

Н. С. БОЛТОВЕЦ, Н. А. ГОРЮНОВА, В. Д. ПРОЧУХАН, М. СЕРГИНОВ
ПОЛУЧЕНИЕ CdSiAs_2 В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком В. П. Константиновым 24 VI 1969)

В 1965 году был получен первый стеклообразный полупроводник на основе тетраэдрической фазы, не содержащей элементов шестой группы (1). С тех пор круг подобных веществ значительно расширился (2). Стекла этой группы обладают рядом специфических свойств, например, сравнительно высокой температурой размягчения (в интервале 390—450°С).

Мы поставили своей задачей получить более тугоплавкое стекло из соответствующих тройных соединений с тетраэдрической структурой, пользуясь соображениями о связи способности к стеклообразованию с искажением валентных углов. Для опытов был выбран CdSiAs_2 , тетрагональное сжатие решетки которого равно 0,15.

Соединение CdSiAs_2 прямым синтезом получить не удастся. Кристаллы можно получить методом кристаллизации из раствора в расплаве при наличии градиента температуры и подпитки расплава (3). Закалка расплава, полученного сплавлением стехиометрических количеств элементов, а также расплава соединения CdSiAs_2 , полученного по методике (3), приводит к образованию стекла CdSiAs_2 . Вещество после закалки имеет характерный для стекла раковистый излом. На микрошлифах не обнаружено посторонних включений и величина микротвердости в кристаллическом и стеклообразном состоянии составляет $H_{50}(\text{кр}) = 600 \text{ кг/мм}^2$ и $H_{50}(\text{стекло}) = 510 \text{ кг/мм}^2$ соответственно. Заниженное значение микротвердости в стекле по сравнению с кристаллом наблюдалось также и в других стеклах этого класса (2). Рентгеноструктурный анализ не обнаруживает кристаллических включений. На рентгенограммах стекла имеются размытые галло, характерные для стекла. Проводился изотермический отжиг стекол с последующим рентгеноструктурным анализом. Установлено, что стекла кристаллизуются при $t > 500^\circ\text{C}$ в структуре халькопирита. На дебаеграмме проявляется система линий, характерная для CdSiAs_2 . Других линий на рентгенограммах закристаллизованных стекол не обнаружено.

На рис. 1 приведена термограмма стекла при скорости нагревания 7° в минуту*. Эффект при $t = 490^\circ\text{C}$ связан с размягчением, а при $t = 575^\circ\text{C}$ — с наиболее интенсивной кристаллизацией. Судя по термограмме, размягчение и интенсивная кристаллизация разделены сравнительно узким интервалом температур. Кристаллизация происходит с значительным выделением тепла, как и в других стеклах этого класса (4). Согласно знаку термо-э.д.с., стекло CdSiAs_2 имеет p -тип проводимости. Температур-

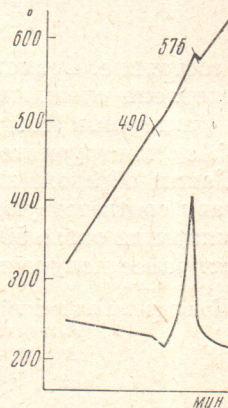


Рис. 1. Термограмма стеклообразного CdSiAs_2

* Авторы выражают благодарность Н. И. Коузовой за предоставление данных по термическому анализу.

ная зависимость электропроводности, представленная на рис. 2, измерялась в интервале температур 300—850° К по общепринятой методике. В качестве контактов использовались сварные платиновые электроды. При $t > 500^\circ \text{C}$ происходят необратимые изменения электропроводности, обусловленные кристаллизацией стекла. Оценена температура начала кристаллизации (510°C), что согласуется с данными термического анализа и отжига.

Энергия активации электропроводности оценена по высокотемпературному наклону графика $\lg \rho(1/T)$ (где изменения электропроводности с температурой обратимы) по формуле: $\rho = \rho_0 \exp \frac{\Delta E}{2kT} \cdot \Delta E_{\text{эл}}$ составляет 1,1 эв, что гораздо меньше ширины запрещенной зоны CdSiAs_2 в кристаллическом состоянии ($\Delta E = 1,62$ эв при 80°K), оцененной из спектров рекомбинационного излучения (5).

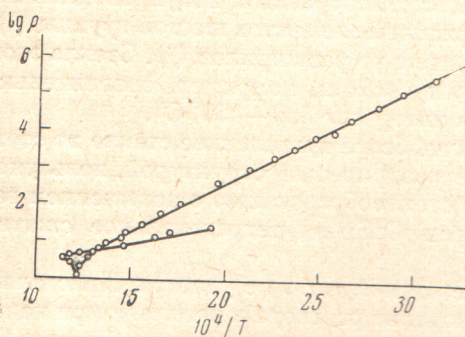


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления стеклообразного CdSiAs_2

Стеклообразование наблюдается в соединениях типа $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ со значительным тетрагональным сжатием. Так как CdSiAs_2 имеет наибольшее тетрагональное сжатие в ряду соединений, способных к стеклованию (CdGeAs_2 (0,11), CdGeP_2 (0,12), CdSiAs_2 (0,15)), мы попытались оценить значение этого фактора в CdSiAs_2 . Оказалось, что для получения CdSiAs_2 в стеклообразном состоянии гребутся скорости, большие, чем для CdGeAs_2 и CdGeP_2 . Следовательно, величина тетрагонального сжатия в этом соединении не является главным фактором для перехода в стеклообраз-

ное состояние. Возможно, что сравнительная трудность стеклообразования обусловлена сложным характером плавления или другими неизвестными факторами (соединения CdGeAs_2 и CdGeP_2 плавятся, в отличие от CdSiAs_2 , конгруэнтно) (6).

Таким образом, впервые получен стеклообразный полупроводник, по составу соответствующий соединению CdSiAs_2 , обладающий температурой размягчения около 500°C , что значительно превышает температуру размягчения ранее полученных стекол такого же типа и халькогенидных стекол.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР
Академия наук СССР
Ленинград

Поступило
16 VI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. А. Вайполин, Н. А. Горюнова и др., ДАН, 160, 633 (1965). 2 Н. А. Горюнова, Сложные алмазоподобные полупроводники, М., 1968. 3 G. K. Averkieva, N. A. Gogunova et al., Phys. Stat. Sol., 34, № 1 (1969). 4 З. У. Борисова, Н. А. Горюнова и др., Вестн. Ленингр. унив., № 8 (1969). 5 А. С. Борщевский, Ю. А. Валов и др., Физ. и техн. полупроводников, 2, 9, 1367 (1968). 6 А. С. Борщевский, Н. Д. Роенков, ЖНХ, 14, 2253 (1969).