

Российская академия наук  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

Жалилов Надирджон Сайфутдинович

Получение и свойства тонких пленок  
полупроводниковых соединений  $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$

(02, 00, 04—физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва—1993

Российская академия наук  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова

---

На правах рукописи

ЖАЛИЛОВ НАДИРДЖОН САИФУТДИНОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИИ  $A_3B_2^IV$

(02.00.04 - физическая химия)

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

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

Научный руководитель: доктор химических наук *С.Ф. Маренин*.

Официальные оппоненты: доктор химических наук *В.И. Пахомов*;  
доктор технических наук *А.М. Долгинов*.

Ведущая организация: Воронежский Государственный университет.

Защита состоится 25 февраля 1993 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. Кур-  
накова РАН (117907, Москва, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОХН РАН  
по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан 22 января 1993 г.

Ученый секретарь

Специализированного Совета

кандидат химических наук



Э.Г. ЛУКОВ

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основой дальнейшего развития электронной техники является микроминиатюризация полупроводниковых приборов и сложнейших электронных устройств, которая может быть обеспечена их пленочным исполнением.

Для получения тонких пленок новых полупроводниковых соединений представляется важным знание их физико-химических свойств, особенно диаграмм состояний. К числу таких соединений можно отнести полупроводники группы  $A_{III}B_{IV}$ , в частности, соединения с соотношением компонентов 3 : 2 :  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$ . Р - Т - X диаграммы состояния систем, в которых они образуются, к настоящему времени достаточно изучены [1].

Полупроводники группы  $A_{III}B_{IV}$  обладают рядом уникальных свойств, наличие которых сделало возможным их применение в устройствах электронной техники в качестве материалов приемников тепловых потоков; материалов для отрезающих фильтров и иммерсионных линз ИК области спектра; технологической лигатуры при изготовлении полупроводниковых устройств на основе полупроводников группы  $A_{III}B_{IV}$ . Однако, получение этих соединений в виде тонких пленок значительно расширило бы возможности их применения. Так, например,  $Cd_3As_2$  - в качестве материалов для датчиков Холла,  $Zn_3P_2$  - в качестве активного элемента преобразователей света.

Получение пленок соединений  $A_{III}B_{IV}$  (в основном  $Cd_3As_2$  и  $Zn_3P_2$ ) началось в середине 70-х годов и носило лишь фрагментарный характер. Поэтому, представлялось актуальным получение пленок и исследование влияния условий технологического процесса напыления на состав и свойства, проведение выбора рационального метода и оптимальных технологических условий получения соединений  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  в виде тонких пленок, пригодных

для использования в электронном приборостроении.

Целью работы являлось получение аморфных и кристаллических пленок соединений  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  на диэлектрических подложках; изучение их электрофизических и оптических свойств; определение возможного практического использования пленок  $Zn_3P_2$  в качестве материала для солнечного элемента и пленок  $Cd_3As_2$  - для датчиков магнитного поля. Для этого необходимо было решить следующие задачи: осуществить очистку исходных компонентов и синтезировать исходную шихту в виде монокристаллов соединений  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$ ; разработать технологическую схему получения пленок соединений  $A_3B_2^{IV}$ ; провести выбор подложки, позволяющий получать пленки без механических напряжений и преимущественно ориентированные; изучить влияние структуры подложки на процесс роста пленки; разработать устройства, позволяющие проводить процесс испарения соединений, включающих легколетучие компоненты; изучить в широком интервале температур электрофизические и оптические свойства пленок; изучить влияние технологических условий испарения на состав, структуру и свойства пленок; установить оптимальные условия получения ориентированных пленок; изготовить макеты некоторых приборов для электронной техники на основе пленок соединений  $A_3B_2^{IV}$ .

Научная новизна. Методом вакуумного термического испарения получены аморфные и кристаллические пленки полупроводниковых соединений  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$ , из них  $Cd_3P_2$  и  $Zn_3As_2$  - впервые. Показано, что основными технологическими факторами, определяющими структуру пленок являются температура и структура подложки. Установлено, что для пленок  $Zn_3P_2$  переход от аморфного к кристаллическому состоянию наблюдается при температурах подложки 150 - 230°C, для пленок  $Cd_3P_2$  при 80 ° 120°C, для пленок  $Zn_3As_2$  при

130 - 200°C и для пленок  $Cd_3As_2$  при 80 - 140°C. Дальнейшее увеличение температуры подложки приводило к повышению структурного совершенства кристаллических пленок. При этом для пленок  $Zn_3P_2$  и  $Cd_3P_2$  определяющим было направление [004], для пленок  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  направление [224]. Изучены электрические и оптические свойства пленок; получена фотолюминесценция на монокристаллах и пленках  $Zn_3As_2$  при 4,2 К с максимумом полосы 1,078 эВ и шириной 13 мэВ.

Практическая ценность работы. Установлены оптимальные технологические условия, позволяющие получать ориентированные кристаллические пленки соединений  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  с электрическими и оптическими свойствами, приближающимися к свойствам их монокристаллов. Это позволило изготовить на основе пленок  $Cd_3As_2$  датчик магнитного поля, обладающий высокой линейностью в диапазоне до 10 кГс со следующими параметрами: размеры -  $4 \times 2 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>,  $\gamma = 0,3$  В/А кГс,  $\alpha = 0,3$  %, на базе пленок  $Zn_3P_2$  изготовить диод Шоттки с к.п.д. ~1%.

Публикации. Материалы диссертации изложены в 9 публикациях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Апробация работ. Материалы диссертации доложены на VII и VIII Всесоюзных координационных совещаниях "Материаловедение полупроводниковых соединений группы A<sup>III</sup>V" (Воронеж, 1987г., Черновцы, 1990г.), на III Всесоюзной конференции молодых ученых и специалистов (Ужгород, 1989г.), на Всесоюзной конференции "Фосфаты и фосфорсодержащие сплавы" (Алма-ата, 1990г.), на конференции по физико-химическому анализу (Саратов, 1991г.), на ежегодной научной конференции сотрудников ИОНХ РАН (1992г.).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 129 страницах,

содержит 63 рисунков и 20 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 129 наименований.

### СОДЕРЖАНИЕ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность пленочной технологии и выбора соединений  $A_3B_2^{IIIV}$  в качестве объектов исследования, определены цели и показаны возможности практического использования результатов работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по диаграммам состояния системы  $A^{II}B^V$ , термодинамическим, кристаллохимическим и физическим свойствам соединений  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$ . Рассмотрены данные по электрофизическим, оптическим свойствам этих соединений, а также по методам получения пленок соединений  $A_3B_2^{IIIV}$ .

Вторая глава посвящена описанию методик исследования. Исследование пленок  $A_3B_2^{IIIV}$  проводили комплексом методов физико-химического анализа (рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного, химического и микроструктурного анализов) и изучением их электрических и оптических свойств.

Рентгенофазовый анализ проводили по методу Дебая - Шерера на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1.

Изучение структуры пленок осуществляли на установке ДРОН-3 с помощью методов Лауэ и Берга - Баррета, а также на основе микроструктурных исследований, которые проводили на оптическом структурном микроанализаторе "ЕРИQUANT".

Химический состав полученных пленок, их однородность и отклонение от стехиометрии определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре "PERKIN-ELMER - 303" (точность определения состава  $\pm 0,2$  ат.%), а также электронно-зондового микроанализа на установке "САМЕКАХ" (точность определения  $\pm 1-2$

масс.%).

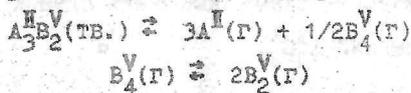
Измерение толщины пленок выполняли двумя независимыми методами: интерференционным методом на микроинтерферометре МИИ - 4 (точность определения  $\pm 5\%$ ) и гравиметрическим методом с помощью взвешивания.

Измерение электрических свойств пленок  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  проводили четырехзондовым потенциометрическим методом в "слабых" постоянных электрических и магнитных полях в интервале 77-300 К. Сопротивление высокоомных образцов оценивали с помощью тераомметра. Электрические свойства высокоомных пленок измеряли совместно с сотрудниками кафедры полупроводников физического факультета МГУ.

Оптические исследования были выполнены с помощью спектрофотометров ИК-14, UR-20, SPECTORD M-80, SPECTORD 61 NIR в интервале длин волн 1-20 мкм. Изучение фотолуминесценции пленок проводили в Институте физики твердого тела АН Беларуси в интервале 4,2-300 К.

В третьей главе описывается технология получения пленок соединений  $A_3B_2^{\text{IV}}$ .

Анализ литературных данных по физико-химическим свойствам показал, что полупроводниковые соединения  $A_3B_2^{\text{IV}}$  при испарении диссоциируют конгруэнтно по следующему уравнению [2,3]:



где,  $A^{\text{II}}$  - Zn и Cd,  $B^{\text{V}}$  - P и As. Конгруэнтная диссоциация позволяет использовать в качестве метода получения пленок стехиометрического состава вакуумное термическое испарение. Преимуществами данного метода являются его широкое применение для создания тонких металлических пленок и, как следствие, наличие технологического оборудования. Метод сравнительно прост и экономичен.

Пленки соединений  $A_{3V}^{II}$  получали на универсальных вакуумных установках ВУП-4 и ВУП-5 по технологической схеме, представленной на рис.1. Основными технологическими процессами были: получение исходной шихты, подготовка подложек, вакуумное испарение и контрольно-измерительные операции.

Процесс получения исходной шихты включал в себя дополнительную очистку исходных компонентов (Zn, Cd, P, As), синтез и рост



Рис.1. Технологическая схема получения пленок полупроводниковых соединений  $A_{3V}^{II}$ .

монокристаллов  $A_{3V}^{II}$ . При этом Zn и Cd дополнительно очищали методами зонной плавки и вакуумно-капельной фильтрации, P и As - методом вакуумной пересублимации. Общее содержание примесей в исходных реактивах согласно данным масс-спектрометрического анализа не превышало  $10^{-3}$  масс.%. Соединения синтезировали прямым

сплавлением исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в вертикальной синтетической печи. Монокристаллы выращивали из газовой фазы методом вакуумной пересублимации в горизонтальной двухзонной печи. В табл. 1 представлены температурно - временные режимы получения монокристаллов соединений  $A_3B_2^{IV}$ , которые использовались в качестве исходной шихты без дополнительных подготовительных операций. Приведенные температурно - временные режимы обеспечивали высокую степень чистоты и определенный гранулометрический состав шихты для получения пленок.

Таблица 1. Температурно - временные режимы получения исходной шихты

Соединение	Время, час.	Температура зоны испарения, °С	Температура зоны роста, °С	Градиент, °С/см
$Zn_3P_2$	72	740 - 775	680 - 700	10 - 15
$Cd_3P_2$	24	570 - 585	470 - 485	5 - 7
$Zn_3As_2$	48	730 - 740	640 - 650	6 - 9
$Cd_3As_2$	24	655 - 670	560 - 570	4 - 7

В качестве подложки были выбраны плоскопараллельные, ориентированные [0001] и полированные пластины из лейкосапфира -  $\alpha-Al_2O_3$  размером  $30 \times 24 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>. Выбор сапфира в качестве подложки был обусловлен тем, что коэффициенты термического расширения сапфира и соединений  $A_3B_2^{IV}$  сравнительно близки. Это позволяет избежать образования значительных механических напряжений, приводящих к отслоению и растрескиванию получаемых пленок.

Перед напылением подложки подвергали следующей обработке: механической и ультразвуковой очисткам; обезжириванию; травлению

в  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ; промывке в бидистиллированной воде и сушке.

Ввиду того, что испарение соединений  $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}$  происходит из твердой фазы, было важно выбрать соответствующую конструкцию испарителя, так как испарение из обычно применяемых гладких лодочек и проволочных нагревателей приводило к неконтролируемым потерям исходной шихты, что делало процесс получения пленок  $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}$  плохо воспроизводимым. Для уменьшения потерь шихты и улучшения воспроизводимости процесса получения пленок использовали специальные нагреватели, изготовленные из высокочистого графита в форме цилиндра, в которые вставлялись кварцевые испарители с калиброванными отверстиями. Для получения пленок фосфидов цинка и кадмия оптимальным являлся испаритель, состоящий из вольфрамового нагревателя в форме тонкой разборной трубочки с отверстиями, в которую вставлялась лодочка с определенными навесками шихты.

Исследования влияния скорости испарения, температуры подложек и количества вводимой исходной шихты на состав, структуру, толщину и свойства пленок соединений  $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}$  показали, что основными технологическими факторами, формирующими структуру, состав и свойства пленок, являются температура и структура подложки. Варьируя температуру подложки получали как аморфные, так и кристаллические пленки соединений  $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}$  стехиометрического состава, по свойствам приближавшиеся к монокристаллам этих соединений.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния технологических условий на состав, структуру и свойства пленок соединений  $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}$ .

Исследования химического состава пленок показали, что в широком интервале скоростей напыления при низких температурах подложки пленки соединений  $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}$ , как правило, характеризовались избыточным содержанием компонента В, что, естественно, сказыва-

лось на их электрофизических параметрах. Нагрев подложек в процессе напыления приводил к частичному реиспарению легколетучего компонента, что давало возможность регулировки химического состава получаемых пленок. Эмпирическим путем были определены оптимальные температуры подложек, при которых, согласно данным электронно-зондового микроанализа и атомно-абсорбционной спектроскопии, состав пленок максимально приближался к стехиометрическому, а их электрические свойства - к свойствам соответствующих монокристаллов (табл. 2-5).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в пленках с ростом температуры подложки наблюдается переход от аморфного состояния к кристаллическому.

Для  $Zn_3P_2$  (рис.2,а) аморфные пленки получались при температурах подложки до  $150^\circ C$ , с ростом температуры до  $230^\circ C$  наблюдалось постепенное увеличение в них кристаллической составляющей, а при температурах выше  $230^\circ C$  получались кристаллические пленки.

Таблица 2. Влияние температуры подложки на состав, структуру и свойства пленок  $Zn_3P_2$

Температура подложки, $^\circ C$	Состав, ат. % P	Удельное сопротивление, Ом. см	Концентрация носителей, $см^{-3}$	Подвижность носителей, $см^2/V \cdot c$	Размер зерна, мкм
200	41,5	$1 \cdot 10^6$	-	-	<0,5
280	41,3	$3 \cdot 10^5$	-	-	~ 1
300	41,2	$5 \cdot 10^4$	-	-	2
360	40,0	$6 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{14}$	1,3	2-3
380	40,0	$2 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^{14}$	5,2	3-4
400	38,1	$1 \cdot 10^6$	-	-	3
Монокристалл		$1,5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{14}$	10	-

Таблица 3. Влияние температуры подложки на состав, структуру и свойства пленок  $Cd_3P_2$

Температура подложки, °C	Состав, ат. % P	Удельное сопротивл. Ом·см	Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>	Подвижность носителей, см <sup>2</sup> /В·с	Размер зерна, мкм
50	45,0	-	-	-	-
80	-	2·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>19</sup>	10	<0,5
100	41,2	2·10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>18</sup>	30	0,5
120	-	1·10 <sup>-1</sup>	5·10 <sup>17</sup>	10 <sup>2</sup>	0,5-1
140	40,0	3·10 <sup>-2</sup>	4·10 <sup>17</sup>	5·10 <sup>2</sup>	1-2
160	39,1	1·10 <sup>-1</sup>	6·10 <sup>17</sup>	10 <sup>2</sup>	2
Монокристалл		3·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>17</sup>	10 <sup>3</sup>	-

Таблица 4. Влияние температуры подложки на состав, структуру и свойства пленок  $Zn_3As_2$

Температура подложки, °C	Состав, ат. % As	Удельное сопротивл. Ом·см	Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>	Подвижность носителей, см <sup>2</sup> /В·с	Размер зерна, мкм
200	42,0	-	-	-	<0,5
240	40,8	5·10 <sup>-1</sup>	8·10 <sup>17</sup>	16	0,5
300	40,1	4·10 <sup>-1</sup>	6·10 <sup>17</sup>	25	1-2
350	40,0	3,5·10 <sup>-1</sup>	6·10 <sup>17</sup>	25	2-3
390	40,0	2·10 <sup>-1</sup>	2,8·10 <sup>17</sup>	30	3-4
400	41,0	3,5·10 <sup>-1</sup>	5·10 <sup>17</sup>	10	3
Монокристалл		10	7·10 <sup>17</sup>	10	-

Для  $Cd_3P_2$  (рис.2,б) то же самое наблюдалось, соответственно, при 80 и 120°С, для  $Zn_3As_2$  (рис.2,в) - при 130 и 200°С, а для  $Cd_3As_2$  (рис.2,г) - при 80 и 140°С.

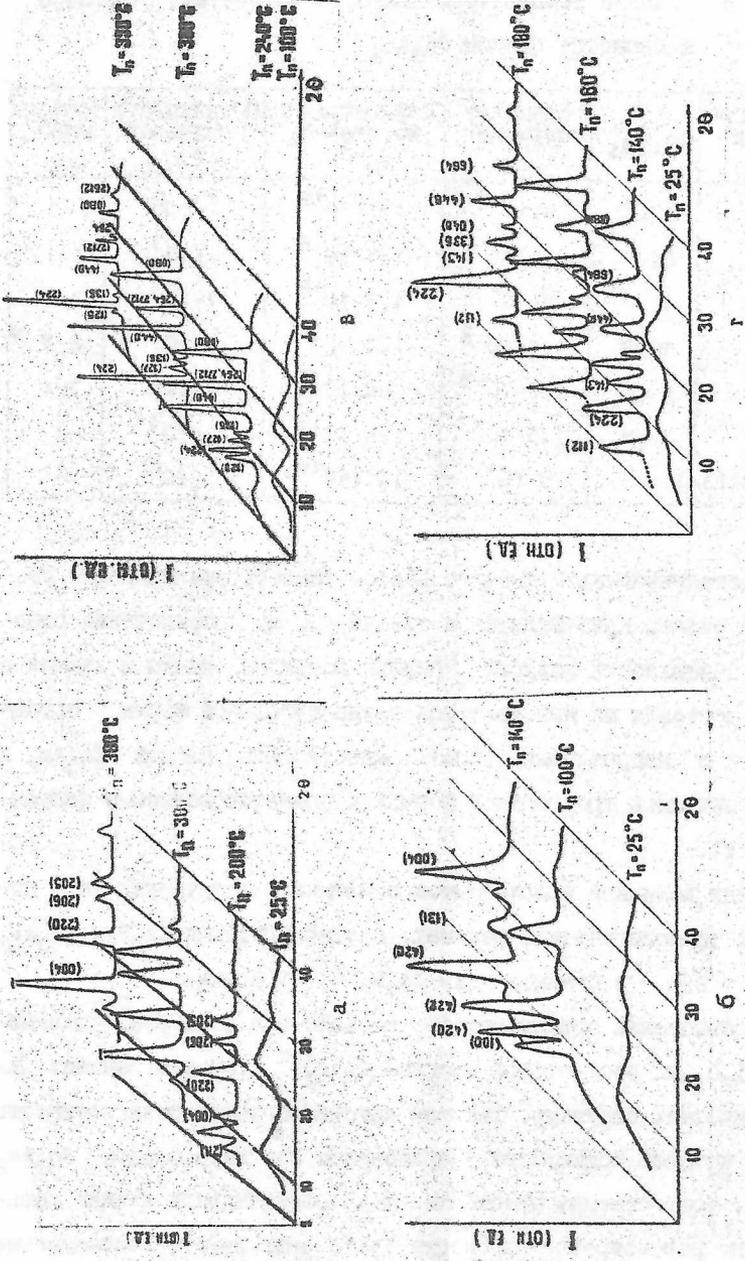


Рис. 2. Зависимость рентгеновских дифракций пленок  $Zn_3P_2$  (а),  $Cd_3P_2$  (б),  $Zn_3As_2$  (в) и  $Cd_3As_2$  (г) от условий получения

Таблица 5. Влияние температуры подложек на состав, структуру и свойства пленок  $Cd_3As_2$

Температура подложки, °C	Состав, ат. % As	Удельное сопротивление, Ом·см	Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>	Подвижность носителей, см <sup>2</sup> /В·с	Размер зерна, мкм
140	40,6	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^2$	~ 1
150	40,1	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^3$	1-1,5
165	40,0	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^3$	2-2,5
175	40,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^3$	2-3
180	40,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^3$	3-4
190	39,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^3$	3
Монокристалл		$5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^4$	-

В кристаллических пленках с ростом температуры подложки увеличивался размер кристаллитов и отмечалось их упорядочение относительно поверхности подложки. Пленки фосфидов цинка и кадмия в основном состояли из кристаллитов четырехугольной формы, ориентированных в направлении [004], кристаллиты пленок  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  отличались треугольной формой и ориентировались в направлении [224].

Средняя величина кристаллитов в пленках, полученных при оптимальных технологических режимах, составляла: для  $Zn_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  ~ 2,5 - 3,0 мкм, а для  $Cd_3P_2$  ~ 1-1,5 мкм.

Для объяснения ориентирующего воздействия сафировой подложки  $\alpha - Al_2O_3$  на рост пленок соединений  $A_3B_2^{IIIIV}$  проведен анализ их кристаллических структур. Так как кристаллографическая плоскость (224), в которой происходит упорядочение структур пленок  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$ , тождественна плоскости (111) элементарной ячейки мышьяка, можно рассмотреть плоскость (111) (рис. 3а, б). Расположение

атомов в этой плоскости элементарной ячейки ГЦК -структуры мышьяка подчинено закону плотнейшей упаковки с усредненным межатомным расстоянием  $4,17 \text{ \AA}$  для арсенида цинка и  $4,49 \text{ \AA}$  для арсенида кадмия. Отметим, что среднее минимальное расстояние между атомами металлов в аналогичных плоскостях такое же, как и в плоскостях мышьяка. Кристаллическая структура  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  описывается в гексагональной сингонии пр. гр.  $R\bar{3}c (D_{3d}^6)$  с двумя формульными единицами на элементарную ячейку. Атомы кислорода образуют приблизительно плотнейшую гексагональную упаковку; между слоями плотноупакованных атомов кислорода атомы алюминия занимают  $2/3$  образованных слоями кислорода междоузлий. Рассмотрим проекцию двойного слоя металл - кислород на кристаллографическую плоскость  $(0001)$  кристаллической структуры  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ . В этой двойной плоскости незанятые алюминием межузельные промежутки "кислородной" плоскости располагаются по центрам треугольников из атомов кислорода двух видов, развернутых по отношению друг - другу на  $180^\circ$  (Рис.4). Расчетное расстояние между однотипными свободными междоузлиями в обоих случаях одинаково и составляет величину  $4,75 \text{ \AA}$ . Геометрическое подобие кристаллографических плоскостей  $(224)$  структур  $\alpha - \text{Zn}_3\text{As}_2$  и  $\alpha - \text{Cd}_3\text{As}_2$  и  $(0001)$  структуры лейкосапфира подкреплено близостью соответствующих межатомных расстояний. При этом расхождение в параметрах этих плоскостей для арсенида цинка составляет  $14 \%$ , а для арсенида кадмия  $6\%$ , что согласно данным Л.С.Палатника является допустимым при сравнении кристаллических структур материалы подложки и пленки в геометрически подобных кристаллографических плоскостях и объясняет более эффективное ориентирующее воздействие сапфировой подложки на рост пленки полупроводящего арсенида кадмия.

В пятой главе приведены данные исследования люминесценции мо-

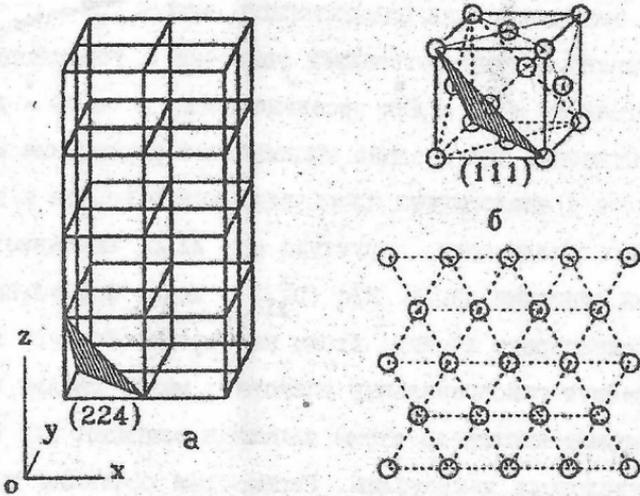


Рис.3. Кристаллическая структура  $\alpha$  -  $Zn_3As_2$  и  $\alpha$  -  $Cd_3As_2$ .  
 а - элементарная ячейка  $I4_1cd$ , состоящая из ячеек ГЦК - структуры As; б - элементарная ячейка и плоскость (111) ГЦК - структуры As.

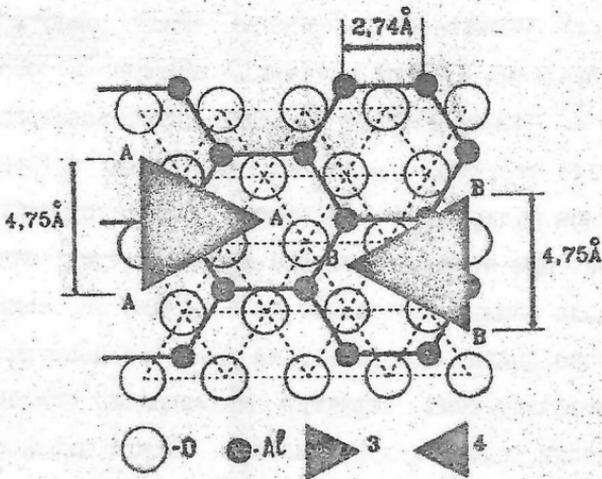


Рис.4. Схема взаимного расположения центров кристаллизации  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  на плоскости (0001)  $\alpha$  -  $Al_2O_3$ .

нокристаллов и пленок  $Zn_3As_2$ , а также содержится описание технологии и параметров холловских элементов на основе пленок  $Cd_3As_2$  и солнечных элементов на базе пленок  $Zn_3P_2$ .

Фотолюминесценция монокристаллов и пленок  $Zn_3As_2$  была изучена в интервале температур от 4,2 до 77 К. Спектр люминесценции кристаллов  $Zn_3As_2$  располагался в энергетическом интервале 1,05 - 1,15 эВ. При температуре 4,2К максимум люминесценции соответствовал 1,078 эВ. Люминесценция пленок  $Zn_3As_2$  сдвигалась в длинноволновую область спектра и характеризовалась наличием нескольких максимумов излучения с энергиями от 0,76 до 0,95 эВ. Анализ спектров позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом люминесценции при низких температурах является излучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда через мелкие акцепторные уровни ( $\sim 0,03$  эВ) в запрещенной зоне  $Zn_3As_2$ . Сопоставление спектров оптического пропускания и спектров люминесценции позволило определить ширину запрещенной зоны  $Zn_3As_2$ , равную 0,99; 1,09 и 1,11 эВ соответственно при 300, 77 и 4,2 К, что хорошо согласуется с данными по определению ширины запрещенной зоны по температурным зависимостям  $R$  и  $\rho$ .

На основе тонких пленок  $Cd_3As_2$  были изготовлены датчики магнитного поля. С этой целью проводили окрайбирование серийной сапфировой подложки  $30 \times 24 \times 0,5$  мм<sup>3</sup> на 24 элемента с площадью  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> и через специальную маску, приготовленную химическим травлением, наносились пленки  $Cd_3As_2$  так, чтобы обеспечить создание соответствующего числа датчиков крестообразной формы. Затем вакуумным напылением с помощью электролитической меди через специальную маску проводили металлизацию контактов. Площадь контакта составляла  $1 \times 1$  мм<sup>2</sup>. Для лучшей воспроизводимости параметров датчики магнитного поля подвергали термическому отжигу в атмосфере

инертного газа при температуре 140–150°С в течение 1–2 часов, а затем к ним припаивали электрические контакты. Для обеспечения механической прочности и стабильности поверхность элементов покрывали химически стойким лаком. Последующее финишное скрайбирование обеспечивало разделение общей подложки на 24 отдельных элемента. Результаты испытаний датчиков магнитного поля на основе пленок  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при 300 К представлены в табл. 6.

Таблица 6.

$T_{\text{П}},$ °С	$d,$ МКМ	$R_{\text{Х}},$ ОМ	$N,$ кГц	$I_{\text{Х}},$ МА	$U_{\text{Н}},$ МВ	$\gamma,$ В/А·кГц
180	1,5	32	3	5	5,5	0,36
	2,0	24	3	5	4,6	0,28
	2,5	20	3	2	1,4	0,23
			3	3	2,2	0,24
			3	5	3,4	0,24
			5	5	6,0	0,24
7	5	8,4	0,24			
9	5	10,8	0,24			
165	1,5	53	3	5	3,5	0,23
	2,0	40	3	5	2,8	0,18
	2,5	32	3	5	2,2	0,15
170	1,5	37	3	5	3,9	0,26
	2,0	28	3	5	3,0	0,20
	2,5	22	3	5	2,4	0,16

Как показали результаты этих испытаний, Холловские элементы на основе пленок  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  обладают высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью параметров и отличаются технологичностью их изготовления.

С целью изучения возможности применения тонких пленок  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  в солнечной энергетике были изготовлены диоды Шоттки и измерены

их характеристики.

Диод Шоттки изготавливали напылением  $Zn_3P_2$  на лейкосапфировую подложку, покрытую  $SnO_2$ . Для создания барьера Шоттки через специальную маску с диаметром отверстия 1 мм напыляли Mg-толщиной 0,1 - 0,2 мкм.

Измерение параметров проводили в темноте и при освещении вольфрамовой лампой. Интенсивность освещения соответствовала 10 мВт/см<sup>2</sup>. Исследования показали, что лучшими параметрами обладают диоды Шоттки, изготовленные на основе пленок  $Zn_3P_2$ , напыленных при температурах подложки 350 - 380°С :  $U_{x.x.} = 0,32$  В;  $J_{к.з.} = 0,7$  мА/см<sup>2</sup>;  $FF = 0,45$ ;  $\eta \sim 1\%$ .

В В В О Д Ы

1. Методом вакуумного термического испарения получены аморфные и кристаллические пленки соединений  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3P_2$  на ориентированных лейкосапфировых подложках, исследовано влияние технологических факторов на их состав, структуру и свойства.
2. Показано, что основными технологическими факторами, определяющими структуру и состав пленок, являются температура и структура подложки. Для пленок  $Zn_3P_2$  переход от аморфного к кристаллическому состоянию наблюдали при температурах подложки 150 - 230°C, для пленок  $Zn_3As_2$  - при 130 - 200°C, для пленок  $Cd_3P_2$  - при 80 - 120°C и для пленок  $Cd_3As_2$  - при 80 - 140°C. Дальнейшее увеличение температуры подложки приводило к повышению структурного совершенства кристаллических пленок. При этом для пленок  $Zn_3P_2$  и  $Cd_3P_2$  определяющим было кристаллографическое направление [004], для пленок  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  - направление [224].
3. Установлены оптимальные технологические условия, позволяющие получать ориентированные кристаллические пленки соединений  $A_3B_2^IV$  толщиной до 3 мкм, с электрическими и оптическими свойствами, приближающимися к свойствам их монокристаллов.
4. Впервые на монокристаллах и пленках  $Zn_3As_2$  получена фотолуминесценция при 4,2 К с максимумом полосы 1,078 эВ и полушириной 13 мэВ, что хорошо согласуется с данными по определению ширины запрещенной зоны. Показано, что люминесценция, по-видимому, обусловлена излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда через энергетические состояния в запрещенной зоне, энергия активация которых 0,03 эВ.
5. На основе пленок  $Cd_3As_2$  изготовлены датчики магнитного поля,

обладающие высокой линейностью в диапазоне до 10 кГц со следующими параметрами: размеры  $4 \times 2 \times 0,5 \text{ мм}^3$ , чувствительность  $\gamma = 0,3 \text{ В/А кГц}$ , температурный коэффициент  $\alpha = 0,3 \text{ \%}/^\circ\text{С}$ .

6. На базе пленок  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  изготовлен диод Шоттки, испытания вольт-амперных характеристик которого при освещенности  $10 \text{ мВт/см}^2$  показали к.п.д.  $\sim 1 \text{ \%}$ .

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Жалилов Н.С. Получение свойства пленок  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . // В сб. тез. IV конференции молодых ученых "Научные достижения и разработки молодых ученых - народному хозяйству." Ужгород, 1989. С. 62
2. Маренкин С.Ф., Жалилов Н.С., Саныгин В.П., Квардаков А.М., Пашкова О.Н. Получение и свойства тонких пленок  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  // Изв. АН СССР Неорганич. материалы. 1990, т.26, № 9, С.1975-1976
3. Жалилов Н.С., Саныгин В.П., Квардаков А.М., Пашкова О.Н., Дрьев Г.С., Маренкин С.Ф. Получение и свойства тонких пленок арсенидов цинка и кадмия // В сб. тез. VIII Всесоюзного совещания "Материаловедение полупроводниковых соединений группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ ", Черновцы, 1990, С. 100
4. Жалилов Н.С., Саныгин В.П., Квардаков А.М., Пашкова О.Н., Дрьев Г.С., Маренкин С.Ф. Получение и свойства тонких пленок фосфидов цинка и кадмия // В сб. тез. VIII Всесоюзного совещания "Материаловедение полупроводниковых соединений группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ ", Черновцы, 1990, С. 101
5. Дрьев Г.С., Жалилов Н.С., Маренкин С.Ф. Рентгеноструктурные исследования некристаллических пленок соединений группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ . // В сб. тез. VIII Всесоюзного совещания по физико-химическому

анализу, Саратов, 1991, С. 163

6. Жалилов Н.С., Юрьев Г.С., Маренкин С.Ф. Получение и рентгено-фазовые исследования тонких пленок арсенида цинка // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1991, т.27, № 12, С.2499-2501
7. Юрьев Г.С., Жалилов Н.С., Маренкин С.Ф. Рентгенографическое изучение тонких пленок соединений группы  $A^{II}B^V$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1992, т.28, № 6, С. 1232-1238
8. Маренкин С.Ф., Жалилов Н.С., Мудрый А.В., Патук А.И., Шакин А.И. Оптические свойства монокристаллов и пленок  $Zn_3As_2$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1992, т.28, № 10, С.2077-2084
9. Жалилов Н.С., Саньгин В.П., Юрьев Г.С., Маренкин С.Ф., Лазарев В.Б. Ориентированные пленки полупроводниковых соединений  $Zn_3As_2$  и  $Cd_3As_2$  // Ж. Неорг. химия, 1992, т.28, № 9, С.2109-2119

Список цитируемой литературы.

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы  $A^{II}B^V$  // М., Наука, 1978.
2. Маренкин С.Ф., Шевченко В.Я., Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Горгораки В.М. Исследование термической диссоциации полупроводников группы  $A^{II}B^V$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т.16, № 10, С.1757
3. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрические исследования сублимации  $Cd_3As_2$  // Ж. Физич. химии, 1989, т.63, № 2, С.325-328