепторных уровней с энергиями активации 3,65 и $6,2 \cdot 10^{-3}$ эВ, обусловленных точечными дефектами решетки.

Установлено влияние легирующих примесей на электрические свойства монокристаллов соединений группы $A^{III}B^V$: $Zn_3P_2 - Cu$, In , Te , $Cd_3P_2 - Te$, $Zn_3As_2 - Cu$, In , Te , $Cd_3As_2 - Li$, $ZnAs_2 - Te$, $CdSb - Ag$, Te , Se , Pr , Nd , Sm .

Построены диаграммы состояния систем $CdP_2 - CdAs_2$, $ZnAs_2 - CdAs_2$, показано, что соединения CdP_2 и $CdAs_2$ образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, распадающийся при температурах ниже 600°C на твердые растворы на основе CdP_2 и $CdAs_2$, установлено, что система $ZnAs_2 - CdAs_2$ является системой эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов, методами вакуумной сублимации и направленной кристаллизации по Бриджмену выращены монокристаллы твердых растворов $Cd(P_x As_x)_2$, $Zn_x Cd_x As_2$ и изучены их электрические и люминесцентные свойства.

Проведены термодинамический расчет и экспериментальное исследование диаграмм состояния систем $(Zn \text{ или } Cd) - A^{III} - B^V$, где $A^{III} - In$ или Ga , $B^V - P$ или As , обнаружено различие во взаимодействии Zn и Cd с соединениями $A^{III}B^V$, заключающееся в том, что выше 400°C при взаимодействии Zn с соединениями $A^{III}B^V$ происходит образование соединений $Zn_3B_2^V$, показано преимущество использования соединений $(Zn \text{ или } Cd)_3B_2^V$ и $(Zn \text{ или } Cd)_2B_2^V$ по сравнению с Zn или Cd в качестве источников акцепторной примеси при изготовлении электронно-дырочных переходов в полупроводниках групп $A^{III}B^V$ или в гетероструктурах на их основе.

На примерах изучения диаграмм состояния систем $ZnAs_2$ - $NiAs_2$; $ZnAs_2$ - $FeAs_2$, $ZnAs_2$ - $InAs$, $CdAs_2$ - $NiAs_2$, $CdAs_2$ - $FeAs_2$, $CdAs_2$ - $InAs$, $CdSb$ - $NiSb$, показана возможность усиления анизотропии термо-э.д.с и повышения электро- и теплопроводности в направленно закристаллизованных эвтектиках систем "анизотропный полупроводник-металл" и "анизотропный полупроводник-узкозонный полупроводник" по сравнению с анизотропными полупроводниками, методами зонной перекристаллизации и по Бриджмену выращены эвтектические композиции $ZnAs_2 + NiAs_2$, $ZnAs_2 + FeAs_2$, $ZnAs_2 + InAs$, $CdAs_2 + As$, $CdAs_2 + NiAs_2$, $CdAs_2 + FeAs_2$, $CdAs_2 + InAs$, $CdSb + NiSb$, в интервале температур 77-400 К, изучены их электрические и термоэлектрические свойства, показана перспективность применения эвтектических композиций $ZnAs_2 + InAs$, $CdAs_2 + As$, $CdSb + NiSb$ в качестве материалов чувствительных элементов тепловых приемников излучения, позволяющих повышать их вольваттную чувствительность, быстродействие и расширить температурный интервал их использования.

Основные положения выносимые на защиту.

1. Результаты исследования участков диаграмм состояния систем $Cd - P$, $Zn - As$, $Cd - As$ в области существования соединений CdP_4 , $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$.

2. Методики и технологические режимы синтеза и выращивания монокристаллов Zn_3P_2 , ZnP_2 , Cd_3P_2 , CdP_2 , CdP_4 , Zn_3As_2 , $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$, $ZnSb$, $CdSb$.

3. Данные по влиянию некоторых примесей на электрические свойства монокристаллов полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^V$.

4. Результаты исследования по анизотропии электрических и термоэлектрических свойств монокристаллов $ZnAs_2$, $CdAs_2$.

5. Технология крупных, совершенных монокристаллов $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $CdSb$ с воспроизводимыми свойствами как материалов для фильтров и линз ИК области спектра и чувствительных элементов приемников тепловых потоков.

6. Диаграммы состояния систем $CdP_2 - CdAs_2$, $ZnAs_2 - CdAs_2$, методики и технологические режимы получения монокристаллов твердых растворов $Cd(P_{1-x}As_x)_2$, $Zn_{1-x}Cd_xAs_2$. Обнаружение эффекта катодолюминесценции на монокристаллах $ZnAs_2$ и твердых растворах $Cd(P_{1-x}As_x)_2$.

7. Данные термодинамического расчета и экспериментального исследования диаграмм состояния систем (Zn или Cd)- $A^{III}-B^V$...

8. Теоретическое и экспериментальное обоснование возможности усиления величины анизотропии термо-э.д.с и повышение электро- и теплопроводности в направленно закристаллизованных эвтектиках систем "анизотропный полупроводник-металл", "анизотропный полупроводник-узкозонный полупроводник" по сравнению с анизотропными полупроводниками.

Практическая ценность. Разработаны технология и оборудование, обеспечивающие синтез и выращивание крупных, совершенных монокристаллов $Zn, As_2, CdAs_2, CdSb$ как материалов для изготовления: фильтров и линз ИК области спектра; чувствительных приемников тепловых потоков, основанных на эффекте возникновения поперечной термо-э.д.с в анизотропных веществах.

Разработаны методики и технологическое оборудование, обеспечивающее производство источников акцепторных примесей в полупроводники группы $A^{III}B^V$ или в гетероструктуры на их основе для изготовления электронно-дырочных переходов.

На базе направленно закристаллизованных эвтектик в системах "анизотропный полупроводник-металл", "анизотропный полупроводник-узкозонный полупроводник" разработаны новые композиционные материалы для чувствительных элементов приемников тепловых потоков, позволяющие повышать их вольт-ваттную чувствительность, увеличивать их быстродействие и расширять температурный интервал их использования.

Разработаны устройства для измерения тепловых потоков на основе эффекта поперечной термо-э.д.с, характерного для анизотропных веществ, таких как: измеритель мощности субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн, серийное производство которого организовано в СКТБ ИРЭ АН СССР; приемник проходящей мощности для измерения лазерного излучения; автономный приемник теплового излучения.

Практическая ценность результатов работы подтверждена актами о внедрении (полученных совместно с ЧГУ) - с экономическим эффектом на сумму 18 млн. рублей.

В процессе выполнения диссертационной работы развито новое научное направление, заключающееся: в разработке физикохимических основ синтеза и выращивания монокристаллов соединений

Zn или Cd с P, As, Sb и эвтектических композиций, как новых полупроводниковых материалов ряда устройств электронной техники, таких как: фильтров и линз ИК области спектра; чувствительных элементов приемников тепловых потоков; источников акцепторной примеси для изготовления электронно-дырочных переходов в полупроводниках группы A^{III}B^V или в гетероструктурах на их основе.

Апробация работы. Результаты, положенные в основу диссертации, докладывались на II-VI Всесоюзных конференциях по физико-химическим основам легирования полупроводников, г.Москва, 1970г., 1972, 1975, 1988гг.; Симпозиуме по диаграммам состояния полупроводниковых систем, г.Москва, 1971г.; Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу полупроводниковых материалов, г.Баку, 1972г.; Всесоюзных семинарах по химии и технологии фосфидов и фосфорсодержащих сплавов, г.Киев, 1975г., г.Алма-Ата, 1987г.; 4-ой Международной конференции по термодинамике высокотемпературных процессов, Франция, г.Монпелье, 1975г.; V-VI Всесоюзных совещаниях по физико-химическому анализу, г.Москва, 1976г., г.Киев, 1983г.; Всесоюзной конференции по термодинамике и полупроводниковому материаловедению, г.Москва, 1979г.; Международном симпозиуме по физике и химии соединений П-V, Польша, г.Могиланн, 1980г.; Всесоюзном семинаре по тепловым приемникам излучения, г.Москва, 1982г.; II-VI Всесоюзных координационных совещаниях по материаловедению полупроводниковых соединений группы A^{III}B^V, г.Черновцы, 1974г., г.Душанбе, 1976, 1980гг., г.Ужгород, 1978г., г.Каменец-Подольск, 1984г., г.Воронеж, 1987г.; Конференциях научных сотрудников ИОНХ АН СССР 1971, 1972, 1975-1979, 1982-1986гг.; Советско-Индийском симпозиуме по материалам для электронной технике, г.Ташкент, 1987г.; VIII Всесоюзной конференции по методам анализа и получения высокочистых веществ, г.Горький, 1988г.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы и приложения, содержит 267 страниц машинописного текста, 117 рисунков, 39 таблиц и 287 наименований списка литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Глава I. Фазовые равновесия в системах A^{III}-B^V, где A^{III} - Zn, Cd; B^V - P, As, Sb.

Учитывая особенности полупроводников, резкую зависимость их свойств от наличия микропримесей, при изучении диаграмм состояния систем, важным для создания технологии полупроводникового

соединения, обладающего необходимыми набором и воспроизводимостью свойств, является знание области гомогенности. Изучение области гомогенности, наряду с определением границ растворимости компонентов, предполагает исследование типа и характера твердых растворов, что дает возможность научного подхода к решению проблем легирования полупроводникового соединения и получению материала с заданными свойствами.

Из современных представлений термодинамики и кристаллохимии вытекает, что все соединения - кристаллы, в общем, следует рассматривать как фазы переменного состава, т.е. как соединения, имеющие область гомогенности. Значительная зависимость физических, особенно, электрических свойств от состава, облегчают задачу установления области гомогенности полупроводникового соединения. Однако, определение узких областей гомогенности, характерных для полупроводников, требует прецизионных методов и уникальной аппаратуры. В связи с этим, представляет интерес использование комплекса методик физико-химического анализа, выполняемых на стандартном оборудовании для определения границ и типа твердых растворов в области гомогенности полупроводникового соединения, таких как измерение пикнометрической плотности, параметров кристаллической структуры, микротвердости, электропроводности, термо-э.д.с и постоянной Колла.

Если исходить из трех типов твердого раствора - замещения, внедрения и вычитания, то для бинарного соединения с двухсторонней областью гомогенности, число возможных вариантов типов твердого раствора составит 9. Количество вариантов типов твердого раствора определяется выражением 3^p , где p - число компонентов, входящих в состав соединения. Сопоставляя экспериментальные данные по концентрационным зависимостям плотности, параметров кристаллической структуры, микротвердости, электропроводности, термо-э.д.с в области гомогенности соединения с качественными зависимостями этих параметров от состава, удается определить тип твердого раствора. Подобный подход был использован при определении типа твердого раствора в областях гомогенности соединений группы A^pB^q .

Комплексом методов физико-химического анализа проведено изучение участков диаграмм состояния систем $Zn - As$, $Cd - As$ в области существования соединений $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$ (рис. I). Эти данные позволили установить границы областей гомогенности

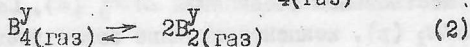
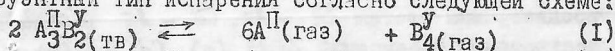
этих соединений и типы твердых растворов, которые они образуют со своими компонентами.

Для фаз $ZnAs_2$, $CdAs_2$ при избытке металла характерно образование твердых растворов вычитания, а при избытке As образуются твердые растворы замещения. Фазы $L - Cd_3As_2$ с Cd образуют твердые растворы внедрения, избыточный Cd располагается в тетраэдрических пустотах кадмиевой подрешетки, которых согласно кристаллохимическим данным [2] $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Этот вывод подтверждают результаты по легированию Cd_3As_2 литием, который в малых концентрациях до 0,05 масс.% является акцепторной примесью в Cd_3As_2 , увеличивая подвижность и снижая концентрацию носителей заряда. При больших концентрациях поведение Li меняется, он становится донором, уменьшая подвижность и увеличивая концентрацию носителей заряда в Cd_3As_2 .

Соединения $A^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ имеют более симметричные области гомогенности, чем фазы $L - A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$, которые отличаются большей растворимостью металла, чем компонента В. Выводы о наличии у соединений $A^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ узких областей гомогенности подтвердили более поздние исследования границ растворимости компонентов в этих соединениях, выполненные тензиметрическим методом.

Результаты по изучению областей гомогенности являлись важным при разработке технологических процессов получения монокристаллов соединений группы $A^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$, так как на примерах соединений $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$ показали, что растворимость компонентов в них не столь значительна, как предполагалась к моменту начала исследований и, следовательно, не является основной причиной невоспроизводимости свойства их монокристаллов.

Тензиметрическим* и масс-спектральными методами** в широком интервале температур и давлений была исследована диссоциация соединений Zn или Cd с P , As . Для соединений $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ характерен конгруэнтный тип испарения согласно следующей схеме:



* - Тензиметрические исследования проведены совместно с Я.Х. Гринбергом.

** - Масс-спектральные исследования выполнены совместно с А.С. Алиханяном.

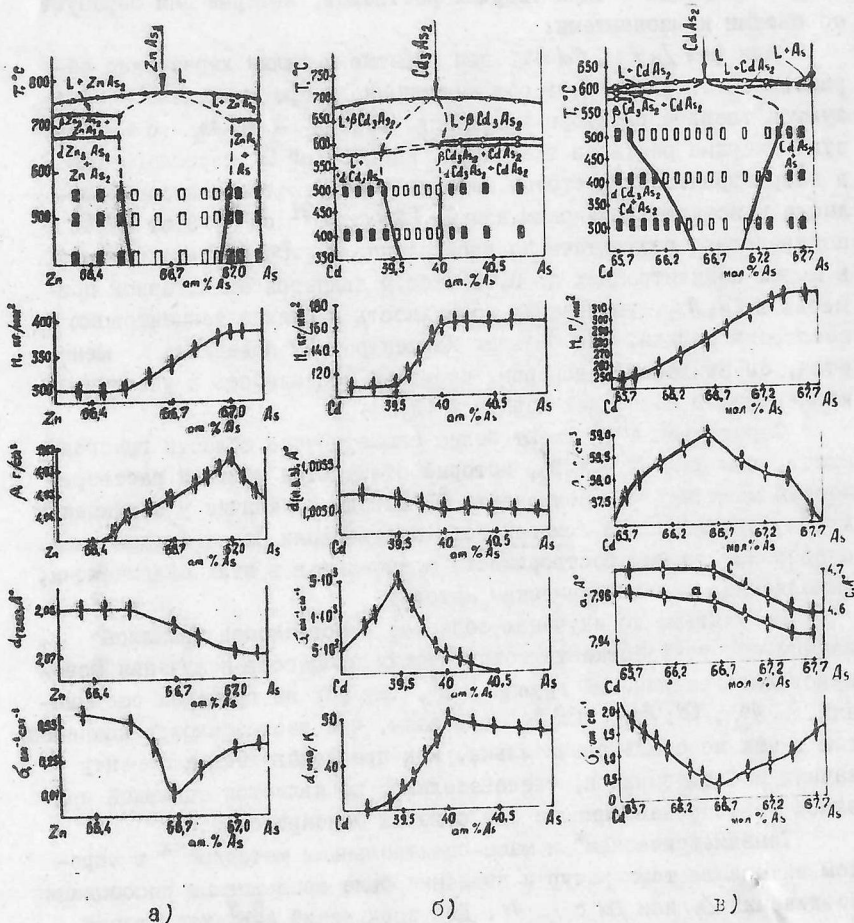
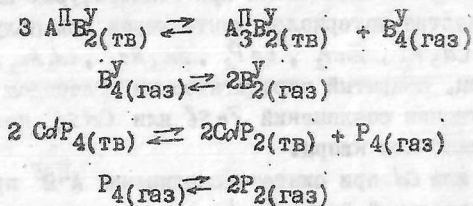


Рис. I. Микродиаграммы систем $Zn - As$, $Cd - As$ в области существования соединений $ZnAs_2$ (а), Cd_3As_2 (б), $CdAs_2$ (в), концентрационные зависимости микротвердости (H), плотности (ρ), межплоскостных расстояний (d), параметров кристаллической структуры (a, c), электропроводности (r), образцов, отожженных при $500^\circ C$.

Конгруэнтный тип испарения позволяет для получения монокристаллов $A_3B_2^{IIY}$ использовать метод вакуумной пересублимации.

Соединения $A_3B_2^{IIY}$ и CdP_4 в равновесных условиях испаряются согласно следующей схеме:



Однако, в условиях близких к условиям выращивания монокристаллов, т.е. ^{когда} происходит перенос вещества, согласно данным масс-спектрального эксперимента, для соединений $A_3B_2^{IIY}$ и CdP_4 характерны конгруэнтный тип испарения, что объясняется крайне низкими значениями коэффициентов диффузии компонента B^Y в этих соединениях. Так, коэффициент диффузии P для CdP_4 при 559 К составляет $1 \cdot 10^{-18}$ см².сек⁻¹, а коэффициент диффузии As в $CdAs_2$ при 640 К составляет $7 \cdot 10^{-17}$ см².сек⁻¹. Низкие коэффициенты диффузии компонента B^Y приводят к послойному испарению вещества в соединениях $A_3B_2^{IIY}$ и CdP_4 , что объясняет возможность получения их монокристаллов методом вакуумной пересублимации.

На основе проведенных исследований и анализа литературных данных приводятся наиболее достоверные результаты по диаграммам состояния систем и кристаллическим структурам соединений Zn или Cd с P, As, Sb .

Глава II. Синтез и рост монокристаллов соединений Zn или Cd с P, As, Sb .

Синтез. Эффективным методом синтеза большинства соединений группы $A_3B_2^{IIY}$, позволяющим получать крупные, однофазные, высокой степени чистоты поликристаллические слитки, является вакуумно-ампульный метод. Этот метод заключается в непосредственном сплавлении исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении (в случае соединений $A_3B_2^{IIY}$ и CdP_4 вводится избыток легколетучего компонента, рассчитанный из данных по давлению пара и свободного объема ампулы). Синтез проводится при температурах на $5-10^{\circ}C$ выше температуры плавления соединений.

Выбор материалов контейнеров для синтеза и выращивания монокристаллов, инертных к расплавам соединений группы $A^{II}B^V$, проводился на основе данных по измерению углов смачиваемости, полученных по методу лежащей капли при температурах плавления соединений. В качестве материалов контейнеров при получении соединений Zn_3P_2 , Cd_3P_2 , ZnP_2 , CdP_2 , Zn_3As_2 , Cd_3As_2 , $ZnAs_2$, $CdAs_2$ использовали кварц, покрытый пиролитическим углеродом или стеклоуглерод. При получении соединений $ZnSe$ или $CdSe$ применяли стекло типа "Пирекс" или кварц.

Введение Zn или Cd при синтезе соединений $A^{II}B^V$ проводили методом вакуумнокапельной фильтрации, что позволило сократить число подготовительных операций (дробление, травление, сушку) и избежать возможных загрязнений неизбежных при этих операциях.

Синтез проводили, обычно, в вертикальных печах. Для получения значительных изотермических участков в них вводили коаксиальные натриевые трубы. Градиент температуры по длине ампул не допускался выше $\pm 0,5^\circ C$, в случае больших градиентов происходил перенос легколетучего компонента, что приводило к отклонению состава получаемых слитков от стехиометрического. Регулировка и контроль температур осуществляли с помощью регуляторов температуры типа ВРТ, ПИТ-3 или РИФ-101. Легирование соединений проводили введением соответствующих количеств примеси во время синтеза, для лучшей гомогенизации процесс проводили в печах "качания".

Выращивание монокристаллов из газовой фазы. Из-за наличия полиморфных превращений в соединениях A_3B_2 , сопровождавшихся значительным изменением объема, получение монокристаллов этих соединений методами направленной кристаллизации затруднено. Поэтому выращивание монокристаллов проводили из газовой фазы, методом вакуумной сублимации, при температурах ниже температуры полиморфных превращений. Выращивание кристаллов осуществляли в двухзонных горизонтальных печах, используя предварительно синтезированный поликристаллический материал. Монокристаллы были получены в виде игл, пластин и объемных кристаллов. Габитузная схема роста монокристаллов зависела от температур зон роста и испарения. При значительных градиентах температуры, перепад температуры между зонами роста и испарения: Zn_3P_2 $350-400^\circ C$, Cd_3P_2 $250-300^\circ C$, Zn_3As_2 $200-260^\circ C$, Cd_3As_2 $\sim 150^\circ C$, кристаллы получались в виде пикообразных пластин или четырех и шестигранных, ориентированных вдоль направления [021]. Направление

роста $[001]$ преобладало у кристаллов, полученных при меньших градиентах температуры, кристаллы вырастали в виде четырехгранных призм с вершиной в форме пирамиды. При еще меньших градиентах температуры $2-5^{\circ}\text{C}$ можно было получить монокристаллы, ориентированные вдоль направления $[100]$.

Монокристаллы фосфидов $\text{A}^{\text{II}}\text{P}_2$ и CdP_4 из-за высокой упругости пара при температурах плавления, были получены методом вакуумной сублимации. Выбор этого метода определялся тем, что при определенных градиентах температуры, из-за низких коэффициентов диффузии компонента B^{V} в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{P}_2$ и CdP_4 удается добиться постоянного испарения вещества и получать их монокристаллы эквивалентного состава исходному синтезируемому веществу.

Для тетрагональных кристаллов соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$ при больших градиентах температуры преобладало направление роста $[110]$. При меньших градиентах кристаллы вырастали в виде призм по направлению $[001]$, вершины которых огранялись гранями $[110]$. При еще меньших градиентах кристаллы росли вдоль направления $[001]$, ограненные гранями $[112]$.

Получение монокристаллов методами направленной кристаллизации расплава. Отсутствие полиморфных превращений, сравнительно низкие температуры плавления и давления пара над расплавами соединений ZnAs_2 , CdAs_2 , ZnSb , CdSb позволяют для получения их монокристаллов успешно использовать методы направленной кристаллизации расплава.

Монокристаллы ZnAs_2 , CdAs_2 были получены методами направленной зонной перекристаллизации и Бриджмена. Для обеспечения стехиометрического состава при выращивании монокристаллов требовалось создавать равновесное давление пара над расплавом, которое препятствовало бы испарению As . Это достигалось с помощью печи дополнительного подогрева и введения избыточного As . Температуру печи дополнительного подогрева и количество избыточного As рассчитывали из данных по температурной зависимости давления пара над расплавами соединений ZnAs_2 или CdAs_2 и свободного объема ампулы. Состав монокристаллов в пределах области гомогенности был получен при температурах $T_3=1050-1055$ и $T_{\Phi}=860-880$ К в случае ZnAs_2 , при температурах $T_3=910-920$ и $T_{\Phi}=840-870$ К в случае CdAs_2 , где T_3 - температура печи расплава, T_{Φ} - печи дополнительного подогрева. Увеличение T_3 или уменьшение

T_0 более чем в этих пределах приводило к получению двухфазных образцов, содержащих $MeAs_2$ и эвтектику $Me_2As_2 + MeAs_2$. Уменьшение T_3 или увеличение T_0 приводило к образованию кристаллов, которые содержали эвтектику $MeAs_2 + As$. Выращивание монокристаллов проводили при скоростях перемещения ампул 0,5–1 см·ч⁻¹, дальнейшее увеличение скорости приводило к образованию блочных кристаллов.

Лучшие по качеству монокристаллы с малой плотностью дислокаций (10^2 – 10^3 см²) и размерами до ϕ 30 и l 100–150 мм были получены вертикальным методом Бриджмена. Этот метод был положен в основу промышленного производства $ZnAs_2$, $CdAs_2$. Монокристаллы $ZnAs_2$ выращивались в направлении $[010]$, а монокристаллы $CdAs_2$ – $[001]$.

Монокристаллы $ZnSb$, $CdSb$ были получены по методу Чохральского. Использование этого метода в случае $ZnSb$ было обусловлено перитектическим характером плавления этого соединения (получению монокристаллов $ZnSb$ методом зонной плавки мешало образование фазы Zn_3Sb_2). В случае $CdSb$, метод Чохральского позволяет получать монокристаллы более высокого качества, чем метод зонной плавки. Оптимальными оказались следующие технологические условия: скорость вытягивания монокристаллов – 1 см ч⁻¹, скорость вращения затравки – 6–10 об.мин⁻¹, рост проводили в атмосфере H_2 при давлении 1 атм, температура расплава на 3–5°C выше температуры плавления; контроль и поддержание температуры расплава не хуже $\pm 1^\circ C$, Монокристаллы достигали ϕ 20–30 и l –100 мм и имели характерную огранку вблизи затравки.

Операционный контроль качества кристаллов проводили с помощью измерения электропроводности (σ), постоянной Холла (R_x) и термо-э.д.с (\mathcal{L}) в интервале температур 77–300 К. Погрешность измерений составляла для $\sigma \pm 2\%$; $R_x \pm 7\%$; $\mathcal{L} \pm 5\%$. Данные по электрическим свойствам легированных и нелегированных монокристаллов соединений группы А^{IV}В^V представлены в табл. I.

Глава III. Оптические и электрические свойства монокристаллов $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $CdSb$.

Соединения $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ кристаллизуются соответственно в моноклинной и тетрагональной сингониях. В них наряду со связями М – As имеет место взаимодействие As – As. Связи между атомами мышьяка образуют zigzag-образные цепи. Такая особенность

Таблица I

СОСТАВ ПРИМЕСИ	ДЕГРИРУЮ- ЩАЯ ПРИМЕСЬ	ΔE	ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА			ПОДВИЖН. НОСИТЕЛЕЙ, см ² ·сек ⁻¹	
			УД. СОПРОТИВЛЕНИЕ, Ом·см	КОЭФ. НОСИТЕЛЕЙ, см ⁻³	КОЭФ. НОСИТЕЛЕЙ, см ² ·сек ⁻¹		
			77К	300К	77К	300К	
α -Zn ₃ P ₂	Cu, Te	1,35	$10 \div 10^5$	—	$p = 10^{13} \div 10^{17}$	50	10
ZnP ₂	Zn, As, Cu, Ga, Te	2,2	$10^5 \div 10^7$	—	$p = 10^{15} \div 10^{16}$	10^2	10
Cd ₃ P ₂	Cu, Te	0,58	$10^{-1} \div 10^{-2}$	$10^2 \div 10^{-3}$	$n = 10^{16} \div 10^{17}$	$5 \cdot 10^3$	10^3
CuP ₂	Pz, Nd	2,1	$10^4 \div 10^{10}$	$10^3 \div 10^4$	$p = 10^{14} \div 10^{18}$	10^2	10
CdP ₂		1,1	$5 \div 10^{-1}$	10^{-1}	$n = 10^{16} \div 10^{17}$	$5 \cdot 10^2$	50
α -Zn ₃ As ₂	Cu, Jn, Te	1,1	$3 \div 10^2$	10	$p = 10^{12} \div 5 \cdot 10^{17}$	10^2	10
ZnAs ₂	Te	1,0	$10^2 \div 10^3$	$10 \div 10^2$	$p = 10^{12} \div 10^{16}$ $n = 10^{15} \div 10^{16}$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$
α -Cd ₃ As ₂	Li, Cu, Jn, Te	0,14	10^4	$3 \div 10^{-4}$	$n = 10^{17} \div 10^{18}$	$6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
CuAs ₂		1,2	10^2	$1 \div 10$	$n = 10^{14} \div 10^{16}$	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^2$
ZnSb		0,54	$10^{-1} \div 1$	—	$p = 5 \cdot 10^{15} \div 10^{16}$	10^3	10^2
CdSb	Ag, Cu, Te, Sb, Pz, Nd, Sm	0,48	$10^{-3} \div 1$	$1 \div 10$	$p = 5 \cdot 10^{15} \div 10^{16}$ $n = 10^{16}$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$

кристаллических структур этих соединений обуславливает значительную анизотропию их оптических и электрических свойств.

Анализ спектров пропускания монокристаллов $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ показал, что они обладают высокой оптической прозрачностью в широком интервале длин волн ИК области спектра. Для кристаллов были характерны резкие края фундаментального поглощения. Значение $\Delta E_{\text{опт.}}$ зависело от направления, $\Delta E_{[010]} = 0,95$ эВ и $\Delta E_{[100]} = 0,92$ эВ в случае $ZnAs_2$, для $CdAs_2$ $\Delta E_{[100]} = 1,04$ эВ и $\Delta E_{[001]} = 1,0$ эВ при 300 К. Величина коэффициента поглощения в области пропускания зависела от структурного совершенства монокристаллов. Для кристаллов с плотностью дислокаций $2 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ $\alpha = 0,3 \text{ см}^{-1}$. Значение коэффициента отражения в области края фундаментального поглощения достигало $\sim 30\%$. Коэффициенты преломления для монокристаллов $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ соответственно составляли 3,5 и 3,7.

Структурное совершенство монокристаллов $ZnAs_2$ позволяло впервые на этом соединении наблюдать катодлюминесценцию в интервале температур 4,2–300 К. Анализ влияния интенсивности возбуждения и температуры на структуру спектров люминесценции позволил установить, что основным механизмом люминесценции для монокристаллов $ZnAs_2$ при низких температурах является излучательная рекомбинация экситонно-примесных комплексов с участием фотонов. При более высоких температурах значительным становился вклад излучательной рекомбинации свободных экситонов. Значение величины ширины запрещенной зоны для $ZnAs_2$ согласно спектрам люминесценции хорошо совпадало со значениями ΔE , определенными по краю фундаментального поглощения и оказалось равной при температурах 4,2; 77 и 300 К соответственно $1,06 \pm 0,004$, $1,056 \pm 0,0004$ и $0,987 \pm 0,0006$ эВ.

Монокристаллы $CdAs_2$ отличались значительной гиротропией. При распространении луча вдоль направления $[001]$ происходил поворот плоскости поляризации. Угол поворота поляризации при $\lambda = 1,2$ мкм достигал 150° при толщине образца 1 мм, что существенно выше, чем у известных материалов.

Анизотропия электрических свойств монокристаллов $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ была исследована в интервале температур 77-400 К на ориентированных образцах с дырочным типом проводимости в случае $ZnAs_2$ и электронным типом проводимости в случае $CdAs_2$. Исследовались образцы с концентрацией носителей заряда $10^{14} - 10^{16}$ см⁻³ при 300 К. Ориентацию образцов в случае $ZnAs_2$ проводили по направлениям [100], [010] и [001], а в случае $CdAs_2$ образцы ориентировались по [100] и [001].

Анализ температурной зависимости постоянной Жолла показал, что для $ZnAs_2$ характерно наличие двух глубоких акцепторных уровней с $\Delta E_a = 0,14$ и $0,2$ эВ, для $CdAs_2$ - донорного уровня $\Delta E_d = 0,02$ эВ. Монокристаллы $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ отличались значительной анизотропией удельного сопротивления, отношение $\rho_{[100]}^2/\rho_{[010]}^2 : \rho_{[001]}$ для $ZnAs_2$ при 300 К составляло 10:1:1, а при 77 К достигало 100:4:1. Отношение $\rho_{[100]}^2/\rho_{[001]}$ для $CdAs_2$ составляло 4 : 1 при 300 К и 10 : 1 при 77 К.

Монокристаллы $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ отличались значительной анизотропией термо-э.д.с $\Delta \mathcal{L} = \mathcal{L}_{[100]} - \mathcal{L}_{[001]}$ в случае $ZnAs_2$ достигало 330-350 мкВ/град. В случае $CdAs_2$ это значение составляло 250 мкВ/град. Исследования анизотропии термо-э.д.с показывают, что значения $\Delta \mathcal{L}$, характерные для монокристаллов $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ существенно выше, чем у известных анизотропных полупроводников.

Результаты по изучению оптических и электрических свойств показали, что монокристаллы $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ перспективны в качестве материалов отрезакщих фильтров и иммерсионных линз ИК области спектра, поляризационных устройств и чувствительных элементов приемников тепловых потоков, основанных на эффекте поперечной термо-э.д. с, характерном для анизотропных веществ.

Влияние точечных дефектов кристаллической структуры на электрические свойства монокристаллов $CdSb$. При нагревании монокристаллов $CdSb$ в них необратимо возрастает концентрация носителей заряда и электропроводность. Для изучения причин "термической необратимости" проведено исследование влияния термообработки на электрические и оптические свойства монокристаллов. С этой целью был проведен отжиг кристаллов с концентрацией дырок $I \pm 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ при 77 К в интервале температур 150-320°C при давлении пара Cd , равном парциальному над $CdSb$ и существенно большему. При температурах выше 160°C в кристаллах наче-
нает необратимо возрастать концентрация дырок и электропроводность.

Рост концентрации дырок и электропроводности в образцах, отожженных при давлении пара Cd выше парциального, значительно слабее, чем в образцах, отожженных при давлении пара Cd , равным парциальному над $CdSb$. Со временем после отжига, наблюдается частичное восстановление концентрации носителей заряда и электропроводности. Этот процесс заканчивался через 300 ч. Отожженные образцы обладали неравномерным распределением концентрации носителей заряда по толщине. В образцах, отожженных при давлении пара Cd , равном парциальному, концентрация носителей заряда и электропроводность падали к центру, а в образцах, отожженных при давлении пара Cd выше парциального, наоборот, эти параметры возрастали.

Для объяснения причин термической необратимости свойств $CdSb$ был предложен следующий механизм образования точечных дефектов, который заключается в том, что при нагревании часть атомов Cd из узлов кристаллической решетки переходит в междузлия, образуя вакансию и междузельный Cd . При этом часть атомов Cd испаряется с поверхности. Образовавшийся градиент концентрации по Cd приводит к диффузии атомов Cd из объема к поверхности, образуя дефекты по Шоттки. Зарядность точечных дефектов была определена из данных по спектрам поглощения образцов, в интервале длин волн 0,15 - 0,8 мкм, т.к. по данным $R_{\chi} = f(T)$ и $b_{\chi} = f(T)$ энергия акцепторных уровней составляла $\sim 10^{-3}$ эВ. На спектрах было обнаружено два пика поглощения с энергиями $3,65 \cdot 10^{-3}$ и $6,2 \cdot 10^{-3}$ эВ, что свидетельствовало о двухзарядности точечных дефектов в $CdSb$. На основе этих данных удалось разработать технологический режим термообработки кристаллов, повышающей температуру "термической необратимости" электрических свойств монокристаллов $CdSb$ до $200^{\circ}C$.

Глава IV. Твердые растворы в системах $CdP_2 - CdAs_2$ и $ZnAs_2 - CdAs_2$.

Комплексом методов физико-химического анализа установлен характер взаимодействия и определены границы существования твердых растворов в системах $CdP_2 - CdAs_2$ и $ZnAs_2 - CdAs_2$ (рис.2).

Для системы $CdP_2 - CdAs_2$ характерно образование непрерывного ряда твердых растворов, распадающихся при температуре $600^{\circ}C$ на твердые растворы на основе CdP_2 и твердые растворы на основе $CdAs_2$. Образование твердых растворов в системе $CdP_2 - CdAs_2$ объясняется близостью кристаллических структур соединений CdP_2

и $CdAs_2$, которые кристаллизуются в тетрагональной сингонии, но в разных пространственных группах. Однако, структуру CdP_2 легко можно получить из структуры $CdAs_2$, если взять новые параметры $c' = 4c$ и $a' = \sqrt{2}a$. С ростом содержания $CdAs_2$ происходит увеличение параметров кристаллической структуры твердых растворов, что свидетельствует об образовании твердых растворов по типу замещения, т.к. атомный радиус As больше атомного радиуса P .

Система $ZnAs_2 - CdAs_2$ является системой эвтектического типа, что отличается от данных, полученных Т.А.Зюбиной в 1967 г., которая полагала, что для этой системы характерно образование непрерывного ряда твердых растворов. Эвтектический вид системы объясняется существенным различием кристаллических структур соединений $ZnAs_2$ и $CdAs_2$, которые кристаллизуются, соответственно, в моноклинной и тетрагональной сингониях.

Кристаллы твердых растворов системы $CdP_2 - CdAs_2$ были получены как из газовой фазы методом вакуумной пересублимации, так и из расплава по методу Бриджмена. Были выращены монокристаллы следующих составов $Cd(P_{0,9}As_{0,1})_2$ и $Cd(P_{0,95}As_{0,05})_2$. Кристаллы, полученные из газовой фазы, достигали размеров $6 \times 3 \times 2$ мм³, и имели форму параллелепипедов, вытянутых вдоль направления $[001]$. Кристаллы обладали электронным типом проводимости, с концентрацией носителей заряда $5 \cdot 10^{16} + 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и величиной холловской подвижности $600 + 700$ см² В⁻¹ с⁻¹ при 77 К. На монокристаллах твердых растворов системы $CdP_2 - CdAs_2$ в интервале $4,2 + 300$ К были сняты спектры катодолюминесценции, анализ которых позволил установить уменьшение величины запрещенной зоны с увеличением содержания $CdAs_2$. Для состава $Cd(P_{0,9}As_{0,1})_2$ величина ширины запрещенной зоны составляла 1,6 эВ при 4,2 К, величина энергии активации донорного уровня оценивалась $\sim 0,05$ эВ.

Монокристаллы твердых растворов системы $ZnAs_2 - CdAs_2$ были получены по методу Бриджмена, их состав: $Zn_{1-x}Cd_xAs_2$, где $x = 0,02; 0,05; 0,1; 0,93$ и $0,95$. Выращивание монокристаллов проводили в стеклоглеродных контейнерах при температурах на $3 + 5^{\circ}C$ выше температуры линии ликвидуса системы $ZnAs_2 - CdAs_2$. Кристаллы составов $x = 0,02; 0,05; 0,1$ имели дырочный тип проводимости с концентрацией носителей заряда $1 + 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, величина холловской подвижности достигала $800 + 900$ см² В⁻¹ с⁻¹ при 300 К. Значение термо-э.д.с в твердых растворах с ростом содержания Cd увеличивалось, а значение электропроводности падало. Кристаллы

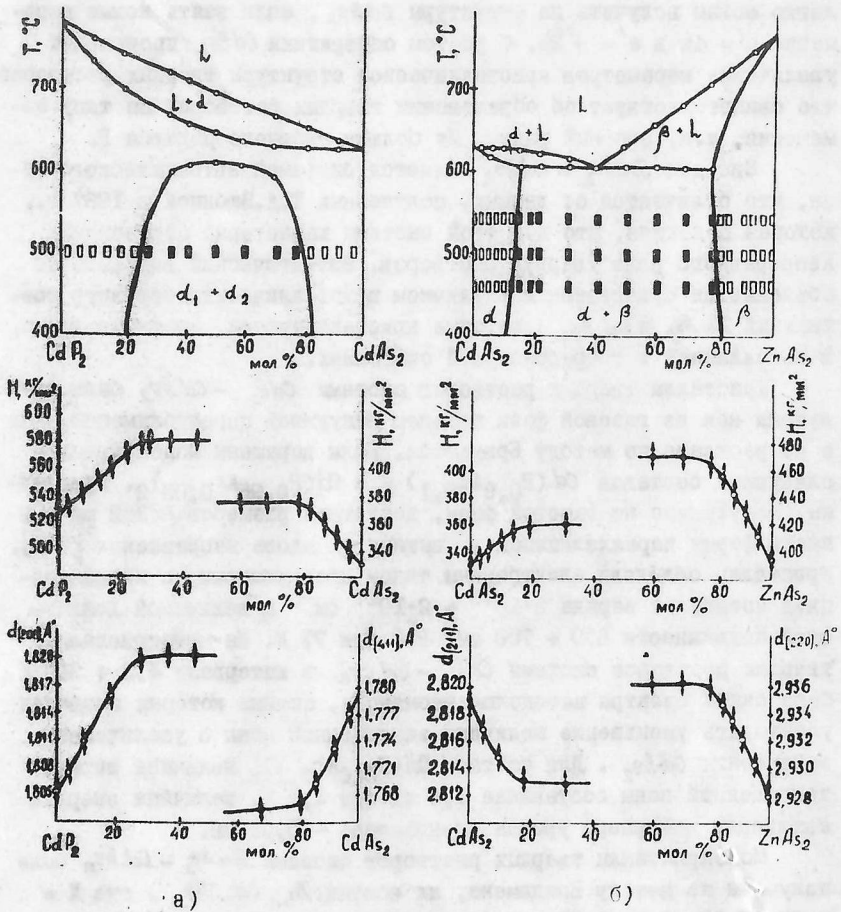


Рис. 2. Диаграммы состояния систем $CdP_2 - CdAs_2$ (а) и $ZnAs_2 - CdAs_2$ (б), концентрационные зависимости микротвердости (Н), межплоскостных расстояний (d) образцов твердых растворов, отожженных при 500°C.

твердых растворов составов $X=0,93$ и $0,95$ имели электронный тип проводимости, с концентрацией носителей заряда $5 + 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и величиной холловской подвижности $800 + 1200 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 77 К . С ростом содержания Zn в них отмечалось увеличение анизотропии термо-э.д.с. Для состава $X = 0,93$ величина $\Delta \mathcal{L}$ достигала $320 \text{ мкВ град}^{-1}$, что существенно выше, чем у монокристаллов $CdAs_2$.

Глава V. Соединения Zn или Cd с P, As как источники диффузии акцепторной примеси в полупроводники группы $A^{III}B^V$.

В полупроводниках группы $A^{III}B^V$ в качестве акцепторной примеси при изготовлении электронно-дырочных переходов используют Zn или Cd . Созданию качественных электронно-дырочных переходов, особенно на гетероструктурах полупроводников $A^{III}B^V$, мешает эрозия поверхности подложки полупроводника, которая часто возникает при использовании в качестве источников диффузии непосредственно Zn или Cd . Анализ результатов по диффузии этих элементов показывает, что наиболее вероятными причинами эрозии являются: химическое взаимодействие источника диффузии с материалом подложки; конденсация части источника диффузии в виде жидкой фазы на поверхность подложки; обеднение поверхности подложки за счет частичного испарения легколетучего компонента.

Выбор состава источника диффузии, позволяющего проводить процесс диффузии в широком интервале температур, исключая эрозию поверхности подложки, основан на знании диаграммы состояния соответствующих систем. Для обоснования выбора составов источников диффузии акцепторной примеси исключая эрозию были исследованы диаграммы состояния систем (Zn или Cd) - $A^{III} - B^V$.

С целью оптимизации эксперимента был проведен термодинамический расчет равновесных составов газовой и конденсированных фаз в интервале $300-1300^\circ\text{C}$ при постоянном объеме и различных соотношениях компонентов, соответствующих различным полям тройных диаграмм состояния систем (Zn или Cd) - $A^{III} - B^V$. Расчет был выполнен совместно с науч. сотр. ИОНХ АН СССР И.З.Бабиной. Методика расчета основана на использовании экстремальных значений термодинамических функций в момент равновесия. Сущность ее основана на отыскании числа молей или парциальных давлений компонентов гетерогенной смеси, минимизирующих значения энергии Гельмгольца при заданных объеме и температуре. Результатом

вариационной процедуры является система уравнений, решение которой определяет равновесный состав системы. Расчет выполнен на ЭВМ ЕС - 1060 по программе, разработанной в МВТУ им. Н.Э.Баумана.

На рис.3 представлены результаты расчета составов, лежащих на основных разрезах тройных систем, соответственно $Me - A^{III}B^Y$ (а), $MeB_2^Y - A^{III}B^Y$ (б) и $Me_3B_2^Y - A^{III}B^Y$ (в). Расчетные данные (по составу конденсированных фаз) хорошо совпадают с известными экспериментальными данными по диаграммам состояния систем $Zn - Ga - As$ [3] и $(Zn$ или $Cd) - In - As$ [4,5], а также с нашими данными по построению диаграмм состояния систем $Cd - In - P$ и $Cd - Ga - As$, которые представлены на рис.4 и табл.2.3.

Обращает на себя внимание различие в характере взаимодействия Zn и Cd с $A^{III}B^Y$. Разрезы $Zn - A^{III}B^Y$ в отличие от разрезов $Cd - A^{III}B^Y$ не являются квазибинарными. Между Zn и соединениями $A^{III}B^Y$ при температурах выше $400^\circ C$ происходит взаимодействие с образованием соединений $Zn_3B_2^Y$. Cd с соединениями $A^{III}B^Y$ образует эвтектики. Причина различного поведения Zn и Cd , по-видимому, объясняется большей термодинамической устойчивостью соединений $Zn_3B_2^Y$ по сравнению с соединениями $Cd_3B_2^Y$.

Различие в характере взаимодействия Zn и Cd сказывается на результатах диффузии этих элементов в соединения группы $A^{III}B^Y$. В качестве примера рассмотрим эрозию поверхности InP при проведении диффузии Zn или Cd . При диффузии Zn причиной эрозии является образование соединения Zn_3P_2 , при диффузии Cd эрозия обусловлена частичной конденсацией жидкого Cd , в этом случае дефекты поверхности имеют характерные каплеобразные формы.

На основе анализа исследований диаграмм состояния систем $(Zn$ или $Cd) - A^{III}B^Y$ в качестве составов источников диффузии, которые исключают эрозию поверхности полупроводника в широком интервале температур, были рекомендованы соединения $A_3B_2^{II}B^Y$ и $A^{II}B_2^{II}B^Y$. Применение этих соединений позволяет избежать эрозии поверхности полупроводника как за счет химического взаимодействия ($A_3B_2^{II}B^Y$ и $A^{II}B_2^{II}B^Y$ не реагируют с соединениями $A^{III}B^Y$), так и за счет конденсации жидкой фазы (температуры плавления $A_3B_2^{II}B^Y$ и $A^{II}B_2^{II}B^Y$ выше, чем те, которые используют при диффузии). Эрозия поверхности также маловероятна и за счет испарения легколетучего компонента, так как давление пара компонента B^Y над соединениями $A_3B_2^{II}B^Y$ и $A^{II}B_2^{II}B^Y$ выше, чем над соединениями $A^{III}B^Y$.

Учитывая данные рекомендации, были разработаны технологические процессы производства, обеспечивающие высокий выход однофазного,

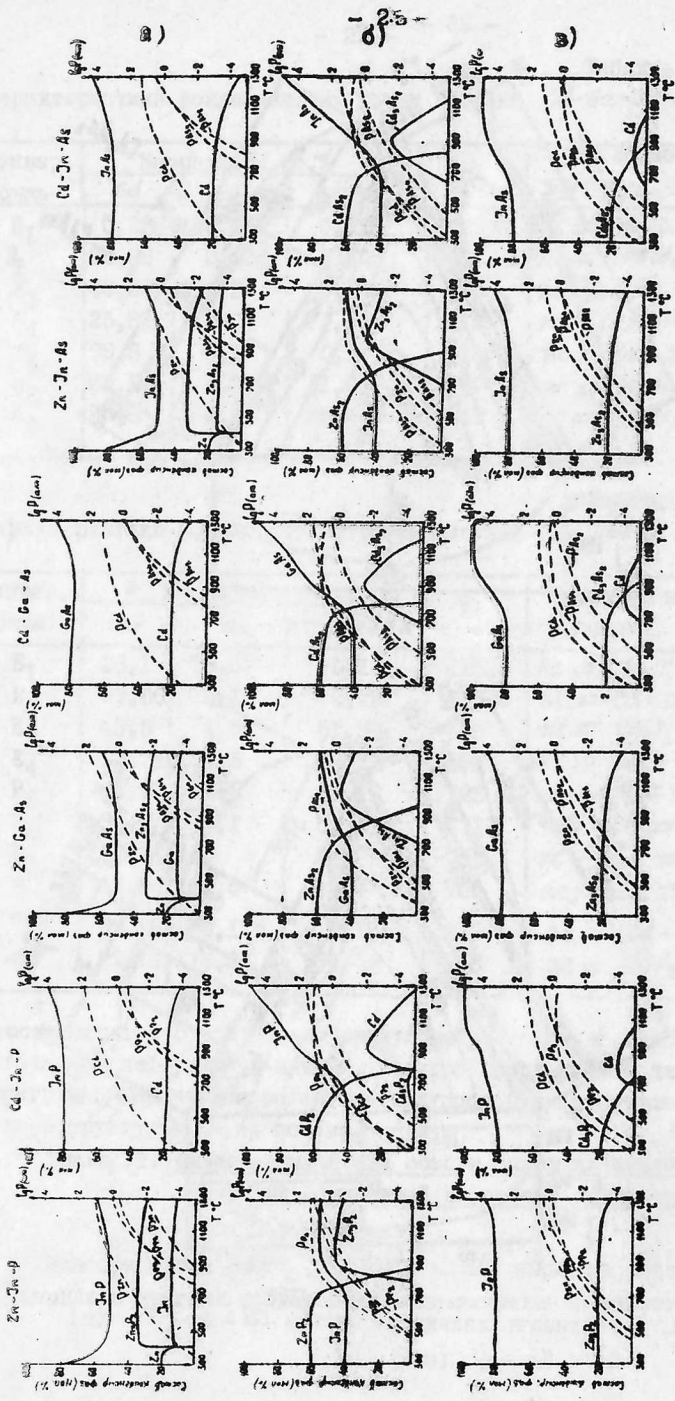


Рис. 3. Температурная зависимость равновесия конденсированных и газовых фаз в системах Zn или Cd — A^{III} — B по разрезам: а) (Zn или Cd) — A^{III} — B ; б) (Zn или Cd) B_2 — A^{III} — B ; в) (Zn или Cd) B_2 — A^{III} — B (— — — газ. фазы).

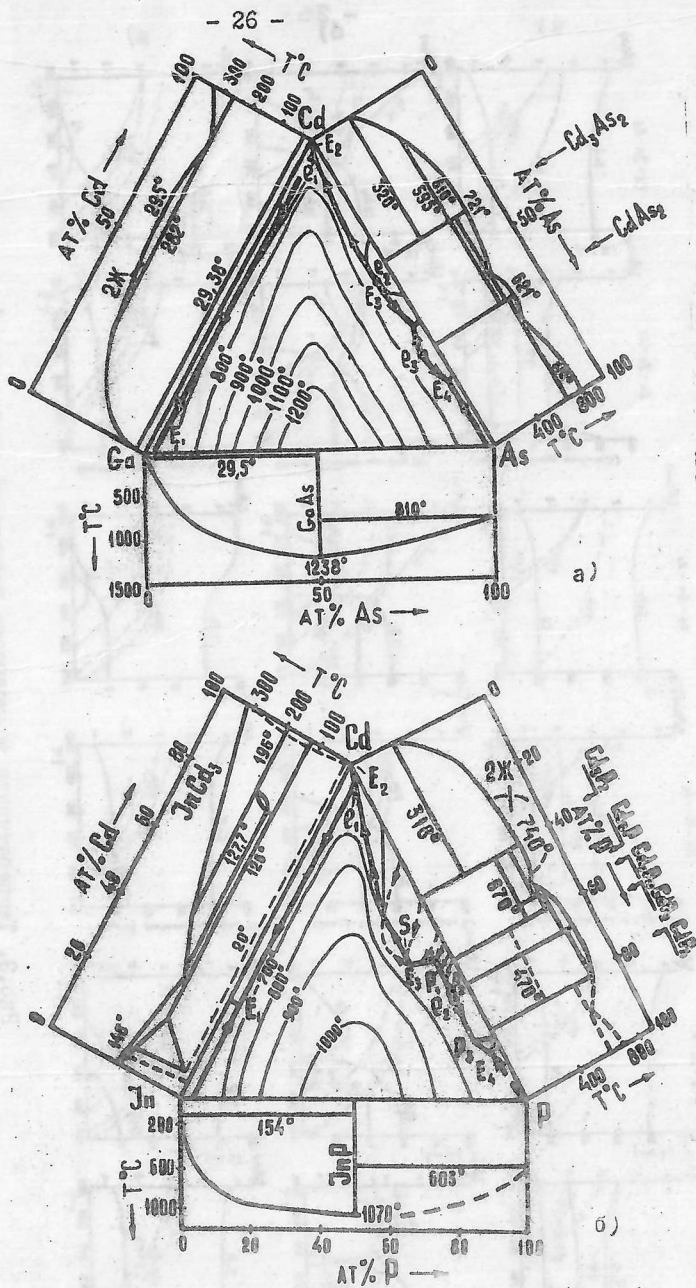


Рис. 4. Поверхность ликвидуса систем $Cd - Ga - As$ (а) и $Cd - In - P$ (б).

Таблица 2.

Характеристики невариантных точек системы Cd-Ga-As.

Нонвар. точка	Координаты, ат. %			T, °C	Характер невар. процесса
	Cd	Ga	As		
E ₁	0,29	99,615	0,095	29,3	$\mu \rightleftharpoons Cd + Ga + GaAs$
E ₂	99,39	0,085	0,525	317	$\mu \rightleftharpoons Cd + Cd_3As_2 + GaAs$
E ₃	48,86	0,5	50,64	604	$\mu \rightleftharpoons Cd_3As_2 + CdAs_2 + GaAs$
E ₄	25,81	2,74	71,45	612	$\mu \rightleftharpoons CdAs_2 + GaAs + As$
e ₁	99,8	0,1	0,1	318	$\mu \rightleftharpoons Cd + GaAs$
e ₂	53,58	5,35	41,07	717	$\mu \rightleftharpoons Cd_3As_2 + GaAs$
e ₃	30,6	4,1	65,3	617	$\mu \rightleftharpoons CdAs_2 + GaAs$

Таблица 3.

Характеристики невариантных точек системы Cd-In-P.

Нонвар. точка	Координаты, ат. %			T, °C	Характер невар. процесса
	Cd	In	P		
E ₁	26,1	73,8	0,1	125,3	$\mu \rightleftharpoons Cd + In + InP$
E ₂	99,66	0,15	0,19	315,8	$\mu \rightleftharpoons Cd + Cd_3P_2 + InP$
E ₃	43,5	4,93	51,57	696	$\mu \rightleftharpoons Cd_3P_2 + Cd_6P_7 + InP$
E ₄	12,73	3,5	83,77	597	$\mu \rightleftharpoons CdP_4 + InP + P$
P ₁	40,38	5,5	54,12	723	$\mu + Cd_7P_{10} \rightleftharpoons Cd_6P_7 + InP$
P ₂	36,1	6,1	57,8	731	$\mu + CdP_2 \rightleftharpoons Cd_7P_{10} + InP$
P ₃	16	10	74	763	$\mu + CdP_2 \rightleftharpoons CdP_4 + InP$
S	43,8	13,5	42,7	700	$\mu_1 + \mu_2 \rightleftharpoons Cd_3P_2 + InP$
e ₁	99,65	0,175	0,175	316	$\mu \rightleftharpoons Cd + InP$
e ₂	29,16	6,25	64,59	768	$\mu \rightleftharpoons CdP_2 + InP$

высокочистого, с постоянным гранулометрическим составом материала источников диффузии Zn или Cd, который используется для создания электронно-дырочных переходов в полупроводниках группы A^{III-V} и гетероструктурах на их основе.

Глава VI. Физико-химические основы материаловедения эвтектических композиций на основе соединения ZnAs₂, CdAs₂, CdSb.

Монокристаллы ZnAs₂, CdAs₂, CdSb обладают рекордными, по сравнению с другими полупроводниками, значениями анизотропии

термо-э.д.с. На их основе удалось практически реализовать эффект поперечной термо-э.д.с., характерный для анизотропных веществ при создании приемников тепловых потоков различного назначения. Однако, для увеличения чувствительности, быстрого действия, расширения температурного использования приемников, необходимыми материалами с большими значениями величины анизотропии термо-э.д.с и электро- и теплопроводности, кроме того сочетающие постоянство этих параметров в широком интервале температур. Такой материал может быть получен на основе композиций, состоящей из фазы, обладающей анизотропией термо-э.д.с, и фазы с высокими значениями электро- и теплопроводности. Увеличение анизотропии термо-э.д.с в этой композиции достигается сочетанием "искусственной" анизотропии термо-э.д.с, с естественной анизотропией, характерной для $ZnAs_2$, $CdAs_2$ и $CdSb$. "Искусственная" анизотропия в композиции возникает тогда, когда расположение фаз в ней ориентировано и величина такой анизотропии зависит от геометрического соотношения размеров ориентированной фазы. Практически, создание таких композиций возможно путем направленной кристаллизацией эвтектик, т.е. получением эвтектических композиций (ЭК).

Для реализации данной идеи представлялось необходимым решение следующего комплекса задач: выбор систем эвтектического типа на основе полупроводников, обладающих значительной величиной анизотропии термо-э.д.с, таких как $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $CdSb$; установление характера взаимодействия в выбранных системах, а также координат и микроструктурных типов эвтектик; расчет ожидаемых свойств ЭК (величины анизотропии термо-э.д.с и электро- и теплопроводности); выбор методов синтеза и выращивания ЭК, отработка технологических режимов получения и изучение свойств ЭК, оценка возможности создания на их основе приемников тепловых потоков.

На основе классификации систем, основанной на свойствах компонентов их образующих, для экспериментального исследования в целях определения характера взаимодействия и координат эвтектик, были выбраны системы "анизотропный полупроводник - металл" и "анизотропный полупроводник - узкозонный полупроводник". Комплексом методов физико-химического анализа установлено, что системы $ZnAs_2 - MeAs_2$, $CdAs_2 - MeAs_2$, $CdSb - MeSb$, где $Me - Ni, Fe$ и системы $ZnAs_2 - InAs$, $CdAs_2 - InAs$ являются системами эвтектического типа.

Данные по составу, температурам плавления и микроструктурным типам эвтектик представлены в табл.4.

Таблица 4.

СИСТЕМЫ	СОСТАВ ЭВТЕКТИКИ мол%	Тпл.эвт. °С	МИКРОСТРУКТУРА ЭВТЕКТИКИ
$ZnAs_2-NiAs_2$	3% $NiAs_2$	768	СТЕРЖЕНЬКОВАЯ
$ZnAs_2-JnAs$	19,5% $JnAs$	735	СМЕШАННАЯ (СТЕРЖ. ПЛАСТИЧАТАЯ)
$CdAs_2-NiAs_2$	2% $NiAs_2$	619	СТЕРЖЕНЬКОВАЯ
$CdAs_2-FeAs_2$	1,6% $FeAs_2$	621	—————
$CdAs_2-JnAs$	9% $JnAs$	611	—————
$CdSb-NiSb$	2% $NiSb$	450	—————
$CdSb-CoSb$	4% $CoSb$	446	—————
$CdSb-MnSb$	10% $MnSb$	435	—————

Состав эвтектик в системах $ZnAs_2 - MeAs_2$, $CdAs_2 - MeAs_2$, $CdSb - MeSb$ расположен вблизи анизотропного полупроводника. Эвтектики отличаются малой растворимостью компонентов и имеют, как правило, стерженьковый тип микроструктуры.

На основе данных по составу эвтектик и свойств компонентов их образующих был проведен расчет значений анизотропии термо-э.д.с и электро- и теплопроводности ЭК. Расчет был выполнен по формулам, специально выведенным для этого исследования А.Д.Изотовым [6]. Результаты расчета показывают, что для ЭК: $ZnAs_2 + MeAs_2$; $CdAs_2 + MeAs_2$; $CdAs_2 + As$; $CdSb + NiSb$; $ZnAs_2 + JnAs$; $CdAs_2 + JnAs$ значения анизотропии термо-э.д.с, электро- и теплопроводности выше, чем для соответствующих анизотропных полупроводников. Основные результаты расчета представлены в табл.5.

Получение ЭК состояло из двух стадий. Первая относилась к синтезу эвтектик. Вторая стадия заключалась в проведении направленной кристаллизации по методу Бриджмена. Синтез проводили непосредственным сплавлением компонентов в печах "качания". Отличительной особенностью синтеза эвтектик являлась необходимость тщательной гомогенизации расплава, которая достигалась интенсивным перемешиванием и использованием мелкодисперсных порошков. При несоблюдении этих условий слитки получались неоднородными по составу, в них наряду с эвтектикой встречались до- и за -

Эвтектика	Термо-э.д.с мкв·град ⁻¹		Электросопротив- ление Ом·см		Теплопроводность вт·см ² ·град ⁻¹	
	$\alpha_{ }$	α_{\perp}	$\rho_{ }$	ρ_{\perp}	$\kappa_{ }$	κ_{\perp}
$ZnAs_2 + NiAs_2$	10	500	$2 \cdot 10^{-3}$	88	$9 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
$ZnAs_2 + FeAs_2$	25	530	$3 \cdot 10^{-3}$	95	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$ZnAs_2 + InAs$	-80	520	$4 \cdot 10^{-1}$	69	$6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$CdAs_2 + NiAs_2$	-20	540	$4 \cdot 10^{-3}$	3,8	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$CdAs_2 + FeAs_2$	-28	560	$3 \cdot 10^{-3}$	3,2	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$CdAs_2 + As$	-45	690	$1,2 \cdot 10^{-2}$	3,6	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$CdAs_2 + InAs$	-180	640	$4 \cdot 10^{-2}$	3,2	$6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$CdSb + NiSb$	-50	320	$1 \cdot 10^{-3}$	1,2	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$

$\alpha_{||}$, $\rho_{||}$, $\kappa_{||}$ - значения термо-э.д.с, электросопротивления и теплопроводности у образцов вдоль направления оси вытянутости ориентированных включений; α_{\perp} , ρ_{\perp} , κ_{\perp} - перпендикулярно оси вытянутости ориентированных включений.

Эвтектические области. Использование таких слитков затрудняло процесс направленной кристаллизации.

ЭК, у которых ориентированные включения распределялись на весь объем, были получены при следующих условиях: температура перегрева расплава на 3-5 не выше температуры плавления эвтектики; скорость кристаллизации не более $4 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$; перемешивание оставшейся части расплава при кристаллизации; использование затравок - монокристаллов, соответствующих анизотропных полупроводников.

Ориентацию затравок в случае ЭК на основе $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ проводили вдоль $[001]$, в случае ЭК на основе $CdSb$ затравки ориентировали вдоль $[100]$. Применение затравок с такой ориентацией позволяло получить ЭК, у которых ось вытянутости ориентированных включений совпадала с направлением, для которого характерны минимальные величины термо-э.д.с и максимальные значения электро- и теплопроводности. В противном случае, усиление анизотропии термо-э.д.с за счет сочетания "естественной" анизотропии, характерной для анизотропного полупроводника с "искусственной" в ЭК не происходило.

На получение эвтектических композиций с постоянной дифференцировкой (минимальное расстояние между ориентированными включениями), а также на размер самих включений существенное

влияние оказывала скорость кристаллизации. Так как в нашу задачу входило получение ЭК с максимальным отношением геометрических размеров ориентированных включений, то выбор скорости кристаллизации проводили с учетом этого фактора. Для эвтектик $ZnAs_2 + NiAs_2$ и $CdAs_2 + NiAs_2$ иглообразные включения $NiAs_2$ достигали длины 20-30 мкм при скорости кристаллизации $1 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$. Для эвтектик $ZnAs_2 + InAs$ и $CdAs_2 + InAs$ скорость кристаллизации, при которой удавалось получать ЭК с иглообразными включениями $InAs$ длиной 15 мкм, не превышала $0,5 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$. Иглообразные включения As до 65 мкм были получены при кристаллизации эвтектики $CdAs_2 + As$ со скоростью $2,5 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$. Длина включений $NiSb$ до 40 мкм получалась при кристаллизации эвтектики $CdSb + NiSb$ со скоростью $3 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Измерения α и β для ЭК были выполнены на образцах, вырезанных вдоль и поперек направлению роста, т.е. вдоль и перпендикулярно оси вытянутости иглообразных включений. Результаты измерений при 300 К представлены в таблице 6.

ЭВТЕКТИКА	УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ОМ·СМ			ТЕРМО ЭДС МКВ/ГРАД.		
	$\rho_{\perp \text{н.р}}$	$\rho_{\parallel \text{н.р}}$	$\rho_{\text{ср}}$	$d_{\perp \text{н.р}}$	$d_{\parallel \text{н.р}}$	Δd
$ZnAs_2 + NiAs_2$	18	$5 \cdot 10^{-2}$	9	700	400	300
$ZnAs_2 + InAs$	10	$2 \cdot 10^{-2}$	5	800	350	450
$CdAs_2 + FeAs_2$	5	10^{-2}	2,5	600	200	400
$CdAs_2 + As$	3	$2 \cdot 10^{-3}$	1,5	550	150	400
$CdSb + NiSb$	0,8	$3 \cdot 10^{-3}$	0,4	220	20	200

Таблица 6.

Минимальные значения термо-э.д.с. и удельного сопротивления имели образцы, вырезанные вдоль направления роста. Максимальными значениями термо-э.д.с. и удельного сопротивления обладали образцы, вырезанные перпендикулярно направлению роста. Экспериментальные данные в большинстве случаев качественно совпали с расчетными (табл. 5).

Сравнение электрофизических параметров, характерных для ЭК и монокристаллов анизотропных полупроводников показывает, что

величина $\Delta\alpha$ и значения b у них выше, чем у соответствующих анизотропных полупроводников. Другим важным преимуществом ЭК является постоянство величины $\Delta\alpha$ в широком интервале температур. Для ЭК $CdAs_2 + As$ и $CdSb + NiSb$ величина $\Delta\alpha$ практически не зависит от температуры в интервале 150-400 К. Эти данные дают основание рекомендовать ЭК на основе $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $CdSb$ в качестве новых материалов для создания приемников тепловых потоков. Применение ЭК в качестве чувствительных элементов приемников тепловых потоков позволяет увеличить их чувствительность, быстродействие и температурный интервал использования.

Глава VII. Материалы на основе соединений Zn или Cd с P, As, Sb и их эвтектических композиций для ряда устройств электронной техники.

Изучение электрических, термоэлектрических и оптических свойств монокристаллов соединений Zn или Cd с P, As, Sb и ЭК на их основе позволило определить области их практического использования. В табл. 7 представлены устройства электронной техники на основе этих материалов. Наиболее важными из них являются: линзы и фильтры длин волн ИК диапазона; тепловые приемники; источники акцепторной примеси для изготовления электронно-дырочных переходов в полупроводниках группы $A^{III}B^V$ и в гетероструктурах на их основе.

Материалы для фильтров и иммерсионных линз длин волн ИК диапазона. Исследование оптических свойств монокристаллов $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $CdSb$ показало, что совершенные монокристаллы этих соединений, имеющие плотность дислокаций $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ отличаются высокой оптической прозрачностью в широкой области длин волн ИК диапазона, резким краем ближнего поглощения (коэффициент крутизны края достигал 0,99) и большими значениями коэффициента преломления ≈ 3 . Такое сочетание оптических свойств позволяет создать на базе этих соединений материалы для отрезакщих фильтров и иммерсионных линз, обеспечивающие эффективную защиту от естественной и искусственной радиационной зашторки фотоприемных устройств.

На заводе "Измеритель", совместно с ЦГУ организовано серийное производство монокристаллов с параметрами, обеспечивающими возможность изготовления фильтров и иммерсионных линз, которые широко используются в ПО "Завод Арсенал", НПО "Позитрон", на Уральском оптомеханическом заводе. В основу производства положены высокопроизводительные методы получения монокристаллов - направленной зонной кристаллизацией и по Бриджмену.

Таблица 7.

НАИМЕНОВАНИЕ ПРИБОРА	МАТЕРИАЛ	ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИК-ФИЛЬТРЫ И ЛИНЗЫ	ZnS, п. д. д. 10-10 ² см ² n=3,5, ρ=10 ¹⁵ см ⁻³ CdS, п. д. д. 10 ² см ² n=3,7, ρ=10 ¹⁶ см ⁻³ CdSe, п. д. д. 10-10 ² см ² n=4,4, ρ=10 ¹⁵ см ⁻³	λ=1,35-19 мкм, К _{пр} =90%, прот. края погл.=0,99%, просвета из ZnS λ=1,25-25 мкм, К _{пр} =85%, прот. края погл.=0,98% просвета из ZnS λ=2,6-30 мкм, К _{пр} =97%, прот. края погл.=0,98% просвета из ZnS
ПРИЕМНИКИ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ	МОНОКРИСТАЛЛЫ CdSb, d=200 мкм/град ⁻¹ эпит. комп. CdAs ₂ +As d=400 мкм/град ⁻¹	E=0,3-0,6 вт ⁻¹ , T~0,5с ρ=10 ⁻³ вт, W~1кВт
ИЗМЕРИТЕЛЬ МОЩНОСТИ СВЯЗАННОГО ДИАП. ЗОНА ДЛИН ВОЛН	— " —	λ=0,8-1,1 и 4 мкм E=0,28 вт ⁻¹ T~1с
ПРИЕМНИК ПРОВОДЯЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ	CdSb, CdAs ₂	W=100 вт, ρ=10 ⁻⁴ вт λ=2,6-25 мкм (CdSb) λ=1,5-30 мкм (CdAs ₂)
ИСТОЧНИКИ АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСИ В ВОЛУПРОВОДНИКАХ ГРУППЫ А ^{III} В ^V	МОНОКРИСТАЛЛЫ Zn ₃ P ₂ , ZnP ₂ , Zn ₃ As ₂ , ZnAs ₂ , Cd ₃ P ₂ , Cd ₃ As ₂ , CdP ₂ , CdAs ₂	КОЛ-ВО ОСТАТОЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ НЕ БОЛЕЕ 10 ⁻⁴ МАССЕ/%
ТЕРМОЭЛЕМЕНТ	МОНОКРИСТАЛЛЫ CdSb легир. Ag ρ=10 ⁻⁴ -10 ⁻³ см ⁻³	T=250-400K Z=2·10 ⁻³ град ⁻¹
ТЕРМОРЕЗИСТОР	CdSb легир. Te	dT=20% T=80-250K
ДАТЧИК ХОЛЛА	ПЛЕНКИ Cd ₃ As ₂ n=10 ¹⁸ см ⁻³ ρ=10 ⁻³ ом·см	ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ γ=1,5 в/а·град
МАГНЕТОРЕЗИСТОР	— " —	ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ γ=0,02 м ⁴ см/б ²
ЛАЗЕР	Cd ₃ P ₂ легир. Te	Порог генерации 0,5 а/см ² W=5 вт λ=2,12 мкм T=42-200K

Материалы приемников тепловых потоков. На основе эффекта поперечной термо-э.д.с. в анизотропных веществах созданы оригинальные устройства для регистрации теплового излучения, такие как: приборы "Факел", "Квант", сигнализатор температуры СТТУ-5, измеритель мощности длин волн субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов, приемник проходящей мощности и др.

Приборы "Факел", "Квант", сигнализатор температуры в основном применяются в угольной промышленности. Первые два используются

для ранней диагностики очагов пожаров и ими оснащены части ВГСЧ. Сигнализатор СГТУ-5 служит для обнаружения выбросоопасных участков угольных шахт.

Измеритель мощности обеспечивает регистрацию и калибровку излучения длин волн миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн и используется в лабораторной практике. Его серийное производство совместно с ИРЭ АН СССР организовано в СКБ ИРЭ АН СССР.

В качестве материалов чувствительных элементов этих приборов служат монокристаллы $CdSb$ и ЭК $CdSb + NiSb$. В условиях серийного их производства на заводе "Измеритель" монокристаллы $CdSb$ и ЭК $CdSb + NiSb$ получают с величиной анизотропии термо-э.д.с. 100 и 180 мкв/град, соответственно. Это позволяет достигать у рассмотренных приборов следующих параметров E (вольт-ваттная чувствительность) = 0,2 - 0,3 в/вт; τ (быстродействие) = 1-5 сек; P (минимальная регистрируемая мощность) = $5 \cdot 10^{-6}$ вт. Дальнейшее улучшение параметров этих приборов E в 2-3 раза, τ до 0,5 с и $P = 10^{-6}$ вт., что показано на отдельных действующих макетах, достигается применением в качестве материалов чувствительных элементов монокристаллов $ZnAs_2$ с $\Delta\alpha = 350$ мкв/град и ЭК $CdAs_2 + As$ с $\Delta\alpha = 400$ мкв/град.

Технологическая лигатура для введения акцепторной примеси в полупроводники группы $A^{III}B^V$. На основе физико-химического исследования диаграмм состояния систем $(Zn \text{ или } Cd) - A^{III} - B^V$ показано, что соединения $(Zn \text{ или } Cd)_3B_2^V$ и $(Zn \text{ или } Cd)B_2^V$ позволяют проводить диффузию Zn или Cd в широком интервале температур, исключая эрозию поверхности подложки полупроводника группы $A^{III}B^V$ и гетероструктуры на его основе. На основе этих соединений организовано производство и поставка технологической лигатура в НИИФ, МНИИРМ, ГИРЕДМЕТ, где она используется для создания электронно-дырочных переходов при производстве приборов из $Zn\rho$, $GaAs$ и их гетероструктур.

В В О Д Ы

1. С целью поиска новых полупроводниковых материалов выращены монокристаллы соединений Zn или Cd с P, As, Sb , а также эвтектические композиции на их основе, изучены их электрические и оптические свойства и даны рекомендации по использованию этих соединений в качестве материалов для ряда устройств электронной техники.

2. На базе исследований диаграмм состояния систем $Zn - As, Cd - As$, в областях существования соединений $ZnAs_2, Cd_3As_2, CdAs_2$

определены границы растворимости и типы твердых растворов этих соединений со своими компонентами, что позволило на примерах $ZnAs_2$, Cd_3As_2 , $CdAs_2$ оценить области гомогенности соединений группы $A^{III}B^V$ и разработать физико-химические основы получения их монокристаллов с воспроизводимыми свойствами.

3. Разработаны физико-химические основы технологии крупных и совершенных монокристаллов $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $CdSb$ со значениями концентрации носителей заряда при 77 К для $ZnAs_2 - 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $CdAs_2 - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $CdSb - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, отличающихся высокой прозрачностью в широком диапазоне длин волн ИК области спектра, значительной анизотропией термо-э.д.с. Показана возможность изготовления на их основе эффективных отрезающих фильтров, обеспечивающих защиту фотоэлектронных систем от естественной и радиационных засветок, а также высокочувствительных приемников тепловых потоков.

4. Впервые на монокристаллах $ZnAs_2$ обнаружена катодолюминесценция, что указывает на высокое структурное совершенство кристаллов и подтверждает предположение о наличии прямозонных переходов в запрещенной зоне $ZnAs_2$.

5. На основе изучения диаграмм состояния систем $CdP_2 - CdAs_2$, $ZnAs_2 - CdAs_2$ определены границы твердых растворов, образующихся в этих системах, выращены монокристаллы и изучены электрические и люминесцентные свойства твердых растворов $Cd(P_{1-x}As_x)_2$ и $Zn_{1-x}Cd_xAs_2$ и показана возможность создания на базе этих твердых растворов полупроводниковых материалов со значениями величины ширины запрещенной зоны от 2 до 1 эВ, представляющих практический интерес для создания термоэлектрических устройств.

6. На основе анализа данных термодинамического расчета и экспериментальных исследования диаграмм состояния систем $(Zn \text{ или } Cd) - A^{III} - B^V$ установлено различие во взаимодействии Zn от Cd с соединениями $A^{III}B^V$, заключающееся в том, что Zn в отличие от Cd при температурах 400°C и выше реагирует с этими соединениями с образованием соединений $Zn_3A_2^V$ и показано преимущество использования соединений $(Zn \text{ или } Cd)_3B_2^V$ и $(Zn \text{ или } Cd)B_2^V$ по сравнению с Zn или Cd в качестве источников акцепторной примеси при создании электронно-дырочных переходов в полупроводниках группы $A^{III}B^V$ или в гетероструктурах на их основе, заключающееся в возможности проведения диффузии в широком интервале температур, исключая область поверхности подложки полупроводника.

7. Теоретически и экспериментально обоснована возможность усиления анизотропии термо-э.д.с и повышения электро- и теплопроводности в эвтектических композициях, образующихся в системах "анизотропный полупроводник - металл", "анизотропный полупроводник - узкозонный полупроводник" по сравнению с анизотропными полупроводниками. Разработаны методы синтеза и выращивания эвтектических композиций $ZnAs_2 + NiAs_2$, $ZnAs_2 + FeAs_2$, $ZnAs_2 + InAs$, $CdAs_2 + NiAs_2$, $CdAs_2 + FeAs_2$, $CdAs_2 + As$, $CdAs_2 + InAs$, $CdAs_2 + As$, $CdSb + NiSb$. В широком интервале температур исследованы их электрические и термоэлектрические свойства, что дало основание рекомендовать в качестве новых эффективных материалов чувствительных элементов приемников тепловых потоков эвтектические композиции $ZnAs_2 + InAs$, $CdAs_2 + As$, $CdSb + NiSb$. Применение этих эвтектических композиций позволит повысить вольтваттную чувствительность, увеличить быстродействие и расширить температурный интервал использования приемников тепловых потоков.

8. Разработаны на основе монокристаллов анизотропных полупроводников $ZnAs_2$, $CdAs_2$, $CdSb$ и их эвтектических композиций устройства для измерения тепловых потоков, в частности, измеритель мощности длин волн субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов, серийное производство которого организовано в СКБ ИРЭ АН СССР; приемник проходящей мощности для измерения лазерных потоков; автономные приемники для ранней диагностики скрытых очагов пожаров и выбросоопасных зон в угольных шахтах, серийное производство совместно с ЧГУ организовано на заводе "Измеритель".

9. Разработаны технические условия, технология и оборудование, что позволило организовать выпуск и поставку источников акцепторной примеси для создания электронно-дырочных переходов в полупроводниках группы $A^{III}B^V$ или в гетероструктурах на их основе в ряд организаций Миноборонпрома, Минцветмета СССР, Минпромсвязи СССР и Минэлектронпрома.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Саньгин В.Н. Физикохимия и материаловедение двойных полупроводниковых соединений элементов П Б и У Б подгрупп // Изв. АН СССР, Неорган. мат., 1985, т. 21, № 5, с. 721-729.

2. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Физико-химические свойства и применение полупроводниковых соединений систем $A^{II}-B^{V}$ // Изв.АН СССР, Неорган. мат., 1979, т. 15, №10, с. 1701-1712.
3. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф. Некоторые проблемы физикохимии и материаловедения новых полупроводниковых материалов.-В кн. Физические методы исследования неорганических материалов (Под ред. Тананаева И.В.) // М.: Наука, 1981, с. 19-34.
4. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф. Тензиметрическое исследование отклонения от стехиометрии в $Zn_3 \rho_2$ // Изв.АН СССР, Неорган. мат., 1978, т. 14, №11, с. 1961-1965.
5. Лазарев В.Б., Пономарев В.Ф., Маренкин С.Ф., Шарпатая Г.А. Термографическое исследование полиморфных переходов в арсенидах кадмия и цинка // Изв.АН СССР, Неорган. мат., 1982, т. 18, с. 540-543.
6. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Максимова С.И., Хусейнов Б., Шевченко В.Я. Исследование области гомогенности $ZnAs_2$. // Изв.АН СССР, Неорган. мат., 1979, т. 15, №5, с. 749-751.
7. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Самиев С.Х. Исследование р - Т - х фазовой диаграммы системы Cd - Р и термодинамические свойства фосфидов кадмия // Изв.АН СССР, Неорган. мат., 1979, т. 15, №7, с. 1149-1154.
8. Лазарев В.Б., Лужная Н.П., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Взаимодействие кадмия с мышьяком в области существования соединения Cd_3As_2 // ЖНХ, 1972, т. 17, в. 11, с. 3082-3085.
9. Маренкин С.Ф., Максимова С.И., Хусейнов Б., Шевченко В.Я. Исследование области гомогенности $CdAs_2$ // Изв.АН СССР, Неорган. мат., 1978, т. 14, №3, с. 397-400.
10. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Рентгенографическое исследование области гомогенности арсенида кадмия. // ЖНХ, 1975, т. 20, №8, с. 226-228.
11. Маренкин С.Ф., Хусейнов Б., Кариева Р.А., Мавлонов Ш. О фазовых диаграммах состояния систем Cd - As и Zn - As // ДАН Тадж. ССР, 1981, т. 24, №1, с. 33-35.
12. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Джабарова Н.К., Кашлин А.А., Воробьев В.Д. Исследование растворимости лития в Cd_3As_2 // Ж. неорган. химии, 1973, т. 18, в. 8, с. 2298-2300.
13. Черняев В.Н., Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Влияние лития на электрические свойства Cd_3As_2 . // Ж. Электронная техника, 1970. Сер. 14. Вып. 3, с. 68-70.

14. Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф. Получение монокристаллов полупроводниковых соединений $A^{IV}B^V$. // Изв. АН СССР. Неорганический материал. 1979. Т. 16. № 6. С. 1106-1109.
15. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grienberg Ya.Kh., Kozlov S.E., Marenkin S.F. Growth of large Cd_3P_2 Crystals. // J. Cryst. Growth, 1975, v. 23, N3, P.237-240.
16. Козлов С.Е., Лазарев В.Б., Максимова С.И., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф., Шевченко В.Я. Исследование морфологии роста из газовой фазы монокристаллов $M^{IV}X^V$. // Изв. АН СССР. Неорганический материал. 1977. Т. 13. № 10. С. 1729-1735. 3 3
17. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Козлов С.Е. Получение монокристаллов фосфидов Zr и Cd . В сб. "Получение, свойства и применение фосфидов". "Наукова думка". Киев. 1977. С. 22-25.
18. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Marenkin S.F., Magomedgadgiev G. The growth of large tetragonal CdP_2 and ZnP_2 Crystals. // J. Cryst. Growth, 1977, v. 32, N2, P.275-278.
19. Маренкин С.Ф., Самиев С.Х., Шевченко В.Я. Выращивание монокристаллов CdP_2 . // Изв. АН СССР. Неорганический материал. 1978. Т. 14. № 11. С. 1971-1974.
20. Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф. Рост монокристаллов Zn_3As_2 из газовой фазы. // Изв. АН СССР. Неорганический материал. 1977. Т. 13. № 10. С. 1898-1900.
21. Marenkin S.F., Huseinov B., Shevchenko V.Ya., Belyskii N.K. The growth of $CdAs_2$ and $ZnAs_2$ single crystals from the vapor phase. // J. Cryst. Growth, 1978, v. 44, N2, P.259-263.
22. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф. Электрические свойства $CdSb$ легированного самарием. // Ж. Электронная техника. 1970. Сер. 14. № 2. С. 42-45.
23. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Электрические свойства $CdSb$ р-типа компенсированного теллуром. // Ж. Электронная техника. 1970. Сер. 14. № 5. С. 36-39.
24. Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я., Трифионов В.И., Стухан В.А., Пономарев В.Ф., Пилат И.М., Ащеулов А.А. Материаловедение полупроводниковых соединений $A^{IV}B^V$. 1975. ВДНХ. Москва. Проспект, 20С.
25. Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я., Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Горгарак В.И. Исследование термической диссоциации полупроводников группы $A^{IV}B^V$. // Изв. АН СССР. Неорганический материал. 1980. Т. 16. № 10. С. 1757-1761.

26. Калевич Е.С., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Термическая диссоциация Cd_3As_2 . // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1978. Т. 14. № 1. С. 1970-1972.
27. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Маренкин С.Ф., Горгараки В.И. Изучение сублимации фосфидов цинка и кадмия. В сб. "Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов". Киев. Наукова Думка. 1979. С. 86-87.
28. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Гринберг Я.Х. Термическая диссоциация соединений типа Me_3P_2 . В сб. "Получение, свойства и применение фосфидов". Киев: Наукова Думка. 1975. С. 27-29.
29. Lazarev V.B., Greenberg Ja.Kh., Shevshenko V.Ya., Marenkin S.F., Kozlov S.G. Sublimation Thermodynamics of Cd_3P_2 . - J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, № 1, P. 61-67.
30. Даниленко Г.Н., Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я. Термодинамические функции $ZnAs_2$ и $CdAs_2$. // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1977. Т. 13. № 10. С. 1736-1738.
31. Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф., Самиев С.Х. Р-Т-Х диаграммы состояния систем $Zn-P$ и $Cd-P$. В сб. Материаловедение полупроводников А^ПВ^У. Ужгород. 1978. С. 48.
32. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А., Пономарев В.Ф. Рост монокристаллов полупроводниковых соединений А^ПВ^У. - В сб. У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^ПВ^У. Душанбе. 1982. С. 66.
33. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф., Соколовский К.А., Саньгин В.П. Особенности выращивания диарсенида кадмия зонной перекристаллизацией. // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1982. Т. 18. № 4. С. 537-539.
34. Marenkin S.F., Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Sokolovsky K.A. The growth of $CdAs_2$ and $ZnAs_2$ single crystals. - J. Cryst. Growth, 1980, v. 50, № 5, P. 761-763.
35. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Джабарова Н.К., Каплин А.А. Применение метода АПН при изучении растворимости лития в Cd_3As_2 . В сб. "Успехи полярографии с накоплением" ТГУ, Томск. 1973. С. 225-227.
36. Маренкин С.Ф., Гончаренко Г.И., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я. Свойства некоторых примесей в $CdSb$. - В сб. "Совещание по физико-химическим основам легирования кристаллов полупроводниковых материалов." Тез. докл. М.: 1970. С. 72.

37. Хакимов К., Вавилов В.С., Маренкин С.Ф., Хухрянский М.Ю., Чукичев М.В. Католюминесценция кристаллов $ZnAs_2$ // Ф Т П. 1987. Т. 21. В. 8. С. 1447-1450.
38. Чукичев М.В., Пищиков Д.И., Хакимов К., Хухрянский М.Ю., Маренкин С.Ф. Католюминесценция кристаллов Zn_3As_2 , $ZnAs_2$. В сб. "Материаловедение полупроводников группы А^{III-V}". Тезисы докл. Воронеж. 1987. С. 35.
39. Пищиков Д.И., Раухман А.М., Маренкин С.Ф., Получение и исследование электрических свойств монокристаллов $MeAs_2$ (где Me - Zn , Cd). В сб. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы А^{III-V}". Тезисы докл. Воронеж, 1987. С. 112.
40. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А. Новые материалы для чувствительных элементов приемников тепловых потоков. В сб. "Материаловедение полупроводниковых соединений группы А^{III-V}". Тезисы докл. Душанбе. 1982. С. 68.
41. Соболев В.В., Козлов А.И., Кройту С.Т., Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я., Спектры отражения диарсенида цинка. // Ф Т П, 1981. Т. 15. В. 7. С. 1428-1430.
42. Лазарев В.Б., Малинко В.Н., Маренкин С.Ф., Матион И.Н., Соколовский К.А. Гиротропия полупроводниковых монокристаллов $CdAs_2$. // Изв. АН СССР. Неорган. мат., 1985. Т. 21. №7, С. 1082-1084.
43. Лазарев В.Б., Малинко В.Н., Маренкин С.Ф., Матион И.Н., Соколовский К.А. Оптическая активность кристаллов диарсенида кадмия. Сб. "Материаловедение полупроводников А^{III-V}". Тезисы докл. Каменец-Подольск. 1984. С. 78.
44. Stukan V.A., Marenkin S.F., Trifonov V.I., Shevchenko V.Ya. Optical properties of p- $CdSb$ in submillimetre wave. - Phys. St. Sol. (a), 1977, v. 39, P. 445-452.
45. Данчевская М.П., Ивакин Ю.Д., Панаски П.Г., Шевченко В.Я., Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф. Исследование кинетики образования точечных дефектов в антимониде кадмия при термической обработке. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. С. 1043-1047.
46. Ивакин Ю.Д., Лазарев В.Б., Данчевский М.Н., Маренкин С.Ф., Панаски Г.П. Масс-спектральное исследование испарения кадмия из антимонида кадмия. В сб. "Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования". Минск. 1973. С. 92-94.

17. Маренкин С.Ф., Максимова С.И., Пашкова О.Н., Хусейнов Б. Система $CdP_2 - CdAs_2$. // Ж. Неорган. химии. 1985. Т. 30. В. II. С. 2936-2938.
18. Маренкин С.Ф., Ковалева И.С., Сайдуллаева М., Саньгин В.П. Исследование системы $ZnAs_2 - CdAs_2$. // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1983. Т. 19. № 5. С. 837-839.
19. Ковалева И.С., Сайдуллаева М., Маренкин С.Ф. Взаимодействие в системе $Cd - Zn - As$. В сб. "Материаловедение полупроводников А^{ПУ}". Тезисы докл. Каменец-Подольск. 1984. С. 68.
20. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Хакимов К., Чукичев М.В. Получение монокристаллов твердых растворов системы $CdP_2 - CdAs_2$ и исследование их спектров катодолюминесценции. // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1987. Т. 23. № 7. С. 1086-1089.
21. Жалилов Н.С., Хакимов К., Чукичев М.В., Маренкин С.Ф. Получение монокристаллов твердых растворов системы $CdP_2 - CdAs_2$ и исследование их оптических и электрических свойств. В сб. "Материаловедение полупроводников А^{ПУ}". Тезисы докл. Воронеж. 1987. С. 20.
22. Маренкин С.Ф., Бибиевская И.З., Пашкова О.Н., Лазарев В.Б. Фазовые равновесия в тройной системе $Cd - Zn - P$. // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1988. Т. 24. № 7. С. 1075-1079.
23. Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Хусейнов Б., Чернов А.П., Шевченко В.Я. Стеклообразование в системе $Cd - As - J$. // Д. АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 586-587.
24. Демиденко А.В., Даниленко Г.Н., Даниленко В.Е., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Козлов С.Е. Теплоемкость и термодинамические свойства соединений As_3V_2 . // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1977. Т. 13. № 2. С. 214.
25. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Даниленко В.Е., Демиденко А.Ф., Маренкин С.Ф., Козлов С.Е. "Термодинамические свойства фосфидов Cd и Zn ". Сб. "Получение, свойства и применение фосфидов". Научная Думка. Киев. 1977. С. 29.
26. Маренкин С.Ф., Пашкова О.Н., Лазарев В.Б. Политермический разрез $Cd - Ga - As$ тройной системы $Cd - Ga - As$. // Ж. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 6. С. 1606-1608.
27. Маренкин С.Ф., Пашкова О.Н., Лазарев В.Б. Взаимодействие в системе $Cd, As_2 - GaAs$. // Ж. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 5. С. 1271-1273.

58. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Геращенко О.А., Маренкин С.Ф. Об анизотропии термоэлектрических свойств дларсенида кадмия //ДАН СССР.1979.Т.244.№1.С.142-143.
59. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Геращенко О.А., Маренкин С.Ф., Хусейнов Б. $CdAs_2$ - новый материал для анизотропных термоэлементов. //Изв.АН СССР.Неорган.мат.1978.Т.14.№1. С.1981-1983.
60. Маренкин С.Ф., Ковалева И.С., Сайдуллаева М.С. Взаимодействие в системе $Cd - Ni - As$. //Изв.АН СССР.Неорган.мат.1982.Т.18. №4.С.681-684.
61. Лазарев В.Б., Шарпатая Г.А., Озерова Э.П., Соколовский К.А., Маренкин С.Ф.Определение температуры и энтальпии плавления дларсенида кадмия методом дифференциально-сканирующей калориметрии. //Изв.АН СССР.Неорган.мат.1986.Т.23.№7. С.1204-1205.
62. Шарпатая Г.А., Озерова Э.П., Пищиков Д.И., Маренкин С.Ф. Определение температуры и энтальпии плавления $ZnAs_2$ и эвтектик на его основе методом ДСК.-В сб."Материаловедение полупроводников А^ПВ^У". Тезисы докл.Воронеж.1987.С.22.
63. Маренкин С.Ф., Соколовский К.А., Саньгин В.П. Физико-химическое исследование систем $Cd - As, Zn - As, CdAs_2 - MeAs_2, ZnAs_2 - MeAs_2 (Me - Ni, FeCo)$. В сб.Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу. Тезисы докл.1985.С.168.
64. Маренкин С.Ф., Сайдуллаева М., Саньгин В.П., Ковалева И.С. Взаимодействие в системе $CdSb - NiSb$. //Изв.АН СССР, Неорган. мат.1982.Т.8.№10.С.1759-1760.
65. 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 сб.Перспективы развития производства мышьяка и его соединений. Тезисы докл.Тбилиси.1983.С.95.
66. Ащевлов А.А., Пономарев В.Ф., Семизоров А.Ф., Шейтман Т.В., Гаренко И.М., Маренкин С.Ф. Выращивание, электрические и термоэлектрические свойства эвтектической композиции $CdSb - NiSb$. В сб.Материаловедение полупроводников А^ПВ^У. Тезисы докл.Душанбе.1982.С.37.
67. Маренкин С.Ф., Пищиков Д.И., Раухман А.М. Получение эвтектических композиций на основе $MeAs_2 - ZnAs$, где $Me - Zn, Cd$ направленной кристаллизацией расплава по методу Бриджмена. В сб.Материаловедение полупроводников А^ПВ^У. Тезисы докл. Воронеж.1987.С.13.

68. Маевский В.С., Кременев О.Г., Ащеулов А.А., Маренкин С.Ф. Технические требования к приемнику теплового излучения угольных пластов. Сб. Материаловедение полупроводников П-У. Тезисы докл. Воронеж. 1987. С. 96.
69. Трифонов В.И., Стукан В.А., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф. Использование термоэлектрического эффекта в анизотропных полупроводниках для измерения мощности излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазона волн. // Электрон. техника. Научно-техн. сб. Электроника СВЧ, 1977. В. 12. С. 119-121.
70. Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Бабиевская И.З., Пашкова О.Н., Фазовые равновесия в тройной системе $Cd - Ga - As$. // Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1987. Т. 23. № 7. С. 1241-1246.
71. А.С. № 561329 (СССР) Способ получения слитков полупроводниковых соединений (Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б., Шевченко В.Я.) Заявлено № 15.08.1973.
72. А.С. № 797436 (СССР) Терморезистор (Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Гончаров А.Д.) Заявлено - 25.07.1974.
73. А.С. № 734153. Стекло (Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Хусейнов Б., Шевченко В.Я., Чернов А.П.) Заявлено - 19.12.1977.
74. А.С. № 1104931 (СССР). Способ получения пленок полупроводниковых соединений П-У (Лазарев В.Б., Квардаков А.М., Маренкин С.Ф., Никитский В.П., Пономарев В.Ф., Саньгин В.П., Свечкин В.П., Стрелков Г.М., Фазолов Ж.З., Шевченко В.Я.) - Заявлено - 14.06.82.
75. А.С. № 693782 (СССР). Измеритель мощности излучения (Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Трифонов В.И., Стукан В.А., Зарубин Л.И., Пономарев В.Ф.) - Заявлено - 14.11.1977.
76. А.С. № 1021307. Анизотропный термоэлектрический приемник лазерного излучения (Ащеулов А.А., Карган Н.В., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф., Раренко И.М.) - Заявлено - 28.10.1981.
77. А.С. № 1290765. Способ получения монокристаллов фосфида кадмия (Лазарев В.Б., Маренкин С.Ф., Пашкова О.Н., Макеева Е.К., Равич В.Н.) - Заявлено - 3.01.1985.
78. А.С. № 511780 (СССР). Активный элемент для полупроводникового лазера (Лазарев В.Б., Курбатов Л.Н., Дирочка А.И., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф., Козлов С.Е.) - Заявлено - 15.01.1975.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. // М.: Наука. 1978. 261С.
2. G. Steigmann, Goodyear J. The crystal structure of Cd_3As_2 // Acta Crystallogr. - 1968, v. 24, N 8, P. 1062-1067.
3. Пелевин О.В., Гимельфарб Ф.А., Мильвидский М.Г., Жерцев Б.И. Политермический разрез $Zn-6aAs$. // Изв. АН СССР. Неорганич. мат. 1972. Т. 8. № 6. С. 1049-1054.
4. Коппел Х.Д., Медведева З.С., Лужная Н.П. Система $Cd-In-As$ // ДНХ. 1965. Т. 10. № 10. С. 2315-2319.
5. Коппел Х.Д., Медведева З.С., Лужная Н.П. Взаимодействие арсенида индия с некоторыми металлами. // Изв. АН СССР. Неорганич. мат. 1967. Т. 3. № 2. С. 300-310.
6. Изотов А.Д., Стахова М.А., Соколовский К.А. Расчет и оптимизация термоэлектрических параметров композиционных материалов. // Тезисы докл. VI Всесоюзного сов. Материаловедение полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^V$; г. Каменец-Подольск. 1984. С. 72-73.

СМ-5

Подп. в печать 1/VII-88 г. Заказ 91 Тираж 100 Объем 2,75 п. л.

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., д. 9