

УДК 546.05.01.03

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Г. Б. БОКИЙ, Г. И. ГОНЧАРЕНКО,  
Г. Г. ДВОРЯНКИНА, В. И. КОВАЛЕВ, В. Я. ШЕВЧЕНКО

# СВОЙСТВА $\beta$ -ФАЗЫ АРСЕНИДА КАДМИЯ

В работе <sup>(1)</sup> было впервые указано на существование трех полиморфных превращений в арсениде кадмия при температурах 230°, 465° и 595° С. Кроме того в <sup>(2)</sup> отмечены некоторые особенности температурных зависимостей постоянной Холла и удельного сопротивления при ~230° С. Однако данные <sup>(1)</sup> до сих пор не подтверждены результатами других авторов (например, <sup>(3)</sup>), и вопросы, связанные с полиморфизмом  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при высоких температурах, остаются нерешенными. Анализ большого числа литературных данных показывает, что имеются серьезные отличия в параметрах кристаллической решетки и в электрических свойствах (даже для одной и той же фазы), что связано, по нашему мнению, прежде всего со способом получения материала (см. табл. 1). Это означает, вероятно, что  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  является нестехиометрическим соединением и имеет широкую область гомогенности. Возможно, также, что стабильность различных фаз  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при комнатных температурах определяется степенью выполнения стехиометрических соотношений. Из вышесказанного следует, что исследованиям полупроводниковых свойств  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  должны предшествовать тщательные рентгеноструктурные и физико-химические исследования.

Наиболее достоверно установлено наличие полиморфного превращения  $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightarrow \beta\text{-Cd}_3\text{As}_2$  при температурах порядка 595° С, тем не менее до

Таблица 1

Свойства  $\text{Cd}_3\text{As}_2$

| Метод получения                                                                                                                             | Параметры решетки, Å                             | Электрические свойства                                                                                                                                                                                                                                                                | Источник          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Порошок получен при ~ 700°С                                                                                                                 | $a = 6,29$                                       | —                                                                                                                                                                                                                                                                                     | ( <sup>4</sup> )  |
| Исходные Cd и As в стехиометрических количествах выдерживались при 640°С 2 часа. Из этого материала изготовлены пленки испарением в вакууме | —                                                | $\epsilon_g \text{ эл} = 0,14 \text{ эВ}$<br>$\epsilon_g \text{ опт} = 0,49 \text{ эВ (90° К)}$                                                                                                                                                                                       | ( <sup>5</sup> )  |
| Монокристаллы получены методом Чохральского. Пленки приготовлены испарением в вакууме                                                       | —                                                | $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$<br>$\epsilon_g \text{ опт} = 0,5 \text{ эВ (на пленках)}$<br>$R_{\text{с}4,2^\circ \text{ К}} = 5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$<br>$R_{\text{с}300^\circ \text{ К}} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ | ( <sup>7</sup> )  |
| Из газовой фазы                                                                                                                             | $a = 8,94 \pm 0,05$<br>$c = 12,65 \pm 0,08$      | —                                                                                                                                                                                                                                                                                     | ( <sup>6</sup> )  |
| Из газовой фазы. Затем отжиг при 500°С в течение 8 суток                                                                                    | $a = 12,650$<br>$c = 25,446$                     | $n\text{-тип}$<br>$\epsilon_g \text{ эл} = 0,14 \text{ эВ}$<br>$n = 2 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$                                                                                                                                                                | ( <sup>8</sup> )  |
| Сплавлялись стехиометрические количества Cd и As при 800°С и охлаждали до комнатной температуры                                             | $a = 12,654 \pm 0,002$<br>$c = 25,458 \pm 0,004$ | $\epsilon_g \text{ эл} = 0,14 \text{ эВ}$                                                                                                                                                                                                                                             | ( <sup>10</sup> ) |
| Стехиометрические количества Cd и As нагреты в вакууме при 675°С в течение 18 час., затем при 850°С 2 часа и закалены                       | $a = 12,67 \pm 0,01$<br>$c = 25,48 \pm 0,02$     | —                                                                                                                                                                                                                                                                                     | ( <sup>9</sup> )  |
| Из газовой фазы                                                                                                                             | $a = 12,58$<br>$c = 25,29$                       | $n\text{- и } p\text{-тип}$<br>$\epsilon_g \text{ эл} = 0,45 \text{ эВ (} n\text{-тип)}$<br>$\epsilon_g \text{ эл} = 0,2 \text{ эВ (} p\text{-тип)}$                                                                                                                                  | ( <sup>11</sup> ) |



настоящего времени не были известны свойства  $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2$ . При получении  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  из газовой фазы в закрытом объеме при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  удалось получить крупные образцы  $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2$  из материала, осажденного на холодной части ампулы \*. Наличие  $\beta$ -фазы было подтверждено рентгеновским анализом. Дебаеграмма от порошка полученного материала хорошо индиферировалась в кубической гранецентрированной решетке с периодом  $a = 6,05 \text{ \AA}$ . В табл. 2 приведено сравнение экспериментальных и вычисленных межплоскостных расстояний для этой решетки. Отметим, что полученное нами значение периода решетки несколько отличается от данных (1, 4) (6,29 и 6,39  $\text{\AA}$  соответственно).

Был проведен химический анализ на стехиометрию полученного материала (табл. 3)

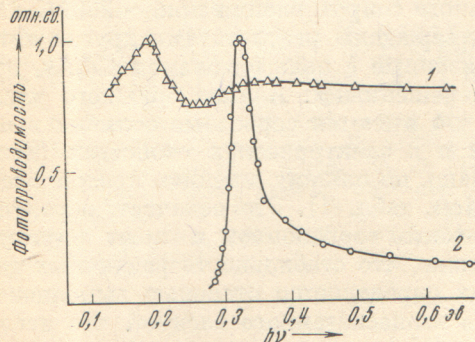


Рис. 1

Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости для образцов  $\alpha$ -фазы (1) и  $\beta$ -фазы (2) арсенида кадмия при  $300^\circ\text{K}$

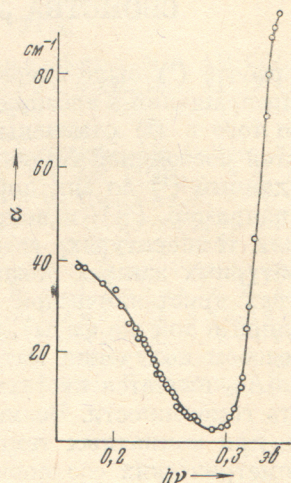


Рис. 2

Рис. 2. Спектральное распределение оптического поглощения в  $\beta$ -фазе арсенида кадмия при  $300^\circ\text{K}$

и металлографические исследования. Все полученные образцы представляли собой однофазные, крупноблочные кристаллы, достаточно однородные по электрическим параметрам. Для сравнения, по методике, предло-

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и вычисленных межплоскостных расстояний для  $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2$

| $hkl$ | $d_{\text{выч.}}$<br>А | $d_{\text{эксп.}}$<br>А | Интен-сивн. | $hkl$ | $d_{\text{выч.}}$<br>А | $d_{\text{эксп.}}$<br>А | Интен-сивн. |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------|-------|------------------------|-------------------------|-------------|
| 111   | 3,493                  | 3,490                   | О. с.       | 531   | 1,022                  | 1,020                   | Ср.         |
| 200   | 3,025                  | 3,025                   | О. о. сл.   | 600   | 1,009                  | —                       | —           |
|       |                        |                         |             | 442   | —                      | —                       | —           |
| 220   | 2,140                  | 2,137                   | О. о. с.    | 620   | 0,957                  | 0,956                   | Ср. сл.     |
| 311   | 1,823                  | 1,822                   | О. с.       | 533   | 0,922                  | 0,922                   | Сл.         |
| 222   | 1,748                  | —                       | —           | 622   | 0,912                  | —                       | —           |
| 400   | 1,512                  | 1,510                   | Сл.         | 444   | 0,873                  | 0,874                   | О. сл.      |
| 331   | 1,390                  | 1,383                   | Ср. с.      | 551   | 0,846                  | 0,847                   | Ср. сл.     |
|       |                        |                         |             | 711   | —                      | —                       | —           |
| 420   | 1,354                  | —                       | —           | 640   | 0,840                  | —                       | —           |
| 422   | 1,232                  | 1,234                   | С.          | 642   | 0,807                  | 0,807                   | Ср. с.      |
| 511   | 1,163                  | 1,170                   | Ср. сл.     | 553   | 0,787                  | 0,788                   | Ср. с.      |
| 333   | —                      | —                       | —           | 731   | —                      | —                       | —           |
| 440   | 1,071                  | 1,071                   | Сл.         |       |                        |                         |             |

женной в (5), были получены образцы  $\alpha$ -фазы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Рентгеноструктурный анализ этих образцов показал, что они имеют тетрагональную ячейку с параметрами  $a = 12,58 \text{ \AA}$ ,  $c = 25,29 \text{ \AA}$  (пространственная группа  $C_{4v}^{12} - Iacd$ ). Результаты других исследований приведены в табл. 3.

\* Такой способ получения  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  был предложен нам Т. А. Зюбиной.



Одним из основных вопросов нашего исследования являлось определение ширины запрещенной зоны обеих фаз  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , так как именно по этим данным имеются значительные расхождения в литературе. С этой целью были проведены измерения температурной зависимости постоянной Холла, исследование фотоэлектрических и оптических свойств образцов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

Измерения спектров фотопроводимости были выполнены при комнатной температуре с использованием трансформатора с низкоомным входом и резонансного усилителя с синхронным детектированием. Частота модуляции светового пучка составляла 12,5 гц. Для фотоэлектрических и оптических измерений использовались образцы размерами  $0,6 \times 2 \times 10$  мм. Однородность образцов  $\beta$ -фазы проверялась по изменению спектра оптического пропускания при сканировании светового пучка по длине образца. Характер спектра и коэффициент пропускания существенно не менялись. На рис. 1 представлены спектральные зависимости фотопроводимости образцов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, приведенные к постоянной падающей мощности на единицу длины волны (с помощью никелевого болометра). Малая концентрация электронов проводимости в образцах  $\beta$ -фазы позволила измерить оптическое пропускание образца толщиной 0,66 мм. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона показана на рис. 2. В области 0,3 эв наблюдается резкое увеличение коэффициента поглощения, обусловленное, по-видимому, прямыми собственными переходами. Увеличение коэффициента поглощения при уменьшении энергии фотона, объясняется, вероятно, поглощением на свободных носителях. Определенная из фотопроводимости (по 50% спаду) и из измерений оптического поглощения ширина запрещенной зоны  $\beta$ -фазы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при комнатной температуре составляет 0,31 эв (4 $\mu$ ).

Из измерений температурной зависимости постоянной Холла в области собственной проводимости, проведенных по ранее описанной методике (2), получена величина ширины запрещенной зоны (аппроксимированной к 0° К) 0,52 эв для  $\beta$ -фазы и 0,135 эв для  $\alpha$ -фазы (рис. 3). Оценка ширины запрещенной зоны по максимуму фотопроводимости при 80 и 300° К для  $\beta$ -фа-

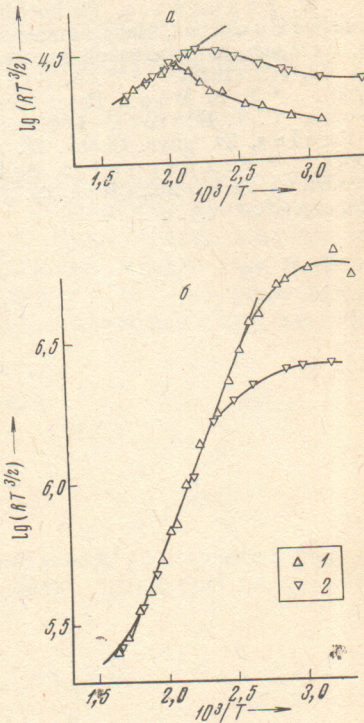


Рис. 3. Температурные зависимости постоянной Холла для  $\alpha$ -фазы (а) и  $\beta$ -фазы (б)  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , представленные в координатах  $\lg(RT^{3/2}) = f(10^3/T)$ . 1 — нагревание, 2 — охлаждение

Таблица 3

Свойства  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$

| Фаза           | Стехиометрич. состав образца, ат. % | Тип проводимости | Концентрация электронов, см <sup>-3</sup> |                     | Подвижность, см <sup>2</sup> /в.сек |                  | Ширина запрещенной зоны, эв |                  |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|
|                |                                     |                  | при 4,2° К                                | при 300° К          | при 4,2° К                          | при 300° К       | электр.                     | оптич.           |
| $\alpha$ -фаза | 60,0 Cd<br>40,0 As                  | n                | $1,05 \cdot 10^{18}$                      | $1,1 \cdot 10^{18}$ | $10^5$                              | $1,5 \cdot 10^4$ | 0,135<br>(0° К)             | —                |
| $\beta$ -фаза  | 58,5 Cd<br>41,5 As                  | n                | $3 \cdot 10^{18}$                         | $6 \cdot 10^{18}$   | $6 \cdot 10^3$                      | $2 \cdot 10^3$   | 0,56<br>(0° К)              | 0,31<br>(300° К) |



зы дает значение 0,51 и 0,33 эв соответственно, и в предположении линейного изменения с температурой ( $\alpha \simeq -8,5 \cdot 10^{-4}$  эв/град) хорошо согласуется с данными электрических измерений.

Институт радиотехники и электроники  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
16 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Zdanowicz, *Fizikochimia ciala stalego*, Warszawa, 1967, S. 77. <sup>2</sup> В. Я. Шевченко и др., *Неорганические материалы*, 5, 11, 2045 (1969). <sup>3</sup> М. Касымова, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1969. <sup>4</sup> L. Passerini, *Gazetta chim. ital.*, 58, 775 (1928). <sup>5</sup> G. A. Steigman, J. Goodyear, *Acta crystallogr.*, 24, 1062 (1968). <sup>6</sup> T. S. Moos, *Proc. Phys. Soc., London*, 63, 167 (1950). <sup>7</sup> S. E. R. Hiscocks, C. T. Elliott, *J. Mater. Sci.*, 4, 784 (1969). <sup>8</sup> M. V. Stackelberg, R. Paulus, *Zs. phys. Chem.*, 28, 429 (1935). <sup>9</sup> N. Sexer, *Phys. Stat. Sol.*, 21, 225 (1967). <sup>10</sup> W. Zdanowicz, *Bull. acad. Pol. Ser. chim.*, 12, 3, 169 (1964). <sup>11</sup> К. Б. Алешикова и др., *Сборн. тр. по полупроводн. матер. и их применению*, Воронеж, 1968, стр. 49.