

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН  
КУЛЯБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. А. РУДАКИ**

*На правах рукописи*

УДК 669.17:546.86.87



**ШАРИПОВ Аламшо Партоевич**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНТИМОНИДА И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ  
В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук по специальности**

**05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике)**

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор

Каримов Самаритдин Каримович

Душанбе – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                                                                  | <b>5</b>  |
| <b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....</b>                                                                               | <b>7</b>  |
| <b>ГЛАВА 1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ</b>                                                                          |           |
| <b>АРСЕНИДА И АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ</b>                                                                   |           |
| <b>МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ (Обзор литературы).....</b>                                                          | <b>13</b> |
| 1.1. Место бинарных арсенидов и антимонидов галлия<br>в системе соединений типа $GaV^V$ . Перспективы применения..... | 13        |
| 1.2. Общие закономерности формирования простых<br>антимонидов и арсенидов галлия .....                                | 20        |
| 1.3. Закономерности образования антимонидов и арсенидов<br>галлия типа $GaV^V$ и твердых растворов на их основе.....  | 23        |
| 1.4. Современные аспекты теории электронных расплавов.....                                                            | 23        |
| 1.5. Модели приближения.....                                                                                          | 24        |
| 1.5.1. Квазикристаллическое приближение.....                                                                          | 24        |
| 1.5.2. Приближение модели «Почти свободных электронов».....                                                           | 25        |
| 1.5.3. Двухзонная модель .....                                                                                        | 26        |
| 1.5.4. Метод сильной связи.....                                                                                       | 26        |
| 1.6. Определение основного направления исследований.....                                                              | 26        |
| 1.7. Выводы по главе 1.....                                                                                           | 33        |
| <b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ</b>                                                                       |           |
| <b>СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В</b>                                                                           |           |
| <b>ТВЁРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ.....</b>                                                                               | <b>36</b> |
| 2.1. Методы измерения эффекта Холла.....                                                                              | 36        |
| 2.1.1. Метод постоянного тока и постоянного магнитного поля.....                                                      | 36        |
| 2.1.2. Метод переменного тока.....                                                                                    | 37        |
| 2.1.2.1. Метод переменного тока и постоянного магнитного поля.....                                                    | 38        |
| 2.1.2.2. Метод постоянного тока и переменного магнитного поля.....                                                    | 41        |

|                                                                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.2.3. Метод переменного тока и переменного магнитного поля.....                                                                                                     | 42        |
| 2.2. Неизотермические условия реального эксперимента<br>и измерение эффекта Холла.....                                                                                 | 45        |
| 2.3. ЭДС неэквипотенциальности.....                                                                                                                                    | 47        |
| 2.4. Магнито-гидродинамический (МГД) эффект.....                                                                                                                       | 47        |
| 2.5. Основные требования к установке для измерения<br>эффекта Холла в жидких полупроводниках.....                                                                      | 48        |
| 2.6. Конструкция установки измерительных ячеек<br>для исследования эффекта Холла, электропроводности и<br>термо-эдс расплавов полупроводников.....                     | 49        |
| 2.7. Погрешность измерений.....                                                                                                                                        | 54        |
| 2.8. Современные проблемы исследования жидких металлов<br>и полупроводников.....                                                                                       | 56        |
| 2.9. Выводы по главе 2.....                                                                                                                                            | 64        |
| <b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ<br/>СВОЙСТВ АНТИМОНИДОВ И АРСЕНИДОВ ГАЛЛИЯ<br/>В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗЕ.....</b>                                             | <b>65</b> |
| 3.1. Термодинамические свойства.....                                                                                                                                   | 68        |
| 3.2. Теплопроводность.....                                                                                                                                             | 69        |
| 3.3. Электрофизические методы. Электропроводность и термо-эдс.....                                                                                                     | 70        |
| 3.4. Эффект Холла.....                                                                                                                                                 | 81        |
| 3.5. Методика исследования электропроводности, термо-эдс и<br>эффекта Холла в расплавах полупроводников.....                                                           | 83        |
| 3.6. Выводы по главе 3.....                                                                                                                                            | 84        |
| <b>ГЛАВА 4. СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ<br/>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ И<br/>ЛЕГИРОВАННЫХ АНТИМОНИДА И АРСЕНИДА<br/>ГАЛЛИЯ В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗЫ.....</b> | <b>85</b> |
| 4.1. Общие закономерности образования арсенида<br>и антимонида галлия типа $A^{III}B^V$ .....                                                                          | 85        |

|                                                                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2. Технологические процессы синтеза и выращивания<br>монокристаллов двойных соединений GaAs и GaSb.....                                                             | 88         |
| 4.3. Теплопроводность и термодинамические свойства соединения<br>типа $A^{III}B^V$ и твердые растворы GaSb-GaAs в тройной системе Ga-As-Sb.....                       | 93         |
| 4.4. Твёрдые растворы GaSb - GaAs в тройной системе Ga-As-Sb.....                                                                                                     | 100        |
| 4.5. Некоторые электрофизические свойства твердых<br>растворов системы GaSb – GaAs.....                                                                               | 104        |
| 4.6. Изучение растворимости примеси хрома в GaAs и GaSb<br>методом микротвердости.....                                                                                | 111        |
| 4.7. Исследование электрофизических свойств полупроводниковых<br>соединений антимонида галлия (GaSb), и легированных примесью<br>хрома в температурном интервале..... | 120        |
| 4.8. Исследование некоторых электрофизических свойств<br>арсенида галлия чистого и легированного хрома.....                                                           | 127        |
| 4.9. Изучение влияния примеси хрома на поверхностное натяжение<br>расплавов и микротвердость монокристаллов в состава GaSb и GaAs.....                                | 132        |
| 4.10. Выводы по главе 4.....                                                                                                                                          | 136        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>                                                                                                                                                | <b>139</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>                                                                                                                                         | <b>142</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>                                                                                                                                                | <b>152</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность и необходимость проведения исследования.** Развитие современной электронной техники требует постоянного целенаправленного поиска новых полупроводниковых материалов, имеющих разнообразное сочетающих электрофизические, физико-химические, термоэлектрические, термодинамические и другие свойства в широком интервале температур, включая и жидкую фазу.

Перспективными полупроводниковыми соединениями являются двойные и тройные халькогениды галлия соединения группы  $A^{III}B^V$  и в частности твердые растворы на их основе. На основе литературного обзора по соединениям  $A^{III}B^V$  установлено, что полупроводники этих типов обладают эффективными сочетаниями электрофизических и термоэлектрических свойств, которые могут быть исследованы как на поликристаллических, так и на монокристаллических образцах. Выращивание монокристаллов для некоторых халькогенидов галлия, методом газотранспортной реакции, требует специальной аппаратуры и методики проведения технологических процессов. На примере халькогенидов галлия открываются возможности и перспективы получения монокристаллов полупроводниковых соединений, методом «Сдвоенных тиглей» и «Химических газотранспортных реакций».

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Государственными программами: «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015гг.»; «Внедрение результатов научно-технических достижений в промышленное производство в Республике Таджикистан на 2010-2015гг.», а также и «Программа инновационного развития Республики Таджикистан на 2011-2020гг.».

**Степень изученности научной проблемы.** Технология получения новых полупроводниковых материалов и создание приборов на их основе

могут быть выполнены в результате комплексного исследования широкого круга их свойств и процессов легирования, включающих изучение электрофизических свойств легированных соединений и взаимодействия основы – примесь и легирующих добавок друг с другом.

Исследование методов синтеза и выращивания монокристаллов халькогенидов галлия, их легирование различными примесями и комплексное исследование их свойств легли в основу данной диссертационной работы.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Цель работы** заключается в экспериментальном исследовании электрофизических и физико-химических свойств антимонида и арсенида галлия, а также легированных образцов в широком интервале температур. Усовершенствование технологических процессов синтеза и получения поли- и монокристаллов этих соединений.

**Объектом исследования** является чистые и легированные антимониды и арсениды галлия в твердой и жидкой фазе.

**Предмет исследования:** синтез и изучение электрофизических и физико-химических свойств антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе.

### **Задачи исследования:**

1. Создание специальной установки сдвоенных тиглей для выращивания монокристаллов методом газотранспортных реакций.
2. Исследование фазовых равновесий с целью поиска новых полупроводниковых соединений группы  $A^{III}-B^V$  - соединений, впервые синтезированных в данной работе.
3. Разработка оптимальных условий синтеза и выращивания монокристаллов бинарных антимонидов и арсенидов галлия и твердых растворов на их основе.
4. Исследование электрофизических, физико-химических, термодинамических свойств бинарных антимонидов и арсенидов галлия в широком интервале температур, включая и жидкую фазу.
5. Исследование легированных соединений  $A^{III}B^V$  и изучение их электрофизических и термоэлектрических свойств.
6. Выяснение областей практического применения двойных и новых тройных антимонидов и арсенидов галлия в электронной технике.
7. Исследование кинетических параметров в зависимости от состава

твердых растворов в системе GaAs-GaSb с целью получения материалов с высокой термоэлектрической эффективностью.

**Методы исследования.** При проведении исследования системы GaAs-GaSb применены методы термического, структурного и рентгенофазового анализа. Исследованы микроструктуры и микротвердости, являющиеся квазибинарными и представляющие собой непрерывного ряда твердых растворов.

**Отрасль исследования** является материаловедение, включающее синтез новых материалов и изучение электрофизических и физико-химических свойств антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе.

**Этапы исследования** включают изучение литературных источников по теме диссертации; синтез новых материалов и изучение электрофизических и физико-химических свойств антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе.

**Основная информационная и экспериментальная база** охватывает поиск исследовательских работ через научные журналы с использованием международных информационных систем. Особое внимание уделено электронным научным материалам, использованию компьютерных сетей. Экспериментальная база данного университета позволяет проводить исследования по синтезу и изучению электрофизических и физико-химических свойств антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе.

**Достоверность диссертационных результатов.** Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, подтверждается корректным использованием современных методов исследования с применением системного и функционального анализа. Экспериментальные исследования выполнены с применением модернизированных приборов и методов теории планирования эксперимента. Достоверность полученных результатов подтверждается также приведенными результатами экспериментальных исследований и сравнением

некоторых полученных результатов с данными других исследователей, апробацией основных результатов, публикациями в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан.

**Научная новизна исследования** заключается в проведении комплексных исследований по разработке технологии получения поли- и монокристаллов полупроводниковых соединений в тройной системе Ga-As-Sb, как чистых, так и процессы легированных, а также исследования физико-химических, термоэлектрических и термодинамических свойств в широком интервале температур, где:

- исследованы фазовые равновесия в системах Ga-As и Ga-Sb и доказано существование индивидуальность соединений типа  $A^{III}B^V$ . В системе Ga-As-Sb установлен непрерывный ряд твердых растворов, определены кристаллическая структура и пространственная группа этих соединений;

- разработана новая разновидность метода химических транспортных реакций, позволившая получить монокристаллы соединений типа  $A^{III}B^V$ ;

- по температурным зависимостям физико-химических, электрофизических свойств соединений  $A^{III}B^V$  сделано заключение о том, что не наблюдаются радикальные изменения в характере химической связи и структуре ближнего порядка при плавлении и дальнейшем нагреве расплавов данных соединений;

- выявлен вклад составляющей теплопроводности (электронной, биполярной и молярной) в общей теплопроводности бинарных и сложных халькогенидов галлия в зависимости от температуры;

- рассчитаны температурные зависимости коэффициента термоэлектрической эффективности (добротности) данных соединений, по которым сделаны предложения об их практическом применении;

- показано, что при легировании изученных халькогенидов галлия можно регулировать их электрофизические свойства путем компенсации

носителей заряда, а также установлены экспоненциальные законы температурной зависимости подвижности носителей заряда и механизм их рассеяния.

**Теоретическая ценность исследования.** Теоретические аспекты интерпретации данных и исследование комплекса теплофизических свойств бинарных и тройных халькогенидов галлия можно использовать при проектировании установок для выращивания соответствующих монокристаллов.

**Практическая ценность исследования** определяется следующими положениями:

- создана установка для выращивания монокристаллов методами двойных тиглей и газотранспортной реакции и усовершенствована аппаратура для выращивания кристаллов двойных и тройных халькогенидов галлия методом химических транспортных реакций;

- разработаны оригинальные конструкции ячейки для измерения электропроводности, коэффициентов термо-эдс и коэффициента Холла твёрдых и жидких полупроводников при высоких температурах;

- определены соединения  $A^{III}B^V$  и твердые растворы на их основе, являющиеся перспективными полупроводниковыми материалами для использования в качестве термоэлектрогенераторов и термодатчиков;

- определена температурная зависимость теплоемкости, определены отдельные ее составляющие части и установлены пределы экспоненциального закона температурной зависимости теплоемкости в соединениях  $A^{III}B^V$ . По данным теплоемкости рассчитана температурная зависимость термодинамических функций этих соединений;

Основные результаты диссертационной работы в виде разработанных «Термодатчиков» нашли широкое применение в производственных кооперативах «Рахмат» и «С.А. Хамадони» Кулябского района, «Мизроб» и «Ходжамумин» Воссейского района, а также и Филиале Таджикского

аграрного университета имени Ш.Шотемура в Дангаринском районе в 2012 году. Разработанные материалы являются высокотермостойким и способными к легированию и представляют практический интерес к созданию на их основе различных приборов (акты внедрения прилагаются).

***Положения, выносимые на защиту:***

1. Результаты исследования термического, структурного и рентгенофазового анализа системы GaAs-GaSb.
2. Результаты исследования электрофизических свойств соединений типа  $A^{III}B^V$ , легированных примесью хрома.
3. Результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств соединений типа  $A^{III}B^V$  в широком интервале температур.
4. Результаты исследования электрофизических, физико-химических и теплофизических свойств твердых растворов системы GaAs-GaSb в твердой и жидкой фазе.
5. Результаты исследования зависимости магнитной восприимчивости антимонида GaSb и арсенида GaAs в твердом и жидком состояниях от температуры.

***Личный вклад соискателя*** заключается в разработке и реализации плана исследований, в постановке и решении задач исследования, выполненных в соавторстве, получении, обработке и анализе большинства экспериментальных данных и результатов экспериментов, а также в формулировке основных положений и выводов диссертации.

***Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.*** Основные результаты и положения диссертации докладывались на международных и республиканских конференциях: респ. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и технике» (Душанбе, 2010); респ. науч.-практ. конф. к 20-летию со Дня независимости Республики Таджикистан: «Истиқлолият таҳкимбахши давлати ҳуқуқбунёд» (Курган-түбе, 2011); межд. науч.-теор. конф. «Философия, естественные и

математические науки и образование: проблемы и перспективы», посв. 15-летию Дня национального согласия и 50-летию дня рождения д.физ.-мат. наук, академика АПН РФ, профессора Абдулхая Комили (Курган-тюбе, 2012); респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Таджикистан» (Куляб-Душанбе, 2012); VI межд. науч.-теор. конф. «Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов» (Куляб, 2014).

***Опубликование результатов диссертации.*** По теме диссертации опубликованы 17 научных статей, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 8 статей в других журналах и 7 статей в материалах международных и республиканских научно-практических конференций. Получено 3 малых патента Республики Таджикистан (№ TJ 623, 668, 918).

***Структура и объём диссертации.*** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов и приложений. Общий объём диссертационной работы 159 страниц компьютерного набора, включающего 36 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 94 наименований.

# ГЛАВА 1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АРСЕНИДА И АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ (Обзор литературы)

## 1.1. Место бинарных арсенидов и антимонидов галлия в системе соединения типа $GaV^V$ . Перспективы применения

Бинарные соединения со структурой цинковой обманки ( $ZnS$ ) (сфалерита и вюрцита) имеют большое сходство в типе химической связи и кристаллической структуре с алмазом, и поэтому они отнесены вместе с алмазом к особой кристаллохимической группе [11-13].

В этом семействе различают нормальные и дефектные соединения, которые характеризуются тем, что имеют незаполненные узлы (структурные вакансии) в алмазоподобной решетке [11-18].

Как известно, в системах типа  $A^{III}B^V$  образуются бинарные соединения типа  $A^{III}B^V$ . Среди этих соединений можно найти группу полупроводниковых веществ типа  $A^{III}B^V$  с тетраэдрическим и октаэдрическим расположением атомов в структуре с той лишь разницей, что  $1/3$  узлов решетки, заполняемых атомами - "катионами", остается вакантной, почему их и называют дефектными. Все это дает основание, что наряду с группой полновалентных четырех электронных полупроводников рассматривать кристаллохимические родственные им дефектные и избыточные фазы со средним числом валентных электронов на атом, отличным от четырех, в связи с этим более общим правилам образования структур сложных фаз с тетраэдрической координацией с любым числом компонентов:

а) среднее число валентных электронов на атом равно четырем;

б) валентность каждого из компонентов равна номеру группы Периодической системы, которой принадлежит компонент (условие нормальной валентности). Возникновение двойных дефектных фаз с тетраэдрической координацией типа  $A^{III}$  и  $B^V$  с изложенных позиций может быть объяснено

следующим образом. Если рассматривать эти фазы как тройные соединения, в которых роль атомов третьего компонента играют дефекты с валентностью, равной нулю, тогда их общую формулу можно записать в виде [11, 12, 14, 15]:

$$A_{1-x-y} B_x C_y \quad (1.1)$$

и положить в ней  $A = 0$ . Тогда вместо неравенства для тройных соединений, определяющего  $0 < \frac{8-(A+C)}{2(B-A)} < \frac{1}{2}$  (1.2)

мы получим:

$$\left. \begin{array}{l} [(8 - C) / 2B] > 0, \\ [(8 - C) / 2B] < \frac{1}{2} \end{array} \right\} \quad (1.3)$$

Из неравенства (3) следует:

$$\left. \begin{array}{l} (8 - C) > 0, \\ (8 - C) < B \end{array} \right\} \quad (1.4)$$

Тогда, согласно выражению для соединений

$$\left. \begin{array}{l} X = [8 - (A + C)] / [2(B - A)] \\ Y = 1/2, \end{array} \right\} \quad (1.5)$$

мы имеем:

$$\left. \begin{array}{l} X = (8 - C) / 2B, \\ Y = 1/2 \end{array} \right\} \quad (1.6)$$

Тогда для формулы бинарного соединения  $A_{1-x} B_x$  при  $A < B$  условие реализации и полной валентности примет вид:

$$A(1-X) = (8-B)X, \quad (1.7)$$

а правило равенства четырем числам валентности электронов на атом:

$$A(1-X) + B_x = 4 \quad (1.8)$$

Если принять условия  $B < C$ , то из формулы (4) и (5) следует, что существует 28 типов бинарных дефектных соединений, соответствующие правилам Н.А. Горюновой [13].

С физико-химической точки зрения дефектные фазы  $A^{III}B^V$  и  $A^{III}B^{VI}$  можно рассматривать как твердые растворы вычитания, образующиеся на основе химических соединений. Концентрация собственных дефектов (природных вакансий катионообразования) в соединениях  $A^{III}B^V$  достигает  $2,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . В результате нарушается периодичность решетки и сильно искажается потенциальное поле кристалла, что сказывается в первую очередь на подвижности носителей тока. Как показано в работе [16], с увеличением атомной массы  $A^{III}B^V$  т.е. с переходом от Ga к As и от Ga к Sb у соединений  $A^{III}B^V$  плотность увеличивается, ширина запрещенной зоны уменьшается, а подвижность носителей тока возрастает. При этом не все соединения типа  $A^{III}B^V$  имеют структуру ZnS. Большинство соединений типа  $A^{III}B^V$  диморфные. Например, у  $Jn_2B^{VI}$  одна модификация имеет гексагональную структуру, а другая - более низко симметричную. Принадлежность к структуре ZnS установлена для всех халькогенидов  $GaB^{VI}$  и  $InTe$  теллурида галлия и индия. Низкотемпературные  $\alpha$ -модификации соединений GaAs и GaSb высокотемпературные модификации  $\gamma$ -GaAs,  $\beta$ -GaSb и  $\beta$ -ZnS имеют структуру типа ZnS.

Свободный атом  $A^{III}$  имеет три валентных электрона в конфигурации  $S^2P$ , а свободный атом  $B^V$  пять электронов в конфигурации  $S^2P^3$ . Для нормальной тетраэдрической  $SP^3$ -гибридной связи атомам  $A^{III}$  не хватает по одному электрону, у каждого атома  $B^V$  или  $B^{VI}$  имеются избыточные два электрона, поэтому 1/3 позиции атомов в подрешетке  $A^{III}$  вакантны.

Структура цинковой обманки, в которой обычно кристаллизуются соединения  $A^{III}B^V$  и  $A^{III}B^{VI}$  подобна структуре алмаза, но обладает более низкой симметрией, так как построена из атомов двух сортов. Элементарная ячейка представляет собой гранецентрированный куб, вершины и центры граней которого заняты атомами A(B), а четыре из восьми тетраэдрических пустот — атомами B(A). Элементарная ячейка, таким образом, построена из четырех атомов A и четырех атомов B, т. е. она содержит четыре формулы

единицы. Каждый атом А тетраэдрический окружен атомами В, и, наоборот, каждый атом В соединен с четырьмя атомами А. Таким образом, и для атомов А, и для атомов В координационное число равно четырем. У ряда соединений типа  $A^{III}B^V$  при кристаллизации их из газовой фазы происходит образование наряду с кристаллами типа сфалерита кристаллов типа вюрцита. Такое явление наблюдал С.А. Семилетов [20] с сотрудниками у антимонида индия и галлия и арсенида индия. В работе [20] отмечалось, что пленки антимонида галлия и арсенида галлия всегда содержали избыток одного из компонентов. Можно предположить, что именно с этим фактором связано появление кристаллов типа вюрцита гексагональная модификация у соединений рассматриваемого класса является метастабильной и спонтанно превращается в течение длительного времени в кубическую [14]. Значения периода решетки и плотности соединений  $A^{III}B^V$  приведены в таблице 1.1 [3].

**Таблица 1.1** - Значения периода кристаллической решетки и плотности соединений типа  $A^{III}B^V$

| Соединение | Период решетки, $A^0$ | $d \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup> |
|------------|-----------------------|---------------------------------------|
| AlSb       | $6,1355 \pm 0,0001$   | 4,24                                  |
| GaSb       | $6,0954 \pm 0,0001$   | 5,65                                  |
| InSb       | $6,47877 \pm 0,00005$ | 5,71                                  |
| GaAs       | $5,6534 \pm 0,0002$   | 5,24                                  |
| InAs       | $6,0584 \pm 0,0001$   | 5,58                                  |

Несмотря на то, что со времени открытия полупроводниковых свойств у соединений  $A^{III}B^V$  и начавшегося в связи с этим их интенсивного исследования и использования прошло уже около 25 летно, вопрос об образовании в них химической связи до сих пор остается запутанным. В таких фундаментальных работах, как книги Хилсума и Роузинса [21], Горюновой [13], Угая [22], Сюше [19], и многочисленных статьях, каждый ученый излагает свою оригинальную точку зрения. Полемика,

проводившаяся между Музером и Пирсоном [23, 24], с одной стороны, и Гудманом [25] - с другой, а также между Сыркиным и Бацановым [26, 27] не внесли ясности в этот вопрос. Еще в 20-х годах Гольдшмидт [28, 29] обратил внимание на близость периодов решетки и плотности у соединений со структурой типа ZnS с простыми веществами, образованными элементами V группы. Этот факт он связал в основном с неионным взаимодействием компонентов, так как при ионном взаимодействии межатомные расстояния уменьшались бы с увеличением разности в валентностях атомов из-за увеличения кулоновского притяжения. Полупроводниковые свойства, обнаруженные в этих соединениях, в сочетании с кристаллохимическими особенностями также свидетельствуют о ковалентном характере связей между атомами.

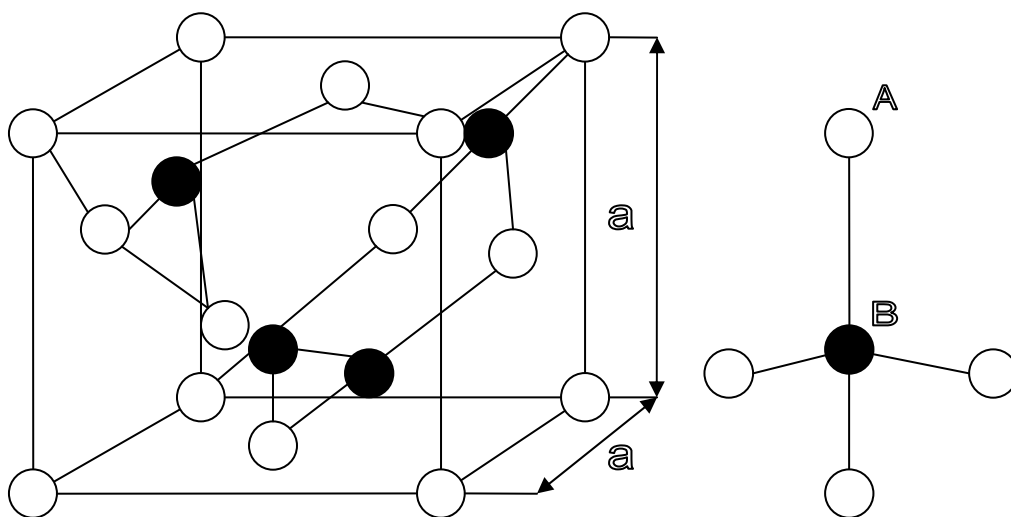
Прямое подтверждение этого было сделано рентгеновскими исследованиями электронной плотности, проведенными академиком Н.Н. Сиротой с сотрудниками [30]. Электронные «мостики», обнаруженные ими между ближайшими А и В атомами в соединениях  $A^{III}B^V$ , могут рассматриваться как области перекрытия электронных облаков, аналогично тому, как это наблюдается у германия и кремния.

Фазовое равновесие в системах  $A^{III}B^V$  описывается диаграммами состояния с одним конгруэнтно плавящимся соединением, которое образуется при соотношении атомных процентов компонентов 1:1 и делит диаграмму, образуемую его компонентами, на две простые диаграммы эвтектического типа [31, 32]. Методом дифференциального термического анализа нами было показано, что максимумы на диаграммах плавкости, образованных элементами третьей группы с сурьмой, носят сингулярный характер, в то время как в системах  $A^{III}$ -As диаграммы плавкости имеют размытый максимум [32].

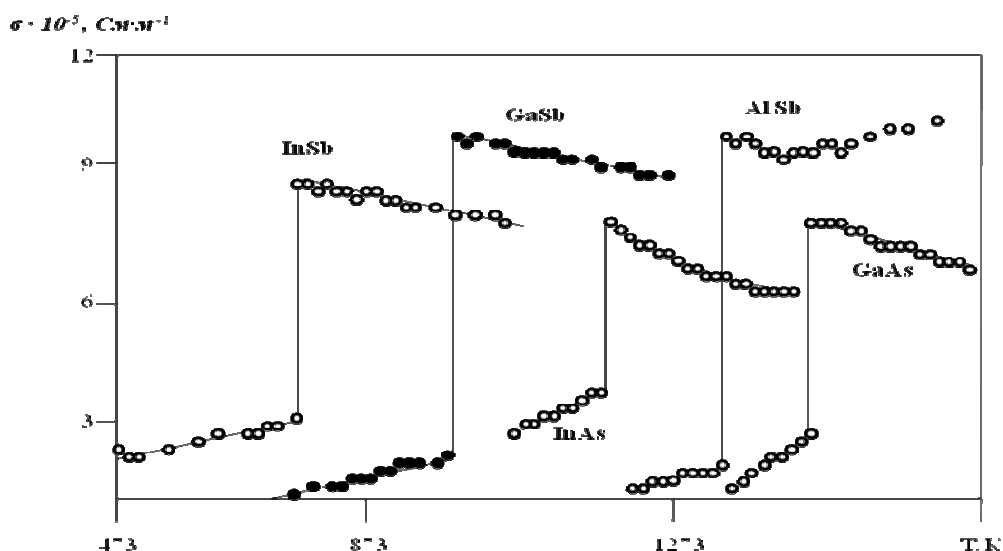
Эти факты свидетельствуют о том, что антимониды третьей группы плавятся без разложения, в то время как арсениды термически неустойчивы.

Упругость паров компонентов в точке плавления у антимонидов III группы незначительна, а у арсенидов галлия и индия составляет  $(0,9—1,0) \cdot 10^5$  и  $(0,25—0,33) \cdot 10^5$  Па соответственно. Точки плавления соединений типа  $A^{III}B^V$  выше точек плавления компонентов, кроме антимонида индия, температура плавления которого лежит между температурами плавления индия и сурьмы. Вопрос о существовании области твердых растворов на основе соединений  $A^{III}B^V$  не раз поднимался в литературе. Обычные методы исследования, в том числе и прецизионный рентгеноструктурный анализ, проведенный в работе Озолиньша с соавторами [33] с точностью до  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ , не показали изменения периода решетки при избыточном содержании одного из компонентов. Семилетов [34], опираясь на данные рентгеноструктурного анализа, теоретически рассчитал, что если и существует область твердых растворов на основе соединений  $A^{III}B^V$ , то величина ее составляет не более 0,01-0,02 ат. %.

Структура цинковой обманки, в которой обычно кристаллизуются соединения  $A^{III}B^V$ , подобна структуре алмаза, но обладает более низкой симметрией, так как построена из атомов двух сортов (рисунки 1.1, 1.2).



**Рисунок 1.1** – Кристаллическая структура типа цинковой обманки



**Рисунок 1.2** – Зависимость электропроводности антимонидов и арсенидов алюминия, галлия и индия в твердом и жидком состояниях от температуры

Элементарная ячейка представляет собой гранецентрированный куб, вершины и центры граней которого заняты атомами А (В), а четыре из восьми тетраэдрических пустот — атомами В (А). Элементарная ячейка, таким образом, построена из четырех атомов А и четырех атомов В, т.е. она содержит четыре формулы единицы. Каждый атом А тетраэдрический окружен атомами В, и, наоборот, каждый атом В соединен с четырьмя атомами А. Таким образом, и для атомов А, и для атомов В координационное число равно четырем [3].

У ряда соединений типа  $A^{III}B^V$  при кристаллизации их из газовой фазы происходит образование наряду с кристаллами типа сфалерита кристаллов типа вюрцита. Такое явление наблюдал С.А. Семилетов с сотрудниками [20] у антимонида индия и галлия и арсенида индия. Однако разница в химической природе атомов, образующих соединение, ведет к тому, что связь между ними не может быть чисто ковалентной. Это можно объяснить только тем, что в структуре цинковой обманки  $ZnS$  плоскости упакованы либо атомами А, либо атомами В, т.е. «ионами» противоположных знаков, между которыми существует электрическое притяжение, что затрудняет

разделение кристаллов по этой плоскости.

Сведения об эффективных зарядах атомов в кристаллах соединений  $A^{III}B^V$  были получены из спектров поглощения инфракрасных лучей на колебаниях решетки. Теория этого вопроса подробно описана в монографии Хилсума и Роузинса [21]. Результаты исследования в виде значений «эффективных зарядов» атомов приведены в таблице 1.2. По данным для InSb было получено значение 0,34.

**Таблица 1.2** – Эффективные заряды атомов соединений  $A^{III}B^V$  (по данным разных авторов)

| AlSb | GaSb | InSb | GaAs | InAs | Литература |
|------|------|------|------|------|------------|
| 0,48 | 0,30 | 0,34 | 0,43 | 0,56 | [35]       |
| 0,53 | 0,33 | 0,42 | 0,51 | 0,56 | [36]       |
| 0,67 | 0,58 | 0,38 | 0,80 | 0,49 | [37]       |

Однако эти исследования не указывают знака «заряда». В этом смысле интереснее исследования рентгеновских спектров поглощения. В работе [38] был произведен рентгеноспектральный анализ соединений  $A^{III}As$ .

## **1.2. Общие закономерности формирования простых антимонидов и арсенидов галлия**

Результаты измерения электропроводности соединений типа  $A^{III}B^V$  приведены на рис. 1.2, там же нанесены данные различных авторов по антимонидам галлия и индия с которыми результаты этих работ хорошо согласуются. Соединение  $A^{III}B^V$  плавится по скрытым максимумам при 280°C или 270°C, а соединение  $A^{III}B^V$  плавится инконгруэнтно при 238°C. При 404°C происходит монотектическая реакция. Необходимо отметить, что до появления наших работ о существовании соединения  $A^{III}B^V$  в литературе имелись противоречивые сведения.

Эти соединения, так же как и соединение  $A^{III}B^{VI}$  образуются по перитектической реакции и соответственно плавятся инконгруэнтно. Халькогениды типа  $A^{III}B^V$  можно представить двумя группами аналогов:

соединения со структурой типа антимонида и арсенида галлия и соединения со структурой типа  $A^{III}B^{VI}$ . Соединение  $A^{III}B^V$  не принадлежит к этим группам и среди соединений у него нет структурных аналогов. Кристаллическая структура первой группы (пространственная группа) образована чередованием слоев с расположением атомов в слое в последовательности GaAs и GaSb.

Четырехкоординационный атом  $A^{III}$  тетраэдрически связан с тремя атомами  $B^V$  и одним атомом  $A^{III}$  в результате чего образуется связь Ga – Ga. Атомы  $A^{III}$  имеют  $SP^3$  - гибридизации основных  $S^2P$  - электронов, а трехкоординационный атом  $B^V$ , отдавая на связь с  $A^{III}$  из основных электронов  $S^2P^4$  один  $p$  - электрон, не образует гибридных орбит. В результате атом  $B^V$  в этом соединении имеет  $P^3$ - конфигурацию. Эта структура может быть отнесена к дефектной тетраэдрической, в которой атомы  $B^V$  имеют координационное число не 4, а 3. Авторы работ считают, что структура типа GaSb является вариантом структуры алмаза и обладает жесткими ковалентными направлениями тетраэдрическими связями, идущими от атома Ga к атомам Sb и следующему атому Ga, что и обуславливает энергетический спектр этих соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Общие отличительные черты взаимодействия компонентов в системах  $A^{III}B^V$  следующее:

1. Во всех системах имеются области расслаивания в жидком состоянии вблизи составов, прилегающих к чистому металлу, а в системах GaSb и GaAs по две области несмешиваемости в жидком состоянии вблизи  $A^{III}B^V$ . В этих системах химические взаимодействия с образованием промежуточных фаз протекают лишь при концентрациях 30-70% (ат.)  $B^V$ , т.е. в средней части диаграммы, в других же системах  $A^{III}B^V$  этот интервал шире.

Существует большое различие в природе химической связи в  $A^{III}B^V$  в жидком состоянии, которое препятствует образованию гомогенных

расплавов. Это связано с сохранением преимущественно ковалентного характера связи между атомами  $B^V$  в жидком состоянии.

2. Образуются конгруэнтно плавящиеся устойчивые соединения  $A^{III}B^V$  и большое число инконгруэнтно плавящихся соединений.

3. Температуры плавления соединений, образующихся в системах  $A^{III}B^V$  значительно превышают плавление исходных компонентов.

4. Наиболее устойчивые соединения в рассматриваемых системах  $A^{III}B^V$ , это те в которых  $A^{III}$  проявляет максимальную валентность с участием в связи трех внешних  $s^2p^1$  - электронов. Однако системы с таллием выпадают из этой закономерности. Это объясняется тем, что орбиты внешних электронов атома таллия ( $6s^26p^1$ ) отличаются от аналогичных орбит более легких элементов-аналогов. Такие отличия обусловлены присутствием  $5d$  и  $4f$  уровней, значения энергии которых ниже энергий уровней  $6s$ , вследствие чего они экранируют  $6s^2$  - валентные электроны. Поэтому в образовании химической связи участвуют преимущественно  $6p$  - электроны  $Tl$ .

5. Во всех системах образуются соединения  $A^{III}B^V$ , большинство которых являются фазами постоянного состава и плавятся конгруэнтно.

6. Соединения в системе  $A^{III}B^V$  характеризуются различной валентностью элемента  $A^{III}$  - полной (III). В соответствии с этим соединения называют "полно валентным"  $A^{III}B^V$ .

Концентрация валентных электронов в этих соединениях следующая:  $A^{III}B^V$  - 4,5 эл/ат.,  $A^{III}B^{VI}$  - 4,6 эл/ат и  $A^{III}B^V$  - 4 эл/ат. Для систем  $A^{III}B^V$  характерная общность состава многих соединений, а следовательно, сходство в них характерно химической связи. Анализ некоторых электрофизических свойств соединений  $A^{III}B^V$  показал, что халькогениды  $A^{III}$  хорошо укладываются в изоэлектронный ряд и являются промежуточными соединениями между  $A^{III}B^V$ .

### 1.3. Закономерности образования антимонида и арсенида галлия типа $\text{GaB}^{\text{V}}$ и твердых растворов на их основе

Авторы работ [2, 3] считают, что структура типа  $\text{GaSb}$  является вариантом структуры алмаза и обладает жесткими ковалентными направлениями тетраэдрическими связями, идущими от атома  $\text{Ga}$  к атомам  $\text{Sb}$  и следующему атому  $\text{Ga}$ , что и обуславливает энергетический спектр этих соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.

В структуре типа  $\text{GaAs}$  атомы  $\text{A}^{\text{III}}$  имеют два различных структурных положения и различные координационные числа. Один сорт атомов  $\text{A}^{\text{III}}$  связан в виде цепочек с четырьмя атомами  $\text{B}^{\text{VI}}$  с образованием  $sp^3$  - гибридных орбиталей и тетраэдрических связей, а другой сорт атомов  $\text{A}^{\text{III}}$  расположен между слоями и связан с атомами  $\text{B}^{\text{VI}}$   $p$ -орбиталями, образуя тригональнопирамидальные  $p^3$  - связи. Наличие  $sp^3$  - связи в этой структуре не приводит к образованию решеток, являющихся производными структуры  $\text{ZnS}$  или вюртцита.

Анализируя диаграммы состояния системы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  [32] можно заключить, что соединения группы  $\text{GaAs}$  и  $\text{GaSb}$  плавятся конгруэнтно, а соединения  $\text{InS}$  и  $\text{TlSe}$  образуются по перитектической реакции. Соединения  $\text{InSe}$  и  $\text{TlSe}$  плавятся с открытым максимумом при  $660 \pm 10^\circ\text{C}$  и  $696^\circ\text{C}$  соответственно.

### 1.4. Современные аспекты теории электронных свойств расплавов

Выше мы показали, что электрофизические свойства реальных расплавов нельзя описать с достаточной степенью точности ни в рамках квазикристаллического, ни в рамках квазигазового подхода. Это обусловлено тем, что изучение электронных состояний в жидкостях представляет значительно более трудную теоретическую проблему, чем такая же задача для газов или кристаллических тел. В случае газов один атом или небольшая молекула содержит небольшое число частиц и поэтому возможно решение уравнения Шредингера с помощью хорошо апробированных приближенных

методов. Кристалл же содержит практически бесконечное число частиц, однако периодичность решетки делает возможным применение уравнения Блоха, что также значительно облегчает задачу. В отношении же жидкостей такие упрощения невозможны.

Такой подход к решению задачи позволяет в принципе учесть влияние различных внешних воздействий на реальную систему и рассчитать с достаточной степенью точности электрофизические параметры расплавов, применяя для расчета основные физические законы, отражающие наши представления о природе процессов, происходящих в микрометре.

## 1.5. Модели приближения

### 1.5.1. Квазикристаллическое приближение

Работы этого направления опираются на теорему Блоха, которая используется в «приблизительной форме». В принципе это допустимо, т.к. не имея дальнего структурного порядка, жидкость обладает ближним порядком, т.е. вокруг каждого атома статически сохраняется определенная геометрическая конфигурация в расположении его ближайших соседей в каждый фиксированный момент времени и, следовательно, можно говорить о частичном сохранении элементов трансляционной симметрии [39].

Впервые металлическое описание модели квантомеханическое доказательство сохранения аналогичной твердым телам зонной структуры в жидкости было выполнено Х. Фрелихом и Губановым [40, 41], а в последствии развивалось в работе Н.Ф. Мотта [42].

В работе [43] подсчитано, что *подвижность электронов* в случае реализации прыжкового механизма переноса заряда составляет величину порядка  $\sim 10^{-5} \div 10^{-6} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ , тогда как при зонном механизме переноса заряда она составляет величину порядка  $10^{-4} \div 10^{-3} \text{ М}^2 / (\text{В} \cdot \text{С})$ , что позволяет сделать вывод, что подвижность изменяется скачком примерно на два порядка. Этот скачок подвижности получил название «края подвижности».

### 1.5.2. Приближение модели «Почти свободных электронов»

Наряду с рассмотренным подходом к анализу электрофизических свойств жидкости в последнее время получает все большее распространение теория Займана [44, 45], допускающая численные расчеты кинетических коэффициентов жидких металлов. Наиболее интересным выводом из этой группы работ является доказательство того, что модель свободных электронов по Зоммерфельду хорошо удовлетворяется для многих жидких металлов. Данный результат не вытекает из изложенных выше представлений и его теоретический анализ представляет большой интерес. В основу работ [45] этого направления, прежде всего положены не структурные особенности жидкости (имеется в виду отсутствие пространственной периодичности), как в квазикристаллическом подходе, а характер сил межатомной связи.

В такой модели псевдопотенциала валентные электроны можно считать свободными (если не учитывать структурную корреляцию жидкости) и применять к ним методы теории возмущения [45, 46], для расчета кинетических параметров материалов.

Расчеты таких электрофизических свойств жидких металлов как электропроводность и термо-эдс, проведенные впервые в работе [47] показали, что применение теории Зеймана для вычисления кинетических коэффициентов, процесса переноса в жидких металлах дает возможность получить только лишь приближенное количественное согласие с экспериментальными результатами.

Р. Эван в своей работе [48] показал, что электропроводность металлов может быть рассчитана с помощью модели «почти свободных электронов» в приемлемом соответствии с экспериментом. Однако, корреляции между низкой электропроводностью и отклонением коэффициента Холла от теории «почти свободных электронов» не наблюдается, что ставит под сомнение выводы работы [47].

### 1.5.3. Двухзонная модель

В работе [49] для объяснения отклонений коэффициента Холла от теории свободных электронов была использована модель двух перекрывающихся полос проводимости, или так называемая двухзонная. При этом каждой из полос соответствует своему квадратичному закону дисперсии носителей и своему изотропному времени релаксации.

Предположение о справедливости двухзонной модели в жидком металле дает следующее выражение для коэффициента Холла.

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(n_n \mu_n^2 - n_p \mu_p^2)}{(n_n \mu_n + n_p \mu_p)}, \quad (1.9)$$

где  $n_{n,p}$  и  $\mu_{n,p}$  - соответственно концентрация и подвижность электронов и дырок. Вместе с тем, применимость этой модели для металлизующихся при плавлениях полупроводников весьма спорна и требует дальнейших доказательств.

### 1.5.4. Метод сильной связи

В работе [50] отмечается, что применение модели сильной связи является хорошей основой для изучения жидких переходных металлов. По этой модели было рассчитано электросопротивление некоторых переходных металлов, но коэффициент Холла не рассматривался. Однако Н.Ф. Мотт утверждает, что S-электроны могут определять как электросопротивление, так и эффект Холла [42], причем принимается условие, что длина свободного пробега порядка атомного диаметра.

В этом случае, как показал в работе [51] Фридман коэффициент Холла будет отрицательным, а инверсия знака при плавлении будет соответствовать изменению плотности состояний.

## 1.6. Определение основного направления исследований

В последнее время наиболее важными полупроводниковыми соединениями которые широко применяются в различных областях электронной техники являются соединения, входящие в группы  $A^{III}B^V$ . При

этом приобретает большое значение изучение характера взаимодействия компонентов полупроводниковых сплавов и выяснение вида связи между составом и свойствами в соответствии с основными принципами физико-химического анализа. Наряду с поисками кристаллических материалов в последнее время возник большой интерес к «жидким полупроводникам». Их применение весьма разнообразно, в частности, в качестве высокотемпературных термометров сопротивления, быстродействующих переключателей, активных материалов высокотемпературных термоэлектрогенераторов. Известно, что жидкие полупроводники имеют ряд преимуществ перед твердыми: они расширяют рабочий температурный диапазон приборов, малочувствительны к внутренним и внешним воздействиям, при наличии примесей до одного процента наблюдается стабильность их характеристик и т.д. [1].

С другой стороны, непрерывно развивающаяся наука о «Неупорядоченных системах», частным случаем которых являются жидкие полупроводники, требует надежных экспериментальных данных для построения общей теории твердых тел. В связи с этим возникает потребность более полного изучения важнейших характеристик жидких полупроводников, создание приборов на основе жидких металлов и полупроводников, связанных с разработкой теории плавления и теории электронных процессов в неупорядоченных системах. В последнее время разработка частных теорий жидкого состояния состоит в том, что изучаются определенные модели и их выводы сравниваются результатами эксперимента.

А.Р. Регелем и В.М. Глазовым [2, 3] на основе анализа изменения характера химической связи были выделены следующие типы переходов из твердого состояния в жидкое:

1. металл→металл; 2. полуметалл→металл; 3. металл→полупроводник;
4. полупроводник → полупроводник ; 5. полупроводник → металл;

6. полупроводник  $\rightarrow$  ионный проводник (ионный кристалл).

Судя по характеру изменения электрических свойств сделан вывод, что при плавлении истинных металлов тип химической связи сохраняется и скачок, электропроводность подчиняется правилу Перлица и уравнению Мотта (за исключением переходных металлов). При плавлении полуметаллов усиливается металлический характер связи. Полупроводники при плавлении либо сохраняют свойства и, соответственно, реализуется преимущественно гомополярный тип химической связи, либо переходят в металлическое состояние. Подобная классификация явилась итогом экспериментальных усилий многих исследователей, и очевидно её положительная роль для дальнейших работ в области жидких полупроводников.

*В задачу нашей работы входит* комплексное исследование физических свойств полупроводников различных структурных групп при переходе из твердого состояния в жидкое, с привлечением как традиционных методов электропроводности и термо-эдс, так и метода эффекта Холла, который до сих пор для расплавов имеет ограниченное применение.

На сегодняшний день, во всем мире насчитывается несколько установок для измерения эффекта Холла в жидких металлах и полупроводниках. В ряде работ [4, 5] основным недостатком подобных установок являлась негерметичность ячейки, которая приводит к большим погрешностям. Авторы [6] подчеркивают то обстоятельство, что жидкости с большими значениями вязкости не всегда заполняются в рабочий участок ячейки, что тоже имеет немаловажное значение для изучения не только электропроводности, но и для эдс Холла. При создании экспериментальной установки нами учитывались вышеуказанные недостатки и были приняты соответствующие меры, которые подробно описываются во второй главе.

Другая очень важная задача настоящей работы является: *разработка надежных методов и применение прецизионной аппаратуры для высокотемпературных исследований эффекта Холла, термо-эдс и*

электропроводность расплавов полупроводников; систематическое исследования эффекта Холла в твердом состоянии и в расплавах полупроводниковых соединений различных структурных групп, с целью установления общих закономерностей. Анализ комплекса электрофизических свойств расплавов данной группы показал, что их свойства противоречивы и не укладываются в рамки простой классификации переходов из твердого состояния в жидкое.

По нашему мнению, плавление указанных веществ можно характеризовать следующей схемой: полупроводник – полупроводник-полуметалл-металл, причем такое изменение характера химической связи происходит в жидкое фазе после определенного, иногда значительного, перегрева жидкости. При таком разделении электронных расплавов на классы по характеру изменения химической связи возникает вопрос: в какой степени жидкие металлы и полупроводники идентичных кристаллическим телом, обладающим тем же типом химической связи? Очевидно, что только экспериментальные результаты по электропроводности не могут быть ответом на вопрос, по этому необходимо одновременное измерение и других параметров, например, эффект Холла и термо-эдс, что особенно существенно для соединения переменного состава.

Помимо этого, достоверно установлено, что далеко не всегда знак термо-эдс совпадает со знаком эффекта Холла в расплавах полупроводников [7]. Это явление в литературе известно, как «п-р - переход», такая аномалия в неупорядоченных системах до сих пор не имеет своего объяснение.

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (1.10)$$

Теоретическое объяснение  $R_H$  для расплавов металлов, основанное на модели слабого рассеяния, справедливо для ряда чистых жидких металлов, однако существует серьезный вопрос о соответствующей теории для жидкостей с низкой электропроводностью. В работах [8,9] выдвигалась точка

зрения, что в металлах с сильным рассеянием  $R_H$  должно быть меньше чем  $(1/n_e)$  коэффициента теплопроводности. Для полупроводников и металлов, имеющих  $\sigma \gtrsim 3 \cdot 10^5 \text{ См / м}$  установлен диффузионный механизм переноса делокализованных электронов.

Поэтому представляется оправданным обсуждение теории эффекта Холла, развитой Фридманом [10] которая основано на модели хаотических фаз. Тем не менее, в этом разделе науки имеются ещё многие нерешенные вопросы, которые создают трудности в различных технологических процессах.

В связи с вышеизложенным, *возникают общие научно – теоретические и практические задачи*, связанные с изучением физико-химических, электрофизических, термоэлектрических и термодинамических свойств новых полупроводниковых веществ как в твердом, так и в жидком состояниях. Технологические приемы синтеза и получения монокристаллов полупроводников связаны с процессами плавления и кристаллизации. При получении монокристаллических образцов полупроводников необходимо тщательное и всестороннее изучение предкристаллизационных явлений в жидкой фазе, так как состояние и структура расплавов полупроводников заметно влияют на структуру и свойства образующихся из них кристаллов.

Другая важная задача, которую необходимо решать, это *управление свойствами полупроводников путем легирования различных примесей*, ибо разнообразие свойств и следовательно, сфер применения полупроводников в технике определяется не только различием энергетических спектров веществ, также электронными процессами в полупроводниках можно управлять и путем легирования.

Движение электронов в твердых телах, их рассеяние зависит не только от атомов примесей в основном веществе, но и от наличия дефектов в них: границы зерен, вакантных мест, механического напряжения и т.д. Поэтому, получение монокристаллических образцов полупроводников, внутреннее

строение которых было бы по возможности близко к идеальному кристаллу, является задачей первостепенной важности. При создании новых технологических процессов получения полупроводниковых материалов или при получении новых полупроводников традиционными методами, также необходимы данные о физико-химических и термодинамических свойствах синтезируемых веществ.

Главная трудность, встречающаяся при исследовании соединений типа  $A^{III}B^V$  с низкой симметрией в твёрдом состоянии, заключается в получении достаточно чистых и совершенных монокристаллических образцов. При исследовании соединений в жидком состоянии, задача ещё более осложняется тем, что многие из этих соединений плавятся инконгруэнтно. Существующие в литературе данные касались лишь вопросов изучения диаграмм состояния и исследования электрофизических свойств на поликристаллических образцах этих соединений. Эти исследования показали, что полупроводниковые образцы антимонид и арсенидов галлия, недостаточно совершенны.

Поэтому для правильной интерпретации электрофизических, термодинамических, термоэлектрических свойств антимонидов и арсенидов галлия в твёрдой фазе *необходимо иметь более совершенные монокристаллы, полученные из расплава методом химических газотранспортных реакций*, с учётом особых условий и ряда теоретических предпосылок и требований к процессу выращивания монокристаллов из расплава методом «сдвоенных тиглей».

*Особое внимание в работе уделялось условиям получения монокристаллических и гомогенных образцов с устойчивыми и воспроизводимыми свойствами.*

Впервые исследованы фазовые диаграммы систем Ga-As и Ga-Sb, где доказано область существования соединений  $GaB^V$  в двойных системах, получены твердые растворы на основе соединений Ga-As и Ga-Sb проведены

широкие исследования физико-химических, термодинамических, электрофизических, термоэлектрических свойств, а также изучены структуры бинарных халькогенидов галлия в широком интервале температур, включая и жидкую фазу.

*Этот цикл работ дает возможность усовершенствовать методы синтеза и очистки поликристаллических и монокристаллических соединений и сплавов, получить гомогенные образцы, разработать необходимые методы контроля и выполнить исследования электрофизических, физико-химических, термоэлектрических и термодинамических свойств на образующих простых халькогенидов галлия, повысить структурное совершенство и более высокой степени чистоты.*

Изложенный выше анализ проблемы исследования и практическое использование, простых и сложных арсенидов и антимонидов галлия позволяет сформулировать основные положения диссертационной работы:

На основании вышеприведённой, *цель работы* заключается в экспериментальном исследовании электрофизических и физико-химических свойств антимонида и арсенида галлия, а также легированных образцов в широком интервале температур. Усовершенствование технологических процессов синтеза и получения моно-поликристаллов.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие *задачи исследования*:

1. Создание специальной установки сдвоенных тиглей для выращивания монокристаллов методом газотранспортных реакций.
2. Исследование фазовых равновесий с целью поиска новых полупроводниковых соединений в системах  $A^{III} - B^V$  - соединения, впервые синтезированные в данной работе.
3. Разработка оптимальных условий синтеза и монокристаллов бинарных антимонидов и арсенидов галлия и твердых растворов на их основе.

4. Исследование электрофизических, физико-химических, термодинамических, свойств бинарных антимонидов и арсенидов галлия в широком интервале температур, включая и жидкую фазу.

5. Исследование пределов легирования соединения  $A^{III}B^V$  и электрофизических и термоэлектрических свойств легированных соединений.

6. Выяснение областей практического применения двойных и новых тройных антимонид и арсенид галлия в электронной технике.

7. Исследование кинетических параметров и их связи со свойствами и составом твердых растворов системе GaAs - GaSb с целью получения материалов с высокой термоэлектрической эффективностью.

### 1.7. Выводы по главе 1

Современное состояние теории жидких полупроводников характеризуется наличием многочисленных модельных подходов, которые не позволяют с единых позиций, последовательно и непротиворечивым образом интерпретировать электрофизические свойства расплавов. В этой связи очевидна необходимость расширения экспериментальной информации по другим физическим свойствам, в частности, эффекту Холла расплавов полупроводников.

К числу достоверных результатов теоретического рассмотрения природы жидких полупроводников следует отнести утверждения о сохранении зонного фактора энергетического спектра электронов, однако до сих пор не ясно, как это обстоятельство влияет на абсолютные значения и температурную зависимость расплавов коэффициента Холла.

За последние годы, автором синтезированы новые полупроводниковые соединения типа  $GaB^V$  методами зонной плавки (перекристаллизаций) и химических газотранспортных реакций выращены монокристаллы простых и сложных арсенидов и антимонидов галлия. Впервые исследованы фазовые диаграммы систем Ga-As и Ga-Sb, где доказано область существования

соединений  $\text{GaB}^{\text{V}}$  в двойных системах, получены твердые растворы на основе соединений  $\text{GaAs}$  и  $\text{GaSb}$ .

Проведены анализы существующие исследования физико-химических, термодинамических, электрофизических, термоэлектрических, а также изучены структуры бинарных халькогенидов галлия в широком интервале температур, включая и жидкую фазу. Этот цикл работ дает возможности усовершенствовать методы синтеза и очистки поликристаллических и монокристаллических соединений и сплавов, получить гомогенные образцы, разработать необходимые методы контроля и выполнить исследования электрофизических, физико-химических, термоэлектрических и термодинамических свойств на образующих простых халькогенидов галлия, повышенного структурного совершенства и более высокой степени чистоты.

Таким образом, сделаны возможные выводы по главе 1:

- сформулированы правила и условия образования бинарных соединений типа  $\text{GaB}^{\text{V}}$  и твердых растворов на их основе, аналогов со структурой цинковой обманки ( $\text{ZnS}$ ) элементов В подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, кристаллизующихся в алмазоподобной структуре с тетрагональной координацией;

- подробно проанализированы кристаллохимические закономерности строения арсенидных и антимонидных галлия типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  при этом особое внимание уделено соединениям типа  $\text{GaB}^{\text{V}}$ , являющимися аналогами алмазоподобных соединений. Особенностью соединений типа  $\text{GaB}^{\text{V}}$  является образование непрерывных твердых растворов в системе  $\text{GaAs-GaSb}$  с нормальными тетраэдрическими фазами, которые кристаллизуются в решетке  $\text{ZnS}$ , что подтверждается принадлежность данных соединений к семейству алмазоподобных соединений. К данному семейству (свойству) относятся и многие другие соединения типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Показано, что в этом классе соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , арсениды и антимониды галлия типа  $\text{GaB}^{\text{V}}$  занимают особое место как по структуре, так и по физико-химическим, термоэлектрическим, термодинамическим, оптическим и др. свойствам.

1. Анализ литературных данных по свойствам соединений типа  $A^{III}B^V$  показал, разнообразие физико-химических, электрофизических, термоэлектрических и др. свойств этих классов соединений, в связи с чем выявлена перспективность применения этих соединений в различных отраслях науки и техники, полупроводниковой электроники.

2. Обоснована необходимость разработки методов синтеза полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  и твердых растворов на их основе в виде поли- и монокристаллов и физико-химических исследований, полученных соединений в широком интервале температур, включая и жидкую фазу как перспективных материалов электронной техники.

3. Обосновывается постановка проблемы и задачи исследования, сформулировано научное направление диссертации.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ТВЁРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

### 2.1. Методы измерения эффекта Холла

Методы измерения эффекта Холла и их схемные решения могут практически удовлетворить большинство требований, возникающих при исследовании самых различных материалов. С другой стороны, большое число методов измерений не решают проблему однозначного выбора наиболее целесообразного для конкретного случая. Чтобы правильно выбрать метод измерения эффекта Холла, необходимо рассмотреть известные методы, их особенности, преимущества и недостатки. Для исследования эффекта Холла в жидких металлах и полупроводниках из всех существующих методов наиболее распространенными являются так называемые методы постоянного, постоянного магнитного поля и переменного тока.

#### 2.1.1. Метод постоянного тока и постоянного магнитного поля

Под методом постоянного тока и постоянного магнитного поля, понимается измерение коэффициента Холла при постоянном токе и магнитном поле, т.е.  $I = \text{const}$ ,  $B = \text{const}$ . Однако надо учесть, что существует ряд эффектов (описаны выше), которые влияют на холловский сигнал.

При этом выходное напряжение представляется суммой:

$$V_1 = V_H + V_E + V_{H-E} + V_{P-L} + V_o \quad \text{при } (+I; +B)$$

$$V_2 = -V_H - V_E + V_{H-E} + V_{P-L} - V_o \quad \text{при } (-I; +B)$$

$$V_3 = -V_H - V_E - V_{H-E} - V_{P-L} + V_o \quad \text{при } (+I; -B)$$

$$V_4 = -V_H - V_E - V_{H-E} - V_{P-L} + V_o \quad \text{при } (-I; -B)$$

Откуда следует:

$$V_H + V_E = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{4},$$

где  $V_H$  – напряжение Холла;  $V_0$  – напряжение неэквивалентности;  $V_{H-Э}$  – напряжение Нернста - Эттингсгаузена;  $V_{Р-Л}$  – напряжение Риги - Ледюка;  $V_Э$  – напряжение Эттингсгаузена. Достоинством этого метода является его простота и то, что этот метод не требует сложного электронного оборудования. К недостатком этого метода можно отнести:

1. Метод требует четырех замеров при постоянном токе и при постоянном магнитном поле, что продлит эксперимент и зачастую термостабилизация нарушается.
2. Ошибка за счет эффекта Эттингсгаузена составляет величину порядка 10 %.
3. Не исключена возможность влияния МГД-(магнитно-гидродинамический)-эффекта, который пропорционален  $\sim IB^2$ .
4. Величина четырех измерений сильно снижает точность эксперимента.

В своей работе [67] автор предложил метод, в котором периодический меняется направление тока, но при этом синхронно изменяется подключение потенциальных зондов к измерительной схеме, в результате чего формируется постоянный выходной сигнал. Однако в связи с тем, что имеется Холловский сигнал, а также за счет наводок появляются паразитные эдс, поэтому точность этого метода также ограничена.

### **2.1.2. Метод переменного тока**

В последнее время широко применяется метод переменного тока для исследования эффекта Холла в жидких полупроводниках. Этот метод в принципе исключает влияние термомагнитных и термоэлектрических эффектов в силу инерционности тепловых явлений и обеспечивает прямое измерение изотермических величин. Чтобы реализовать этот метод, нужно соблюдать ряд технических требований.

Он имеет четыре варианта:

1. Метод переменного тока и постоянного магнитного поля

$$(B = \text{const}, I = I_0 \sin \omega t).$$

2. Метод постоянного тока и переменного магнитного поля

$$(B = \text{const}, B = B_0 \sin \omega t).$$

3. Метод переменного тока и переменного магнитного поля,

$$\text{имеющие одинаковую частоту } (I = I_0 \sin \omega t, B = B_0 \sin \omega t).$$

4. Метод переменного тока и переменного магнитного поля,

$$\text{имеющие разные частоты } (I = I_0 \sin \omega t, B = B_0 \sin \omega t).$$

В этих методах за счет наличия одной из двух переменных величин значительно уменьшаются паразитные сигналы. Все ложные сигналы при измерении эффекта Холла необходимо учесть.

Проведем таблицу, которая показывает связь между источником питания и побочными напряжениями.

**Таблица 2.1** - Связь между источником питания и побочными напряжениями

| №<br>н/п | Питание                                            |                                | Выходные напряжение                                           |                   |                                                  |                   |
|----------|----------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------|-------------------|
|          |                                                    | $V_H$                          | $V_{\Sigma}$                                                  | $V_{H-\Sigma}$    | $V_{P-L}$                                        | $V_0$             |
| 1        | $J=J_0 \sin \omega t$<br>$B=\text{const}$          | $\sin \omega t$                | $\sin \omega t e^{-\frac{\omega t}{\omega_0}}$                | Const             | Const                                            | $\sin \omega t$   |
| 2        | $J=\text{const}$<br>$B=B_0 \sin \omega t$          | $\sin \omega t$                | $\sin \omega t e^{-\frac{\omega t}{\omega_0}}$                | $\sin \omega t$   | $\sin \omega t e^{-\frac{\omega t}{\omega_0}}$   | Const             |
| 3        | $J=J_0 \sin \omega t$<br>$B=B_0 \sin \omega t$     | $\cos 2\omega t$               | $\cos 2\omega t e^{-\frac{\omega t}{\omega_0}}$               | $\sin \omega t$   | $\sin \omega t e^{-\frac{\omega t}{\omega_0}}$   | $\sin \omega t$   |
| 4        | $J=J_0 \sin \omega_1 t$<br>$B=B_0 \sin \omega_2 t$ | $\cos(\omega_1 \pm \omega_2)t$ | $\cos(\omega_1 \pm \omega_2)t e^{-\frac{\omega t}{\omega_0}}$ | $\sin \omega_2 t$ | $\sin \omega_2 t e^{-\frac{\omega t}{\omega_0}}$ | $\sin \omega_1 t$ |

### 2.1.2.1. Метод переменного тока и постоянного магнитного поля

Как видно из таблицы,  $V_0$  имеет ту же чистоту и фазу, что и  $V_H$ , т.е. электродвижущая сила неэквипотенциальности совпадает по фазе и частоте с электродвижущей силой Холла. В данном случае, электромагнитные наводки могут показать результаты, но их можно исключить производя три измерения: при двух направлениях магнитного поля и без него. Тогда, эдс Холла определяется соотношением [68]:

$$V_n \sqrt{\frac{1}{2}(V_2^2 + V_3^2 + 2V_1^2)}, \quad (2.1)$$

где  $V_1$ -напряжение на холловских зондах при протекании тока через образец в отсутствии магнитного поля, а  $V_2$  и  $V_3$  - холловские напряжения при двух направлениях магнитного поля. В принципе,  $V_2$ ,  $V_3$  и  $V_1$  могут значительно превышать  $V_n$ , но для получения точных результатов можно компенсировать их до величины порядка холловского сигнала. Вильсон провел измерение при двух направлениях магнитного поля, но для этого необходима глубокая компенсация наводок, особенно эдс неэквипотенциальности по амплитуде и фазе, что усложняет схему. Некоторые элементы данной усложненной схемы применяются в более усовершенствованной установке [68]. В работе [68] показано, что при вибрации образца с током в магнитном поле наводимая на потенциальных зондах эдс определяется следующим выражением:

$$E = -\frac{d\phi}{dt} = A(1 - \cos^2 \alpha)^{1/2} \sin \beta \cdot B \cdot \omega \left[ \varepsilon \sin \Theta \cos \omega t + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \cos \Theta \omega t \right], \quad (2.2)$$

где  $d\phi$  – магнитный поток, пронизывающий образец,  $A = \text{const}$ ,  $\alpha$ -угол между осью вращения и нормалью к видку,  $\beta$  – угол между осью вращения и магнитным полем, который приблизительно равен  $\pi/2$ ,  $\theta$  – взятый с обратным знаком угол поворота относительно оси вращения, при котором имело бы место максимальное потокоцепление в равновесной точке процесса,  $B$ - величина магнитной индукции  $\varepsilon$ -угол соответствующий амплитуде колебаний, пропорциональной величине магнитного поля,  $\omega$ -рабочая частота. По мнению автора, высокие частоты менее пригодны из-за возможного возбуждения звукового резонанса в жидкой пленке и уменьшения толщины образца за счет скин-эффекта. ЭДС неэквипотенциальности можно компенсировать, если имеется источник переменного тока с частотой, равной частоте тока. Для этого сначала сигналы предварительно усиливают, а затем компенсируют. При наличии

вибрации образца, индуктивной восприимчивости выводов и т.п. возникает произвольная фаза.

Для устранения этих фаз необходим фазовый детектор. К нему подается опорный сигнал от генератора, который питает образец. Настройка фазового детектора проводится с помощью омической нагрузки  $R$ , соединенной последовательно с образцом. Развиваемое на ней напряжение, через комбинированный аттенюатор подается на вход измерительной цепи вместо холловского сигнала и служит для настройки фазового детектора по максимальной чувствительности. После этого выходное показание детектора замечается при нескольких коэффициентах ослабления ( $K_{осл.}$ ). Тогда

$$V_{изм} = kIR, \text{ т.е. } \frac{V_{изм}}{I} = kR \quad (2.3)$$

Первая составляющая, как показано в работе [7], может быть устранена с помощью детектирования. Вторая составляющая, смешиваясь с некомпенсированной частью напряжения  $V_o$ , из-за нелинейности характеристики измерительной схемы приводит к ложному сигналу на частоте напряжения Холла. Поэтому, требование высокой линейности измерительной цепи приобретает особое значение.

Несмотря на все вышеуказанные достоинства метода, последний имеет ряд недостатков:

1. Необходимость двух или трех измерений приводит к сравнительно большому времени определения экспериментальной точки. Поэтому, несмотря на некоторые снижения требований к стабильности температуры и источников питания, по сравнению с методом постоянного тока, они остаются достаточно строгими;

2. Для того, чтобы свести к минимуму ложные сигналы, эдс МГД-эффекта и эдс неэквипотенциальности, которые имеют холловскую частоту, необходимо принять специальные технические меры, что связано с большими трудностями.

### 2.1.2.2. Метод постоянного тока и переменного магнитного поля

Из анализа уравнения (2.27) следует, что при этом методе эдс Холла возникает на частоте магнитного поля, а напряжение неэквивипотенциальности является постоянным и автоматически отсекается усилителем переменного тока. Разделение сигнала Холла и сигнала индукционной наводки возможно вследствие различия этих сигналов по фазе, т.к.  $u_0$  имеет фазу магнитного поля, а

$$V_n \sim \frac{dB}{dT} = \frac{d}{dt} B_0 \sin \omega t = \omega B_0 \cos \omega t, \quad (2.4)$$

т.е. имеет фазу, отличающуюся на  $\pi/2$  от фазы нуля.

Применяя фазочувствительную аппаратуру, можно выделить  $V_0$ . Однако этот метод тоже имеет свои недостатки: при пропускании постоянного тока через образец выделяется тепло Пельтье на токовых контактах, что в результате приводит к генерации эффекта Нернста-Эттингсгаузена, который совпадает по фазе с сигналом Холла [68].

В работе [69] показано, что эффект Нернста-Эттингсгаузен можно исключить, производя измерения при двух направлениях тока.

Недостатки этого метода заключаются в следующем:

1. Создание мощного переменного магнитного поля представляет значительную техническую трудность;
2. Необходимость двух измерений, которая тоже удлиняет время опыта и приводит к уменьшению точности;
3. Необходимость компенсации индукционной наводки.

В работе [7] показано, что по данному методу будет существовать чисто электростатическая наводка, которая по фазе совпадает с сигналом Холла и что суммарная наводка будет сдвинута не на  $\pi/2$ , а на угол, несколько меньше. Эта электростатическая наводка имеет произвольную величину изменяющуюся во времени, и фаза общей наводки изменяется. Это значит, что и уровень компенсации, и сам сигнал Холла изменяются. Поэтому вновь возникает трудно разрешимая техническая задача.

### 2.1.2.3. Метод переменного тока и переменного магнитного поля

Этот метод впервые был описан в работе [70], а затем в работе [71]. Данный метод позволяет исключить ряд эффектов таких как эдс неэквивипотенциальности и эдс индуктивности на частоте сигнала Холла. Идея метода заключается в следующем: если  $\omega_1$  - частота тока через образец и  $\omega_2$  - частота магнитного поля, то  $I = I_o \cos \omega_1 t$ ,  $B = B_o \cos \omega_2 t$ , тогда согласно уравнению  $u_n = R_n \frac{10^{-8}}{d} IB$  будем иметь:

$$u_n = R_n \frac{10^{-8}}{d} I_o B_o \cos \omega_1 t \cdot \cos \omega_2 t \quad (2.5)$$

Измеряя сигнал на суммарной ( $\omega_1 + \omega_2$ ), или разностной частоте ( $\omega_1 - \omega_2$ ), получим значение полезного сигнала  $u_n$ :

$$u_n(\omega_1 \pm \omega_2) = \frac{1}{2} u_{no} \cos(\omega_1 \pm \omega_2) \cdot t = R_n \frac{10^{-8}}{201} I_o B_o \cos(\omega_1 \pm \omega_2) t \quad (2.6)$$

Из последнего уравнения можно определить эффективное значение сигнала Холла:

$$u_{нэф} = \frac{R_n \cdot 10^{-8}}{2d} I_{эф} B_{эф} \quad (2.7)$$

и отсюда вычислить постоянную  $R_n$ , которая в технической системе единиц

равна:

$$R_n = \frac{2u_n d}{IB} [M^3 / Кл] \quad (2.8)$$

Так как по этому методу сигнал Холла измеряется на разностных или суммарных частотах, частота полезного и побочного сигналов различны. Это осуществляется при помощи селективных усилителей с резонансной частотой  $\omega_o$  равной ( $\omega_1 - \omega_2$ ) или ( $\omega_1 + \omega_2$ ), выделением полезного сигнала и подавлением помех сигнала. Однако последний момент может быть осуществлен, если использовать линейную усилительную систему. Если амплитудная характеристика не линейна, то это приводит к интермодуляционным наводкам. Современные электронные аппаратуры

обладают амплитудной характеристикой, которую можно считать лишь приближенной к линейной и поэтому практически линейность в электронных схемах может быть достигнута лишь для малых амплитуд входного сигнала, что естественно, является недостатком метода. Наиболее распространенным методом является метод двух частот, описанный в работе? [67], где разработан вариант измерения константа Холла с существенно различающимися частотами электрического и магнитного полей, т.е. отношение  $f_I/f_B > 10^2$ , где  $f_I$ - частота электрического поля,  $f_B$  – частота магнитного поля.

Применение двухчастотного метода представляет более рационально ввести в спектр, действующих на потенциальных зондах напряжений сигнала, т.е. сигнал на частоте, так называемый «Несущим». В этом случае результирующий спектр будет представлять собой спектр амплитудно-модулированных колебаний и может быть обработан обычными методами, применяемыми в радиотехнике [72].

Этот метод является перспективным, но для осуществления метода невозможно создать достаточно сильных магнитных полей. В работе [67] приводится метод, в котором используется электромагнит постоянного тока, но исследуемый образец или электромагнит вращается. Осуществление данного метода связано с существенными техническими трудностями. Во-первых, в случае вращения магнита или образца возникает вопрос вакуумирования, подводки питания, устойчивости системы и т.п. Нами проводились измерения эффекта Холла методом узкополосного усилителя [6,7,73]. Данный метод отличается сравнительной простотой и не требует сложного оборудования, а также очень просто решается вопрос определения знака и величины эдс Холла, что существенно при исследовании расплавов полупроводников.

Чтобы создать какую-либо измерительную установку, необходимо прежде всего оценить порядок величины, которого предстоит измерять. В

нашем случае мы должны оценить величину постоянной Холла в жидких полупроводниках.

В ряде работ [7, 67] показано, что константа Холла в жидких металлах и полупроводниках имеет тот же порядок, что и для твердых тел. Конкретно, задаваясь геометрией образца и предполагая, что ток течет вдоль большой грани образца, а магнитное поле, направлено перпендикулярно плоскости образца, можно показать, что возникающие Холловское напряжение равно:

$$u_R(B) = R\left(\frac{M^3}{K_l}\right)I(A)B(T)\frac{1}{d(M)} \quad (2.9)$$

Откуда видно, что величина Холловского напряжения ограничена:

а) величиной магнитного поля [положим реальное значение для современных электромагнитов с рабочим зазором  $(4-5) \cdot 10^2$  м и равным  $1,5 \cdot 10^{-7}$  Т];

б) предельно малой толщиной щели, которую для жидкостей возможно осуществить заполнением узкой полости. Наиболее реальное значение толщины щели мы выбрали  $d = 5 \cdot 10^{-4}$  м;

в) величиной тока через образец, которая ограничивается мощностью рассеянная, выделяющегося в образце джоулева тепла, которое в свою очередь, определяется коэффициентом теплоотдачи  $\eta$  и максимально допустимым нагревом образца  $\Delta T$ . Тогда согласно [69]:

$$I_{\max} = C\sqrt{2\sigma\eta\Delta Td}$$

Пологая  $\eta = 10B_T / M^2 \cdot K$ ,  $\Delta T = 5K$ , величину электропроводности  $\sigma = 10^4 \text{ См/м}$  и выбирая  $d = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ , а  $C = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ , имеем, что  $I_{\max} = 10 \cdot 10^{-2} \text{ А}$ .

Зная  $I_{\max}$ , по формуле (3.13) находим, что измеряемая эдс Холла составляет  $\sim 10^{-8} \text{ В}$ , а это соответствует порогу чувствительности потенциометрических мостов постоянного тока. С другой стороны, при таких малых сигналах, если подвижность носителей заряда  $R\sigma < 10^{-7} \text{ м}^2 / (B \cdot c)$ , измерение константы Холла невозможно. Если принять это значение подвижности и характерные значения электропроводности

расплавов полупроводников  $\sigma = 10^4 \div 10^5 \text{ См/м}$ , то наименьшая для наблюдения константа Холла будет порядка  $R_H = 10^{-11} \div 10^{-8} \text{ м}^3/\text{Кл}$ . Зависимость электропроводности от подвижности и концентрации дает соотношение  $\sigma = en\mu$  и, подставляя  $I_{\max}$  в формуле (3.10), будем иметь:

$$u_R = \left(\frac{\mu}{n}\right)^{1/2} \cdot P_{\text{рас}}^{1/2} B \quad (2.10)$$

Эта формула связывает эдс Холла с концентрацией и подвижностью носителей тока.

## 2.2. Неизотермические условия реального эксперимента и измерение эффекта Холла

При измерении эффекта Холла большую трудность представляет необходимость обеспечения изотермических условий эксперимента, что существенно для полупроводников. Если условия неизотермические, и имеется разность температур  $\Delta T$  в образце, то наряду с эдс Холла появляются другие продольные и поперечные термомагнитные и термоэлектрические явления, которые очень сильно влияют на результаты измерений [74]. В работах [6, 7] показано, что при измерении эдс Холла следует, во избежание ошибки, учесть паразитные разности потенциалов, возникающие на электродах Холла за счет других явлений. Самая большая часть этих ошибок возникают из-за трудности установки измерительных зондов на одной и той же эквипотенциальной поверхности. Разность потенциалов между зондами, получающаяся вследствие их неточной установки входит в качестве постоянной ошибки при измерении эдс Холла. Величина этой ошибки зависит только от силы тока в образце и проводимости образца и не меняется по абсолютной величине при измерении направления тока или поля. Кроме того, источником ошибки при измерении эдс Холла могут быть другие эффекты, такие как гальваномагнитный эффект Эттинсгаузена, термомагнитный эффект Эттинсгаузена-Нернста Риги-Ледюка и др. Эти эффекты создают дополнительные поперечные градиенты

температур или потенциала, если через образец, помещенный в магнитное поле протекает электрический ток или тепловой поток в направлении перпендикулярном направлению магнитного поля. В образце, помещенном в магнитном поле изменяется удельное сопротивление, называемое эффектом Гаусса.

$$\rho_B = \rho_o (1 + CB^2), \quad \text{где } C = \text{const.}$$

Возникновение поперечного градиента температур и эффект Риги-Ледюка выражается:

$$\nabla_z T = A^{RL} B \nabla_x T_x \quad \text{где } A^{RL} = \text{const}$$

Поперечный эффект Нернста-Этингсгаузена или возникновение поперечного электрического поля

$$E_z^{NE} = A_{\perp}^{NE} B \nabla_x T, \quad \text{где } A_{\perp}^{NE} = \text{const} \quad (2.11)$$

Предельный термомагнитный эффект возникновения электрического поля вдоль  $\nabla_x T$  или изменение термо-эдс:

$$\Delta\alpha = \alpha(B) - \alpha_o \quad A_n^{NF} = \frac{\Delta\alpha}{\beta^2 \alpha_o}$$

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что основные эффекты, которые следует учесть - это поперечные эффекты, в том числе: эффект Этингсгаузена (поперечная разность температур), эффект Риги-Ледюка (поперечная разность температур), эффект Нернста-Этингсгаузена (поперечная разность потенциалов). А продольными эффектами, такими как эффект Гаусса (изменение удельного сопротивления в магнитном поле), эффект Маджи-Риги-Ледюка (изменение теплопроводности в магнитном поле), продольный эффект Нернста – Этингсгаузена (продольная разность температур)- можно пренебречь поскольку они по величине очень малы по сравнению с напряжением питания.

### 2.3. ЭДС неэквипотенциальности

Как отмечено выше, главной причиной возникновения поперечной эдс в отсутствии магнитного поля, является то, что контакты не могут оказаться на одной неэквипотенциальной поверхности. Это бывает из-за неточного геометрического расположения контактов и нарушения однородности исследуемого образца [74].

Если рассматривать электрическую асимметрию лишь как асимметрию геометрического расположения контактов, то величина напряжения асимметрии равна:

$$u_{ассим} = \left(\frac{h}{e d}\right)(I_x \sigma) = \left(\frac{h}{a}\right)u_R = \left(\frac{h}{c}\right)u_R \sigma, \quad (2.12)$$

где а, в, с, h и d- геометрические размеры образца. Из формулы видно, что величина напряжения асимметрии не зависит от магнитного поля, а является функцией первичного электрического поля, т.е.

$$E_x = \frac{u_x}{a} = \frac{u_x \sigma}{c} \quad (2.13)$$

Нужно отметить, что последняя формула справедливо только тогда, когда сопротивление образца немного больше сопротивления токовых контактов обычно  $u_{ассим.}$  много больше  $u_R$  при малых значениях константы Холла, что очень существенно при исследовании жидких полупроводников.

### 2.4. Магнито-гидродинамический (МГД) эффект

В работе [74] показано, что на измерение эдс Холла в жидкостях может влиять и МГД-эффект, т.е. эффект, связанный с явлением возбуждения циркуляционных потоков в объеме жидкого образца, помещенного в скрещенные электрическое и магнитное поля. Эти циркуляционные потоки на порядок превышает холловский сигнал.

Исследование этого явления показало, что этот эффект возникает из-за неоднородности плотности тока через образец или неоднородности магнитного поля на рабочем участке. Величина МГД –эффекта прямо

пропорциональна произведению квадрата амплитуды магнитного поля на величину амплитуды тока. Этот эффект можно исключить при измерении ЭДС Холла, выбирая частоты магнитного поля и электрического тока достаточно далёкие друг от друга. Использование двух разных частот, само по себе значительно ослабляет влияние МГД-эффекта.

Отметим также, что при этом исключаются явления поляризации и электролиза, что очень важно для жидкостей.

## **2.5. Основные требования к установке для измерения эффекта Холла в жидких полупроводниках**

Анализ физической природы эффекта Холла и сопутствующих ему побочных термомагнитных и гальваномагнитных явлений, а также оценка величины полезного сигнала обуславливает основные требования к установке для измерения эффекта Холла в жидком состоянии, главные из которых:

1. Установка должна обеспечивать компенсацию побочных термогальваномагнитных эффектов и позволять проводить измерения напряжения эффекта Холла до  $(2 \div 5) \cdot 10^{-8} \text{ В}$ , с точностью не ниже 5%. Следовательно, она должна обладать уровнем шумов не выше  $2 \cdot 10^{-9} \text{ В}$ .

2. Ячейка для измерения в жидком состоянии должна иметь строгую геометрию рабочей полости, куда заливается исследуемая жидкость для того, чтобы обеспечить постоянство тока через образец, с целью устранения влияния МГД-эффектов.

3. Ячейка должна обладать достаточной прочностью при высоких температурах для создания давления нейтрального газа, чтобы и снизить потери на испарение и предотвратить образование пузырей в полости ячейки, кроме того, должна быть проницаема для магнитного поля.

4. Сохранение постоянства состава расплава в течении всего опыта.

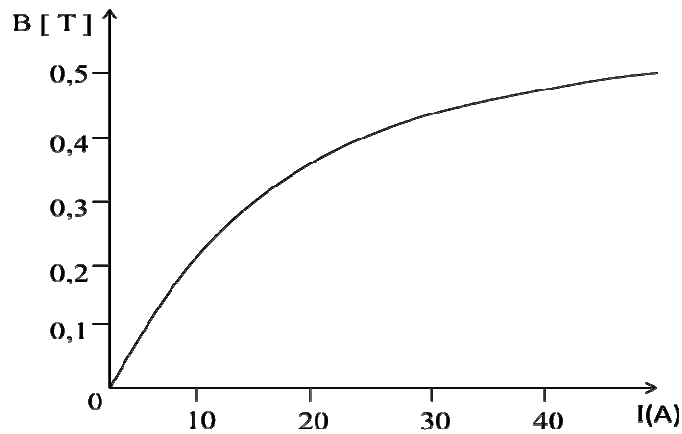
5. Возможность проведения измерений в широком диапазоне температур.

## **2.6. Конструкция установки измерительных ячеек для исследования эффекта Холла, электропроводности и термо-эдс расплавов полупроводников**

При создании измерительного комплекса для измерения константы Холла, термо-эдс и электропроводности, мы учитывали достоинства и недостатки предыдущих участков. Наш измерительный комплекс позволяет одновременно измерять константу Холла, термо-эдс и электропроводность в широком диапазоне температур [75]. Мы старались, по возможности, использовать стандартные приборы, поскольку они имеют, по сравнению с самодельными, намного большую надежность и срок службы. Эти соображения и определили наличие тех или иных элементов измерительного комплекса представленного на рисунке 4.5. Блок-схема установки для исследования электрофизических свойств расплавов).

Для измерения эффекта Холла в расплавах полупроводников нами был использован компенсационный метод узкополосного усилителя, являющийся одной из разновидностей методов переменного тока и переменного магнитного поля. Использование новейшего электронного оборудования повышенного класса точности, в частности, селективных усилителей и микровольтметров в интегральных схемах, позволило нам, несколько модернизировать данный метод измерения эффекта Холла: уменьшить уровень интермодуляционных шумов и, следовательно, на несколько процентов увеличить точность измерения этого параметра. Для создания переменного магнитного поля мы использовали электромагнит, разработанный на кафедре ТОТ МЭИ Б.И. Казанджаном и его сотрудниками [7], с воздушным зазором  $54 \cdot 10^{-3}$  м. Градуировочная кривая и параметры электромагнита приведены на рисунке 2.1 и таблице 2.2.

При подключении к электромагниту обычного автотрансформатора типа РНО-250-10 применяли последовательно соединение всех катушек, при этом общая индуктивность составила 0,393 Гн.



**Рисунок 2.1** - Зависимость индукции магнитного поля от силы тока

**Таблица 2.2** - Зависимость индукции магнитного поля электромагнита от приложенной силы тока

| I(A)                 | 5   | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 40   | 50   |
|----------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| $B \cdot 10^{-4}, T$ | 600 | 1320 | 1970 | 2545 | 3200 | 3720 | 4300 | 4750 |
|                      | 620 | 1330 | 2004 | 2560 | 3220 | 3730 | 4300 | 4750 |

Для компенсации этого реактивного сопротивления были собрана батарея конденсаторов общей емкостью  $20,5 \cdot 10^{-6}$ , образующая вместе с магнитом контур последовательного резонанса. В зазор электромагнита помещена печь, выполненная из стальной трубы, покрытой слоем электрокорунда, затем бифилярно намотан ленточный нагреватель типа ОХ 23БА, рассчитанный на 25А, и обеспечивающий максимальную температуру до 1300К.

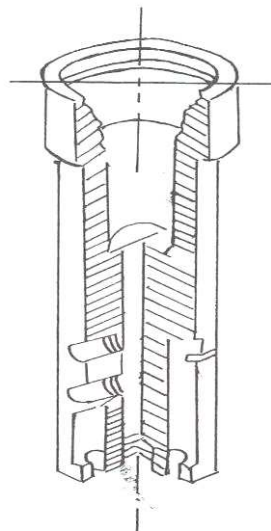
Для предотвращения нагрева полюсов нагреватель помещен в водоохлаждаемый кожух, пространство между водоохлаждаемым кожухом и нагревателем после второго тонкого слоя электрокорунда заполняется высокотемпературной каолиновой ветою, во избежание потери тепла и герметичности кожуха изготовлен из немагнитного материала. При этом получилось фактически безградиентная печь, которую целесообразно использовать для измерения электропроводности и эффекта Холла.

Для измерения термо-эдс с целью создания достаточного градиента температур (15-20К для полупроводниковых расплавов) достаточно было выдвигать вверх водоохлождающий кожух, либо вниз при помощи держателя, на котором в специальный стакан помещались ячейка с веществом. (рис.9.) Для определения безградиентной зоны печи, мы поступили следующим образом: в ячейки для измерения электропроводности и эффекта Холла помещали вещество ( $\text{NaCl}$ ,  $T_{\text{п}}=1073 \text{ K}$ ) с известной температурой плавления к верхним и нижним токовым зондам подсоединили хромель-алюмелевые термопары, а также в специальные каналы, которые имеются в ячейке с двух сторон образца, поместили так называемые средние термопары типа ХА. При нагреве 973-1300 К сравнивали показания всех термопар от нагрева к нагреву. Повторные градуировки показали, что ошибка измерения лежит в пределах  $\pm 0,5\text{K}$ .

Таким образом, можно уверенно говорить, что температуру образца можно определить градуировочной термопарой, которая помещается в канал ячейки, и которая находится на расстоянии  $5 \cdot 10^3 \text{ м}$  от образца. Думается, что такую точность поддержания мы добились, благодаря системе ВРТ-3. В течении всего опыта контроль и регулировка ВРТ-3 (класс точность 0,5K). Подготовленная к работе ячейка помещается в специальный стакан, который крепится к донышку сильфона. Потенциальные и токовые провода выводятся между прокладками вакуумной резины. Вакуумирования рабочего объема печи осуществлялось с помощью форвакуумного насоса типа ВА-05-4, а затем рабочий объем наполнялся инертным газом (высокоочищенный аргон) до избыточного давления  $(14,7 \div 19,6) \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ . Измерения в вакууме и избыточном давлении  $(14,7 \div 19,6) \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$  показали, что такая величина давления инертного газа не влияет на результаты измерений. Измерение температуры образца, мы осуществляли при помощи электронного цифрового вольтметра типа ВК7-18 и стандартных хромель-алюмелевых

термопар. На рисунке 2.2. приведена ячейка для измерения электропроводности, эффекта Холла и термо-эдс.

Можно отметить, что в предыдущих работах [73] для измерения эффекта Холла применялись ячейки У-2, а для электропроводности и термо-эдс применялись ячейки У-1. При исследовании полупроводниковых расплавов, мы использовали ячейки У-2, потому что измерения электропроводности и константы Холла, либо термо-эдс и электропроводности проводились одновременно в течении одного эксперимента. Ячейка нами изготавливалась методом точного керамического литья. Материалом для ячейки служила керамика марки КМ. Ячейка представляет собой цилиндр с емкостью для загрузки исследуемого вещества и конечным участком в верхней части, к которому притирается графитовая или алундовая пробка, герметизирующая внутренний объем ячейки. Эта пробка замазывается специальной замазкой на основе окиси алюминия.



**Рисунок 2.2** - Ячейка для измерения термо-эдс электропроводности и коэффициента Холла в расплавах

Исследуемое вещество после плавления занимает полость щели, имеющую строго прямоугольную форму и снабженную гнездами для токовых и потенциальных зондов. Рабочая щель ячейки:  $[0,05(0,04;0,03) \times 0,5 \times 3,5] \cdot 10^{-2}$  м. Количество отверстий под электроды-5. Диаметр отверстий 4

·  $10^{-3}$  м. Вес  $4 \cdot 10^{-2}$  кг. Отношение длины щели к ее ширине составляет 7:1. Такая величина выбиралась с целью уменьшения влияния токовых зондов на измерения [7]. В качестве зондов мы использовали спектрально чистый графит, который плотно впрессовывается в гнезда ячейки и соединяется с молибденовыми выводами. Для улучшения герметичности ячейки все графитовые уплотнения промазывались специальной замазкой на основе окиси алюминия, которая может служить при высоких температурах.

При измерении эффекта Холла частота переменного тока подводимого к образцу от стандартного генератора ГЗ-33, составляло 86 Гц. Нужно отметить, что исследуемые образцы имели достаточно широкий интервал входных сопротивлений, что соответственно представляло большую трудность для их согласования с входным сопротивлением генератора. Поэтому усилитель мощности является необходимым элементом схемы [7]. Измерение холловского напряжения мы проводили по трехзондовой схеме измерения. Для компенсации индукционной наводки была собрана специальная схема, состоящая из пассивных элементов. Уровень компенсации достигал 1-5 мкВ для жидких металлов и металлизующих полупроводников. Небольшие отклонения этого уровня в процессе измерения регистрировались с помощью двух селективных микроволтметров В6-9, настроенных на частоту тока и магнитного поля, соответственно, и визуально наблюдались на экранах осциллографов типа СУ-5. Напряжение Холла регистрировалось на разностной частоте 36 Гц с помощью селективного усилителя У2-8 с синхронным детектором В9-2.

Вносимое выходными цепями ослабление учитывалось с помощью контрольного генератора ГЗ-33, настроенного на частоту 36 Гц, который вместо образца подключался на вход измерений системы для сравнения входного и выходного сигналов.

Измерение тока через образец магнитного поля осуществлялось с помощью цифрового вольтметра повышенного класса точности (ВК7-18).

Гради ровочные измерения константы Холла проводили по ртути, для которой она хорошо известна. Постоянная Холла для ртути оказалось равной  $7,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Кл}$ , что хорошо соглашается с литературными данными. Погрешность в определении константы Холла для металлов и полупроводниковых расплавов по данной методике составляло 6-7% [75].

## 2.7. Погрешность измерений

При оценки точности измерения постоянной Холла в соответствии с формулой (2.14), необходимо принимать во внимание холловские напряжения тока, магнитного поля и геометрических размеров толщины щели, а также точность измерения температуры. Тогда, максимально возможная относительная ошибка будет равна:

$$\delta R_H = \delta I + \delta u_H + \delta B + \frac{1}{R_H} \left( \frac{\partial R_H}{\partial T} \right) \Delta T \quad (2.14)$$

Для измерения тока через образец принимался вольтметр класса 1. Для повышения точности отсчета величины тока, мы постоянно работали в конце шкалы, поэтому  $\delta I = 1,0\%$ .

Магнитное поле измерялось с помощью витка, помещенного в зазор электромагнита. Величина наводимой в нем эдс строго откалибрована по эталонному холловскому датчику с точностью до 0,5%. Поэтому  $\delta B$  равно 1,5 %. Коэффициент усиления измерительной схемы в процессе опыта провалялся при помощи вольтметра повышенной точности, поэтому  $dV_H = 1,0\%$ .

Измерение толщины щели производилось с точностью до  $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$  с помощью микроскопа МИМ-8, что для толщины  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  соответствует 0,1%. Величина  $\partial R_H / \partial T$  зависит от состава и термопары. Когда наклон температурной зависимости достигает максимального значения, ошибка доходит до 2,5% [7]. Суммарная максимальная возможная ошибка составляет 6-7%. Для оценки надежности результатов и расчета доверительных интервалов применяли метод наименьших квадратов [76,77].

Исследование электропроводности полупроводниковых расплавов проводится как при постоянном, так и при переменном токе. Мы использовали четырехзондовый метод постоянного тока. Питание образца осуществлялось от источника тока со средней точки двух ЛИПС-111. Напряжение на потенциальных зондах измеряли по стандартной схеме при помощи потенциометра Р-363-З с классом точности 0,005 в паре с гальванометром М102-И с классом точности 0,5.

$$\delta V = 0,005\% + 0,5\% = 0,505\%$$

Силу тока, пропускаемого через образец, регулировали магазином сопротивлений типа Р-32 с классом точности 0,002 и контролировали миллиамперметром типа М1104 с классом точности 0,02. При этом:

$$\delta I = 0,02\%; \quad \delta R_{эм} = 0,02\%; \quad \delta V_x = \frac{\delta I_{эм}}{\delta R_{эм}} = 0,01\%$$

При постоянном токе:

$$\delta \sigma = \delta R_{эм} + \delta u_{эм} + \delta u_x + \delta k + \frac{1}{\delta} \left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right) \Delta T \quad (2.15)$$

Погрешность отнесения по температуре определяется величиной проводимости и характером ее температурной зависимости, которые для различных веществ могут меняться в широком пределе. В наших условиях, при ошибке на 1 градус  $\delta T = 1\%$ . Величина  $\delta k$  - ячейки, связанная с расположением зондов при тарировке и во время опыта, составляет 1,5%.

$$\text{Итак: } \delta \sigma = 0,02\% + 0,005\% + 0,01\% + 1,5\% + 1,0\% = 2,5\%.$$

Для измерения термо-эдс в расплавах полупроводников, нами была использована та же холловская ячейка, только с той разницей, что вместо токовых зондов подключены ХА –термопары. Как отмечено выше, в наших опытах, можно регулировать перепад температуры стабильная разность температуры составляла 15-20К. Значение термо-эдс мы измеряли потенциометром Р-363-З. Погрешность измерения по данной методике составляла также 2,5%.

## **2.8. Современные проблемы исследования жидких металлов и полупроводников**

В последние годы наблюдается повышенный интерес к структурно-неупорядоченным системам. При исследовании структурно-неупорядоченных систем обнаружилось новые физические явления, иногда имеющие фундаментальное значение для твердого тела в целом, например, локализация электронных состояний в случайном поле разупорядоченной атомной решетки, электронный перенос в предельном случае особо сильного рассеяния, т.е. при длинах свободного пробега порядка межатомного расстояния, прыжковый механизм электронной проводимости и т.п.

Большой интерес представляет класс веществ, называемых жидкими полупроводниками. Их применение весьма разнообразны, в частности, в качестве высокотемпературных термометров сопротивлений, активных материалов высокотемпературных термоэлектрогенераторов. Известно, что жидкие полупроводники имеют ряд преимуществ перед твердыми: они расширяют рабочий температурный диапазон приборов, малочувствительны к внутренним и внешним воздействиям, при наличии примесей до одного процента наблюдается стабильность их характеристик и т. д.

Итак, с одной стороны, современная электроника требует материалы с богатым и нетривиальным набором характеристик, так что одних лишь чистых кристаллов, служивших много лет, оказывается уже недостаточно, и с другой стороны, непрерывно развивающаяся наука о «неупорядоченных системах», частным случаем которых являются жидкие полупроводники, требует надежных экспериментальных данных для построения общей теории твердого тела и жидкостей. Можно указать, что до сих пор не получено достаточного объема информации, необходимой для выяснения механизма проводимости, а также возможности направленного изменения электрических свойств расплавов полупроводников. В связи с этим, возникает потребность более полного изучения важнейших характеристик

жидких металлов и полупроводников.

Создание приборов на основе жидких металлов и полупроводников связано с разработкой теории плавления и теории электронных процессов в неупорядоченных системах. Первоначальными объяснениями процесса плавления были в основном механические теории плавления, которые далеко нереально описывали процесс фазового перехода.

В последнее время разработка частных теорий жидкого состояния состоит в том, что изучаются определенные модели, их выводы сравниваются с результатами эксперимента. В частности, Я.И. Френкелем было рассмотрено тепловое движение атомов в жидкостях. Сравнивая их с твердым телом, он пришел к заключению, что вблизи температуры плавления жидкость близка к кристаллам по совокупности свойств, характеру сил химической связи и динамике движения атомов.

Этот вывод дает возможность подойти к теоретическому описанию структуры и свойств веществ в жидком состоянии с позиций обоснованных представлений о природе химической связи между атомами так же, как это следует из современной теории для твердых тел. А.Ф. Иоффе, анализируя результаты экспериментов по электрическим свойствам, пришел к выводу, что именно ближний порядок определяет зонную структуру. Согласно предположению А.Ф. Иоффе, система электронных уровней зависит только от среднего расстояния между атомами. Систематические исследования физических свойств у полупроводников различных групп в широком температурном диапазоне позволили сделать некоторые обобщения, касающиеся изменения структуры ближнего порядка и характера химической связи при плавлении полупроводников и нагреве расплавов.

А.Р. Регелем и В.М. Глазовым, на основе анализа изменения характера химической связи, были выделены следующие типы переходов из твердого состояния в жидкое: «металл→металл», «полуметалл→металл», «металл→полупроводник», «полупроводник→полупроводник»,

«полупроводник→металл», «полупроводник→ионный кристалл».

Судя по характеру изменения электрических свойств сделан вывод, что при плавлении истинных металлов тип химической связи сохраняется и скачок электропроводности подчиняется правилу Перлица и уравнению Мотто (за исключением переходных металлов). При плавлении полуметаллов усиливается металлический характер связи. Полупроводники при плавлении, либо сохраняют свои свойства и, соответственно, реализуется преимущественно гомеополлярный тип химической связи, либо переходят в металлическое состояние. Подобная классификация явилась итогом экспериментальных усилий многих исследователей, и очевидна ее положительная роль для дальнейших работ в области жидких полупроводников. Вместе с тем, отнюдь не подвергая сомнению правомерности этой классификации, хотелось бы обратить внимание на ряд моментов, которые ограничивают в некоторой степени ее общность. В частности, до последнего времени вывод о принадлежности веществ к тому или иному типу перехода из твердого состояния в жидкое базировался исключительно на результатах исследования электропроводности и в некоторых случаях термо-эдс. В итоге, имея в виду интегральный характер этих физических параметров, их абсолютные значения и температурную зависимость, не всегда позволяли достоверно утверждать, что данный расплав принадлежит к конкретному классу конденсированных фаз.

В частности, если речь шла об электропроводности, то одновременное изменение подвижности и концентрации свободных носителей при плавлении не позволяет строго различить на основе анализа этого параметра эффекты, связанные с разрушением дальнего порядка и эффекты, обусловленные изменением характера межчастичного взаимодействия. В результате возникает настоятельная необходимость в расширении числа исследуемых свойств, с тем, чтобы выводы о типе перехода веществ из твердого состояния в жидкое были более обоснованными. В этой связи в

задачу исследовательской работы входит комплексное исследование физических свойств полупроводников различных структурных групп при переходе из твердого состояния в жидкое с привлечением как традиционных методов электропроводности и термо-эдс, так и метода эффекта Холла, который до сих пор для расплавов имеет ограниченное применение.

Экспериментальное исследование электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла расплавленных веществ, весьма сложно, особенно, это относится к эффекту Холла. Если при измерении электропроводности и термо-эдс основным осложняющим моментом является герметичность ячейки, то при измерении коэффициента Холла требуется обеспечить не только герметичность ячейки, но и измерение малого сигнала, порядка десятых и сотых долей микровольта. В этой связи, выделение его из многих побочных сигналов, конечно, представляет определенную трудность. В результате на сегодняшний день во всем мире насчитывается несколько установок для измерения коэффициента Холла в жидких металлах и полупроводниках.

В ряде работ основным недостатком подобных установок являлась негерметичность ячейки, которая приводит к большим погрешностям. Другие авторы подчеркивают то обстоятельство, что жидкости с большими значениями вязкости не всегда заполняются в рабочий участок ячейки, что тоже имеет немаловажное значение для изучения не только электропроводности, но и для эдс Холла. При создании экспериментальной установки должны учитываться недостатки и принять соответствующие меры. Таким образом, для решения задачи анализа изменений типа химической связи при плавлении и после плавления методом электрофизических исследований, требуется создать высокочувствительный прецизионный измерительный комплекс, обеспечивающий одновременное измерение электропроводности, эффекта Холла и термо-эдс.

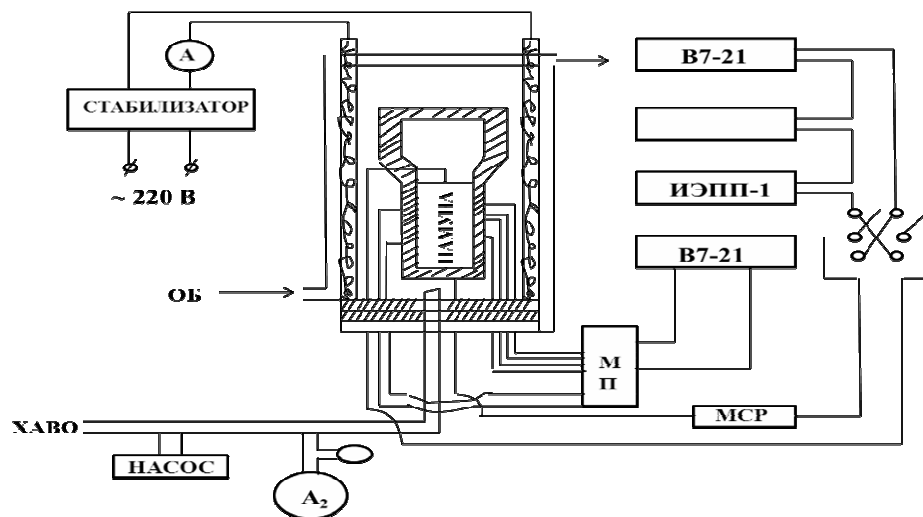
К перечисленным проблемам, следует добавить и вопросы

методологического плана. Дело в том, что современная теория неупорядоченных систем не позволяет достоверно предсказывать абсолютные значения физических свойств жидких полупроводников, и зачастую пользуются соотношениями заимствованными из теории кристаллических полупроводников, основываясь на представлениях о сохранении зонного характера энергетического спектра носителей. Однако границы применимости подобного приближения совершенно неочевидны. Следует лишь указать, что волновой вектор в неупорядоченных системах с сильным рассеянием уже не является хорошим квантовым числом и можно ожидать, что эффективная масса носителей будет переменной величиной при переходе от одного физического свойства к другому. В результате, параметры расплава рассчитанные из данных по различным физическим свойствам могут оказаться не тождественными величинами. Это заключение, очевидно, нуждается в экспериментальном обосновании на основе исследования представительной группы веществ.

В связи с вышеизложенным, можно поставить следующие задачи исследования: разработка надежной методики и аппаратуры для высокотемпературных прецизионных исследований эффекта Холла, термоэдс и электропроводности расплавов полупроводников и металлов; систематические исследования эффекта Холла в расплавах полупроводниковых соединений различных структурных групп с целью установления общих закономерностей изменения этого параметра в зависимости от типа межчастичного взаимодействия в исследуемой системе; анализ современных моделей неупорядоченных систем с позиции выяснения их возможностей при расчете абсолютных значений и температурной зависимости физических свойств исследованных расплавов полупроводников и металлов; классификация расплавов изученных веществ по их принадлежности к тому или иному классу неупорядоченных систем на основе анализа комплекса исследованных гальваномагнитных,

электрофизических и термоэлектрических характеристик.

Экспериментальное исследование электрофизических и термоэлектрических свойств металлов и полупроводников в широком диапазоне температур, включая и жидкую фазу является актуальным, с точки зрения как теоретического, так и практического применения. В связи с этим, нами была сконструирована установка [78-80], с использованием цифровых универсальных прецизионных приборов, которая позволяет исследовать комплексных свойств металлов и полупроводников в твёрдом и жидком состоянии. Принципиальная схема установки предоставлена на рисунке 2.3.



**Рисунок 2.3** - Схема установки для исследования коэффициентов электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла металлов и полупроводников в широком интервале температур, включая и жидкую фазу: 1 - стабилизатор напряжение; 2-высокоточный регулятор температуры; 3 и 5 - селективный универсальный вольтамперметр В7-21; 4 источник тока; 6 - многоканальный переключатель; 7 - магазин сопротивления МСР- 32; 8-форвакуумный насос; 9 - инертный газ; 10 – манометр; 11 - постоянный магнит; 12 - электрическая печь; 13 - ячейка для измерения электропроводности, термо-эдс и коэффициента Холла; 14- термопары; 15 - звуковой генератор; 16 и 18-магазин сопротивление; 17 - переменное сопротивление МСР-32; 19-осциллограф; 20 – краны;

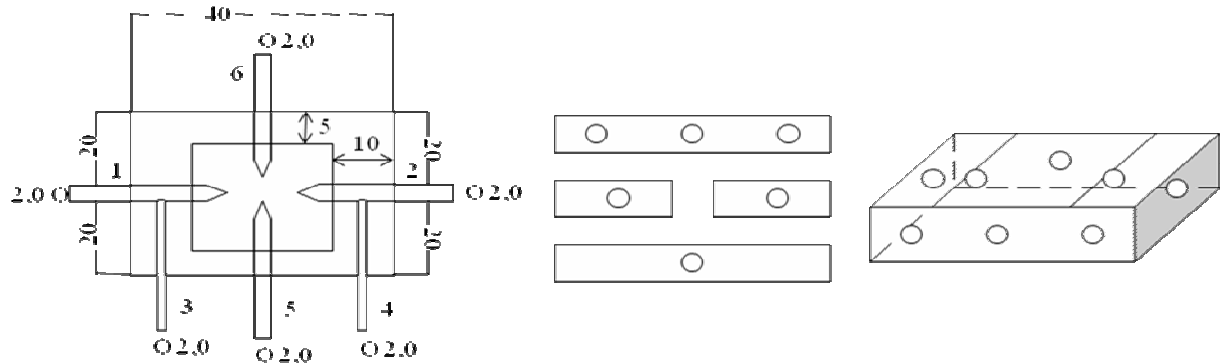
Данная установка даёт возможность измерять электропроводность твёрдых и жидких материалов с применением методов постоянного и переменного токов магнитных полей с использованием цифровых универсальных прецизионных приборов, в частности универсальный вольтамперметр марки В7-21 и В7-21А, а также на одном и том же образце измерять коэффициенты электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла в широком диапазоне температур, включая и жидкую фазу. Известно, что многие расплавы металлов и полупроводников, особенно полупроводниковые химические соединения при высоких температурах обладают значительной реакционной способностью и с повышением температуры эти способности усиливаются.

В связи с этим, нами были использованы специальные ячейки. В данных ячейках хромель-алюмелевые термопары были защищены графитовыми колпачками, на которых расплав не реагирует. Графит является хорошим проводником и имеет коэффициент термо-эдс  $(6-7) \cdot 10^{-6}$  В/К в широком диапазоне температур. Если толщина графита составляет  $0,5 \cdot 10^{-3}$  м, то переход температур на нем составляет доли градуса, что носит в измеряемую величину термо-эдс образца погрешность порядка  $(0,5-1) \cdot 10^{-6}$  В, а эта величина находится в пределах точности измерений существующими потенциометрическими методами. Исследования по реперным материалам показали, что погрешность при измерении электропроводности методом постоянного тока составляет  $\sim 1,5$  %, а термо-эдс до 2,5 %. Измерение электропроводности по методике переменного тока дала погрешность до 5-7 %, а коэффициента Холла методом постоянного тока и постоянной магнитного поля до 3-5%. При проведении экспериментов появились проблемы с креплением образцов, измерением температуры, его концов и падение потенциала на его поверхности, а также крепление токовых зондов.

Анализ существующих методов показал, что наряду с успехами имеются и недостатки, особенно когда омические контакты спаиваются

припоями или крепление производится металлическими стержнями. В связи с этим, нами разработан более универсальный держатель, который позволит крепить образец немагнитными винтовыми стержнями с острыми концами.

Техническая схема держателя представлена на рисунке 2.4:



**Рисунок 2.4** - Техническая схема держателя:

а) общая схема и размеры, б) в разрезе, в) общий вид

Данный держатель позволит на одном и том же образце одновременно измерять электропроводность, коэффициенты термо-эдс и Холла. Крепление термопары или токовые зонды производится при помощи винтов. Так как на термопары и зонды одеваются керамические соломки и винты прикасаются к этим соломкам, поэтому изоляция термопары и зондов от держателя полностью гарантируется. Вместе с тем, прикосновение термопары или зондов к образцам не вызывает никаких сомнений, даже при исследовании температурных зависимостей электрофизических параметров при высоких температурах вплоть до 1500 К.

При измерении температурных зависимостей электрофизических и термоэлектрических параметров, данный держатель можно изготовить из немагнитного непроводящего тока материала, а при более низкой температуре в качестве материала держателя можно использовать асбестовые и кварцевые материалы. Данный держатель позволяет на одном и том же образце измерять электропроводность, коэффициентов термо-эдс и Холла. Для этой цели, достаточно заменить термопары и винты зондами. В случае

замены зондов, с использованием образцов, имеющих строго прямоугольные формы первый и второй зонды играют роль токовых, а два других потенциальных. Итак, нами разработан универсальный держатель (рис.10.) [78] для крепления образцов при изучении электрофизических и термоэлектрических параметров твердых тел, в частности полупроводниковых материалов в твердой фазе.

Следует отметить, что в данной установке (рисунок 9) с применением нашей ячейки (рисунок 10) можно исследовать физические свойства не только металлов и полупроводников, но и измерять физические свойства масляных и красочных, шлаковых и жидких промежуточных сплавов химических соединений в широком диапазоне температур, включая и жидкую фазу.

## **2.9. Выводы по главе 2**

1. Методом прецизионного керамического литий изготовлены специальные измерительные ячейки, которых предложена использовать для одновременного исследования термо-эдс; эффекта Холла и электропроводности, что является существенным при изучении расплавов, содержащих легколетучий компонент.

2. Предложен и использован при заполнении ячеек метод вдавливания исследуемой жидкости под действием избыточного давления инертного газа, что обеспечивало качественное заполнение рабочего объема измерительных ячеек.

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ АНТИМОНИДОВ И АРСЕНИДОВ ГАЛЛИЯ В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Основные физико-химические, термодинамические и термоэлектрические свойства полупроводников: электропроводность, коэффициент термо-эдс, постоянная Холла, теплопроводность, теплоемкость, энтропия, энтальпия и ряд других определяют параметры полупроводниковых материалов и сферы их применения в полупроводниковой электронике. Многие из этих свойств являются высокочувствительными к изменениям структуры и характера химической связи вещества. Поэтому, при анализе изменения этих свойств при плавлении и при дальнейшем нагреве расплава вещества, можно сделать выводы об изменениях структуры и характера химической связи полупроводников. Например, электропроводность полупроводников в твердой и жидкой фазах, является одним из наиболее интегральной чувствительной свойства, которое отражает изменение характера химической связи. Как известно [16], в общем виде электропроводность определяется следующей формулой:

$$\sigma = ne\mu, \quad (3.1)$$

где  $n$  - концентрация носителей заряда в  $\text{см}^{-3}$ ;  $\mu$  — подвижность заряда в  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ;  $e$  - заряд электрона в кулонах (Кл).

В полупроводниках, при изменении характера химической связи, которое происходит при воздействии внешних сил, например, при повышении температуры, в первую очередь изменяется концентрация носителей заряда –  $n$ , следовательно, меняется и электропроводность -  $\sigma$ . Отсюда вытекает, что электропроводность является структурно-чувствительной характеристикой. При изучении электропроводности металлов было отмечено, что при плавлении она уменьшается примерно в 2 раза (за исключением некоторых элементов, таких как сурьма, висмут и

галлий, у которых электропроводность при плавлении и при дальнейшем нагреве расплава увеличивалась). Это аномалию, Бриджмен объясняет уплотнением структуры этих веществ при переходе из твердой фазы в жидкую [52].

На основании представлений о том, что при плавлении структура ближнего порядка расплава остается такой же, как и у исходной твердой фазы, в работе [42] выведена зависимость, связывающая величину скачка электропроводности при плавлении с теплотой плавления отношением:

$$\frac{\sigma_{\text{ТВ}}}{\sigma_{\text{ж}}} = \exp\left(8\nu \frac{\Delta H_{\text{Пл}}}{T_{\text{Пл}}}\right) \quad (3.2)$$

где  $\sigma_{\text{ТВ}}$  - электропроводность при температуре плавления в твердой фазе;  $\sigma_{\text{ж}}$  - электропроводность в жидкой фазе;  $\Delta H_{\text{Пл}}$  - теплота плавления;  $T_{\text{Пл}}$  - температура плавления.

Однако, как отметил Мотт [42], выражение (2.2) не выполняется для полуметаллов, что, очевидно, связано с изменениями структуры вещества при плавлении. Таким образом, изменения структуры материала и ее характера химической связи, отражаются на электропроводности. Зная абсолютные величины электропроводности и знака ее температурного коэффициента, можно определить, к какому классу твердых тел (полупроводники, металлы или диэлектрики) относится данное вещество и далее сделать выводы о характере химической связи данного материала. Коэффициенты термо-эдс и теплопроводность исследуются для изучения расплавов по следующим причинам: анализ изменений коэффициента термо-эдс вещества при плавлении совместно с данными по изменению электропроводности и других параметров дает возможность сделать некоторые дополнительные выводы об изменении структуры ближнего порядка и характера химической связи при плавлении в нагреве расплава исследуемых соединений. С другой стороны, по знаку термо-эдс, который определяет знак носителей заряда, можно судить о типе проводимости, в том

числе и в жидкой фазе.

Наконец, оба эти коэффициенты являются основными термоэлектрическими характеристиками эффективности термоматериалов. Известно, что термоэлектрическая эффективность полупроводниковых материалов определяется выражением [53]:

$$Z = \alpha^2 \sigma / \lambda, \quad (3.3)$$

где  $\alpha$  - коэффициент термо-эдс;  $\sigma$  - электропроводность;  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности. Поэтому коэффициенты термо-эдс и теплопроводность также исследуются как важные характеристики расплавов и т.д.

Другим важным структурно-чувствительным параметром, характеризующим свойства вещества в твердом и жидком состоянии, является коэффициент Холла. Между электропроводностью вещества и коэффициентом Холла существует такая же корреляция, какая существует между электропроводностью и коэффициентом термо-эдс, так как согласно формуле (2.1) электропроводность вещества в общем случае равна произведению концентрации носителей заряда на их подвижность. С другой стороны, согласно формулам:

$$R_H = A \frac{1}{ne}, \quad \text{отсюда } n = A \frac{1}{R_H e} \quad \text{а } \mu = |R_H| \sigma, \quad (3.4)$$

концентрации носителей заряда и их подвижности определяются через величину коэффициента Холла. Отсюда следует, что для интерпретации изменения структуры и химической связи при плавлении необходимо исследование также и коэффициента Холла.

Экспериментальное исследование многих вышеперечисленных свойств антимонидов и арсенидов галлия в жидком состоянии представляют трудности из-за следующих причин: а) один из составляющих элементов (GaAs, GaSb) в жидком состоянии имеет высокое давление насыщенных паров. Эти пары, а также пары менее летучего галлия достаточно ядовиты; б) имеются трудности в поддержании однородного контролируемого состава из-за летучести компонентов; в) полупроводниковые антимониды и арсениды

галлия в жидком состоянии обычно быстро окисляются;

г) некоторые антимониды и арсениды галлия расширяются при затвердевании, и затвердевшие вещества могут оказаться в сцеплении со стенками контейнера и вызвать большое напряжение в стенках контейнера, вследствие разницы в коэффициентах расширения. В результате этого, часто возникают проблемы, связанные с разрушением измерительных ячеек и т.д. Однако выбор соответствующей аппаратуры и методики исследования помогли преодолеть эти затруднения.

### 3.1. Термодинамические свойства

Важное место в изучении полупроводниковых антимонидов и арсенидов галлия и двойных соединений типа  $A^{III}B^V$  занимает исследование коэффициента термического расширения и теплоемкость и их корреляции между электрическими и термодинамическими свойствами. Поэтому, в первую очередь, необходимо получить более полную термодинамическую характеристику этих соединений на основании измерения теплоемкости и коэффициента линейного расширения в широком интервале температур.

Исследование теплового расширения поли- и монокристаллических образцов  $A^{III}B^V$  проводили на высокотемпературном dilatометре [54]. Истинную теплоемкость измеряли в усовершенствованной адиабатической калориметрической установке, описанной в [55-57] с шагом  $5^\circ\text{C}$ . Измерение производили при постоянном давлении кипения холодильного агента и при высоком вакууме ( $1,3 \cdot 10^{-3} \div 1,3 \cdot 10^{-4}$  Па). Обеспечение адиабатической защиты осуществлялось при помощи полупроводникового автоматического регулятора типа ПРТ-1. Точность поддержания разности температур калориметра и экрана равна  $3 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ . Температуру измеряли посредством платинового термометра сопротивления с температурным коэффициентом сопротивления  $W \geq 1,3910$ , стабильность показания термометра при  $0^\circ\text{C}$  равна  $\pm 2 \cdot 10^{-3} \%$ . Изменения электрического сопротивления термометра измерялись высокоточным мостом Р-308 с двумя наборами компенсирующих декад типа

ТСГ-2 и ТСПИ-2Б. Мощность измеряли потенциометром типа Р-306. Измерение теплосодержания производили методом [56] в интервале 298-760°К с шагом 45-50°С в двойном микрокалориметре Кельве. Погрешность измерений не превышала 2% .

Данные значения теплоемкости в зависимости от температуры позволяют составить таблицу сглаженных значений теплоемкости и произвести расчеты термодинамических функций в исследованном интервале температур. Расчеты проводились методом численного интегрирования кривых  $C_p \sim f(T)$ .

### 3.2. Теплопроводность

Теплопроводность простых антимонидов и арсенидов галлия измерялась на установке, сконструированной в работе [58]. В качестве материала для цилиндров измерительной ячейки был использован графит [3, 54], что позволило проводить измерения теплопроводности расплавов. Схема установки, порядок работ и методика измерения теплопроводности расплавов полупроводников приведена в работе [3].

Измерительная ячейка состоит из коаксиальных цилиндров, выполненных из спектрально чистого графита, обладающая высокой теплопроводностью. Установку при измерении теплопроводности предварительно откачивают и после прогрева заполняют спектрально чистым аргоном.

Расходуемую мощность на рабочем участке и показания термопар после установления стационарного режима регистрируются с помощью амперметра и вольтметра. Для цилиндрического слоя, как это имело место в нашем опыте, коэффициент теплопроводности  $\lambda$  вычисляли по формуле:

$$\lambda = \frac{\Theta \ell n(d_2 / d_1)}{2\pi \ell (t_1 - t_2)}, \quad (3.5)$$

где  $\Theta$  - количество тепла, которое выделяет нагреватель в единицу времени;  $\ell$  - длина образующей цилиндра;  $d_1$  и  $d_2$  внутренний и внешний диаметры

цилиндрического слоя жидкого полупроводника;  $t_1$  и  $t_2$  - температуры внутреннего и наружного слоев исследуемого вещества.

Расчетная ошибка определения теплопроводности описанным методом в наших опытах составляет не более 8-10%.

Если расстояние между зондами одинаковы, то удельное сопротивление определяется формулой:

$$\rho = \frac{u_{2,3}}{I} 2\pi\ell, \quad (3.6)$$

где  $u_{2,3}$  - в В;  $I$  - в А;  $\ell$  - в М;  $\rho$  - в Ом.см.

### 3.3. Электрофизические методы. Электропроводность и термо-эдс

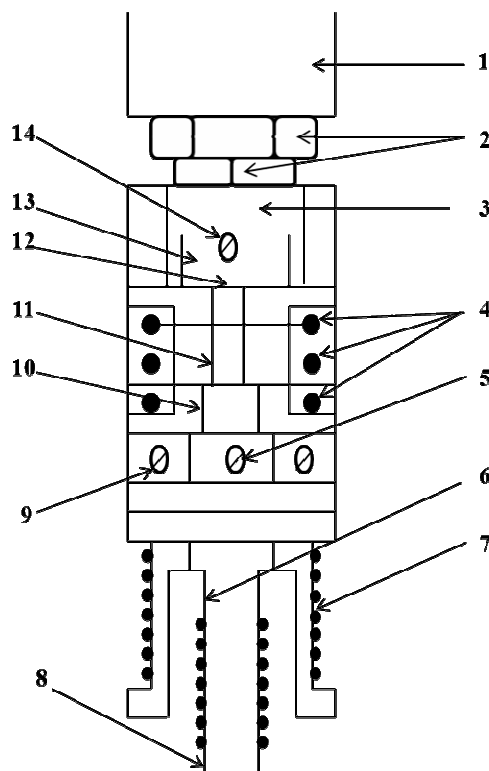
В работе [54] приведено подробное описание методики и аппаратуры для исследования электропроводности и коэффициента термо-эдс полупроводниковых материалов в широком интервале температур, включая и жидкую фазу. При исследовании этих параметров в простых и сложных антимонидов и арсенидов галлия мы использовали аналогичные метода и аппаратуры.

Для исследования электропроводности и термо-эдс в твердой фазе полученные слитки и монокристаллы разрезались на станке при помощи алмазного круга. В процессе резки образцы и режущий инструмент интенсивно охлаждались специальным маслом. После резки образцы шлифовались на станке и промывались спиртом. Образцы имели форму параллелепипеда.

Измерения проводились компенсационным методом на постоянном токе с применением потенциометров ППТН-1, ЭПП-09 МЗ и гальванометра типа М/21, что позволило измерять напряжение до  $1 \cdot 10^{-6}$  В и ток  $1 \cdot 10^{-5}$  А.

На наружной рубашке (3) находятся вентиль для откачки (21), игольчатый вентиль (15), запорный вентиль (16), манометрическая лампа ЛТ-4 М (6). Капилляр (2.5) соединяет колбу газового термометра (2.4) с ртутным манометром (2.2).

В азотную ванну помещен активированный уголь (а), который при охлаждении улучшает вакуум до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па. На фишку (5) выведены провода для измерения электропроводности образца. Провода термопар выведены через пицеиновое уплотнение (20). При низкотемпературных измерениях применялся держатель образца, изображенный на рисунке 3.1 [16]. Основа держателя (3), изготовленная из красной меди, крепится к колбе газового термометра (I).



**Рисунок 3.1** - Держатель образца для измерения электропроводности, коэффициентов Холла и термо-эдс при низких температурах антимонидов и арсенидов галлия

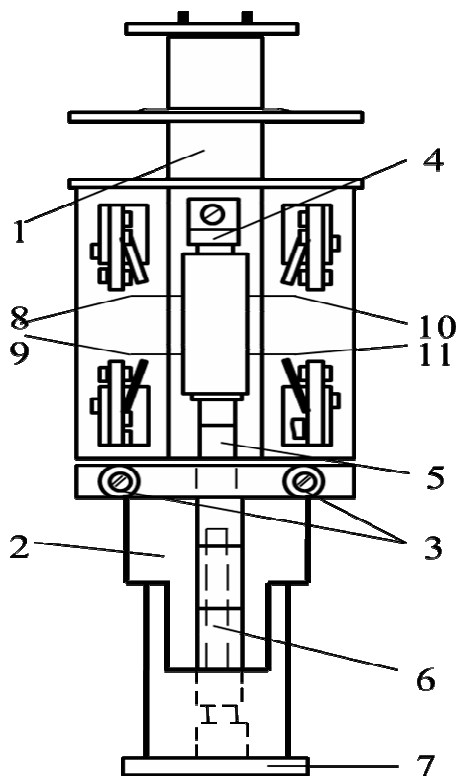
Образец (11) электрически изолированный от основы, плотно прижимался к холодильнику (13) медным посеребренным стержнем (6), служащим одновременно и нагревателем. Стержень может передвигаться вдоль своей оси и в заданном положении фиксироваться винтом (5). На него же намотана печь (3) для создания в образце температурного градиента. Печь (7) служит для регулировки температуры. Обмотки нагревателей выполнены

бифилярно. Зонды (4) изготовлены из фосфористой бронзы диаметром 0,1мм. При креплении образца на держателе зонды заворачиваются в виде петли, что за счет упругой силы дает хороший электрический контакт с образцом, термопары (12), и горячего (10) концов припаиваются соответственно к холодильнику и нагревателю. Симметричные ветви термопар выполняют роль токопроводов, и с их помощью измеряется коэффициент термо-эдс образца.

Для измерения электропроводности и термо-эдс при высоких температурах, близких к температуре плавления, применялся держатель образца, приведенный на рис. 3.2 [16]. Держатель состоит из двух блоков (1 и 2), которые прикреплены друг к другу винтами (3) и изолированы слюдой. Образец располагается между неподвижным эластичным электродом (4) ввинченным в паз блока (1), на котором установлены основания зондов (8,9,10 и 11) для измерения электропроводности и коэффициента Холла.

Зонды могут перемещаться относительно образца. Термопары помещались между образцом и блоком (1). При измерении электропроводности компенсационным методом, были устранены переходные сопротивления на контактах металл (зонды) - полупроводник (образец), а также возникающая между ними термо-эдс, которые являются основными источниками ошибок. Для измерения удельной электропроводности, образец зажимается между пружинящими контактами микроманипулятора, на который опускались зонды. При установке зондов необходимо следить за тем, чтобы они располагались на одной прямой и примерно на середине образца. Зондами служили молибденовые (танталовые) пластинки толщиной 0,8 мм. В качестве электродов и зондов применялись платиновые провода диаметром 0,2 мм, которые припаивались к образцам методом "горячего укола". Смысл этого метода заключается в следующем. Через согнутый в виде острого угла платиновый провод пропускалось такое количество тока, чтобы он накалялся. Затем к

накаленному проводу подводился образец и после плавления участка вблизи зонда подача тока мгновенно прекращалась. При этом получался хороший омический контакт. Измерения производились в evacuated (1,3·10<sup>-3</sup>Па) glass ampoule with a grind in the atmosphere of pure helium.



**Рисунок 3.2** - Держатель образца для измерения электропроводности, коэффициентов Холла и термо-эдс при высоких температурах

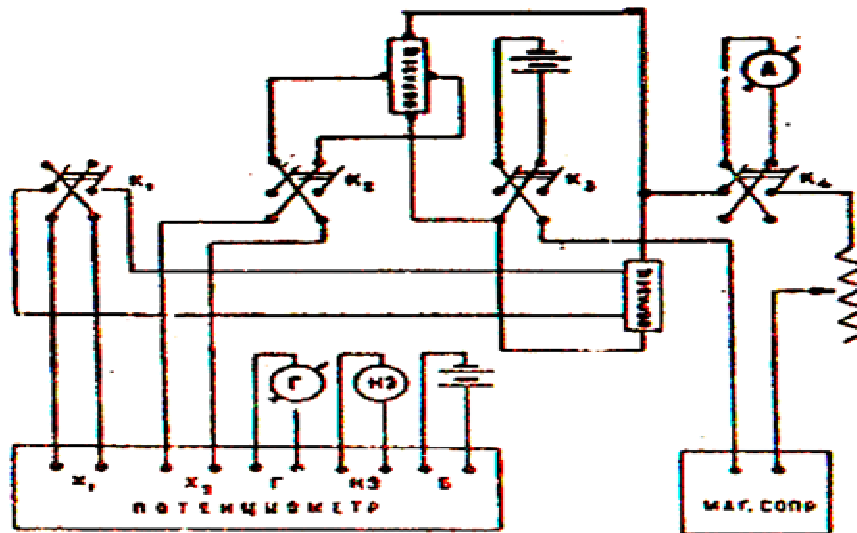
В пробку шлифа были впаяны шесть молибденовых выводов, которые служили для подачи тока и снятия разностей потенциалов между зондами и между концами термопары. На другом конце шлифа припаян медный цилиндр. Конец держателя с образцом вставляется в углубление цилиндра. После вакуумирования прибор укреплялся на штативе и конец держателя с медным цилиндром опускался в жидкий азот. При этом вдоль медного цилиндра и держателя с образцом устанавливался температурный градиент, который менялся с изменением расстояния образца от поверхности жидкого азота. Образец выдерживался в определенном положении до тех пор, пока

показание термопары не оставалось постоянным. Затем производилось измерение электропроводности. Измерения при других температурах осуществлялись изменением положения шлифа прибора относительно поверхности жидкого азота. При измерениях выше комнатной температуры, шлиф с держателем помещали в специально градуированной печи, температура которой увеличивалась непосредственно изменением стабилизированного тока через ЛАТР (или реостат).

При измерении термо-эдс температура горячего и холодного концов фиксировалась проградуированной нами термопарой медь-констант, измерение дифференциальной термо-эдс проводилось относительно меди.

Для измерения температурной зависимости термо-эдс применялся держатель, который использовался для измерения температурной зависимости электропроводности (рис. 3.3) с той лишь разницей, что при измерении термо-эдс на верхнем блоке держателя был намотан небольшой нагреватель, который создает необходимый перепад температур вдоль образца. Внешняя печь намотана на стеклянной ампуле со шлифом, где помещается держатель с образцом под вакуумом  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па или в атмосфере чистого гелия. Температура внешней печи регулируется в пределах измеряемых температур от 77К до температуры, близкой к плавлению образцов. Разница температур между верхней и нижней печами  $\Delta T$  при измерении равнялась  $5 \div 10^\circ\text{C}$ .

При измерении компенсационным методом при постоянном токе и магнитном поле источником тока через образец служила батарея щелочных аккумуляторов 5 ЖН-45. Ток, проходящий через образец измерялся вольтамперметром М80/І класса 0,5. Определение разности потенциалов производилось с помощью высокоомного потенциометра Р-306 класса 0,015 в сочетании с зеркальным гальванометром типа М-2І.



**Рисунок 3.3** - Принципиальная электрическая схема для измерения электропроводности и коэффициента Холла при комнатной температуре

Потенциометр Р-306 дает возможность измерять электродвижущие силы до 1,911110 В с основной погрешности  $V = (150 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ мВ}$ , где  $V$  - показание потенциометра в вольтах. Разности потенциалов на низкоомных образцах определялись низкоомным потенциометром Р-306 с гальванометром М-17, где  $R_{\text{крит}} = 160 \text{ Ом}$ . Верхний предел измерения потенциометра Р-306  $V = 0,0201110 \text{ В}$ . Основная погрешность при комнатной температуре  $t = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$  не превышает  $V = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ мВ}$ .  $V$  - данное показание прибора в милливольтках,  $V = 0,0001 \text{ мВ}$ . Температура измерялась термопарами медь-констант, свободные концы которых опускались в сосуд Дьюара со льдом.

Таким образом, удельная электропроводность в твердой фазе определялась по формуле:

$$\sigma = \frac{I\ell}{\Delta V S}, \text{ См/см} \quad (3.7)$$

где  $\ell$  - расстояние между измерительными зондами в см;  $S$  - площадь поперечного сечения образца в  $\text{см}^2$ ;  $\Delta V$  - разность потенциалов между

зондами в вольтах (В), а дифференциальный коэффициент термо-эдс вычислялся по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (3.8)$$

где  $\Delta T$  - градиент температуры между холодными и горячими концами образца в град.(К).

Погрешности измерений оценивались по формуле:

$$\Delta \varphi = \sqrt{\sum_1^n \left( \frac{\partial f}{\partial X_i} \Delta X_i \right)^2}, \quad (3.9)$$

где  $\Delta \varphi$  - средняя квадратичная ошибка;  $n$ - число измерений;  $f$  - измеряемая величина (  $\sigma$  и  $\alpha$ ); переменная величина (Т,С) и в среднем составляли для электропроводности  $5 \div 7\%$  , для термо-эдс -  $10 \div 15\%$ .

Для предварительного измерения электропроводности при комнатной температуре и для проверки образца на однородность применяли микроманипулятор. Принципиальная электрическая схема для измерения проводимости при комнатной температуре приведена на рис.3.3. [16].

Однородность образцов проверялась путем промера удельного сопротивления вдоль оси образца и вдоль поперечного сечения слитка. Расстояние между зондами равнялось 1,2мм. С помощью двух манипуляторов головка могла перемещаться вдоль измеряемого образца. Наклон и фиксация зондов производились микровинтами. Линейка и нониус, укрепленные на столике прибора, позволяли определить положение измеряемого участка с точностью до 0,1 мм.

Для измерений отбирались образцы с разбросом удельной электропроводности по длине не более чем  $10 \div 15\%$ .

Сущность без электронных (относительных) методов, которыми исследовали температурную зависимость электропроводности простых и сложных антимонидов и арсенидов галлия, как в твердом, так и в жидком состоянии заключается в определении величины угла закручивания образца подвешенного на упругой нити и помещенного во вращающееся магнитное

поле, т.е. угла отклонения образца ( $\Delta\varphi$ ) от положения равновесия в зависимости от средней силы тока в статоре, создающее вращающееся магнитное поле.

При этом электропроводность определяется по формуле [54]:

$$\sigma = K \frac{\Delta\varphi}{i_{cp}^2}, \quad (3.10)$$

где  $\Delta\varphi$  - угол закручивания образца в градусах;  $K$  - постоянная прибора;  $i_{cp}$  - средняя сила тока в трех ветвях статора, создающего вращающееся магнитное поле:

$$i_{cp} = \frac{i_1 + i_2 + i_3}{3}, \quad (3.11)$$

где  $i_1, i_2$  и  $i_3$  - сила тока в каждой из трех ветвей статора соответственно.

Если взять образец эталонного вещества (например, меди) с известной электропроводностью, зная  $\Delta\varphi$  и  $i_{cp}$ , то можно по формуле (2.10) определить постоянную прибора

$$K = \sigma \frac{i_{cp}^2}{\Delta\varphi} \quad (3.12)$$

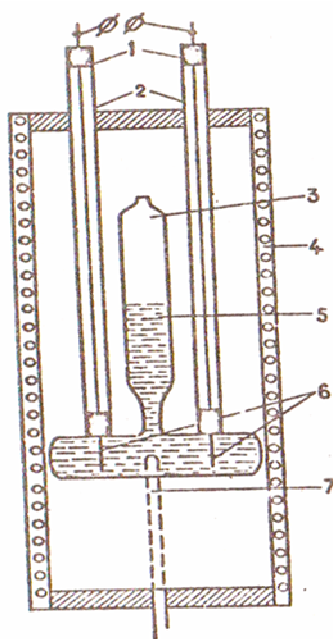
Зная величину « $K$ » можно определить электропроводность образцов исследуемых веществ, имеющих такие же размеры и форму, как и эталон. В качестве эталонных веществ применялись расплавы индия, олова и висмута. Характеристики электропроводности и плотности использованных эталонов приведены в работе [54]. Измерения показали, что относительная ошибка в определении постоянной прибора " $K$ " на разных эталонах не превышает 1,5%. Погрешность в определении абсолютных значений электропроводности определяется точностью определения постоянной прибора, угла закручивания нити подвесной системы и силы тока в ветвях статора в соответствии с формулой [54].

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta(\Delta\varphi)}{\Delta\varphi} + \frac{2\Delta i_{cp}}{i_{cp}} \quad (3.13)$$

Соответствующая оценка дает ошибку в определении электропроводности описанным методом 3,5-4%. Ошибка же при определении электропроводности для каждого образца при исследовании его температурной зависимости несколько меньше.

Измерения электропроводности, как в твёрдом, так и в жидком состояниях как контактным, так и без контактным методами производили в специальной кварцевой ячейке, сконструированной нами. Она имела форму параллелепипеда с вваренными вольфрамовыми электродами (зондами) [59-63] (рисунок 3.4).

Термо-эдс в твердом и жидком состояниях измеряли в горизонтальной лодочке, вдоль которой создавался градиент температуры 35-45°C. Контактный метод исследования электропроводности и термо-эдс позволяет производить высокотемпературные измерения под давлением инертного газа 4-5 атм. В работе [64] проводится подробный анализ современных методов исследования коэффициентов термо-эдс. В.М. Глазовым и др. [64,65] была сконструирована и построена установка с учетом требования специфических условий эксперимента с расплавами полупроводников для измерения термо-эдс при высоких температурах, включая и жидкую фазу и дальнейший нагрев расплава. Именно этим методом мы проводили измерение термо-эдс простых и сложных антимонидов и арсенидов галлия. Данная установка дает возможность произвести измерение термо-эдс в вакууме до  $1,3 \cdot 10^2$  Па. Вакуум создается с помощью форвакуумного и диффузионного насоса типов ВН-461 и ЦВЛ-100 соответственно. Тепловой режим печи регулируется автотрансформатором РНО-250-5. Контроль теплового режима производится с помощью самопишущего потенциометра ПСР-I-18. Для измерения термо-эдс использовались хромель-алюмелевые термопары. Холодные концы термопар термостатировались при комнатной температуре. Значение термо-эдс в цепи каждой из термопар ( $A_1-X_1$ ); ( $A_2-X_2$ ) измеряли на потенциометрах типов ПП-63 и Р-306 с зеркальным гальванометром М/25.



**Рисунок 3.4** - Установка-ячейка для измерения электропроводности и коэффициента Холла в жидком состоянии:

1 - место отпайки кварцевой трубки с молибденовыми электродами (1 мм); 2 - кварцевые трубки диаметром 5 мм, длиной 20-25 см, внутри которой создается вакуум  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па; 3 – дополнительный кварцевый "объем" для вещества в твердом состоянии, диаметром 8-10 мм и длиной 60-70 мм, припаян к основе установки; 4 - печь; 5 - вещество в жидком состоянии; 6 - медные электроды внутри расплава (диаметром 1 мм), припаян к основе установки; 7 – термопара.

Тепловой режим был стабилизирован. Значения термо-эдс вычисляли по методике [3,54]. По длине образца фиксировалась разность температур:

$$\Delta T = T_1 - T_2, \quad (3.14)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры, измеряемые термопарами,  $A_1-X_1$  и  $A_2-X_2$  соответственно. Напряжения,  $E_{M/X}$  и  $E_{M/A}$  измеряемые соответственно в хромелевой и алюмелевой ветвях цепи с помощью потенциометров, определяются из соотношений:

$$E_{M/X} = \alpha_{X/M} \Delta T, \quad (3.15)$$

$$E_{M/A} = \alpha_{A/M} \Delta T, \quad (3.16)$$

где  $\alpha_{x/m}$  и  $\alpha_{A/m}$  - коэффициенты термо-эдс соответственно хромеля и алюмелия относительно исследуемого материала. Следовательно,

$$\begin{aligned} E_{M/A} - E_{M/x} [(E_{A/M})T_1 + (E_{M/A})T_2] - [(E_{x/M})T_2] &= [(E_{A/M}) - (E_{x/M})]T_1 + \\ [(E_{M/A}) - (E_{M/x})]T_2 &= (E_{A/x})T_1 - (E_{A/x})T_2 \end{aligned} \quad (3.17)$$

Таким образом:

$$E_{M/A} - E_{M/x} = (E_{A/x})T_1 - (E_{A/x})T_2 = \alpha_{A/x}\Delta T, \quad (3.18)$$

где  $\alpha_{A/x}$  - коэффициент термо-эдс пары алюмель-хромель.

Из выражений (2.15), (2.16) и (2.18) получаем:

$$\alpha_{x/M} = \frac{E_{M/x}}{E_{M/A} - E_{M/x}} \cdot \alpha_{A/x} \quad (3.19)$$

$$\alpha_{A/M} = \frac{E_{M/A}}{E_{M/x} - E_{M/A}} \cdot \alpha_{A/x} \quad (3.20)$$

Значение относительной термо-эдс определялось при этом по формулам (2.19) и (2.20), где  $\alpha_{x/m}$  и  $\alpha_{A/m}$  - дифференциальная термо-эдс образца исследуемого материала относительно хромеля и алюмеля соответственно;  $E_{M/x}$  и  $E_{M/A}$  величины эдс образца относительно хромеля и алюмеля соответственно;  $\alpha_{A/x}$  - коэффициент термо-эдс хромель-алюмелевой термопары.

Значение абсолютной термо-эдс определяется из выражения:

$$\alpha_M^0 = \alpha_{M/x} + \alpha_x^0, \quad (3.21)$$

где  $\alpha_{M/x}$  - значение термо-эдс исследуемого вещества относительно электрода сравнения, определяемое по формулам (2.6) и (2.7);  $\alpha_x^0$  - абсолютная термо-эдс электрода сравнения. Исследованная термо-эдс производилась на аппаратуре, разработанной профессором В.М. Глазовым с сотрудниками и описанной в работах [3,64]. Максимальная ошибка при определении термо-эдс не превышала 6-8%.

### 3.4. Эффект Холла

Коэффициент Холла антимонидов и арсенидов галлия в твердом и жидком состояниях исследованы методами и установками, описанными в работах [59-63, 66]. Измерения проводились на постоянном токе и в постоянном магнитном поле, методом переменного тока в постоянном магнитном поле и методом переменного тока и переменного магнитного поля. При этом сигнал Холла измеряется на частоте, равной сумме или разности частот тока и магнитного поля. Измерение коэффициента Холла проводили компенсационным методом.

Принципиальная омическая схема для измерения коэффициента Холла в области низких температур, такая же как и при измерении электропроводности и термо-эдс. При низкотемпературных измерениях использовали криостат и держатель (см. рис. 3.1), а в области высокой температуры термостат и держатель (см. рис. 3.2).

Методы изготовления образцов, размещение их в держателях для исследования коэффициента Холла такие же, как и при исследовании электропроводности. Измерение коэффициента Холла как в твердом, так и в жидком состояниях производили в специальной кварцевой ячейке (см. рис. 3.4) [59-63].

При измерении коэффициента Холла, во избежание нарушения однородности магнитного поля, детали держателя изготавливались из бронзы и тефлона. Токоподводящие и зондовые провода экранировались от воздействия внешних полей. Для устранения влияния освещения на результат измерения коэффициента Холла на держатель одевался медный отражатель. При помещении образца с током в поперечное магнитное поле измеренная разность потенциалов будет представлять собой сумму ряда величин:

$$V_{изм} = V_H + \Delta V_{\mathcal{E}} + \Delta V_{H-\mathcal{E}} + V_{I.R} + V_{T-эдс}, \quad (3.22)$$

где  $V_H$  - истинная холловская разность потенциалов;  $V_{\mathcal{E}}$ -разность потенциалов, вызванная эффектом Эттингсгаузена;  $V_{H-\mathcal{E}}$  -разность

потенциалов, вызванная эффектом Нернста-Эттингсгаузена, знак которой зависит от направления магнитного поля;  $V_{I,R}$ - разность потенциалов, обусловленная тем, что холловские зонды расположены не на одной эквипотенциальной поверхности;  $\alpha_{T-эдс}$  - паразитная термо-эдс.

Из-за несимметричного расположения электродов (зондов) в образце, может быть, появляется некоторая разность потенциалов  $V_0$  и при отсутствии магнитного поля. Эта разность потенциалов вызывается омическим падением напряжения вдоль образца и не зависит от направления магнитного поля. Для исключения  $V_0$  (побочных эффектов), измерение поперечной разности потенциалов производилось два или четыре раза при различных направлениях магнитного поля и тока по отношению к образцу, которые удобно достигать поворотом держателя с образцом на  $180^\circ$ . Для того, чтобы исключить влияние перечисленных выше эффектов на результаты определения постоянной Холла, измерение проводилось тоже при двух направлениях тока через образец в двух направлениях магнитного поля. Разность потенциалов эффекта Эттингсгаузена не исключается, однако ее величина, как правило, значительно меньше эдс Холла, поэтому ею можно пренебречь. Значение эдс Холла вычислялось как среднее из четырех измерений.

Таким образом, коэффициент Холла вычислялся по формуле:

$$R_H = \frac{V_H d}{IH} \cdot 10^8, \text{ см}^3 / \text{ Кл} \quad (3.23)$$

где  $d$  - толщина образца в см;  $H$  - напряженность магнитного поля в гс;  $I$  – ток через образец в амперах (А);  $V_H$  - Холловская разность потенциалов в вольтах (В).

Погрешность измерений коэффициента Холла, также как и погрешность измерений электропроводности и коэффициента термо-эдс, оценивали по формуле (3.21). Эта величина в среднем составляла 7%.

### **3.5. Методика исследования электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла в расплавах полупроводников**

Экспериментальное исследование электрофизических параметров жидких металлов и полупроводников, обладающих высокой химической активностью, при температурах плавления и при дальнейшем нагреве расплава сопряжено с преодолением значительных трудностей. Основные затруднения, по нашему мнению, при создании установок высокого класса возникают из-за недостаточной чувствительности аппаратуры, которая должна позволять регистрировать малые сигналы порядка  $10^{-7} \div 10^{-8}$  В, а также из-за отсутствия герметичности ячейки, что приводит к большим ошибкам в эксперименте на веществах, содержащих в своем составе легколетучие компоненты. Эти обстоятельства являются, особенно важными, при исследовании полупроводниковых расплавов. Вместе с тем, наиболее распространенными средствами получения информации об электронном строении вещества и изменении структуры являются измерения электрофизических свойств, таких как электропроводность, термо-эдс и эффект Холла. При этом создание установок для измерения эдс Холла в металлических и полупроводниковых расплавах вызывает существенно большие трудности, чем для электропроводности и термо-эдс.

Нами, в содружестве с кафедрой теоретических основ теплотехники МЭИ собран измерительный комплекс, который позволяет преодолеть перечисленные выше затруднения при измерении эффекта Холла, термо-эдс и электропроводности в широком температурном диапазоне, включая жидкую фазу. Ниже рассматривается сущность методами исследования этих свойств в расплавах, применяемая аппаратура и особенности проведения эксперимента.

### **3.6. Выводы по главе 3**

1. Проведен детальный анализ существующих схемотехнических способов измерения эффекта Холла в полупроводниках и выбран как наиболее приемлемый с позиций минимизации возможных погрешностей измерения в расплавах двухчастотный метод переменного тока и переменного магнитного поля.

2. Разработана и создана экспериментальная установка для комплексного исследования физических свойств расплавов полупроводников электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла в широком диапазоне температур до 1500К. Используемая измерительная схема (установка) позволяет проводить исследования коэффициента Холла с погрешностью до 6-7%, электропроводности до 2,5% и термо-э.д.с.- до 2,5%.

## ГЛАВА 4. СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АНТИМОНИДА И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗЕ

### 4.1. Общие закономерности образования арсенида и антимонида галлия типа $A^{III}B^V$

Бинарные полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$  со структурой цинковой обманки (ZnS) образуются в результате взаимодействия элементами  $A^{III}$  и  $B^V$  подгруппы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева [2] в соответствии с правилом, сформулированным в работе [3], согласно которому число электронов на каждую из четырёх тетраэдрических связей должно быть равно двум, а число электронов на каждый атом должно быть равно четырём. Благодаря такому распределению электронов становится возможным образование бинарных полупроводниковых соединений с тетраэдрическим распределением атомов в структуре из двух элементов, имеющих по отдельности число валентных электронов, неравное четырём, но в сумме равное восьми [13].

Такие бинарные полупроводниковые соединения образуются при взаимодействии элементов  $A^{III}$  и  $B^V$ ,  $A^{III}$  и  $B^{VI}$ ,  $A^{II}$  и  $B^{VI}$  и др. подгруппы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$ , которые образуются при взаимодействии элементов  $A^{III}$  и  $B^V$  группы периодической системы подчиняются правилу Грима – Зоммерфельда [2]. Для исследования взаимодействия и образования бинарных полупроводниковых соединений на основе элементов  $A^{III}$  и  $B^V$  группы, важное место занимает изучение диаграммы фазовых равновесий в системах  $A^{III} - B^V$  (As-Ga и Ga-Sb). На основании анализа полученных нами результатов [81] и исследования ряда других работ [13,14] построена фазовая диаграмма состояния системы As-Ga

(рисунок 4.1).

Диаграмма состояния системы As-Ga построена по данным термического и рентгеноструктурного анализа сплавов, синтезированных и приготовленных из стехиометрического состава химических элементов As, чистотой 99,9999 и Ga, чистотой 99,9999, в предварительно графитизированных, откачанных, вакуумированных (эвакуированных) до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па и запаянных кварцевых ампулах [81].

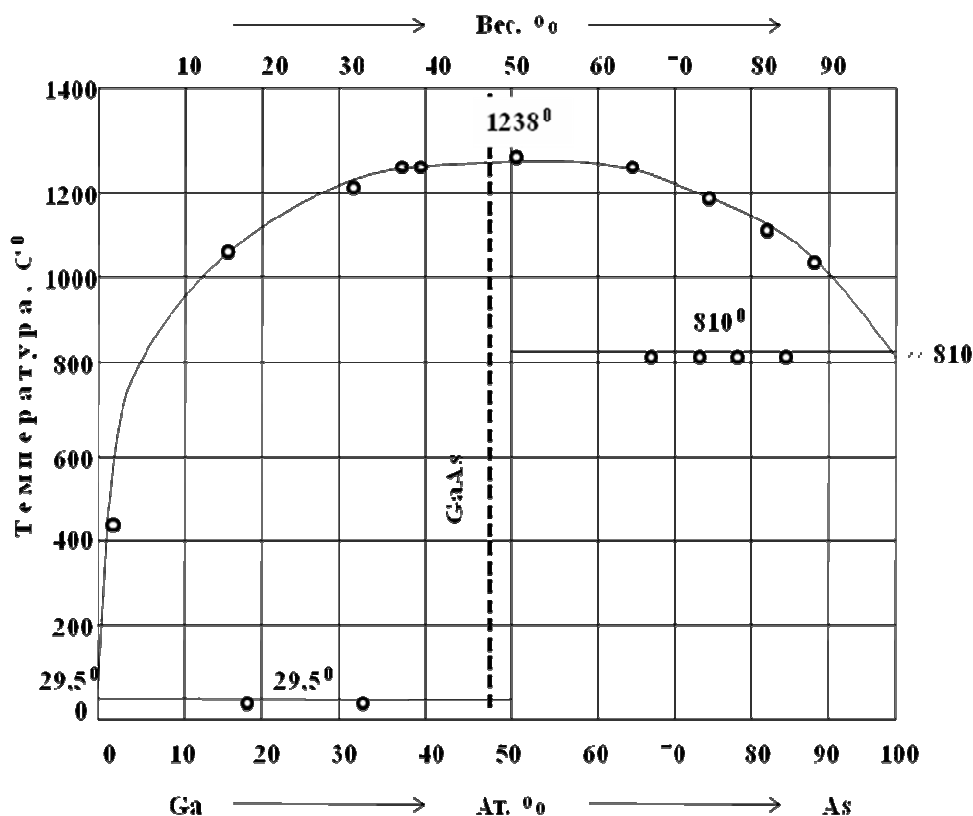


Рисунок 4.1 - Диаграмма состояния системы Ga – As

Результаты этой работы [82] и наши данные [81] подтверждают предыдущие исследования, в результате которых было установлено, что добавка до 2 вес. % (1,85 ат. % As) не влияет на точку плавления Ga. Арсенид галлия (GaAs) (51,79 вес. % As) изоструктурен цинковой обманкой (ZnS), типа ВЗ, с постоянной, элементарной кристаллической ячейкой (решеткой)  $\bar{a}=5,6532 \text{ \AA}$  [83].

Нами также, как и в предыдущей работе [3], показано, что добавки сурьмы (Sb) не снижает точку плавления галлия (Ga).

Показано, что соединение GaSb (63,58 вес.% Sb), приготовление непосредственно сплавлением элементов стехиометрического состава в предварительно графитизированных, вакуумированных до  $1,3 \cdot 10^3$  Па и запаянных кварцевых ампулах, имеют кубическую структуру типа цинковой обманки (Zn S) ВЗ с постоянной, элементарной кристаллической ячейкой (решеткой)  $\bar{a}=6,0959 \text{ \AA}$  [83]. А также диаграмма фазового состояния системы (Ga-Sb), была построена посредством полученных нами результатов термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов [81, 82] (рисунок 4.2).

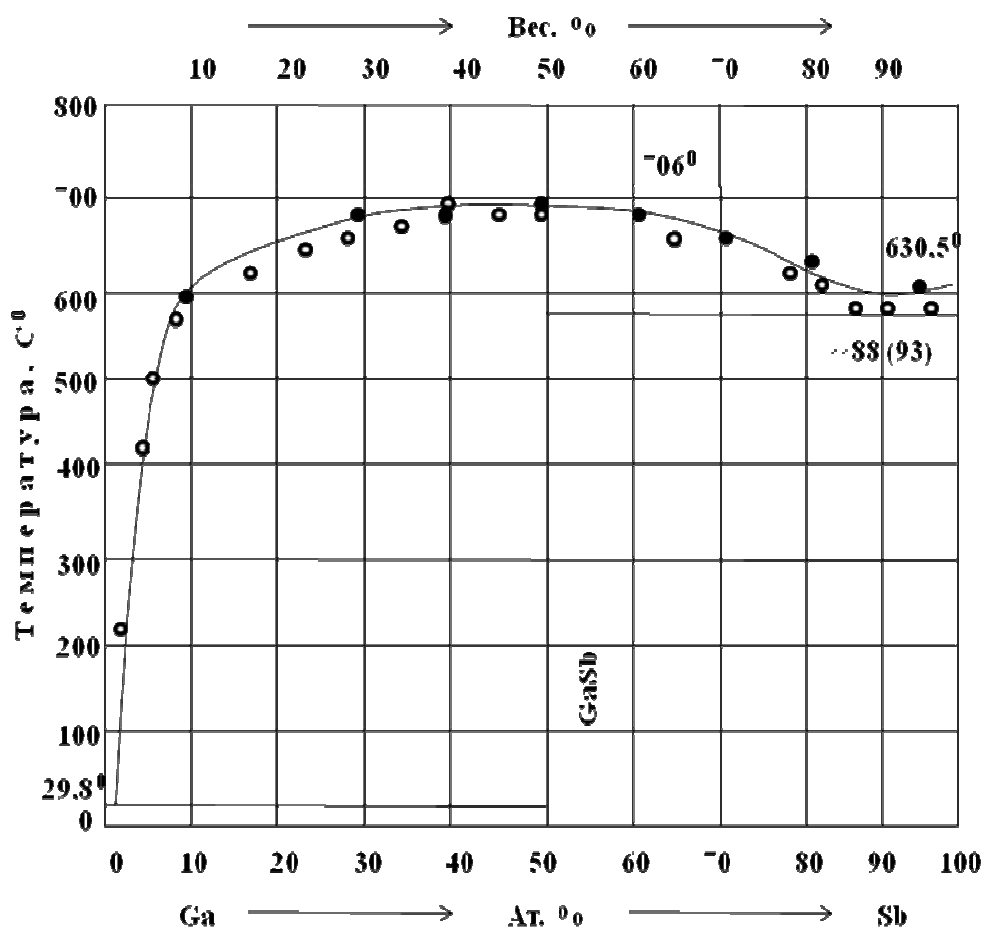


Рисунок 4.2 - Диаграмма состояния системы Ga-Sb

Результаты наших исследований и обеих работ [81, 82], как видно по термическим ликвидусам (рис. 4.2) и по данным таблице 4.1, хорошо согласуются между собой.

**Таблица 4.1** – Результаты исследования

| Характерная точка                                | Литературный источник                    |                                                         |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                                                  | Наши данные и [81]                       | Наши данные и [82]                                      |
| Эвтектика (Ga + Ga Sb).<br>Точка плавления Ga Sb | Близка к чистому Ga;<br>29,8°С; 705,9°С. | Близка к чистому Ga;<br>29,5°С; 87,0 ат.%<br>Sb, 583°С. |
| Эвтектика<br>(Ga Sb ± Sb)                        | 88,2 ат. % Sb,<br>589,8 ± 0,5°С          |                                                         |

Данные термического анализа [81] и наших результатов следует считать более точным, так как в этом исследовании, как и в наших опытах, были исследованы образцы большего веса, а для предотвращения переохлаждения при затвердевании богатой Ga эвтектика применялась затравка. Добавки Ga не изменяют периоды кристаллической решетки Sb. В наших исследованиях и работах [81, 82] данные термического анализа представлены в маленьких диаграммах (рисунки 11 и 12). Данные [81], приведённые на рисунке 4.2, представляют собой интерполированные значения, взятые из диаграммы, по данным [82], являются действительно измеренными значениями, которые были получены от авторов в табличной форме (таблица 4.1).

#### **4.2. Технологические процессы синтеза и выращивания монокристаллов двойных соединений GaAs и GaSb**

Соединение Ga В<sup>v</sup> синтезировали, сплавляя соответствующие навески исходных компонентов в стехиометрическом соотношении в предварительно графитизированных, вакуумированных примерно до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па, отпаянных кварцевых ампулах.

В качестве исходных компонентов использовали галлий марки Ga -00,

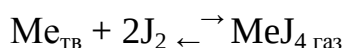
который после дополнительной очистки дистиляцией и многократной зонной перекристаллизацией содержал не менее 99,9999% Ga. Аналогично проводилась очистка мышьяка марки As – 00, после очистки зонной перекристаллизацией мышьяк содержал 99,9998 % основного вещества. Для синтеза соединений GaSb использовался сурьмы марки ОС-4 (99,9999 % Sb).

Для получения однородных слитков без пор и трещин смеси веществ, находящиеся в ампуле после откачки и отпайки помещали в двухтемпературную печь с большой инерционностью, медленно нагревали до температуры плавления и выдерживали при этих температурах около 90-95 часов соответственно. В процессе синтеза ампулы с веществом периодически встряхивали вибрационным способом. Затем, ампулы с веществом медленно охлаждали со скоростью 15-20 °С/ч до комнатной температуры. Исследование поверхности скола соединений GaB<sup>V</sup>, полученных прямым синтезом с медленным охлаждением до комнатной температуры, показало достаточное совершенство кристаллов.

Монокристаллические образцы GaB<sup>V</sup> были получены методом зонной плавки (перекристаллизации). Со скоростью перемещения зоны 6, 8 и 12 мм/ч получили однородные кристаллы длиной 13-15 см, диаметром 1,1 -1,3 мм.

В последнее время для получения высокочистых и совершенных монокристаллических образцов бинарных и более сложных соединений широко применяют метод „Химических газотранспортных реакций”.

В основе очистки металлов и получение высокочистых соединений лежит транспортная химическая реакция:



В настоящее время транспортные реакции с участием иода используют для синтеза и получения монокристаллов многих бинарных, тройных и более сложных соединений. Нами также для синтеза и получения монокристаллов

соединений  $\text{GaB}^V$ , использован метод химических газотранспортных реакций.

Монокристаллы  $\text{GaB}^V$  выращивали в сконструированной нами двухзонной печи, температура печей которой стабилизировалась с высокой точностью до  $\pm 2^\circ \text{C}$ . Сконструированная нами двухзонная печь, схема опыта и режим синтеза и получения кристаллов  $\text{GaB}^V$  показаны на рисунке 4.11.

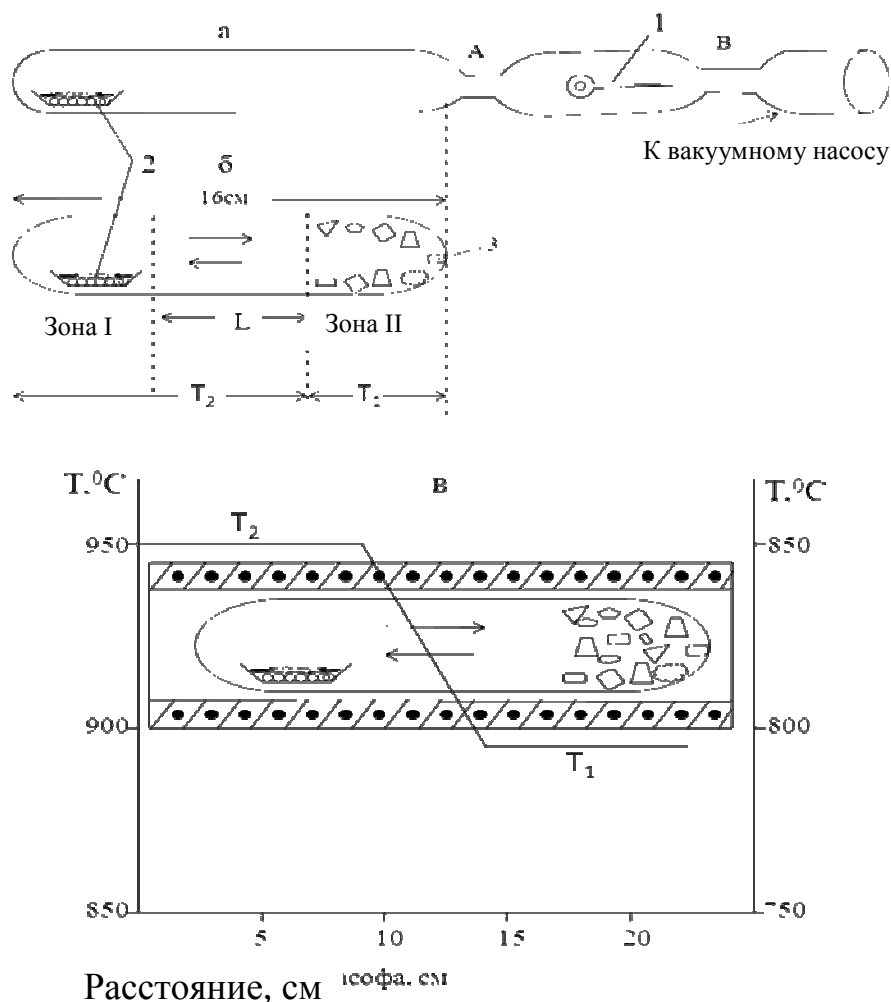
В нашем опыте общая длина ампулы составляла 16-18 см, длина диффузионного участка ампул составляла 12-14 см, зоны сублимации и охлаждения в реакционной камере равны по длине ( $\ell=2-3\text{см}$ ). После проведения серии опытов, экспериментально был подобран диаметр ампулы, который оказался равным 15-17 мм.

В печи помещали вакуумированную примерно до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па, предварительно графитизированную, запаянную кварцевую ампулу с веществом в виде порошка или мелкокристаллические вещества. В качестве транспортирующего агента применялся йод с концентрацией 5-7 мг/см<sup>3</sup>. Йод был помещен в отдельных молибденовых ампулах, припаянных к установке. После откачки ампулы отпаивались в точке В (см. рис. 21), после чего узким кислородо-водородным пламенем нагревалось то место ампулы, где был расположен капилляр с навеской йода (рис. 21,а). Капилляр взрывался и йод переводился в основную рабочую часть ампулы (в обеим а). Далее основная ампула перепайвалась в точке А.

Для защиты от взаимодействия кварца с веществом в высокотемпературной зоне печи была использована графитовая лодочка, внутри которой находилось вещество. Температурный градиент был подобран экспериментальным путем после проведения серии опытов. Выяснилось, что для исследуемых нами соединений с температурным градиентом 305-310°K можно вырастить монокристаллы с хорошей огранкой. Показано, что из высокотемпературной области печи (см. рис. 4.3), где расположено вещество, газообразные продукты диффундируют в

низкотемпературную область и кристаллизуются.

При общей навеске 5-6 ч вещества, время выдержки ампулы при температурном градиенте 25-30°C составляет 75-80 ч. При такой навески и продолжительности опыта скорость массы переноса равна 68 мг/ч.



**Рисунок 4.3** - Сконструированная нами [80] двухзонная печь, схема заполнения ампулы реагентами (а,б) и распределение температуры в печи при синтезе и выращивании монокристаллов Ga B<sup>V</sup> (GaAs-левая ордината и GaSb-правая ордината) (в): 1-капилляр с йодом; 2-поликристаллические слитки или порошки с графитовыми лодочками и 3- монокристаллы

В течении 115-145 ч непрерывного процесса вырастили кристаллы  $\text{Ga V}^{\text{V}}$  длиной 4-6 мм с размерами граней 1,5-2,5мм.

Монокристаллы были исследованы рентгенографический, при комнатной температуре по методу Дебая-Шеррера и Лауэ. На основе анализа ряда лауэграмм, снятых под различными углами, установлена принадлежность исследуемых кристаллов соединений  $\text{Ga V}^{\text{V}}$  к тетрагональной сингонии.

На основе серии дебаграмм порошков  $\text{GaV}^{\text{V}}$  и рентгенограмм качания монокристаллов соединений  $\text{Ga V}^{\text{V}}$  были вычислены параметры элементарной ячейки. На полученных образцах соединений  $\text{Ga V}^{\text{V}}$  производили также металлографическое исследование. Из слитков, полученных прямым синтезом и направленной кристаллизацией вырезали алмазным диском образцы в виде параллелепипеда и поверхность образцов шлифовали с помощью порошков с зернистостью №14, №10 и №15. После шлифовки образцы подвергали полировке. Полировку проводили сухим порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средними величинами зерна 0,3 и 0,05 мкм соответственно, на станке ЖК-14-09. Для очистки поверхности отполированных образцов от слоя загрязнения, проводили отмывку и далее химическую обработку-травление. Выяснилось, что для соединения  $\text{GaV}^{\text{V}}$  хорошим травителем является химреактив СР-4. Микроструктуру образцов изучали с помощью металлографических микроскопов МИМ-7 и МИМ-8.

На микрофотографии поверхности монокристаллов  $\text{GaV}^{\text{V}}$  заметно только отдельные темные пятна, отмечающие ямкам травления в микрообластях. После травления стали заметны некоторые тонкие светлые полосы, которые чередуются темными и светлыми полосами, что обусловлено, по видимому, выделением какой-либо фазы в ходе химической реакции. После травления в обоих случаях наблюдаются однофазные структуры.

#### **4.3. Теплопроводность и термодинамические свойства соединения типа $A^{III}B^V$ и твердые растворы GaAs-GaSb в тройной системе Ga-As-Sb**

В наших работах [80, 81, 84, 85] показано, что полупроводниковое соединение типа  $A^{III}B^V$  является одним из перспективных и интересных соединений класса цинковой обманки (ZnS) приведены результаты рентгеноструктурного, рентгенофазового и термографического исследования, а также результаты некоторых физико-химических исследований. Термодинамические свойства данного соединения не изучены.

Целью настоящей работы является исследование и получение термодинамических характеристик соединений типа  $A^{III}B^V$  на основании измерения теплоемкости и коэффициента термического линейного расширения в широком интервале температур, а также результаты определения предельных законов теплоемкости и некоторых характеристик колебательного спектра.

Монокристаллические образцы соединения типа  $A^{III}B^V$  получены методом химических газотранспортных реакций и методом «зонной перекристаллизации» («зонной плавки»). Химический, рентгеноструктурный, электронографический анализы показали, что полученные монокристаллические образцы являются однофазными и соответствуют соединению стехиометрического состава  $A^{III}B^V$ . Для измерений температурной зависимости теплоёмкости ( $C_p$ ) в области 12-300K использовалась усовершенствованная адиабатическая калориметрическая установка [86], а в высокотемпературной области (165-670 K) теплоёмкость измеряли в адиабатическом калориметре с шагом 8 K [87]. Решеточная теплоемкость в зависимости от температуры  $C_p \sim f(T)$  измерялась при постоянном давлении кипения холодильного агента при вакууме  $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Адиабатизация условия эксперимента обеспечивалась при помощи полупроводникового автоматического регулятора типа ПРТ-1 и

прецизионных регуляторов температуры типа ПРТ-2М.

Точность поддержания разности температур калориметра и ширмы равна  $2,5 \cdot 10^{-4}$  К. Температура калориметра измерялась при помощи высокоточного электронного потенциометра типа Р -308 с двумя наборами компенсирующих декад и термометров сопротивления типа ТСГ-2 и ТСПН-26. Температура измерялась с помощью платинородиевого термопара сопротивления. Стабильность показания при температуре 269 К равна  $\pm 1,5 \cdot 10^{-3}$  %.

Образцы помещались в калориметр после предварительного измельчения слитков до размеров частиц  $1,5 \div 3$  мм. В исследуемой области температуры не наблюдались аномалии теплоемкости ( $C_p$ ) и фазовых переходов в исследуемых образцах. Теплосодержание измерялась методом смещения в интервале температур  $300 \div 765$  К с шагом на 40-45 К в двойном микрокалориметре Келве [86]. Коэффициент термического линейного расширения соединения типа  $A^{III}B^V$  измеряли в интервале температур  $169 \div 673$  К с шагом на  $38 \div 44$  К по методике [54, 87]. Экспериментальные значения коэффициента термического линейного расширения ( $\beta$ ) соединения типа  $A^{III}B^V$  в зависимости от температуры приведены в табл. 4.2 [85].

**Таблица 4.2** - Значения коэффициента термического линейного расширения ( $\beta$ ) соединения типа  $A^{III}B^V$  в зависимости от температуры

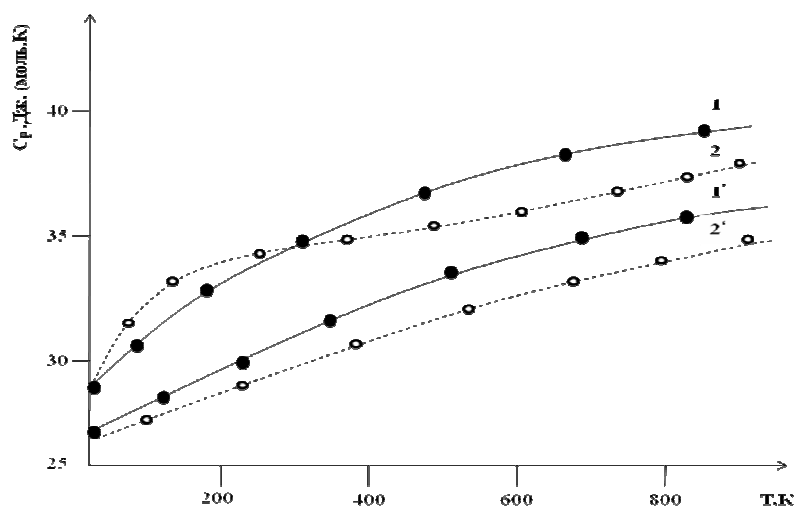
*GaSb*

|                               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T, К                          | 160  | 200  | 276  | 323  | 369  | 422  | 469  | 519  | 569  | 625  | 670  |
| $\beta \cdot 10^{-6}, K^{-1}$ | 3,38 | 3,81 | 4,29 | 4,74 | 5,22 | 6,18 | 6,52 | 6,73 | 6,64 | 6,83 | 6,89 |

*Ga As*

|                               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T, К                          | 160  | 200  | 276  | 323  | 369  | 422  | 469  | 519  | 569  | 625  | 670  |
| $\beta \cdot 10^{-6}, K^{-1}$ | 3,42 | 3,83 | 4,26 | 4,71 | 5,19 | 6,16 | 6,50 | 6,71 | 6,82 | 6,86 | 6,92 |

Экспериментальные результаты по измерению молярной теплоёмкости (Дж/(моль. К. 4,184)) представлены на рисунке 4.4 (кривые 1,2 – GaSb и 1', 2' - Ga As) и таблице 4.3 [85].



**Рисунок 4.4** - Температурные зависимости теплоемкости  $C_p$  (1) и  $C_v$  (2) GaSb;  $C_p$  (1') и  $C_v$  (2') – GaAs

**Таблица 4.3** – Изменение молярной теплоёмкости GaSb и GaAs

*GaSb*

| T, K | $C_p$ | $C_v$ | $C_d$ | T, K | $C_p$ | $C_v$ | $C_d$ |
|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 20   | 26,54 | -     | -     | 269  | 38,86 | 38,58 | -     |
| 36   | 27,68 | -     | -     | 298  | 39,91 | 39,67 | 0,48  |
| 60   | 28,71 | -     | -     | 369  | 40,67 | 40,81 | 0,80  |
| 88   | 30,68 | -     | -     | 424  | 41,54 | 41,59 | 0,98  |
| 110  | 31,96 | -     | -     | 469  | 42,64 | 42,58 | 1,05  |
| 139  | 32,54 | 32,41 | -     | 525  | 43,96 | 42,93 | 1,08  |
| 164  | 33,87 | 33,54 | -     | 569  | 44,85 | 43,80 | 1,15  |
| 189  | 35,64 | 35,98 | -     | 621  | 45,68 | 44,91 | 1,18  |
| 214  | 36,95 | 36,84 | -     | 671  | 46,74 | 46,86 | 1,21  |
| 240  | 37,60 | 37,64 | -     |      |       |       |       |

*GaAs*

| T, K | $C_p$ | $C_v$ | $C_d$ | T, K | $C_p$ | $C_v$ | $C_d$ |
|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 20   | 25,93 | -     | -     | 270  | 35,41 | 33,89 | -     |
| 36   | 26,86 | -     | -     | 298  | 37,52 | 34,61 | 0,45  |
| 60   | 27,64 | -     | -     | 370  | 38,37 | 35,42 | 0,76  |
| 88   | 28,69 | -     | -     | 426  | 39,71 | 36,84 | 0,96  |
| 110  | 30,73 | -     | -     | 470  | 41,08 | 38,46 | 1,11  |
| 140  | 31,86 | 31,89 | -     | 528  | 41,89 | 40,80 | 1,21  |
| 164  | 32,18 | 32,10 | -     | 570  | 42,26 | 41,67 | 1,28  |
| 190  | 32,79 | 32,89 | -     | 625  | 43,82 | 42,90 | 1,31  |
| 216  | 33,41 | 33,18 | -     | 673  | 45,70 | 43,67 | 1,29  |
| 240  |       |       | -     |      |       |       |       |

Кривая  $C_p \sim f(T)$  (рис. 4.4, кривые 1,2 и 1', 2') позволяют составить таблицу выровненных значений теплоемкости и подсчитать основные термодинамические функции в зависимости от температуры. Выравнивания значения теплоемкости отличаются от экспериментальных результатов максимально на 1,6%. Изменение энтальпии и энтропии вычислялись по формулам (4.1) численным интегрированием через 5-6 К кривых в координатах  $C_p / T - T$  ( $C_p(T) dT$  и  $C_p(T) / T dT$ ):

$$\left. \begin{aligned} H_T - H_0 &= \int_0^T C_p(T) dT, \\ S_T &= \int_0^T C_p(T) / T dT. \end{aligned} \right\} \dots\dots (4.1)$$

Термодинамические функции соединения  $A^{III}B^V$   $\Delta H = H(T) - H_{298,15}$  и  $\Delta S = S(T) - S_{298,15}$ .

Для нахождения значения  $\Delta H \sim f(T)$  и  $\Delta S \sim f(T)$  в интервале ниже температур 14 К, используя интерполяционную формулу Дебая [16,17], данные по  $C_p \sim f(T)$  экстраполировались к 0 К. Стандартные значения  $C_p$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  соединения типа  $A^{III}B^V$  следующие:  $C_{p,298,15} = 42,79$  Дж./ (моль. К. 4,184);  $\Delta H_{298,15} = (9356 \pm 31)$  К.Дж./ (моль.К.4,184) и  $\Delta S_{298,15} = (73,56 \pm 0,64)$  Дж./ (моль. К. 4,184) для Ga Sb) и  $C_{p,298,15} = 42,52$  Дж./ (моль.К.4,184);  $\Delta H_{298,15} = (9449 \pm 26)$  КДж./ (моль. 4,184) и  $\Delta S_{298,15} = (74,63 \pm 0,04)$  Дж./ (моль. К.4,184) для Ga As). Другие значения  $C_p \sim f(T)$ ,  $\Delta H \sim f(T)$  и  $\Delta S \sim f(T)$  приведены в табл. 4.4 [85].

Пользуясь экспериментальными данными по  $C_p \sim f(T)$ , вычислялись характеристические температуры Дебая  $\theta_d$ . При этом по соотношению Нернста-Линдемана [16,17] определяли  $C_v \sim f(T)$  выше 100 К. Так как ниже 100К  $C_p - C_v / C_v < 0,5\%$ , то в этой области температур можно приравнять  $C_p \approx C_v$ . Для нахождения  $\theta_d \approx f(T)$  по значениям  $C_v \approx f(T)$  для всех образцов значение  $C_v \sim f(T)$  выравнивались и использовались таблицы Дебая [16, 17].

Изменения дебаевской температуры, вычисленные таким способом, приведены на рисунке 4.5 [85].

**Таблица 4.4** – Термодинамические свойства

*GaSb*

| Т,К | $\Delta H/4,184,$<br>Дж./моль | $\Delta S/4,148,$<br>Дж./((моль.К)). | Т,К | $\Delta H/4,184,$<br>Дж./моль | $\Delta S/4,181,$<br>Дж./((моль.К)). |
|-----|-------------------------------|--------------------------------------|-----|-------------------------------|--------------------------------------|
| 10  | 7,890                         | 1,106                                | 250 | 7269                          | 04,870                               |
| 20  | 29,570                        | 2,850                                | 260 | 7590                          | 05,780                               |
| 30  | 97,684                        | 3,690                                | 270 | 7889                          | 67,960                               |
| 40  | 232,340                       | 9,970                                | 280 | 8167                          | 69,500                               |
| 50  | 411,456                       | 13,671                               | 290 | 8558                          | 70708                                |
| 60  | 641,378                       | 16,962                               | 300 | 93740                         | 71,607                               |
| 70  | 879,741                       | 20,896                               | 320 | 98500                         | 72,460                               |
| 80  | 1206,874                      | 23,845                               | 340 | 11639                         | 73,765                               |
| 90  | 1348,563                      | 28,100                               | 360 | 11850                         | 74,684                               |
| 100 | 1706,891                      | 31,760                               | 380 | 12658                         | 75,864                               |
| 110 | 2068                          | 34,861                               | 400 | 14580                         | 76,540                               |
| 120 | 24981                         | 36,870                               | 420 | 15907                         | 77,85.                               |
| 130 | 26845                         | 40,870                               | 450 | 16872                         | 78,73                                |
| 140 | 30454                         | 42,780                               | 460 | 17965                         | 79,31                                |
| 150 | 34709                         | 44,960                               | 480 | 18671                         | 61,93                                |
| 160 | 37960                         | 46,500                               | 500 | 19,825                        | 83,79                                |
| 170 | 38972                         | 48,700                               | 520 | 20,780                        | 7439                                 |
| 180 | 41690                         | 51,607                               | 540 | 20,784                        | 75,89                                |
| 190 | 45760                         | 53,460                               | 560 | 21,870                        | 76,83                                |
| 200 | 51467                         | 56,765                               | 580 | 22652                         | 8859                                 |
| 210 | 54674                         | 58,864                               | 600 | 23450                         | 7927                                 |
| 220 | 60841                         | 61,864                               | 620 | 23965                         | 90,31                                |
| 230 | 64674                         | 63,540                               | 640 | 24560                         | 92,41                                |
| 240 | 68160                         | 65,480                               | 660 | 26700                         | 93,65                                |

Для оценки прочности химической связи в соединениях типа  $A^{III}B^V$  при высоких температурах характеристическую температуру Дебая также вычислялись по формуле Линдемана-Бореллиуса и Грюнайзена [16,17]. Значения  $\theta_d \sim f(T)$ , определенные этими двумя способами, хорошо согласуются между собой ( $\theta_{д\ 293,15} = 254 \pm 5$ ) К в первом случае (для GaSb) и ( $\theta_{д\ 298,15} = 263 \pm 5$ ) К во втором случае (для GaAs).

## Продолжение таблицы 4.4 - Термодинамические свойства

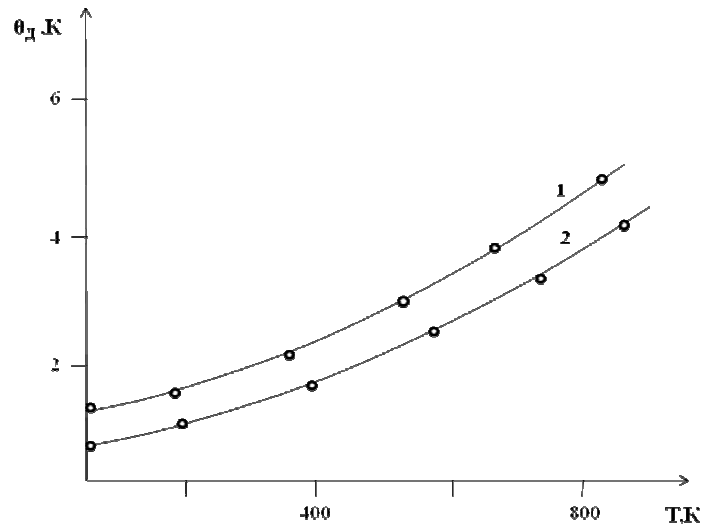
*GaAs*

| Т,К | $\Delta H/4,184,$<br>Дж./моль. | $\Delta S/4,184,$<br>Дж./((моль.К). | Т.К | $\Delta H/4,184,$<br>Дж./моль | $\Delta S/4,184,$<br>Дж./((моль.К). |
|-----|--------------------------------|-------------------------------------|-----|-------------------------------|-------------------------------------|
| 10  | 6, 985                         | 1,009                               | 230 | 57,960                        | 56,670                              |
| 20  | 28,640                         | 2,980                               | 220 | 5979                          | 57,890                              |
| 30  | 96,750                         | 4,760                               | 160 | 63974                         | 58,763                              |
| 40  | 230,450                        | 8,840                               | 270 | 66842                         | 59,691                              |
| 50  | 409,620                        | 12,761                              | 280 | 70380                         | 60,746                              |
| 60  | 637,460                        | 14,896                              | 290 | 74656                         | 61,895                              |
| 70  | 856,450                        | 18,947                              | 300 | 77765                         | 62,764                              |
| 80  | 1124,675                       | 21,897                              | 310 | 79574                         | 63,846                              |
| 90  | 1264,476                       | 26,784                              | 340 | 83696                         | 64,561                              |
| 100 | 1548,542                       | 29,840                              | 360 | 87567                         | 65,324                              |
| 110 | 1976,640                       | 31,675                              | 390 | 89670                         | 66,451                              |
| 120 | 23845                          | 33,856                              | 410 | 93450                         | 66,967                              |
| 130 | 24962                          | 35,789                              | 420 | 97657                         | 67,451                              |
| 140 | 26896                          | 37,961                              | 440 | 99765                         | 67,662                              |
| 150 | 37476                          | 39,875                              | 460 | 101672                        | 68,545                              |
| 160 | 38460                          | 41,764                              | 480 | 103452                        | 68,964                              |
| 170 | 40691                          | 43,590                              | 500 | 106576                        | 69,646                              |
| 180 | 43961                          | 45,784                              | 520 | 109765                        | 76,861                              |
| 190 | 47765                          | 47,896                              | 540 | 112675                        | 71,637                              |
| 200 | 50947                          | 49,673                              | 560 | 134764                        | 72,893                              |
| 210 | 53796                          | 52,864                              | 580 | 155765                        | 73,684                              |
| 220 | 55940                          | 55,796                              | 600 | 176341                        | 74,893                              |
|     |                                |                                     | 620 | 197652                        | 75,765                              |
|     |                                |                                     | 640 | 218767                        | 76,945                              |
|     |                                |                                     | 660 | 229470                        |                                     |

В стандартных значениях энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) для соединения типа  $A^{III}B^V$  (табл.7) были учтены доли энтальпии и энтропии ниже предела измерения (15К). При этом значения этих величин получены из экстраполированной кривой  $C_p \sim f(T)$ , и  $C_v \sim f(T)$  К 0 К (см.рис.4.4) [85]. При этом использовали формулу [16,17] и  $\theta_d = 168$  К. (для GaSb) и  $\theta_d = 170$  К (для GaAs).

Значения характеристической температуры Дебая ( $\theta_d$ ) позволили

рассчитать  $C_V \sim (T)$  по закону Дебая, а по данным  $C_p \sim f(T)$  и  $C_V \sim f(T)$  (см.рис.14) можно рассчитать вклад коэффициента теплоёмкости связанного с термическим расширением GaSb и GaAs ( $\alpha \sim f(T)$ ) (см.табл.7). Результаты определения  $C_V \sim f(T)$  приведены на рисунке 4.4 (кривые 2 и 2') соответственно для GaSb и GaAs).



**Рисунок 4.5** - Температурная зависимость характеристической температуры Дебая соединений GaSb (1) и GaAs (2)

Из определенных выше значений  $C_p \sim f(T)$ , и  $C_V \sim f(T)$  (см.рис.22) [85] можно оценить в отдельности поведение теплоёмкости соединений типа  $A^{III}B^V$  в каждом температурном интервале, включая экстраполированное значение  $C_p \sim f(T)$ , и  $C_V \sim f(T)$  К 0 К в интервале  $0 \div 178$  К, где зависимость теплоёмкости от температуры описывается кубическим законом ( $C_p = \alpha T^3$ ) ( $\theta_D = 169$  К); в области  $178 \div 460$  К квадратичным законом  $C_p \sim f(\alpha T^2)$ , а при дальнейшем повышении температуры происходит постепенный переход в линейную зависимость ( $C_p \sim f(T)$ ). Почти такие же зависимости имеют место для  $C_V \sim f(T)$  (рис. 4.4). Существование законов  $C \sim f(T^3)$ ,  $C \sim f(T^2)$  и  $C \sim f(T)$  для  $C_V \sim f(T)$  указывают на справедливость теории [88], согласно которой такой ход зависимости теплоемкости от температуры обусловлен волнами изгиба, закон дисперсии которых  $\omega \sim f(k^2)$  (где  $\omega$ - частота колебания кристаллической решетки,  $k$  – волновой вектор).

#### 4.4. Твёрдые растворы GaSb - GaAs в тройной системе

##### Ga – As – Sb

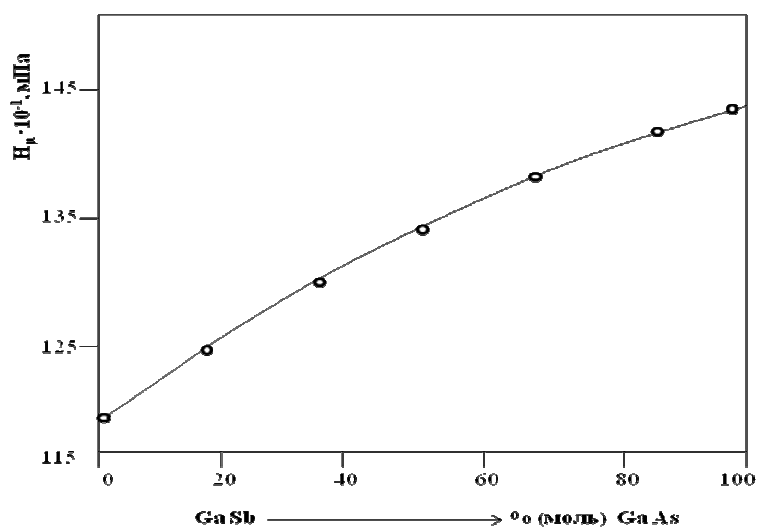
В связи с расширением потребностей полупроводниковой техники, технологии и промышленности в новых материалах с заранее заданными свойствами (физико-химическими электрофизическими, термоэлектрическими, термодинамическими, оптическими и др. свойствами), в последнее время очень интенсивно развиваются исследования в области сложных систем химических соединений и твердых растворов на их основе. Поэтому, большой интерес представляет выяснение областей существования непрерывных рядов твердых растворов на основе полупроводниковых бинарных, тройных и более сложных соединений, в пределах которых существует возможность варьировать свойства путем изменения состава соединений. По нашим прогнозам и предварительным теоретическим и экспериментальным исследованиям между двойными соединениями GaAs и GaSb в тройной системе Ga-As-Sb образуется непрерывный ряд твердых растворов GaSb-GaAs. Как было отмечено выше, согласно нашим теоретическим и экспериментальным исследованиям [84], оба соединения кристаллизуются в тетрагональной структуре типа сфалерита цинковой обманки (ZnS) и имеют упорядоченную структуру с послойным расположением разных сортов атомов.

Представляло интерес теоретически изучать и экспериментально исследовать образование непрерывных рядов твердых растворов между бинарными соединениями GaAs и GaSb в тройной системе Ga – Sb – As. В образце для исследования получили прямым синтезом стехиометрических количеств исходных компонентов химических элементов периодической системы Д.И.Менделеева в откачанных до 0,013 Па в предварительно графитизированных отпаянных кварцевых ампулах и использованием вибрационного перемешивания расплава. Продолжительность синтеза 18-20 часов при температурах, на 45-60<sup>0</sup>С превышающих температуры ликвидуса.

После синтеза расплавы со скоростью 25-28 °С/ч охлаждались до комнатной температуры. Полученные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при температурах, близких к плавлению данных соединений (составов) в течение 260-280 часов. Монокристаллические и поликристаллические образцы сплавов данного разреза получали также методом химических газотранспортных реакций.

Физико-химические свойства сплавов разреза GaSb–GaAs, исследовали методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, микроструктурного и термического анализов, а также измеряя микротвердость и некоторые другие физические свойства. Опыт показал, что образцы, полученные в результате длительного отжига и термообработки, были однородными и однофазными. Микротвердость монокристаллов измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 26-28 по методике, приведённой в работах [89-91].

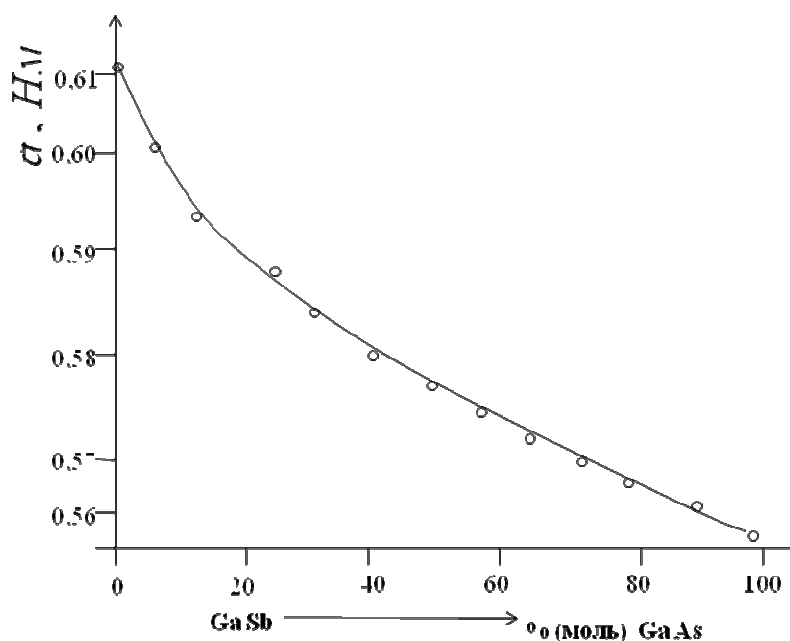
На рисунке 4.6 [84] представлена зависимость микротвердости от состава сплавов в системе GaSb – GaAs.



**Рисунок 4.6** - Зависимость микротвердости ( $H_{\mu}$ ) от состава сплавов в системе, GaSb – GaAs

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновский установке типа УРС- 60 с применением медного излучения в рентгеновской камере РКД диаметром 57,3 мм. На дебаеграммах и рентгенограммах наблюдаются линии

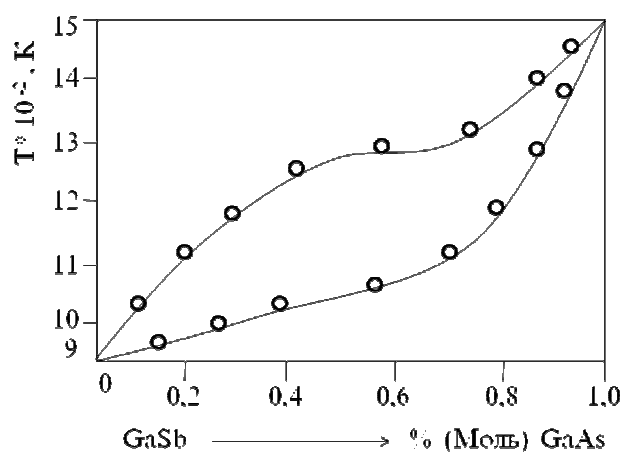
и структуры типа GaSb с изменением характера упорядочения вблизи соединения состава GaAs, а для сплавов, содержащих от 90,1 до 98,% (по массе) GaSb, наблюдаются линии обоих видов упорядочения. Элементарная кристаллическая решетка (постоянная кристаллическая решетка)  $a$  также изменяется монотонно с составом от 6,106 Å<sup>0</sup> (0,61 Нм) (для Ga Sb) до 5,646 Å<sup>0</sup> (0,56 Нм) (для GaAs) (рис. 4.7) [84].



**Рисунок 4.7** - Зависимость параметра (постоянная) кристаллическая решетка ( $a$ ) от состава сплавов в системе GaSb – GaAs

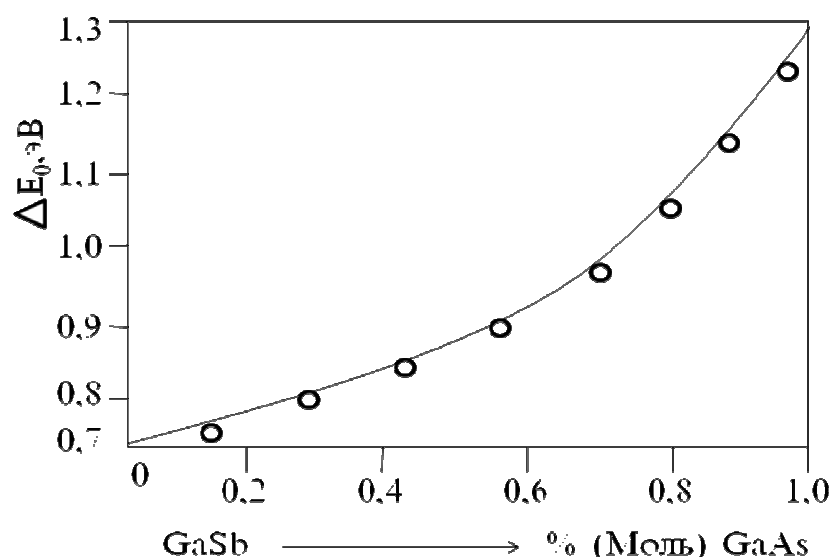
Также проводили дифференциальный термический анализ с помощью Пирометра Курникова типа НТР – 62М в интервале температур от 120 до 1050°С. Средняя скорость изменения температуры составляла примерно 10-12°С/мин. Для градуировки термопар использовали электронный самопишущий потенциометр типа ЭПП-09 м<sup>3</sup>. Для исследования использовали только отоженные образцы, содержащие одну фазу. Сплавы в количестве 1,5 – 2,02. Измельчали для более равномерного прохождения процесса плавления и загружали в кварцевый сосудик диаметром примерно 6-7 мм и длиной примерно 30-32 мм с углублением во дне для ввода термопары. Сосудики вакуумировали примерно до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па и отпаивали.

На полученных термограммах всех составов данного разреза сплавов наблюдали только два термических эффекта, один из которых, по-видимому, связан с началом затвердевания сплава данного состава а второй эффект, - по-видимому, связан с его окончанием. На термограммах сплавов, содержащих более 65-70% (по массе) GaAs, в интервале температур  $125 \div 1030$  °C наблюдали только один эффект, отвечающий линии ликвидуса (L – Ж), а второй эффект был незаметен, что, по-видимому, обусловлено характеру кристаллизации в данном диапазоне концентрации в интервале температур кристаллизации. Полученные результаты исследования термического анализа представлены на рис. 4.8 [84].



**Рисунок 4.8** - Диаграмма состояния разреза системы GaSb – GaAs

Видно, что в рассматриваемой системе GaSb – GaAs образуется непрерывный ряд твердых растворов, из полученных сплавов твердых растворов в системе GaSb – GaAs. Исследовали температурные зависимости электропроводности в широком интервале температур, включая и жидкую фазу. По результатам исследования температурной зависимости электропроводности  $\lg \delta = f(1/T)$  была определена ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_0$ ) сплавов состава разреза системы GaSb – GaAs. Результаты расчетов приведены на рис. 4.9 [84]. Видно, что с увеличением содержания GaAs в сплавах системы GaSb – GaAs, ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_0$ ) увеличивается монотонно.



**Рисунок 4.9** - Зависимость ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_0$ ) от состава сплавов разреза в системе GaSb – GaAs

На основании полученной совокупности экспериментальных результатов рентгенографического, рентгенофазового, микроструктурного, термографического анализов и электрофизических исследований установлено, что в разрезе систем GaSb – GaAs, тройной системе Ga-As-Sb, образуется непрерывный ряд твердых растворов с плавными изменениями физико-химических, электрофизических и термоэлектрических свойств.

#### **4.5. Некоторые электрофизические свойства твердых растворов системы GaSb – GaAs**

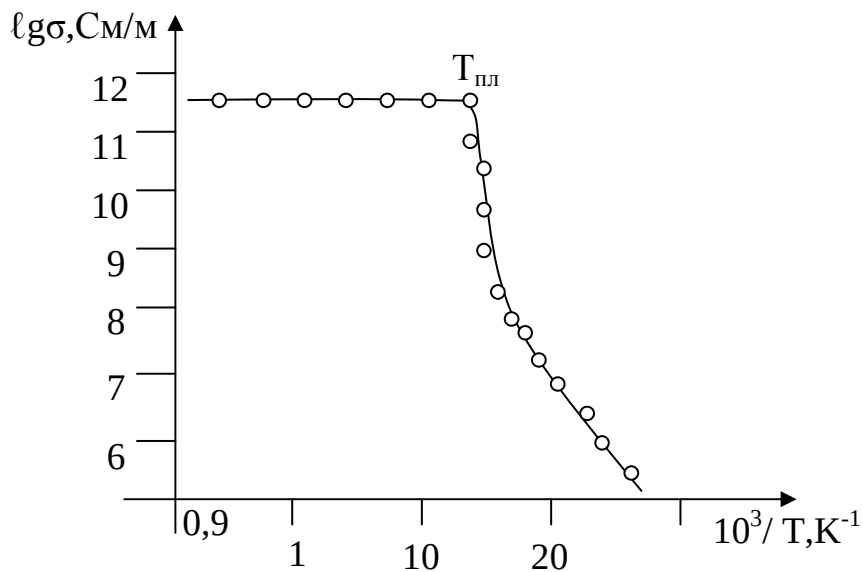
В наших работах [78, 80, 81] приведены результаты экспериментального исследования жидких металлов и полупроводников и промежуточных сплавов между ними; схема универсальной установки для комплексного исследования электрофизических и термоэлектрических свойств металлов и полупроводников в широком интервале температур, включая и жидкую фазу; общие закономерности образования соединений арсенида и антимонида галлия типа  $A^{III}B^V$  в системах Ga-Sb и Ga-As; технологические процессы синтеза и выращивания монокристаллов двойных соединений GaSb и GaAs; твердые растворы GaSb-GaAs в тройной системе

Ga-Sb-As и некоторые физико-химические, термоэлектрические и термодинамические свойства соединения типа  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  и т.д.

Изучение электрофизических и термодинамических свойств непрерывного ряда твердых растворов, образующихся при взаимодействии двойных соединениях GaSb и GaAs, образующихся при взаимодействии в тройных системах Ga-As-Sb.

Электрофизические свойства непрерывных рядов твердых растворов GaAs-GaSb исследовали в разработанной нами универсальной прецизионной установке [79] в широком интервале температур, включая и жидкую фазу.

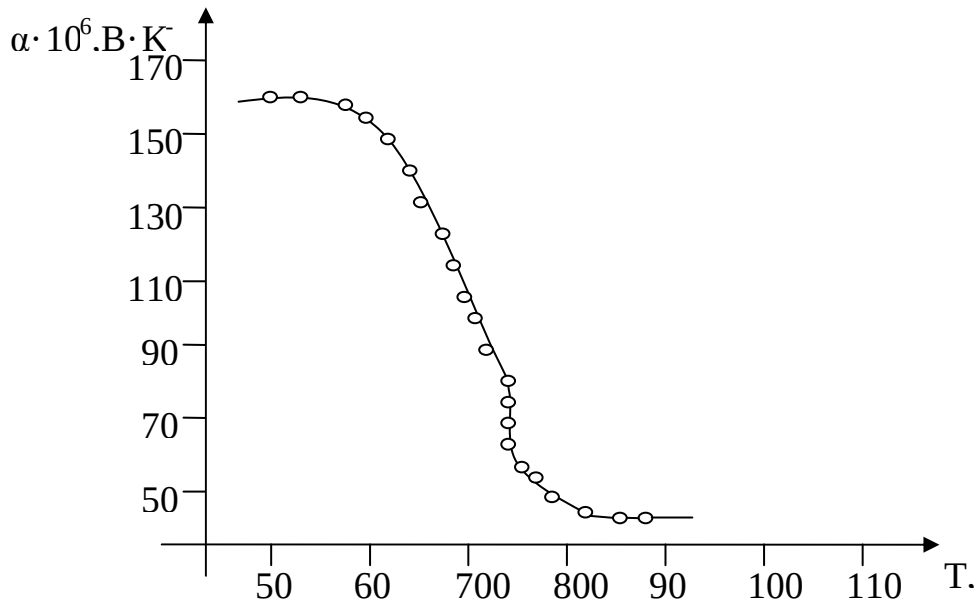
Твердые растворы синтезировали компоненты стехиометрического состава в кварцевых ампулах, предварительно графитизированных и вакуумированных до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па в разработанной нами установке [80, 84]. Результаты исследования коэффициентов электропроводности и термо-эдс. твердых растворов GaAs-GaSb представлены на рисунках 4.10 и 4.11.



**Рисунок 4.10** - Температурная зависимость электропроводности твердого раствора GaSb – GaAs

Видно, что в твердом состоянии с повышением температуры электропроводность увеличивается, а коэффициент термо-эдс. уменьшается. В точке плавления электропроводность увеличивается, а коэффициент термо-

эдс. уменьшается скачком, в точке плавления значения электропроводность равняется  $\sigma = 10^6 \text{ См/м}$ .



**Рисунок 4.11** - Температурная зависимость коэффициента термо-эдс твердого раствора GaSb – GaAs

В жидком состоянии, и при дальнейшем повышении температуры электропроводность уменьшается, т.е. твердый раствор принимает металлический характер проводимости. Значение коэффициента электропроводности твердого раствора GaSb – GaAs в точке плавления в твердом состоянии равняется  $\sigma_s = 2,8 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4 \text{ См/м}$ , а в точке плавления (в жидком состоянии)  $\sigma_\ell = 10,6 \cdot 10^5 \div 7,9 \cdot 10^5 \text{ См/м}$ , а зависимости коэффициента термо-эдс. от температуры имеют сложный характер, при высокой температуре наблюдается уменьшение термо-эдс. и это связано с появлением собственной проводимости [3].

Знак проводимости по термо-эдс. в процессе плавления принимает n-тип (характер проводимости), в жидком состоянии и при дальнейшем повышении температуры термо-эдс. уменьшается. Принимая во внимание результаты работы [79] в системах твердого раствора GaSb – GaAs как квазибинарная и как перитектическая реакция, считаем, что перитектическая

реакция лежит между 45-69 мол% GaAs и её зависимость от температуры  $T = 1015\text{K}$  по перитектической линии  $T = 1018 \pm 5,38 < x \text{ мол.\% GaAs} < 61$  коррелирует.

Линии ликвидуса считать солидусом с экспериментальной линией хорошо согласуется в работе [93]. Если считать энергии ликвидуса  $L = 1 \text{ К.Кал/мол.град}$  ( $\text{К.Кал/мол.К}$ ), тогда твердые растворы считаются равномерным. В будущем, мы посмотрим (будем уверены в том), что экспериментальные исследование коэффициентов электропроводности и термо-эдс. в зависимости от температуры в твердых растворах GaSb – GaAs, температуры солидус и ликвидус ( $T_S$  и  $T_L$ ) хорошо согласуются с теоретическим данным. Экспериментальным данным показано, что GaAs при  $T=300\text{K}$  имеет  $E_g = 1,35 \text{ эВ}$  и является широкозонным полупроводником, а GaSb при  $T= 300\text{K}$  имеет  $E_g = 0,79 \text{ эВ}$ , что относится к узкозонным полупроводникам и могут быть в жидкой фазе применяться в различных областях электронной техники. В твердых растворах в системе GaSb – GaAs коэффициенты электропроводности и термо-эдс. хорошо коррелируются между собой. В точке плавления и после плавления электропроводность увеличивается с повышением температуры, т.е. имеет полупроводниковый характер проводимости.

Нарушение гомеоплярной связи появляется в области температур  $T = 725 \div 885\text{K}$ , значит при этом возникает освобождение зарядов проводимости, за счет чего происходит увеличение электропроводности. После плавления системы GaSb-GaAs с повышением температуры жидкости, электропроводность уменьшается, т.е. твердый раствор принимает металлический характер проводимости, а коэффициент электропроводности принимает значение  $\sigma = (7,76 \div 2,62) \cdot 10^5 \text{ См/м}$ .

Это значит, что в дальнейшем при повышении температуры увеличивается концентрация свободных зарядов (носителей тока - электронов), что приводит к металлическому характеру проводимости.

Характер температурной зависимости электропроводности и термо-эдс. твердых растворов GaSb-GaAs показывает, что ковалентная система связи при повышении температуры в твердом состоянии не сразу происходит. В интервале 765-825K ковалентная связь полностью изменяется, и при этом проводимость происходит за счет ионов. В период нарушения кристаллической решетки, появляются ионы галлия и они также примут участие в электропроводности. В этом процессе, происходит также изменение знака проводимости. Можно заметить, что при температуре 600 K в твердом состоянии коэффициент термо-эдс. принимает значение  $\alpha = (140 \div 150) \cdot 10^6 \text{ B/K}$ , при повышении температуры, перед плавлением  $\alpha = 120 \cdot 10^6 \text{ B/K}$  и в дальнейшем термо-эдс. уменьшается до значения  $\alpha \simeq 66 \cdot 10^6 \text{ B/K}$ . Начиная с 875 K термо-эдс. начинает возрастать и в интервале 875 ÷ 1160 K возрастание термо-эдс. принимает линейную характер.

Также определяли энергию активации при собственной проводимости (625K) до 700K и оказалось равным  $\Delta E_g = 0,3 \text{ эВ}$ .

Используя экспериментальные данные по электропроводности и термо-эдс, определяли уровень Ферми.

Прежде всего, используя экспериментальные данные по электропроводности по формуле Видемана-Франца:

$$\chi_{эл} = 2\left(\frac{\kappa}{e}\right)^2 \cdot \sigma T = L \sigma T = 2,22 \cdot 10^{-8} \sigma T \quad (4.2)$$

где  $\sigma$  - электропроводность,  $L = 2,22 \cdot 10^{-8}$  число Лоренца, или

$$\chi_{эл} / \sigma = A_0 (\kappa / e)^2 T = LT, \quad (4.3)$$

где  $A_0 = \frac{F_r + 3}{F_r + 1} \left( \frac{F_r + 2}{F_r + 1} \right)^2$ ,

$L = A_0 (\kappa / e)^2$  – обобщенное число Лоренца,  $F_r$  – однопараметрические интеграл Ферми;  $\kappa$  – степень рассеяния зарядов, где определяется по поперечному эффекту Нернста-Эттингсгаузена, определяли теплопроводность твердого раствора в зависимости от температуры в твердом и жидком состоянии (рис.

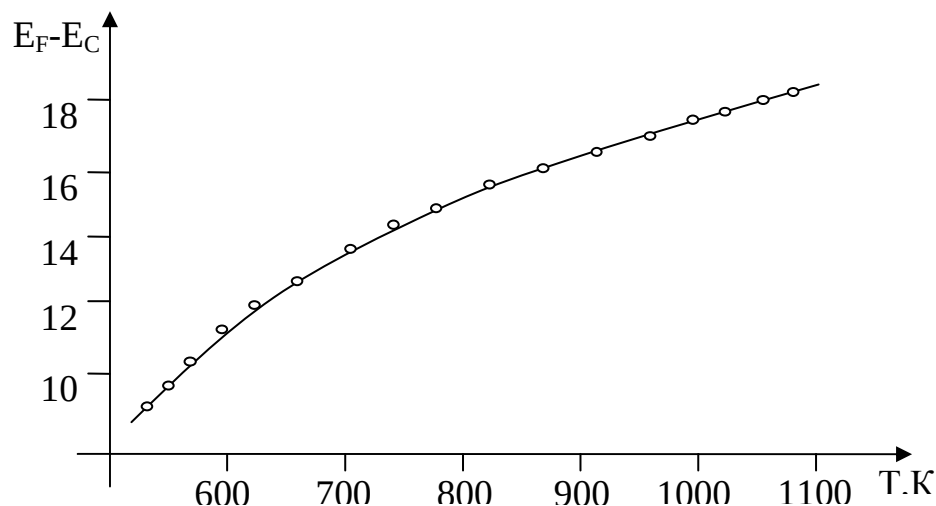
4.13). Видно, что в твердом состоянии с повышением температуры теплопроводность увеличивается, а в жидком состоянии и при дальнейшем увеличении температуры теплопроводность уменьшается. Температурная зависимость коэффициентов электропроводности и теплопроводности хорошо коррелируются (согласуются) между собой.

Используя экспериментальные данные по выше названным коэффициентам и параметрам, используя однозонную модель металлов, используя формулу (4.4), определяли уровень Ферми:

$$E_F = \frac{n^2 k^2 T}{3 \ell \alpha}, \quad (4.4)$$

где  $n$  - концентрация носителей заряда,  $k$ -постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $\ell$  - длина свободного пробега заряда (расстояние между зонами),  $\alpha$ -коэффициент термо-эдс. Нетрудно заметить, что уровень ферми в твердом состоянии с увеличением температуры увеличивается (рис. 4.14), что связано со свойствами металла, а в жидком состоянии с увеличением температуры  $E_F$  начинает уменьшаться.

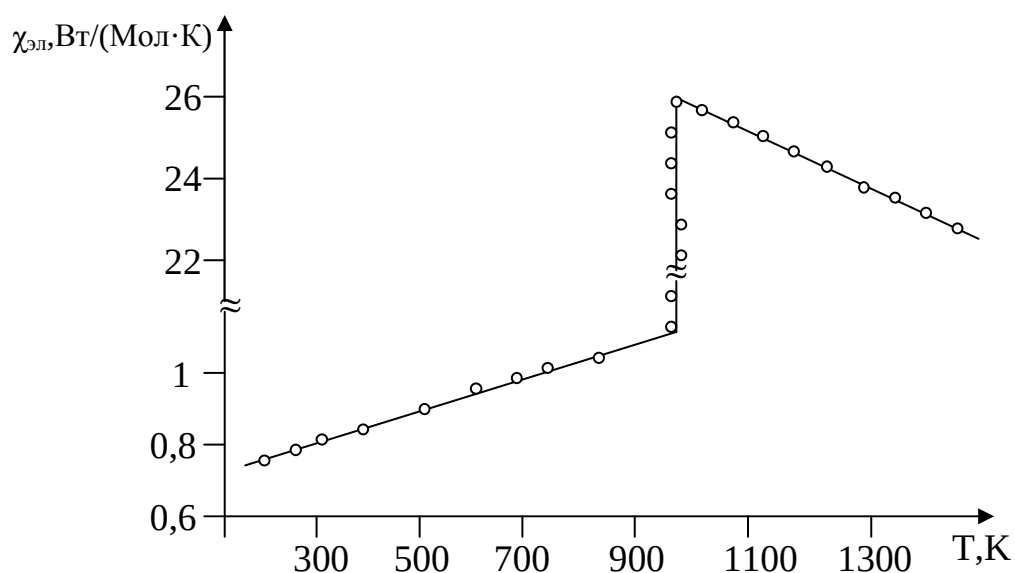
А также определяли зависимость уровня ферми от температуры в зависимости от нижней границы зоны проводимости (рис. 4.12 и табл. 4.5).



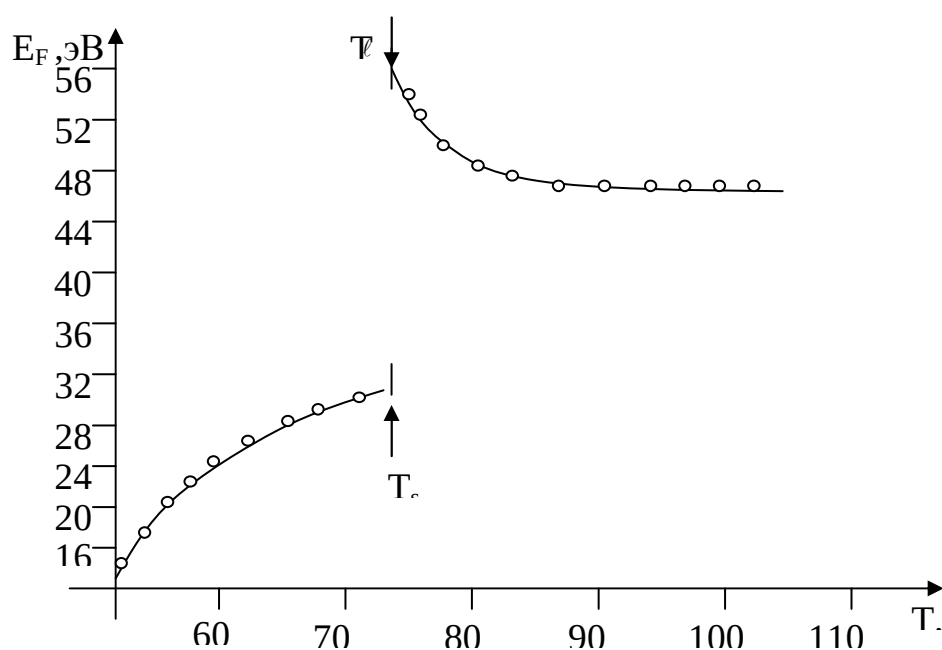
**Рисунок 4.12** - Зависимость энергии (уровень) ферми от температуры в зависимости от дна зона проводимости

**Таблица 4.5** - Некоторые электрофизические свойства твердого раствора GaSb–GaAs в зависимости от температуры

| №  | $\ln\sigma$ ,<br>См/м | $\frac{10^3}{T}$ | T, К | $E_F - E_c$ ,<br>эВ | T, К | $\alpha$ ,<br>В·К <sup>-1</sup> | $E_F$ ,<br>эВ |
|----|-----------------------|------------------|------|---------------------|------|---------------------------------|---------------|
| 1  | 6,85                  | 1,75             | 627  | 1,47                | 570  | 1470                            | 16,68         |
| 2  | 7,19                  | 1,71             | 670  | 1,56                | 585  | 146                             | 17,94         |
| 3  | 7,35                  | 1,69             | 686  | 1,59                | 598  | 145                             | 18,49         |
| 4  | 7,66                  | 1,65             | 704  | 1,54                | 604  | 173                             | 20,1          |
| 5  | 8,17                  | 1,63             | 726  | 1,52                | 612  | 131                             | 21,7          |
| 6  | 8,17                  | 1,62             | 738  | 1,49                | 615  | 127                             | 22,7          |
| 7  | 8,77                  | 1,58             | 754  | 1,46                | 630  | 121                             | 24,4          |
| 8  | 9,04                  | 1,53             | 775  | 1,12                | 650  | 90                              | 33,7          |
| 9  | 9,21                  | 1,51             | 784  | 0,84                | 680  | 67                              | 45,2          |
| 10 | 9,31                  | 1,48             | 794  | 0,80                | 672  | 63                              | 49,3          |
| 11 | 9,35                  | 1,45             | 804  | - 0,73              | 685  | 57                              | 55,2          |
| 12 | 9,85                  | 1,41             | 830  | - 0,83              | 707  | 63                              | 51,5          |
| 13 | 10,11                 | 1,38             | 850  | - 0,91              | 723  | 67                              | 49,6          |
| 14 | 10,37                 | 1,35             | 886  | - 1,07              | 737  | 76                              | 45,6          |
| 15 | 10,71                 | 1,32             | 900  | - 1,13              | 752  | 79                              | 44,5          |
| 16 | 13,52                 | 1,31             | 922  | - 1,19              | 765  | 81                              | 40,9          |
| 17 | 13,58                 | 1,38             | 965  | - 1,26              | 780  | 82                              | 46,0          |
| 18 | 13,50                 | 1,24             | 992  | - 1,39              | 804  | 88                              | 44,0          |
| 19 | 13,38                 | 1,21             | 996  | - 1,42              | 825  | 89                              | 43,8          |
| 20 | 13,25                 | 1,18             | 1000 | - 1,44              | 850  | 90                              | 43,4          |
| 21 | 15,02                 | 1,14             | 1020 | - 1,52              | 875  | 93                              | 44,3          |
| 22 | 12,68                 | 1,07             | 1040 | - 1,58              | 923  | 95                              | 42,8          |
| 23 | 18,68                 | 1,03             | 1070 | - 1,64              | 962  | 96                              | 43,6          |
| 24 | 12,54                 | 1,01             | 1094 | - 1,68              | 984  | 96                              | 44,6          |
| 25 | 12,68                 | 0,97             |      |                     |      |                                 |               |
| 26 | 12,54                 | 0,94             |      |                     |      |                                 |               |
| 27 | 12,54                 | 0,92             |      |                     |      |                                 |               |



**Рисунок 4.13** - Температурная зависимость теплопроводности твердого раствора GaSb – GaAs



**Рисунок 4.14** - Зависимость уровня ферми от температуры

#### 4.6. Изучения растворимости примеси хрома в GaSb и GaAs методом микротвердости

В литературе приведены диаграммы состояния системы Ga-Sb и Ga-As, описаны методы синтеза и получения монокристаллов арсенида и антимонида галлия (GaAs и GaSb) методами направленной кристаллизации

(«зонной плавки») и химических газотранспортных реакций, а также приведены результаты исследования металлографического, термографического и микроструктурного анализа соединения типа  $A^{III}B^V$  (GaAs и GaSb) [80, 81, 84].

Цель настоящей работы является изучение растворимости примеси хрома (Cr) в GaAs и GaSb методом микротвердости.

Для исследования микротвердости соединения типа  $A^{III}B^V$  (GaAs и GaSb), легированного Cr изготовили серии сплавов (монокристаллов), причем концентрации примеси Cr меняли от 0,1 до 1,2 вес %. Исходными материалами для синтеза соединения типа  $A^{III}B^V$  служили: Ga, содержание которого после многократной зонной перекристаллизации составляло не менее 99,9999 вес.%; Sb – марки Sb -00 с чистотой после неоднократной зонной очистки не менее 99,9999 вес.%; As марки As -00 с концентрацией мышьяка (As) 99,9999 вес. %, а также хром (Cr) с содержанием примесей не выше  $1 \cdot 10^{-4}$  вес. %.

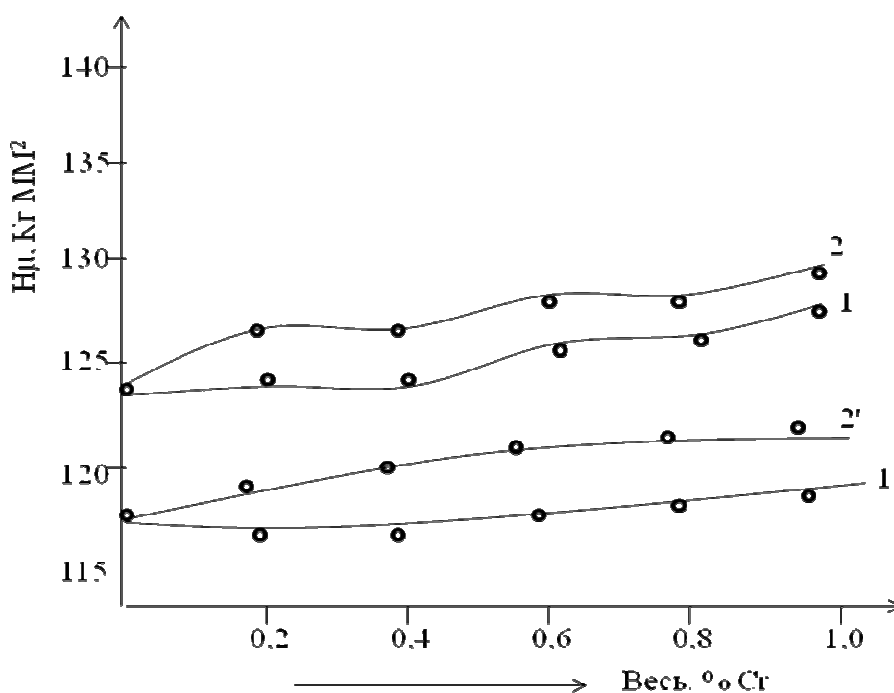
Для исследования микротвердости соединения  $GaA^V$ , легированного Cr, вырезали монокристаллы, полученных методами «зонной перекристаллизации» («зонной плавки») и «химической газотранспортной реакции». При резании на поверхности образца возникал поверхностный наклеп, который после шлифовки и полировки (химической обработки) удаляли химическим травлением в химреактиве CP-4. Затем производили механическую шлифовку и полировку с использованием микропорошка марки М-1 и окисью алюминия ( $Al_2O_3$ ), затем поверхность микрошлифа тщательно промывали теплой дистиллированной водой и высушивали. Образцы отжигали при  $760^\circ\text{C}$  в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  Па в течении 75-80 ч.

Микрошлифы подвергали гомогенизирующему отжигу (табл. 4.6) в запаянных, заполненных очищенным аргоном кварцевых ампулах. В процессе отжига образцы периодически закаливали водой, исследовали микроструктуру и микротвердость шлифов, чтобы убедиться в их

однородности и равновесности.

Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды с ромбическим основанием [14, 89, 90, 93] при нагрузке 10 и 40 г; время нагружения приборы 4-6 сек; время выдержки под нагрузкой 6-7 сек. Делали по 50-55 отпечатков на каждом образце. Микротвердость измеряли через 10-15 сек. после нанесения отпечатков. Микротвердость в отдельных точках исследуемого образца и её среднее значение вычисляли по формулам, приведённым в [14, 89].

На рис. 4.15 и в табл.4.7 [92] показано влияние поверхностного наклепа и химической обработки на характер изотерм микротвердости при 300<sup>0</sup>K для образцов соединения типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, легированного Cr. Видно, что тщательное проведение химической обработки поверхности слоя резко уменьшает разброс величины микротвердости.



**Рисунок 4.15** - Зависимость микротвёрдости соединения типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, легированного Cr. GaSb + Cr (1,1') и GaAs+ Cr (2,2') от концентрации примесей: (1, 2) – образцы с наклепом; (1', 2') – образцы после химической обработки (травления)

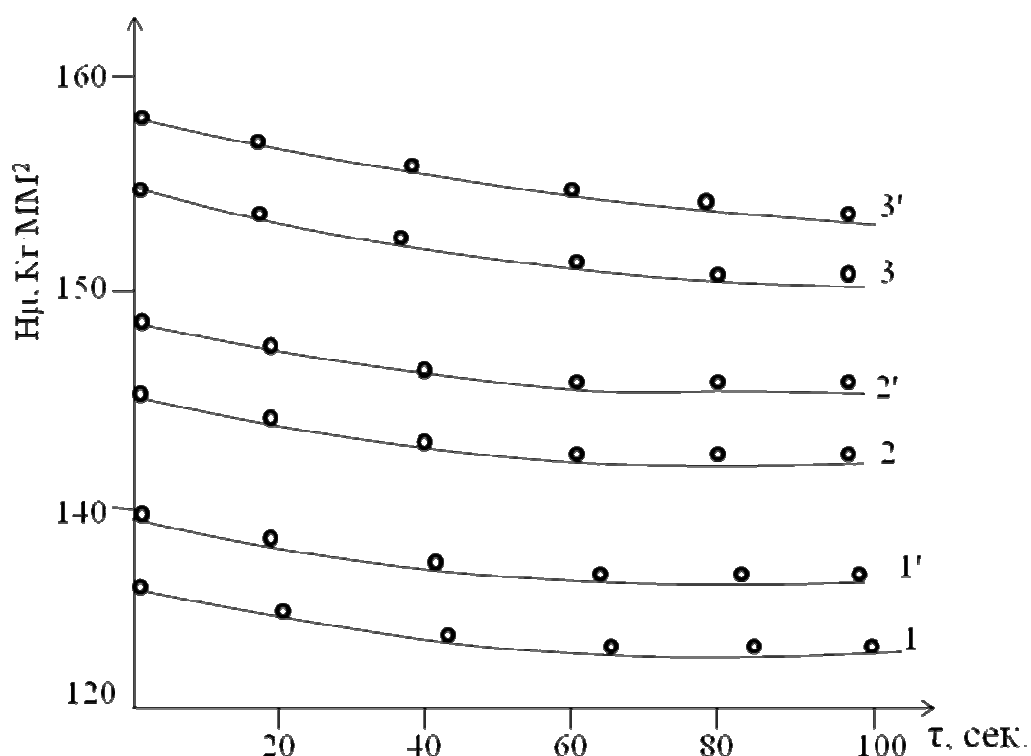
**Таблица 4.6** - Влияние температуры и времени отжига на микротвердость легированного соединения GaA<sup>V</sup> и растворимость Cr в GaSb и GaAs

| Соединение<br>+ примесь | t <sub>отж</sub> ;<br>°C | τ <sub>отж</sub> ;<br>ч | H <sub>μ</sub> ,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Растворимость,<br>вес, % | Соединение<br>+ примесь | t <sub>отж</sub> ;<br>°C | τ <sub>отж</sub> ;<br>ч | H <sub>μ</sub> ,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Растворимость,<br>вес, % |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------------|--------------------------|
| GaSb + Cr               | 150                      | 300                     | 117                                    | 0,23                     | GaAs + Cr               | 160                      | 260                     | 147                                    | 0,21                     |
|                         | 200                      | 275                     | 119                                    | 0,28                     |                         | 185                      | 250                     | 149                                    | 0,23                     |
|                         | 250                      | 250                     | 121                                    | 0,31                     |                         | 210                      | 240                     | 152                                    | 0,19                     |
|                         | 300                      | 225                     | 123                                    | 0,34                     |                         | 225                      | 220                     | 154                                    | 0,17                     |
|                         | 350                      | 200                     | 125                                    | 0,36                     |                         | 240                      | 200                     | 153                                    | 0,17                     |
|                         | 400                      | 175                     | 127                                    | 0,38                     |                         | 255                      | 185                     | 155                                    | 0,16                     |
|                         | 450                      | 150                     | 129                                    | 0,40                     |                         | 280                      | 160                     | 160                                    | 0,15                     |
|                         | 500                      | 125                     | 131                                    | 0,41                     |                         | 295                      | 145                     | 165                                    | 0,15                     |
|                         | 550                      | 100                     | 133                                    | 0,43                     |                         | 315                      | 115                     | 165                                    | 0,14                     |
|                         | 600                      | 75                      | 135                                    | 0,45                     |                         | 340                      | 95                      | 172                                    | 0,13                     |

**Таблица 4.7** - Влияние поверхностного наклепа и химической обработки на величины микротвердости соединения типа  $A^{III}B^V$ , легированного Cr при 300 К

| Нц, кг/мм <sup>2</sup> |                                                 |             |                                                             |             |                    |                                 |             |                                                                       |                                               |
|------------------------|-------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------|-------------|--------------------|---------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Образцы с наклепом     |                                                 |             | Образцы с удаленным поверхностным слоем                     |             | Образцы с наклепом |                                 |             | Образцы с удаленным поверхностным слоем                               |                                               |
| Примесь, вес. %        | Данные измерения                                | Среднее     | Данные измерения                                            | Среднее     | Примесь, вес. %    | Данные измерения                | Среднее     | Данные измерения                                                      | Среднее                                       |
| GaSb+<br>0,5 Cr        | 115, 117, 119                                   | 120 $\pm$ 5 | 103, 105, 107, 109,<br>112, 114, 125, 128,<br>131, 130, 134 | 112 $\pm$ 5 | GaAs +<br>0,5 Cr   | 147, 145, 151,<br>149, 160, 150 | 150 $\pm$ 5 | 141, 139, 136,<br>151, 163, 149                                       | 159 $\pm$ 5                                   |
|                        | 121, 123, 125<br>140, 145, 147<br>140, 148, 151 | 145 $\pm$ 5 |                                                             | 125 $\pm$ 5 |                    | 154, 158, 161,<br>159, 163, 165 | 160 $\pm$ 5 |                                                                       |                                               |
| GaSb+<br>1,0 Cr        | 186, 161, 158<br>169, 161, 165                  | 160 $\pm$ 5 | 151, 159, 156<br>163, 159, 161                              | 159 $\pm$ 5 | 0,1 Cr             | 168, 171, 166,<br>171, 175, 175 | 170 $\pm$ 5 | 138, 136, 133,<br>144, 158, 148<br><br>141, 144, 140<br>142, 145, 147 | 141 $\pm$ 5<br><br>150 $\pm$ 5<br>145 $\pm$ 5 |
|                        |                                                 |             |                                                             | 141 $\pm$ 5 |                    |                                 |             |                                                                       |                                               |

На рисунке 4.16 [92] представлены кривые зависимости микротвердости от времени травления сплавов состава  $A^{III}B^V + 1 \text{ вес.}\%$  и чистого соединения  $A^{III}B^V$ .



**Рисунок 4.16** - Зависимость микротвердости соединения GaSb (1), GaAs (1'); легированного Cr (2,2') и (3,3') от времени травления смесью CP-4.

Концентрации легирующей примеси Cr -1,0 вес.%

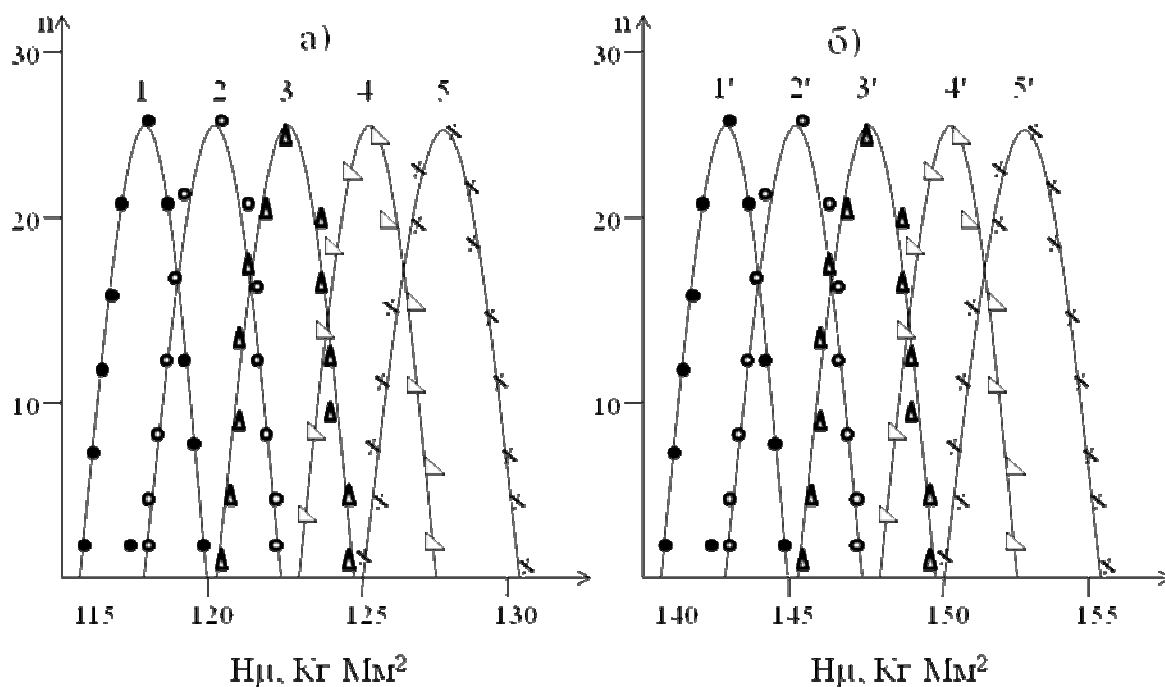
Такая же зависимость микротвердости от времени травления наблюдается и при легировании GaSb и GaAs 0,1 и 0,5 вес.% Cr.

Равномерно распределение примеси Cr вдоль слитков соединений типа  $A^{III}B^V$  контролировали измерением электрического сопротивления кристаллов в условных единицах компенсационным методом.

На рис. 4.17 (а,б) [92] приведена зависимость микротвердости соединения GaSb (а) и GaAs (б), легированных Cr, от числа замеров. Эти частотные кривые распределения по своему характеру имеют вид Гауссовых кривых с максимумом, отвечающим истинному значению микротвердости. По мере увеличения концентрации введенной Cr, микротвердость

соединения  $A^{III}B^V$  увеличивается (см. рис. 27, а и б). Незначительное возрастание микротвердости соединения  $A^{III}B^V$  при увеличении концентрации примеси Cr, по-видимому, связано с заполнением вакансий примесью с некоторым упорядочением кристаллической решетки при растворении Cr в  $A^{III}B^V$ .

Растворимость хрома (Cr) в  $A^{III}B^V$ , легированных от 0,2 до 1,2 вес.% Cr изучили в широком интервале температур методом микротвердости. Образцы  $A^{III}B^V$ , легированные Cr, отжигали при различных температурах. Время отжига также изменяли. Отжиг проводили в эвакуированных (вакуумированных) до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст кварцевых ампулах и ампулы закачивали водой.



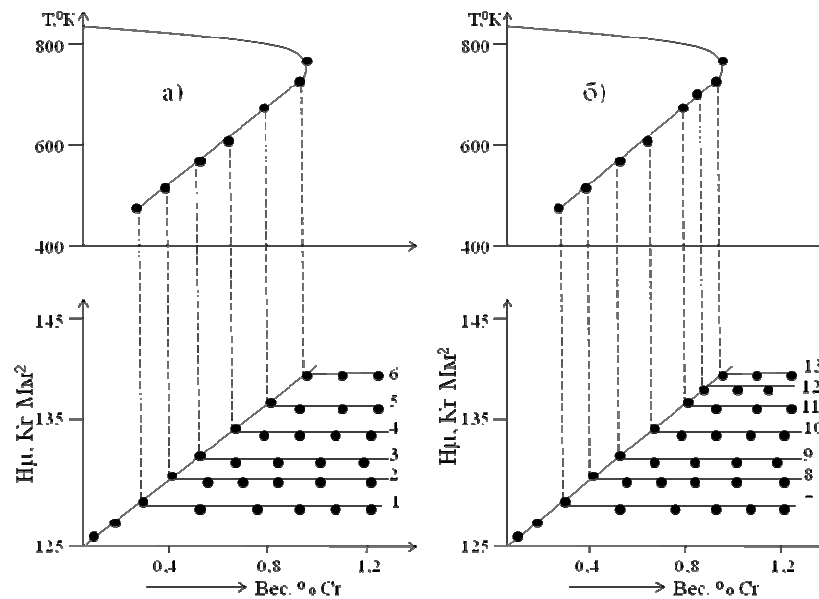
**Рисунок 4.17** - Зависимость микротвердости соединения GaAs(a) и GaSb (б) легированного Cr от числа замеров: 1, 1' -чистый GaAs (a) и GaSb (б) соответственно; 2,2' -0,2; 3,3', 0,4; 4,4' -0,6 и 5,5' - 1,0 вес.% Cr

В табл.4.8 [92] приведены полученные значения микротвердости образцов и растворимости Cr в  $A^{III}B^V$  в зависимости от времени и температуры отжига.

Таблица 4.8 - Зависимость микротвердости ( $H_{\mu}$ ) и растворимости Cr в соединений  $A^{III}B^V$  в зависимости от температуры и времени отжига

| GaSb + Cr |            |                                |                            | GaAs + Cr |            |                                |                            |
|-----------|------------|--------------------------------|----------------------------|-----------|------------|--------------------------------|----------------------------|
| T, °K     | $\tau$ , ч | $H_{\mu}$ , кг/мм <sup>2</sup> | Растворимость Cr,<br>вес.% | T, °K     | $\tau$ , ч | $H_{\mu}$ , кг/мм <sup>2</sup> | Растворимость Cr,<br>вес.% |
| 520       | 300        | 158                            | 0,32                       | 520       | 320        | 120                            | 0,31                       |
| 570       | 250        | 161                            | 0,54                       | 570       | 260        | 124                            | 0,38                       |
| 670       | 200        | 164                            | 0,68                       | 670       | 220        | 128                            | 0,47                       |
| 760       | 160        | 167                            | 0,81                       | 760       | 178        | 131                            | 0,51                       |
| 873       | 110        | 169                            | 0,94                       | 873       | 120        | 134                            | 0,54                       |

На рисунке 4.18а,б [92] представлены зависимость микротвердости исследованных образцов от концентрации примесей Cr при различных температурах отжига.



**Рисунок 4.18** - Микродиаграммы состояния и зависимости микротвердости от состава сплавов систем GaSb (а), GaAs (б). Сплавы закалывали после отжига при различных температурах: 1 - 420; 2 - 480; 3 - 520; 4 - 580; 5 - 640; 6 - 690; 7 - 730; 8 - 780; 9 - 820; 10 - 850; 11 - 880; 12 - 910; 13 - 960 K

На изотермах микротвердости имеются отчетливо выраженные переломы, по которым определяли растворимость Cr в  $A^{III}B^V$  при соответствующей температуре. Микротвердость закалённых образцов соединений  $A^{III}B^V$ , легированных Cr, линейно увеличивается с ростом температуры до определённого значения, затем остается постоянной (см. рис. 4.22). На изотермах микротвердости имеются отчётливо выраженные переломы (рис. 4.26, а и б), по которым определяли растворимость Cr в  $A^{III}B^V$  при соответствующей температуре. Результаты проведения опытов показывают, что растворимость Cr в  $A^{III}B^V$  максимально у образца, содержащего 0,85 вес. %Cr. Таким образом, максимальное значение растворимости Cr в  $A^{III}B^V$  соответственно составляет 0,81(GaSb) и 0,79 (GaAs).

#### **4.7. Исследование электрофизических свойств полупроводниковых соединений антимонида галлия (GaSb), и легированных примесью хрома в температурном интервале**

В период бурного развития технического прогресса прилагаются значительные усилия по изысканию и изучению новых полупроводниковых соединений, обладающих самыми разнообразными свойствами, которые могли бы отвечать новым требованиям, предъявляемым современной наукой и техникой. Возникает необходимость рационального выбора веществ с заранее заданными свойствами. Поэтому возникает важная задача, решение которой необходимо, это – управление свойствами полупроводниковых материалов путем легирования различных примесей, ибо разнообразие свойств и, следовательно, сфер применения полупроводниковых веществ в науке и технике определяется не только различием энергетических спектров веществ: электронными процессами в полупроводниках можно управлять и путем легирования [92].

Известно, что работа большинства электронных полупроводниковых приборов связана с использованием примесного механизма проводимости. Поэтому возникает дополнительная проблема–легирования полупроводника в контролируемых количествах примесей и исследование физико-химических, электрофизических, термодинамических и других свойств легированных полупроводников. Эти исследования позволяют также судить о взаимодействиях между легирующими добавками и соединением – основой и о взаимодействии добавок между собой и сделать заключения о возникновении дополнительных примесных уровней и т.д..

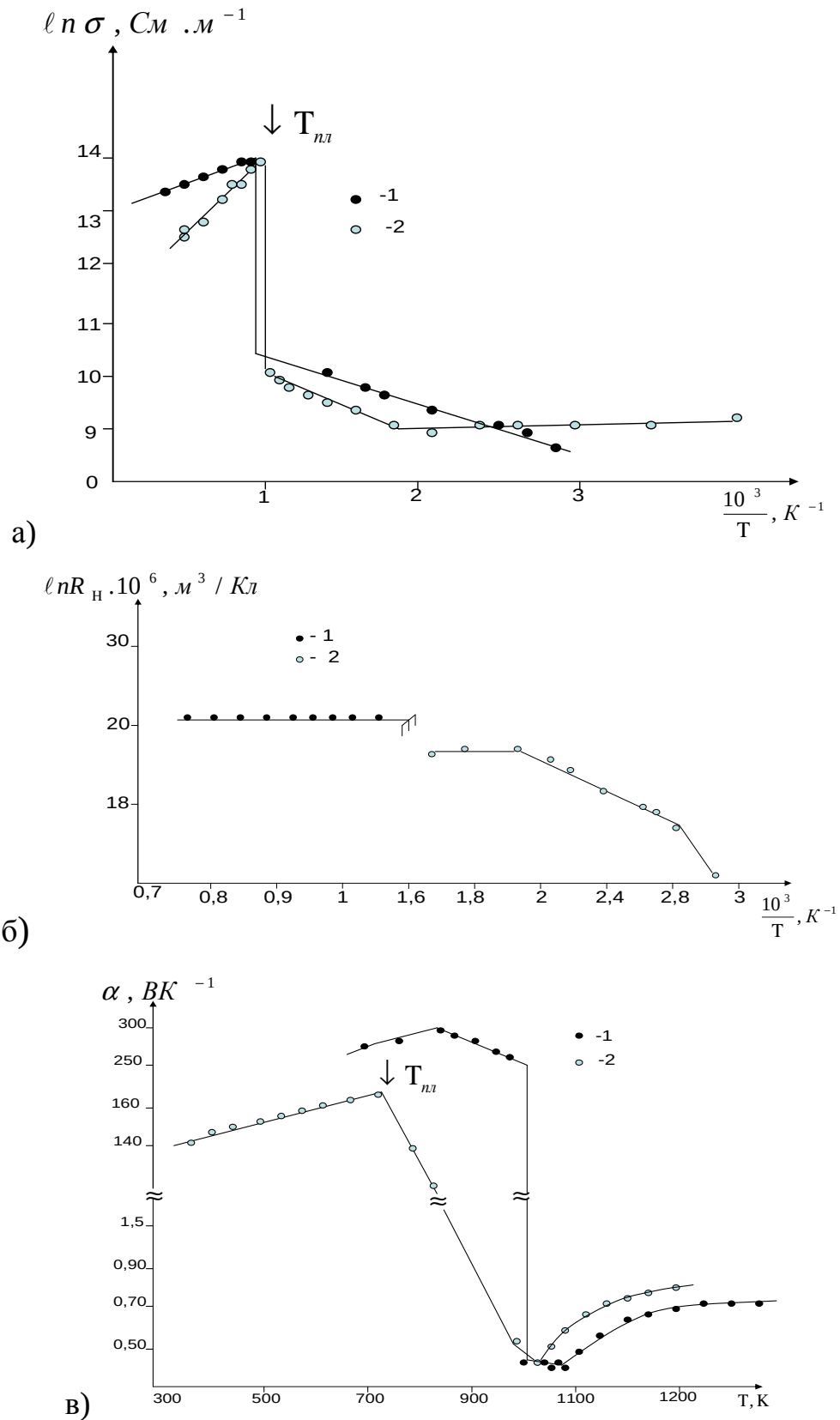
В связи с этим, целью настоящей работы является исследование электрофизических свойств как чистых полупроводниковых соединений антимонида галлия (GaSb), так и легированных примесью хрома (Cr) в широком интервале температур, включая и жидкую фазу.

Электрофизические свойства в твердом и жидком состоянии

исследовали в универсальной установке прецизионной методике как контактными, так и бесконтактным способом [3, 78, 94].

На рис. 4.19 (а, б и в) [93] представлены температурные зависимости электропроводности (а), коэффициентов Холла (б) и термо-эдс (в) чистого антимонида галлия – (1) и легированного GaSb хромом – (2) в твердом и жидком состоянии. Показано, что ход температурных зависимостей коэффициентов электропроводности, термо-эдс и Холла как чистого GaSb, так и легированных образцов хромом полностью коррелируют между собой (рис. 4.19. а, б и в). Численные значения электропроводности и термо-эдс образцов GaSb с содержанием хрома меньше, чем чистого антимонида галлия. В твердой фазе все образцы сохраняют ковалентные связи и имеют полупроводниковый характер проводимости, т. е. с увеличением температуры электропроводность возрастает, а коэффициенты термо-эдс и Холла уменьшаются. В жидкой фазе значение электропроводности для образцов GaSb с содержанием хрома ниже, чем у чистого антимонида галлия.

Как видно, во всех образцах при температурах плавления и в жидкой фазе скачкообразные изменения, перегибы и разбросы экспериментальных точек отвергнуть невозможно. В связи с этим, можно предполагать, что наиболее сильно взаимодействующие атомы образуют сравнительно долгоживущие, но динамические ассоциации, так называемые микрогруппировки, кластеры, комплексы. Равнораспределение по объему всех типов ассоциаций обеспечивает повышение электропроводности и уменьшение термо-эдс. Физической основой противоречивой природы жидкости является равномерное сосуществование в этом состоянии вещества колебательных и трансляционных движений атомов. Согласно классификации А.Р. Регеля и В.М. Глазова [3, 94], все указанные образцы плавятся по типу полупроводник-металл.



**Рисунок 4.19** - Температурная зависимость электропроводности – (а), коэффициента Холла – (б) и термо-эдс - (в) чистого GaSb – (1) и легированного Cr – (2) [90]

На основе экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициента Холла по формулам:

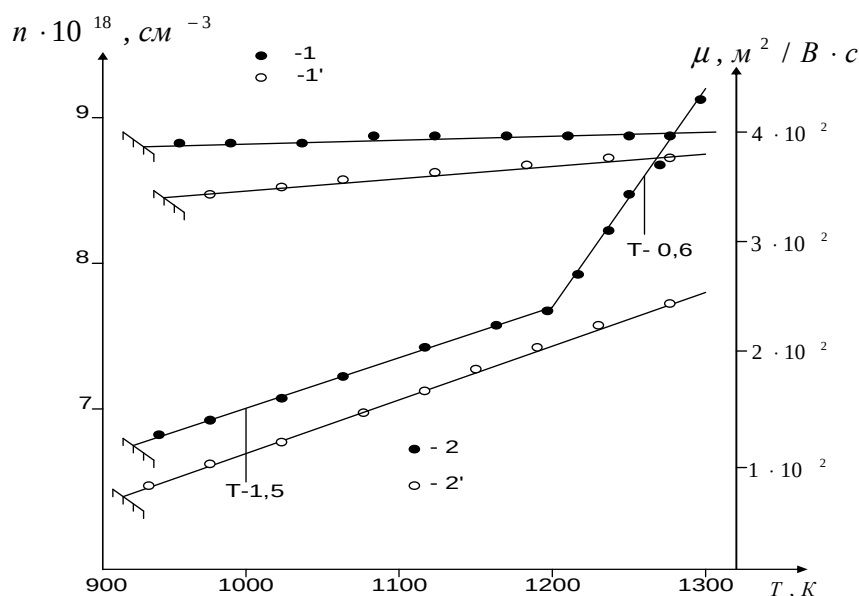
$$R_H = \frac{A}{en}, \text{ м}^3/\text{Кл}, \quad (4.5)$$

$$n = \frac{A}{eR_H} \text{ см}^{-3}, \quad (4.6)$$

рассчитаны концентрации носителей заряда, а по результатам температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла по формуле:

$$\sigma|R_H| = \mu, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), \quad (4.7)$$

определены подвижность зарядов (рис.4.20) и отношение подвижностей носителей, ширина запрещенной зоны в области собственной проводимости и другие параметры (таб. 4.9 и 4.10).



**Рисунок 4.20** - Температурная зависимость концентрации носителей тока и подвижности зарядов чистого GaSb –(1, 2) и легированного хромом (1', 2') [93]

[illegible]

**Таблица 4.10** - Некоторые электрофизические свойства антимонида галлия, легированного хромом в зависимости от температуры

| №<br>п/п | T, К | $\alpha \cdot 10^6$ ,<br>В/К | $E_F$  | $E_F - E_C$ | T, К | $\alpha$ , $\frac{Bm}{(m \cdot K)}$ | T, К | $\mu$ ,<br>$m^2/(B \cdot c)$ | $\frac{10^3}{T, K^{-1}}$ | $\ln \sigma, \frac{C_M}{m}$ | $\frac{10^3}{T, K^{-1}}$ | $\ln \cdot R_H$ ,<br>$m^3/Кл.$ |
|----------|------|------------------------------|--------|-------------|------|-------------------------------------|------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 1        | 370  | 143,4                        | 10,88  | 592         | 310  | 9,82                                | 337  | 2,36                         | 3,23                     | 10,59                       | 13,29                    | 2,967                          |
| 2        | 422  | 143,7                        | 11,40  | 675,2       | 352  | 8,379                               | 379  | 5,9                          | 2,84                     | 10,44                       | 14,36                    | 2,52                           |
| 3        | 464  | 150,5                        | 12,05  | 742,4       | 406  | 7,129                               | 350  | 3,9                          | 2,46                     | 10,28                       | 14,12                    | 2,86                           |
| 4        | 573  | 150,3                        | 13,97  | 859,2       | 460  | 6,174                               | 373  | 4,3                          | 2,17                     | 10,13                       | 14,34                    | 2,68                           |
| 5        | 630  | 154,4                        | 15,95  | 1008        | 500  | 5,439                               | 397  | 3,9                          | 2                        | 10,01                       | 14,36                    | 2,54                           |
| 6        | 683  | 153,8                        | 17,36  | 1092,8      | 552  | 4,53                                | 425  | 4,6                          | 1,81                     | 9,83                        | 14,73                    | 2,35                           |
| 7        | 702  | 156,0                        | 17,60  | 1123,2      | 615  | 5,22                                | 455  | 5,8                          | 1,62                     | 9,97                        | 14,82                    | 2,07                           |
| 8        | 740  | 156,0                        | 18,48  | 1184        | 645  | 6,08                                | 482  | 7,5                          | 1,55                     | 10,12                       | 15,05                    | 1,98                           |
| 9        | 823  | 158,1                        | 20,35  | 1316,8      | 695  | 6,37                                | 503  | 8,9                          | 1,44                     | 10,16                       | 15,26                    | 1,85                           |
| 10       | 870  | 142,4                        | 23,89  | 1392        | 740  | 8,45                                | 540  | 1,5                          | 1,35                     | 10,45                       | 15,34                    | 1,76                           |
| 11       | 897  | 138,2                        | 25,38  | 25,38       | 770  | 8,87                                | 568  | 1,7                          | 1,30                     | 10,49                       |                          |                                |
| 12       | 915  | -0,52                        | 6880,1 | 1464        | 810  | 1,127                               |      |                              | 1,23                     | 10,24                       |                          |                                |
| 13       | 940  | -0,55                        | 6682,5 | 1504        | 845  | 1,372                               |      |                              | 1,18                     | 10,93                       |                          |                                |
| 14       | 960  | -0,50                        | 7507,2 | 1536        | 902  | 14,259                              |      |                              | 1,11                     | 10,27                       |                          |                                |
| 15       | 975  | -0,52                        | 7331,3 | 9360        | 950  | 13,60                               |      |                              | 1,05                     | 13,23                       |                          |                                |
| 16       | 1010 | -0,85                        | 8624,9 | 1116        | 985  | 14,23                               |      |                              | 1,02                     | 13,27                       |                          |                                |
| 17       | 1020 | -0,75                        | 5317,6 | 1632        | 998  | 12,54                               |      |                              | 1,00                     | 13,15                       |                          |                                |
| 18       | 1045 | -0,86                        | 4751,4 | 1672        | 1020 | 12,96                               |      |                              | 0,98                     | 13,18                       |                          |                                |
| 19       | 1070 | -0,92                        | 4547,5 | 1712        | 1035 | 11,98                               |      |                              | 0,96                     | 13,10                       |                          |                                |
| 20       | 1080 | -0,95                        | 4445,1 | 1728        | 1125 | 12,03                               |      |                              | 0,92                     | 13,10                       |                          |                                |
| 21       | 1100 | -1,3                         | 3308,5 | 1760        | 1175 | 7,96                                |      |                              | 0,88                     | 12,90                       |                          |                                |
| 22       | 1105 | -1,4                         | 3086,1 | 1768        | 1200 | 7,84                                |      |                              | 0,85                     | 12,69                       |                          |                                |
| 23       | 1130 | -1,5                         | 2945,5 | 1808        |      |                                     |      |                              | 0,83                     | 12,68                       |                          |                                |

Видно, что с повышением температуры концентрация носителей заряда  $n_p$  увеличивается экспоненциально, а подвижность  $\mu_p$  уменьшается в начале по закону  $\mu_p \sim BT^{-0,6}$ , а потом по закону  $\mu_p \sim BT^{-1,5}$  (рис. 4.28). Это означает, что основным механизмом рассеяния зарядов при низких температурах являются рассеяние на заряженных центрах (примесях), а в области высоких температурах - главным образом на акустических колебаниях решетки. Также определяли отношение подвижностей и эффективных масс носителей заряда в области собственной проводимости по уравнению [16]:

$$\alpha_{a,\epsilon} = \frac{\kappa}{e} \left[ \left( \frac{\Delta E_0}{2\kappa T} + 2 - \frac{\alpha}{2\kappa} \right) + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n^*}{m_p^*} \right], \quad (4.8)$$

где  $\kappa$  - постоянная Больцмана;  $\epsilon = \frac{\mu_n}{\mu_p}$  - отношение подвижности электронов и дырок;  $\Delta E_0$  - ширина запрещенной зоны;  $\alpha$  - температурный коэффициент ширины запрещенной зоны  $[\alpha = -d(\Delta E_0)/dT] = -2,6 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} / \text{К}$ ;  $m_n^*$  и  $m_p^*$  - эффективные массы электронов и дырок, соответственно.

Можно определить отношения подвижности носителей следующим образом [16]:

$$\epsilon = \frac{\Delta E_0 / 2e - \Delta \alpha / \Delta(10^3 / T)}{\Delta E_0 / 2e + \Delta \alpha / \Delta(10^3 / T)} \quad (4.9)$$

Наши расчеты показали, что в области собственной проводимости  $\epsilon = 0,78$ .

Теперь можно установить связь между отношением подвижностей и эффективных масс носителей заряда:

$$\epsilon = \frac{\mu_n}{\mu_p} \cdot \left( \frac{|m_p^*|}{m_n^*} \right)^{\frac{5}{2}}; \quad \text{или} \quad \epsilon = \frac{\mu_n}{\mu_p} \cdot \left( \frac{E_{1p}}{E_{1n}} \right)^2 \cdot \left( \frac{|m_p^*|}{m_n^*} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (4.10)$$

Наши вычисления показали, что  $\left( \frac{|m_p^*|}{m_n^*} \right) = 0,48$ .

Таким образом,  $\mu_p$  примерно на 25-30% больше, а эффективная масса дырок вдвое меньше, чем у электронов, что собственно и обуславливает дырочный характер проводимости чистого антимонида галлия и легированного хромом.

#### **4.8. Исследования некоторых электрофизические свойств арсенида галлия (GaAs) чистого и легированного хрома**

Нами также исследованы некоторые электрофизические свойства арсенида галлия чистого и легированного хромом в твердом и жидком состоянии. Для измерения электропроводности и магнитной восприимчивости из полученных слитков вырезались цилиндрические образцы, у которых диаметр был равен высоте (по 8-10 мм соответственно). Образцы соединений арсенид галлия измерялись в вакуумированных до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па и запаянных кварцевых ампулах соответствующего размера. Арсенид галлия взаимодействует с кварцем, поэтому образцы помещались в корундовые стаканчики соответствующего размера, которые запаивали в вакуумированные кварцевые оболочки. Как уже отмечалось, арсениды галлия обладают высокой упругостью паров мышьяка при температурах плавления. В связи с этим, для сохранения стехиометрического соотношения между компонентами соединения в расплаве в отдельных опытах в ампулу с образцом добавлялось определенное количество мышьяка, обеспечивающее создание равновесного давления его паров. При измерениях различных свойств образец перегревался на 20–25<sup>0</sup>С градусов выше температуры плавления и выдерживался при этой температуре перед началом измерений в течение 5-6ч, что гарантировало его расплавление. Такая длительная выдержка была обусловлена тем, что все измеряемые объекты обладают высокой теплотой плавления. При остальных температурах выдержка перед началом плавления составляла 20–25 мин.

Результаты измерения электропроводности, коэффициентов Холла и термо-эдс приведены на рис. 4.21 (а,б,в), по арсенидам галлия с которыми

результаты нашей работы хорошо согласуются, с данными [3].

Из графиков видно, что электропроводность чистого арсенида галлия и легированного хромом (Cr) в твердом состоянии при повышении температуры растет. При плавлении соединений электропроводность скачкообразно возрастает, достигая значений порядка  $10^6 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ . В жидком состоянии электропроводность соединений арсенида галлия уменьшается с ростом температуры. В таблицах 4.11 и 4.12 приведены некоторые результаты электрофизических свойств чистого арсенида галлия и легированного хромом в зависимости от температуры.

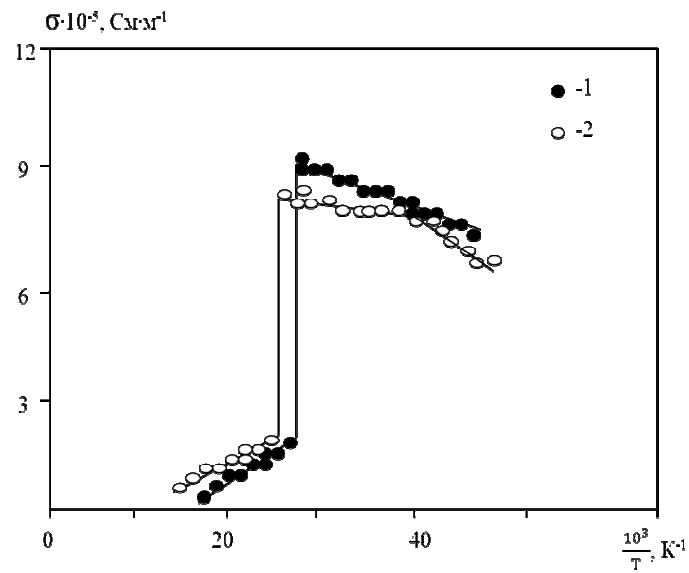
Незадолго до температуры плавления (за 20-30 градусов) термо-эдс вновь возрастает, а в точке плавления уменьшается скачком до низких значений порядка  $(30-60) \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ , а при дальнейшем нагреве продолжает возрастать. Знак термо-эдс, положительный при низких температурах, меняется при нагреве на обратный и сохраняется после плавления.

**Таблица 4.11** - Некоторые электрофизические свойства чистого арсенида галлия в зависимости от температуры

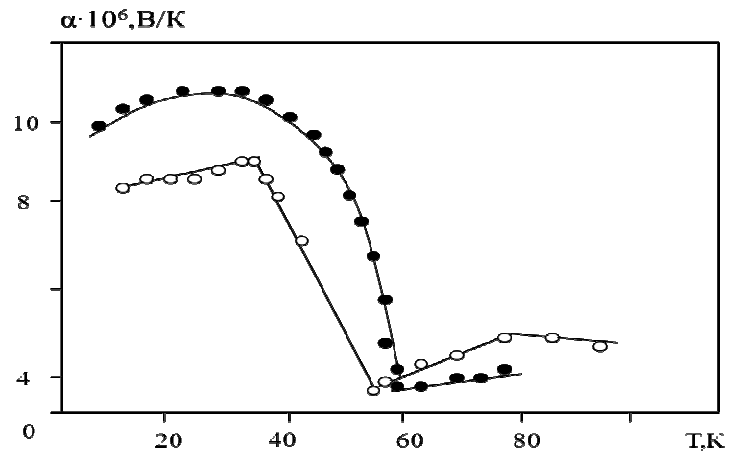
| T, K | $\ln \sigma, \frac{\text{См}}{\text{м}}$ | $\frac{10^3}{T, \text{K}^{-1}}$ | $\alpha, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$ | $\ln \cdot R_H, \text{м}^3/\text{Кл.}$ | $n \cdot 10^{18}, \text{см}^{-3}$ | $\mu, \text{м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ |
|------|------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 10   | 10,1                                     | 2,16                            | -249,0                                 | 1,03                                   | 7,28                              | 1,253                                         |
| 20   | 10,5                                     | 1,87                            | -253,4                                 | 1,02                                   | 7,04                              | 1,369                                         |
| 30   | 11,3                                     | 1,57                            | -246,3                                 | 1,00                                   | 6,80                              | 1,228                                         |
| 40   | 11,4                                     | 1,23                            | -228,8                                 | 0,96                                   | 6,56                              | 1,463                                         |
| 50   | 11,5                                     | 1,03                            | -202,6                                 | 0,92                                   | 6,37                              | 1,698                                         |
| 60   | 12,2                                     | 0,95                            | -112,2                                 | 0,87                                   | 6,07                              | 1,987                                         |
| 70   | 12,6                                     | 0,91                            | 2,37                                   | 0,83                                   | 5,82                              | 2,08                                          |
| 80   | 12,2                                     | 0,90                            | 2,59                                   | 0,79                                   | 5,82                              | 2,29                                          |
| 90   | 12,9                                     | 0,80                            | 3,87                                   | 0,76                                   | 6,02                              | 2,93                                          |
| 100  | 13,2                                     | 0,71                            | 3,89                                   | 0,72                                   | 6,18                              | 2,94                                          |

Резкое увеличение электропроводности при плавлении, по мнению А. Р. Регеля [3], можно связать с резким увеличением концентрации носителей заряда. Пользуясь простыми формулами

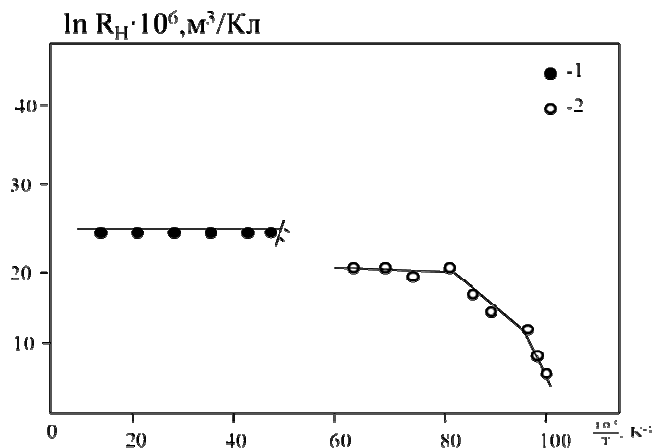
$$\sigma = ne\mu \quad (10) \quad \text{и} \quad R = 1/n \quad (4.11),$$



а)



б)



в)

**Рисунок 4.21** - Температурная зависимость электропроводности – (а), коэффициента Холла – (б) и термо-эдс (в) чистого GaAs (1) и легированного хромом Cr-(2)

находим, что концентрация носителей тока у арсенида галлия возрастает при плавлении примерно в 400- 450 раз, достигая порядка  $10^{27} \text{ м}^{-3}$ , а подвижность носителей тока, падает почти на два порядка, поэтому электропроводность при плавлении возрастает всего в несколько раз.

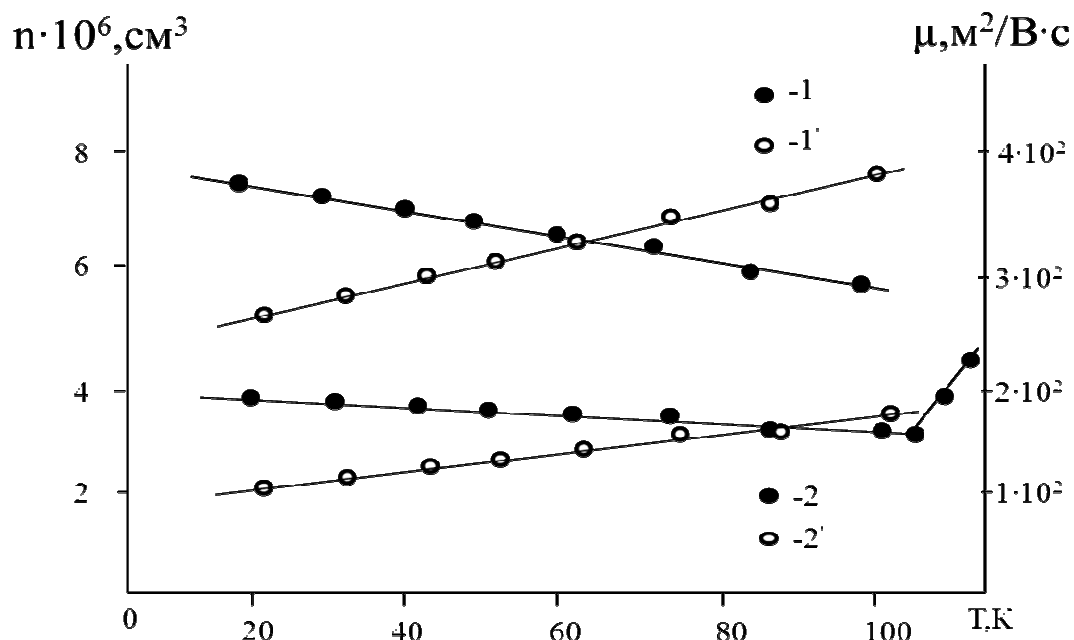
**Таблица 4.12** - Некоторые электрофизические свойства арсенида галлия, легированного хромом в зависимости от температуры.

| T, K | $\ln \sigma, \frac{\text{См}}{\text{м}}$ | $\frac{10^3}{T, \text{K}^{-1}}$ | $\alpha, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$ | $\ln \cdot R_H, \text{м}^3/\text{Кл.}$ | $n \cdot 10^{18}, \text{см}^{-3}$ | $\mu, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ |
|------|------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|
| 10   | 10,42                                    | 3,03                            | 136,6                                  | 1,896                                  | 7,28                              | 1,23                                        |
| 20   | 10,51                                    | 2,82                            | 136,8                                  | 1,47                                   | 7,04                              | 3,97                                        |
| 30   | 10,18                                    | 2,41                            | 142,2                                  | 1,72                                   | 6,80                              | 2,8                                         |
| 40   | 10,08                                    | 2,23                            | 147,4                                  | 1,61                                   | 6,56                              | 3,9                                         |
| 50   | 9,82                                     | 2,08                            | 147,9                                  | 1,53                                   | 6,37                              | 4,3                                         |
| 60   | 9,93                                     | 2                               | 149,3                                  | 1,42                                   | 6,07                              | 4,9                                         |
| 70   | 10,06                                    | 1,79                            | -0,48                                  | 1,37                                   | 5,82                              | 5,3                                         |
| 80   | 10,23                                    | 1,58                            | -0,51                                  | 1,31                                   | 5,82                              | 6,2                                         |
| 90   | 10,32                                    | 1,44                            | -0,50                                  | 1,18                                   | 6,02                              | 1,3                                         |
| 100  | 10,48                                    | 1,23                            | -076                                   | 1,02                                   | 6,18                              | 1,6                                         |

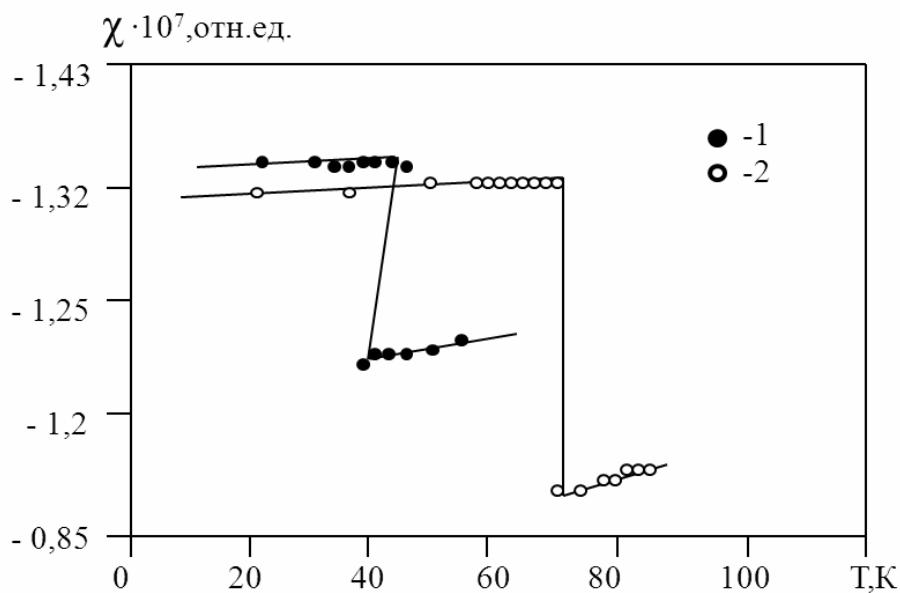
О росте концентрации носителей тока свидетельствует также скачкообразное уменьшение магнитной восприимчивости (рисунок 4.22), которое, по нашему мнению, связано главным образом, с ростом спинового парамагнетизма свободных электронов за счет увеличения их концентрации, также в основном, с ростом концентрации носителей тока можно связать резкое уменьшение термо-эдс при плавлении соединений арсенида галлия.

Таким образом, вся совокупность электрофизических и магнитных свойств антимонидов и арсенидов галлия свидетельствует о том, что плавление этих полупроводниковых соединений сопровождается резким увеличением концентрации носителей тока, в результате чего электропроводность достигает величины, свойственной расплавленным металлам. А также скачкообразное увеличение концентрации носителей тока может быть обусловлено только тем, что при плавлении происходит разрушение системы жестких гомеоплярных связей, свойственных

рассматриваемой группе веществ в твердом состоянии, и образование коллектива свободных электронов.



**Рисунок 4.22** - Температурная зависимость концентрации носителей тока и подвижности зарядов чистого GaAs – (1,2) и легированного хромом Cr – (1', 2')



**Рисунок 4.23** - Зависимости магнитной восприимчивости антимонида GaSb – (1) и арсенида GaAs – (2) галлия в твердом и жидком состояниях от температуры

Исследования магнитной восприимчивости показали (рисунок 4.23), что соединения арсенида и антимонида галлия в твердом состоянии диамагнитны и их магнитная восприимчивость при исследованных температурах практически не меняется. В момент плавления наблюдается скачок магнитной восприимчивости в сторону ее уменьшения. В жидком состоянии обнаруживается тенденция к некоторому ее увеличению. Арсениды и антимониды галлия, как и чистого, так и легированного хромом, плавятся по типу «полупроводник - металл».

#### **4.9. Изучение влияния примеси хрома на поверхностное натяжение расплавов и микротвердость монокристаллов в составе GaSb и GaAs**

В наших предыдущих работах [80, 81, 84] приведены результаты исследования взаимодействия химических элементов Периодической системы Д.И. Менделеева Ga-Sb и Ga-As, а также результаты рентгенофазового, термического анализов и построены диаграммы состояния системы Ga-Sb и Ga-As, где показаны существование соединений GaSb и GaAs в двойных системах Ga-Sb и Ga-As. Также приведены результаты исследования непрерывных твердых растворов тройных систем Ga-Sb-As, где показано, что в бинарных системах GaSb-GaAs образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Целью настоящей работы является изучение влияния примеси хрома (Cr) на поверхностное натяжение расплавов состава  $A^{III} B^V$  (GaSb и GaAs) и на микротвердость монокристаллов данного соединения. Исходными химическими компонентами служили: галлий (Ga) марки Гл-0, который после дополнительной очистки, дистилляцией методом зонной перекристаллизации («Зонной плавки») содержал не менее 99,9998% галлия, чистота сурьмы марки СИ-0, после очистки методом многократного перехода зонной перекристаллизации были не менее 99,999% сурьмы, чистота мышьяка марки МК-0 (содержание мышьяка составляло более 99,999%), а элемент хрома (Cr) с концентрацией примесей не выше  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ .

Соединение типа  $A^{III}B^V$ , легированного хромом (Cr) синтезировали сплавлением стехиометрического состава соответствующих навесок исходных компонентов в предварительно графитизированных и эвакуированных (вакуумированных) примерно до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па, отпаянных кварцевыми ампулами. С целью получения однородных слитков, лишенных пор и трещин, взятые смеси веществ помещали в двухтемпературную печь с большой инерционностью [80] и медленно нагревали до температуры 1020-1025°C и при данной температуре выдерживали около 60-65 ч. Затем ампулы медленно охлаждали со скоростью 18-20 град./ч до комнатной температуры.

Поверхностное натяжение расплава состава  $A^{III}B^V$ , легированного хромом (Cr) измеряли в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па методом «лежащей капли» [90-94] на установке, описанной в работе [88]. Одновременно измеряли плотность этого расплава по методике [90].

Полученные результаты по плотности расплава  $A^{III}B^V$ , приведены ниже:

#### *GaSb*

|                      |      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| t, °C                | 760  | 810  | 860  | 910  | 960  |
| d, г/см <sup>3</sup> | 6,84 | 6,79 | 6,75 | 6,71 | 6,67 |

#### *GaAs*

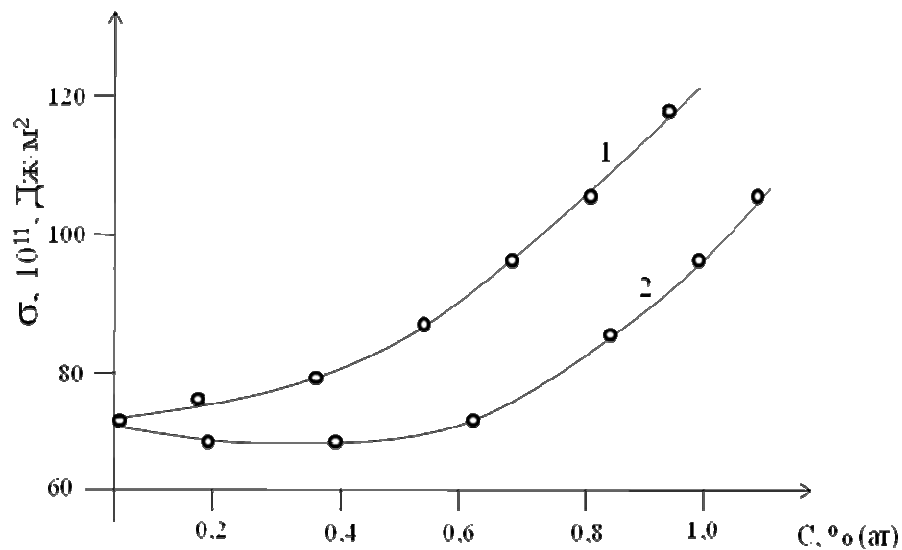
|                      |      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| t, °C                | 720  | 770  | 820  | 870  | 920  |
| d, г/см <sup>3</sup> | 6,76 | 6,70 | 6,77 | 6,71 | 6,68 |

Микротвердость соединения типа  $A^{III}B^V$ , легированного хромом (Cr), исследовали на монокристаллических образцах, полученных методом зонной перекристаллизации и химических газотранспортных реакций [80, 81]. Полученные образцы отжигали при температуре 750°C в вакууме  $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$  Па в течении 110-115 ч. После отжига образцы шлифовали порошками электрокорунда марки М-04 и М-5 и полировали сухим порошком  $Al_2O_3$  на

станке марки ЖК -14 -09. Полученные шлифы травили смесью: 3 части химреактива СР-4+1 частью спирта.

Микротвердость измеряли при комнатной температуре ( $\sim 298,15$  K) на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды при нагрузках 10, 20, 30 и 50г и применяли выдержки под нагрузкой 8 с; число отпечатков 40-45 на каждом образце в отдельности.

На рисунке 4.24 представлены результаты определения поверхностного натяжения расплава состава  $A^{III}B^V$ , легированного хромом (Cr): 1- GaSb + Cr; 2- GaAs + Cr при  $920^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 4.24** - Зависимость поверхностного натяжения расплава состава  $A^{III}B^V$  от концентрации примеси Cr: 1- GaSb + Cr; 2- GaAs + Cr при  $920^\circ\text{C}$

Концентрацию примеси хрома (Cr) введенных в расплав состава  $A^{III}B^V$ , изменяли от 0 до 1,2 вес. %. Как видно из рис. 34, повышение концентрации исследуемых примеси хрома (Cr) увеличивает поверхностное натяжение расплава состава  $A^{III}B^V$ . Адсорбцию атомов хрома (Cr) рассчитывали по видоизменённой формуле Гиббса [85-94].

$$\Gamma = \frac{1}{RT} C \frac{\partial \sigma}{\partial C} (1 - C), \quad (4.12)$$

где  $\Gamma$  - адсорбция, R-универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, C-концентрация вводимых примесей в мольных долях и  $\sigma$

– поверхностное натяжение.

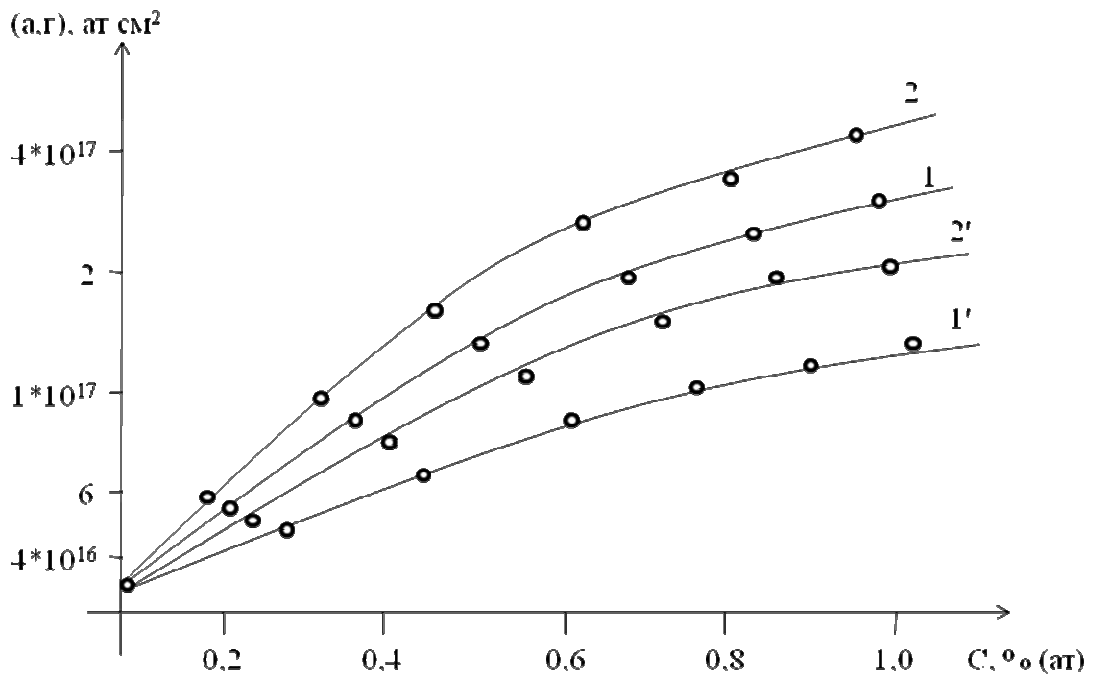
При помощи уравнения, приведённого в работе [90]:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}, \quad (4.13)$$

$\gamma$  - коэффициент поверхностной активности примесей рассчитывали поверхностную концентрацию атомов примеси хрома (Cr) в расплава состава  $A^{III}B^V$ .

Методы расчета адсорбции и поверхностной концентрации атомов примесей подробно описаны в работах [90-94].

Из кривых зависимости адсорбции ( $\Gamma$ ) и поверхностной концентрации атомов примесей ( $C$ ) от содержания хрома (Cr) в расплава состава  $A^{III}B^V$  (см.рис.4.25) следует, что зависимость  $\Gamma \sim f(C)$  не имеет экстремальных точек и число атомов примеси хрома (Cr), на поверхности расплава состава  $A^{III}B^V$  близко к величине Гиббсовой адсорбции.

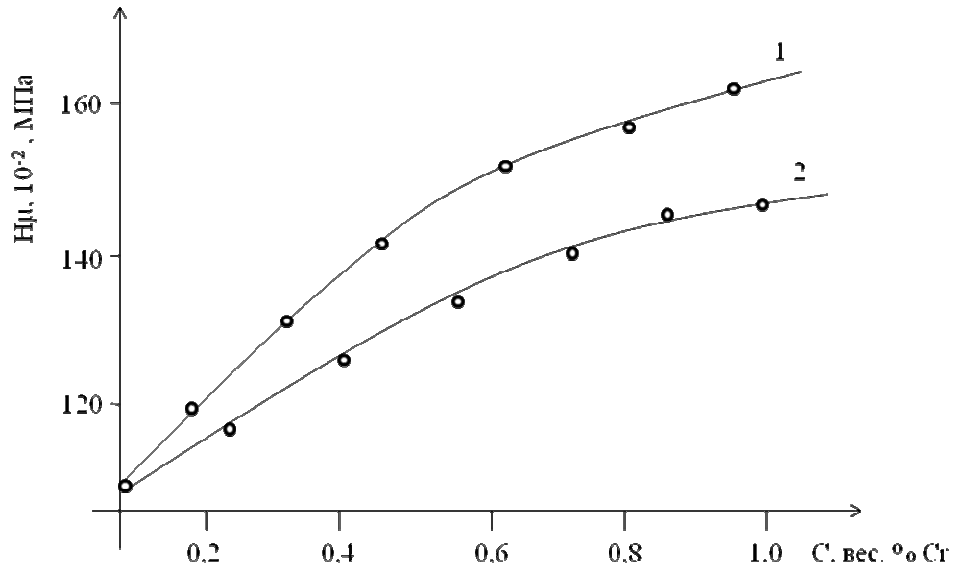


**Рисунок 4.25** - Зависимость адсорбции (1,1') и поверхностной концентрации (2,2') атомов хрома (Cr) от содержания атомов примеси хрома в расплаве состава  $A^{III}B^V$ : 1,2 - GaSb + Cr; 1', 2' - GaAs + Cr

Политерма поверхностного натяжения расплава состава  $A^{III}B^V$  в интервале температур  $950 \div 1170^\circ\text{C}$  удовлетворительно описывается

уравнениями:  $\sigma = 540 - 0,5 (T - 1196)$ , эрг/см<sup>2</sup> (GaSb) и  $\sigma = 560 - 0,3 (T - 1125)$ , эрг/см<sup>2</sup> (GaAs) соответственно.

На рисунке 4.26 приведены результаты измерения микротвердости монокристаллических образцов соединения  $A^{III}B^V$  в зависимости от атомов примеси хрома (Cr): 1- GaSb и 2-GaAs при 298,18 К.



**Рисунок 4.26** - Зависимости микротвердости монокристаллов соединения типа  $A^{III}B^V$  от концентрации атомов примеси хрома (Cr):

1 - GaSb + Cr; 2 - GaAs + Cr

Видно, что при увеличении концентрации атомов хрома (Cr) микротвердость соединения  $A^{III}B^V$  растет. При этом основную роль, по-видимому, играет растворение атомов примеси хром (Cr) в  $A^{III}B^V$ , что приводит к увеличению микротвердости.

#### 4.10. Выводы по главе 4

1. Показано, что соединений GaAs (65, 34 вес.% As) и GaSb (63,58 вес.% As), изготовленные сплавлением элементов стехиометрического состава в графитизированных, вакуумированных до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па и запаянных кварцевых ампулах, имеют кубическую структуру типа цинковой обманки (ZnS) с постоянной кристаллической решеткой  $\vec{a} = 6,105 \pm 0,006 \overset{o}{A}$  и

$\bar{a} = 5,946 \pm 0,007$  соответственно. Были построены диаграммы фазовой состояния системы Ga–As и Ga–Sb посредством полученных нами результатов термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов.

2. Для синтеза и получения чистых и совершенных монокристаллов соединений  $\text{GaA}^{\text{V}}$  использован метод «химических газотранспортных реакции» в сконструированной нами «двухзонной (двухтемпературной) печи», температура печей которой стабилизировалась с высокой точностью до  $\pm 2^\circ \text{C}$ .

3. На основании полученных результатов установлено, что в разрезе систем GaAs и GaSb образуется непрерывный ряд твердых растворов с плавными изменениями физико-химических электрофизических, термоэлектрических и термодинамических свойств.

4. На основе измерения истинной и средней теплоемкости и коэффициента термического расширения соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в широком интервале температур нами рассчитаны решеточный вклад и вклад термического расширения в общей теплоемкости энтропии и энтальпии, характеристическую температуру Дебая и т.д. Установлены предельные законы теплоёмкости  $C \sim f(T)$  и  $C_V \sim f(T)$  и интервалы их применимости.

5. Электрофизические свойства непрерывных рядов твердых растворов GaAs-GaSb исследовали в разработанной нами универсальной прецизионной установке в широком интервале температур, включая и жидкую фазу. Используя данные по электропроводности и термо-эдс., с применением однозонной модели металлов и полупроводников, определяли уровень ферми, а также зависимость уровень ферми от температуры в зависимости от нижней границы зоны проводимости.

6. Исследованы микродиаграммы соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  - легирующий примесь хром (Cr) методом микротвердости. На изотермах имеются отчетливо выраженные переломы по которым определяли растворимость

хрома (Cr) в  $A^{III}B^V$  при соответствующей температуре результаты опытов показали, что растворимость (Cr) в  $A^{III}B^V$  максимально у образца, содержащего 0,85 и 0,82 вес % Cr соответственно в GaAs и GaSb. Таким образом, максимальные значения растворимости Cr в  $A^{III}B^V$  составляет 0,81 (GaSb) и 0,79 (GaAs).

7. Увеличение концентрации атомов примесей хрома (Cr) повышает поверхностное натяжение и микротвердость расплава состава определена адсорбция и поверхностная концентрация атомов хрома (Cr) в расплавах состава  $A^{III}B^V$ . Политермы поверхностного натяжения расплава состава  $A^{III}B^V$  в интервале температур  $950 \div 1170$  °C удовлетворительно описывается уравнениями:  $\sigma = 540 \pm 0,5(T - 1196)$ , эрг/см<sup>2</sup> (для GaSb) и  $\sigma = 560 \pm 0,3(T - 1125)$ , эрг/см<sup>2</sup> (для GaAs).

8. Исследованы электрофизические свойства как чистых так и легированных хромом (Cr) соединений  $A^{III}B^V$  в широком интервале температур, включая и жидкую фазу. В твердой фазе все образцы как чистого так и легированного хромом (Cr) сохраняют ковалентные связи и имеют полупроводниковый характер проводимости, а в жидкой фазе значение электропроводности для образцов  $A^{III}B^V$  с содержанием Cr, ниже чем чистых  $A^{III}B^V$ . Все указанные образцы плавятся по типу «полупроводник-металл».

9. Найдены экспоненциальные законы изменения концентрации и подвижности носителей заряда от температуры. Определены эффективные носители заряда и показано, что под действием зарядов ( $\mu_p$ ) примерно на 20-25% больше, а эффективная масса дырок вдвое меньше чем у электронов, что, собственно, и обуславливает дырочный характер проводимости чистого и легированного арсенида и антимонида галлия хромом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### *Основные научные результаты диссертации:*

1. Методами дифференциального, термического, рентгеноструктурного, микроструктурного анализов и измерением микротвердости изучены фазовые равновесия в системах  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaSb); обнаружены конгруэнтно плавящиеся соединения  $A^{III}B^V$ , кристаллизующиеся в тетрагональной структуре. Показано, что в системах  $A^{III}B^V$  образуются ряд непрерывных твердых растворов [6–9-А].

2. Сконструирована нами установка «Двухтемпературная печь» для синтеза и выращивания монокристаллов соединений типа  $A^{III}B^V$  и непрерывных ряда твердых растворов на их основе методом «Химических газотранспортных реакций». С помощью разработанного прибора «Двухзонная печь», методом «Химических транспортных реакций» синтезированы и получены монокристаллические образцы твердых растворов GaAs-GaSb [3, 4, 20-А].

3. В интервале температур 10-325K исследованы изобарная теплоемкость соединений  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaSb). Определены стандартное значение энтальпии и энтропии указанных соединений. Рассчитана характеристическая температура Дебая в зависимости от температуры и решеточных составляющих теплоёмкость [11, 16-А].

4. В широком интервале температур, включая и жидкую фазу исследованы электрофизические свойства соединений  $A^{III}B^V$ . Изучены температурные зависимости коэффициентов электропроводности, Холла и термо-эдс в твердом и жидком состояниях. Определены значения ширины запрещенной зоны, температурная зависимость концентрации и подвижность носителей заряда и их эффективная масса. Установлена экспоненциальная зависимость подвижности от температуры. Установлены основные механизмы рассеяния носителей заряда в  $A^{III}B^V$  [1, 5, 10, 18-А].

5. Исследование электрофизических свойств и теплопроводности расплавов и сплавов соединения  $A^{III}B^V$  показало, что расплавы этих соединений имеют высокий коэффициент и термоэлектрическую эффективность и представляют большой интерес как материал для термоэлементов [10, 13-А].

6. Методом микротвердости изучены фазовые равновесия соединения  $A^{III}B^V$ , легирующие примесь-хром (Cr). Определены пределы растворимости хрома (Cr) в соединениях  $A^{III}B^V$ . Построены микродиаграммы состояния типа соединений - легирующей добавки хрома (Cr). Показано, что растворимость хрома (Cr) имеет тетрагональный характер [8, 16-А].

7. Исследованы электрофизические свойства  $A^{III}B^V$ , легированных примесью хрома (Cr). Показано, что изменяя концентрации примеси хрома (Cr) при различных температурах можно получить сплавы или расплавы  $A^{III}B^V$  с металлическим и полупроводниковым характером проводимости как в твердом, так и в жидком состоянии [15-А].

8. Изучены теплофизические свойства и термодинамическая добротность соединений  $A^{III}B^V$ , определены составляющие части теплопроводности  $A^{III}B^V$  в широком интервале температур. Выявлено, что физические свойства соединения  $A^{III}B^V$  существенно меняются в широком интервале температур, включая и жидкую фазу, что делает их перспективными материалами для практического применения в различных областях электротехники [12–14-А].

9. Исследована зависимость магнитной восприимчивости антимонида GaSb и арсенида GaAs в твердом и жидком состояниях от температуры. Показано, что в соединениях  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaSb) при переходе из твердого состояния в жидкую, никаких кардинальных изменений в характере химической структуры и ближнего порядка не происходит [1, 17-А].

***Рекомендации по практическому использованию результатов:***

1. Соединения типа  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaSb) и твердые растворы на их

основе GaAs-GaSb в твердом и расплавленном состоянии имеют высокую термоэлектрическую эффективность, что их можно рекомендовать в качестве положительных ветвей термоэлектрических материалов. Также соединений  $A^{III}B^V$  имеют высокую воспроизводимость в интервале температур 250-750°K, что рекомендуются для создания терморезисторов и различных «Датчиков температур» («термодатчики»).

2. Некоторые наши предложения и рекомендации, а также разработанные нами «Термодатчики» («Датчики температуры») нашли широкое применение в различных областях промышленности. Эти материалы являются высокотермостойким и способными к легированию, что представляют практический интерес к созданию на их основе различных приборов.

3. Сочетание магнитных и полупроводниковых свойств в соединений типа  $A^{III}B^V$  открывают возможности создания на их основе различных приборов: приемники коротковолнового излучения; источники некогерентного света; полупроводниковые квантовые генераторы; ганновские генераторы; различные магниторезисторы и т.д.

4. Разработанная нами установка «Двухзонная (двухтемпературная) печь» можно использовать для синтеза и получения монокристаллических однородных образцов простых и более сложных соединений методом «химических газотранспортных реакций».

5. Разработанная универсальная прецизионная установка и ячейки рекомендуются для исследования комплекса свойств металлических и простых, тройных и более сложных полупроводниковых материалов и твердых растворов, образующихся на их основе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### *Список использованных источников:*

- [1]. Катлер М. Жидкие полупроводники. - М.: «Мир», 1980. – 254 с.
- [2]. Регель А.Р. Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. - М. Наука, 1978. - 307 с.
- [3]. Регель А.Р. Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. - М.наука, 1980. - 296 с.
- [4]. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. - М.: Химия, 1984. - 254 с.
- [5]. Вестник ТГТУ. – 2015. - № 4. – Т. 21. - С. 637-643.
- [6]. Казанджан Б.И. Исследование проблемы оптимизации термоэлектрических свойств жидких полупроводников. - Дисс. на соис. уч. степ. докт. тех. наук. - М. МЭИ, 1978. - 442 с.
- [7]. Казанджан Б.И., Матвеев В.М. Электронные свойства бинарных систем  $\text{Si}_2\text{Te}$ ,  $\text{Si-Se}$ ,  $\text{Si-S}$  в жидком состоянии // ТВТ. – 1980. - Т. 18. - № 1. - С. 68-57.
- [8]. Enderdy J.E. Simmobs C.J. The Electrical properties of liguid semiconducrcors // Phys. Mag. 1969. - V. 20. - № 165. - P. 125-134.
- [9]. Enderdy J.E. Walsh L. Electrical properties of some liguid semiconductors // Phil. Mag. 1966. - № 14. - № 131. - P. 991-1001.
- [10]. Friedman L.Hall conductiuity of amorphous semiconductors in the Random phase phase model // J.Non-crystal. Solids. 1971.- V.6.- №4.- P.329- 341.
- [11]. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов.- М.: Наука.- 1982.- 320 с.
- [12]. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников.- М.: Наука, 2002.- 376 с.
- [13]. Горюнова А.А. Сложные алмазоподобные полупроводники.- М.: Советское радио, 1968.- 267 с.
- [14]. Каримов С.К. Полупроводниковые халькогениды таллия.-

М.: Металлургия, 1982. - 128 с.

[15]. Каримов С.К. Физико-химические основы получения, легирование и свойства полупроводниковых халькогенидов таллия в твердой и жидкой фазе.- Докт. дисс.- М.: МИЭТ, 1987.

[16]. Каримов С.К. Физика и химия бинарных полупроводниковых халькогенидов таллия.- Душанбе: Дониш, 1998.- 371 с.

[17]. Каримов С.К. Физика и химия тройных и более сложных алмазоподобных полупроводниковых халькогенидов таллия.- Душанбе: Дониш, 1999.- 351 с.

[18]. Каримов С.К. Физика и химия полупроводниковых фосфидохалькогенидов таллия.- Душанбе: Дониш, 2001.- 275 с.

[19]. Сюше Ж.П. Физическая химия полупроводников: пер. с франц.- М.: Металлургия, 1969.- 195 с.

[20]. Семилетов С.А., Ман Л.И. – Кристаллография, 1960.- С. 314.

[21]. Хилсум К., Роузинс А. Полупроводники типа А «В». - М.: Из – во иностр. лит., 1963. - 323 с.

[22]. Угай Я.А. Введение в химии полупроводников. - М.: Высшая школа, 1975.- 334 с.

[23]. Mooser E., Pearson W.B. - Nature, 1961.- 190.- P. 460.

[24]. Mooser E., Pearson W.B. - Nature, 1961, 192.- P. 355.

[25]. Goodman C.H.L. - Nature, 1961, 192.- P. 355.

[26]. Сыркин Я.К. ЖФХ, 1963.- 37.- С. 1422.

[27]. Бацанов С.С. – ЖФХ, 1963.- 37.- С. 1417.

[28]. Гольдшмидт В.М. Строение кристаллов и химический состав.- Ж.УФА, 1929.- Т. 9.- Вып. 6. – С. 811-858.

[29]. Гольдшмидт В.М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах.- Кристаллохимия. - Л.: ОУТИ, Химгео-издат, 1937.- 60 с.

[30]. Сирота Н.Н., Олехнович Н.М. - ДАН СССР, 1962.- 143.- С. 143.

- [31]. П.И. Федоров, М.В. Мохосаев, Ф.П. Алексеев. - Химия галлия, индия и таллия. - М.: Наука, 1977.- 224 с.
- [32]. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. - М.: Металлургиздат, 1962.- Т.1.- 608 с.; Т. 2.- 609 с.
- [33]. Озолиньш Г.В., Аверкиева Г.К., Исвиньш А.Ф., Горюнова Н.А. – Кристаллография, 1962.- 7, С. 850; 1963.- 8, С. 272.
- [34]. Семилетов С.А. - Кристаллография, 1963.- 8, С. 923.
- [35]. Picus G., Burstein E., Henvis B., Hass M. // J. Pnys. and Cnem. Solids, 1959.- 8.- P. 282.
- [36]. Hass M., Henvis B.W. // J. Pnys. and Cnem. Solids.- 962.- 23.- P.1099.
- [37]. Сирота Н.Н.- В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах.- Минск: Наука и техника, 1965.- С. 12.
- [38]. А.П. Ковгавцев. Структуры металл, диэлектрик, полупроводник на основе арсенида индия.- Док. дисс. Новосибирск, 2003.- 383 с.
- [39]. Алексеев В.А., Андреев А.А., Прокопенко В.Я. Электрические свойства жидких металлов и полупроводников.- УФН, 1972. - Т. 106.- № 3.- С. 393-448.
- [40]. Губанов А.И. Кванто-электронная теория аморфных полупроводников. - М.: Из-во АН СССР, 1963.- 525 с.
- [41]. Froncheich X. On the theory of dielectric breakdown in solids // Proc.Roy.Soc. 1947.- A. 168.- N 1015.- P. 521-540.
- [42]. Мотт Н.Ф; Девие Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.- М.: Мир, 1974.- 472 с.
- [43]. Красно Г.Л., Гурский З.А. Модельной псевдопотенциал и некоторые атомные свойства щелочных и щелочноземельных металлов // ДАН СССР.- 1971.- Т. 197. - №4. - С. 810-813.
- [44]. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. - М.: Атомиздат, 1970. - 399 с.
- [45].Хейне В.,Коен Д. Теория псевдопотенциалов.- М.: Мир, 1973.- 557с.

- [46]. Ухов В.Ф., Ватолин А.А., Ильчинский Б.Р., Бескачко В.П., Есин О. Межчастичные взаимодействия в жидких металлах.- М.: Наука, 1979.- 195 с.
- [47]. Rice M.I. Permi ligvid parameters in Na, K and other metals // Phys. Rev.- 1970. - V. 2.- N12.- P. 4800-4803.
- [48]. Evans R. The Temperature dependence Resistivity and Termopower in some polyvalent ligvid metals // J.Phys.chem.ligv.- 1971.- V.2.- N 4.- P. 249-262.
- [49]. Cohen M.H. Rerli of the theory of amorp house Semiconductors // J. Non-Cryst. Sol. – 1970. - V. 4. - P. 391-409.
- [50]. Sovon P. Contribution to the Theory of Disolered Alloys // Phys. Rev. 1969. - V. 178. – N 3. - P. 1136-1144.
- [51]. Friedman L. Hall conductiuity of amorphous semiconductors in the Random phase phase model // J.Non-crystal. Solids.- 1971.- V.6.- №4.- P.329-341.
- [52]. Bridgman P.W. Electrical resistance of metals; effect of pressures up to 12.000 Atmosphere la temperature range 0-2750<sup>0</sup> C // Phys. Rev., N.Y.- 1921.- V. 17.- No 1.- P. 161-194.
- [53]. Иоффе А.О. Полупроводниковые термоэлементы.- М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960.- 186 с.
- [54]. Глазов В.М. Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники.- М.: Наука, 1967.- 244 с.
- [55]. Каримов С.К. Линейное расширение, теплоемкость и термодинамические свойства соединения  $CdTi_2Te_4$  // Теплофизика высоких температур.- 1979.- Т. 17.- N 4. - С. 735-739.
- [56]. Каримов С.К. Термические расширения, теплоемкость и термодинамические свойства соединений  $CdB_2^{III}C^{VI}_4$  // Тезисы докл. Всесоюзн. конф. «Термодинамика полупроводникового материаловедения».- М.: МИЭТ, 1979.- С. 94-95.
- [57]. Биктяков Р.М., Гаспаров Д.В., Зворонко Ю.С. и др. Стабильность свойств ферритов.- М.: Советское радио, 1974.- 351 с.
- [58]. Осипова В.А., Федоров В.И. Экспериментальное определение

коэффициента теплопроводности жидких полупроводников.

[59]. Теплофизика высоких температур.- 1965.- Т. 3.- № 2.- С. 228-233.

[60]. Султанов С., Мавлонов Ш., Каримов С. Температурная зависимость коэффициента Холла и термо-эдс монокристаллов  $\text{CdTl}_2\text{Se}_4$  // Докл. АН Тадж. ССР.- 1974.- Т. 17.- № 6.- С. 13-17.

[61]. Султанов С., Мавлонов Г., Каримов С. и др. Получение и электропроводность монокристаллов  $\text{CdTl}_2\text{Se}_4$  // Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы.- 1976.- Т. 12.- № 1.- С. 115-116.

[62]. Султанов С., Мавлонов Ш., Каримов С. Электрические свойства монокристаллов  $\text{CdTl}_2\text{Se}_4$ , легированных серебром. Рукопись Деп. в ВИНТИ.- № 2516-75.- 1975.- 7 с.

[63]. Каримов С.К. Коэффициенты Холла и термо-эдс соединения  $\text{CdTl}_2\text{Se}_4$  в твердом и жидком состояниях // Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы.- 1979.- Т. 15.- № 3.- С. 424-426.

[64]. Махмудов С. Исследование физических свойств селенидов галлия и индия в твердой и жидкой фазе. - Рукопись канд. дисс.- Ташкент, УГУ им. В.И. Ленина, 1971.

[65]. Глазов В.М., Евсеев В.А., Павлов В.Г. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников в жидком состоянии // Заводская лаборатория.- 1966.- Т. 32.- С. 290-300.

[66]. Глазов В.М., Крестовников В.Н., Евсеев В.А. Установка для исследования т.э.д.с. расплавов при высоких температурах // Заводская лаборатория.- 1966.- Т. 33.- № 1.- С. 110-112.

[67]. Donally J.M., Cutler M. The Hall effect in liquid semi-conductors // J. Phys. Chem. Sol.- 1972.- V. 33.- P. 1017-1022.

[68]. Андреев А.А. Исследование механизма электронной проводимости в неупорядоченных системах жидких полупроводниках. Дисс. уч. ст. д.физ.-мат. наук.- Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР.- 1973.- 324 с.

[69]. Андреев А.А., Мамадалиев М. Методы измерения эффекта Холла

в металлических и полупроводниковых жидкостях // Зав. лаб.- 1971.- Т. 37.- №12.- С. 1479-1481.

[70]. Богомолов В.Н., Шульман С.Г. Способ измерения эффекта Холла на переменном токе.- ПТЭ.- 1961.- № 3.- С. 211-216.

[71]. Pussel B.R. Wahig C.Q. New method for the measure me for the Hall coefficient. Re. sei Instr.- 1959.- № 21.- №12.- Р. 1028-1035.

[72]. Жузе В.П., Богомолов В.Н, Установка для измерения эффекта Холла в полупроводниках // Приборы и стенды, институт техники и экономики: инф. АН СССР.- 1964.- 6.- 46 – 459.- С. 3-20.

[73]. Андреев А.А., Мамадалиев М, Шелых А.И. Измерение малых констант // ПТЭ.- 1972.- № 2.- С. 220-226.

[74]. Казанджан Б.И., Матвеев В.М., Семин Ю.И. Методика исследования эффекта Холла в жидких полупроводниках // Зав. лаб.- 1978.- Т. 45.- № 5.- С. 433-435.

[75]. Кучие Б.В. Методы исследования эффекта Холла.- М.: Советское радио.- 1974.- 305 с.

[76]. Глазов А.М., Айвазов А.А., Кольцов В.Б., Гаффоров С. Методики исследования гальваномагнитных и термоэлектрических свойств металлических расплавов // III Всесоюз. конф. по строению и свойствами металлических новых расплавов.- Ч. 11-2.- Свердловск.- 1978.- С. 280-294.

[77]. Касандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений.- М.: Наука, 1970.- 104 с.

[78]. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента.- М.: Наука, 1971.- 192 с.

[79]. С. Гаффоров, С.К. Каримов, Н. Баротов. Современные проблемы исследования жидких металлов и полупроводников // Вестник КГУ им. А. Рудаки. – Кулоб.- 2009.- 1(1).- 86 с.

[80]. W. Köstor, B. Thoma // Z Metallkunde, Bd.- 46.- 1955.- Р. 291-293.

[81]. I.Vurgaftman, J.R.Meyer, L.R.Ram-Mohan. J.Appl.Physz.- 89.- 2001.

[82]. Ю.Д. Третьяков, Я.А. Кеслер.- Теплоемкость некоторых полупроводников типа  $A^{III}B^V$  // Тез. VI-я Всесоюзная конференция, по калориметрии.- Тбилиси.- 1973.- С. 99.

[83]. Р.М. Битяков, Д.В. Каспаров, Ю.С. Зворонко, В.А. Злабан, В.А. Щелкотунов. - Стабильность свойств Ферритов.- М.: Сов. Радио.- 1974.

[84]. В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович // Микротвердость металлов.- М.: Металлургиздат, 1964.- 248 с.

[85]. С.К. Каримов. Фазовые равновесия в системе  $CdTe_{1-x}Se_x$  // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. Материалы.- 1981.- Т. 17.- № 4.- С. 733-735.

[86]. М.М. Хрущев, Е.С. Беркович. Приборы ПИТ-2 и ПМТ-3 для исследования на микротвердость.- М.: Изд-во АН СССР, 1980.- 63 с.

[87]. С. Гаффоров. Исследование эффекта Холла в расплавах полупроводников с различным характером межатомного взаимодействия. Автор. канд. дисс. на соис. уч. ст.канд. физ-мат. наук, 1982.- М: МИЭТ.- 33 с.

[88]. В.М. Глазов, А.С. Тимошин, В.Б. Уфимцев. О химическом взаимодействии между твердой и жидкой фазе // ДАН СССР. Сер. Химия.- 1974.- Т. 218.- № 5.- С. 1097-1099.

[89]. К. Хасанов, Ш. Мавлонов, С. Каримов // Изв. АН СССР, ССР. Неорганич. Материалы.- Т. 11.- 1975.- С. 1960.

[90]. Ш. Мавлонов, С. Каримов, К. Хасанов, С. Назаров // Тез. докл. Всесоюз. конф. по поверхности новых явлений в жидкостях.- 1973.- С. 20.

[91]. Ш. Мавлонов, С. Назаров, С. Каримов // Изв. АН Тадж. ССР от.физ-мат и геол.-хим. наук.- Т. 4.- 1972.- С. 38.

[92]. Д.В. Хантадзе. Физика металлов и металловедение. - Т. 15. - 1963. - С. 470.

[93]. Султонов С., Ш. Мавлонов, С. Каримов // Докл. АН Тадж. ССР. - 1974. – Т. 17. – С. 13.

[94]. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Ручаев. - Л.: Химия, 1967. - 129 с.

***Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:***

[1-А]. Каримов, С.К. Некоторые электрофизические свойства твердых растворов системы GaSb-GaAs / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Вестник Таджикского национального университета. – 2013. – № 1/1 (102). – С. 119-124.

[2-А]. Каримов, С.К. Некоторые физико-химические свойства соединения типа  $A^{III}B^V$ , легированного хромом (Cr) / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Вестник Таджикского национального университета. – 2014. – № 1/2 (130). – С. 74-77.

[3-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 623. Датчик температуры (Температурный датчик) для измерения температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры / С.К. Каримов, С.Г. Гафоров, Н.И. Баротов, **А.П. Шарипов** // Приоритет изобретения от 24.07.2014 г.

[4-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 668. Двухзонная (двухтемпературная) печь для синтеза и получения монокристаллических полупроводниковых соединений методом «химических газотранспортных реакций» / С.К. Каримов, С.Г. Гафоров, **А.П. Шарипов** // Приоритет изобретения от 06.01.2015 г.

[5-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 918. Держатель образца для исследования электрофизических параметров полупроводниковых соединений при низких температурах / С.К. Каримов, С.Г. Гафоров, **А.П. Шарипов** // Приоритет изобретения от 23.07. 2018 г.

[6-А]. Гаффоров, С.Г. Современные проблемы исследования жидких металлов и полупроводников / С.Г. Гаффоров, С.К. Каримов, Н.И. Баротов, **А. Шарипов** // Вестник КГУ им. А. Рудаки. – 2009. – № 1(1). – С. 86-88.

[7-А]. Каримов, С.К. Общие закономерности образования арсенида и антимонида галлия типа  $A^{III}B^V$  / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Вестник КГУ им. А.Рудаки. – 2009. – № 2(2). – С. 113-116.

[8-А]. Каримов, С.К. Определение растворимости Cr в GaSb и GaAs методом микротвердости / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Вестник КГУ им. А. Рудаки. – 2011. – № 1(5). – С. 168-173.

[9-А]. Каримов, С.К. Твердые растворы GaSb-GaAs в тройной системе Ga-As-Sb / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Вестник КГУ им. А. Рудаки. – 2010. – № 2(4). – С. 77-81.

[10-А]. Каримов, С.К. Установка для комплексного исследования электрофизических и термоэлектрических свойств металлов и полупроводников в широком диапазоне температур / С.К. Каримов, С.Г. Гаффоров, Н.И. Баротов, **А. Шарипов** // Кулябский Филиал технологического университета. – 2010. – С. 68-70.

[11-А]. Каримов, С.К. Технологические процессы синтеза и выращивания монокристаллов двойных соединений GaAs и GaSb / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Вестник КГУ им. А. Рудаки. – 2010. – № 3(3). – С. 114-116.

[12-А]. Каримов, С.К. Теплопроводность и термодинамические свойства соединения типа  $A^{III}B^V$  / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Вестник КГУ им. А. Рудаки. – 2012. – № 1-2 (6-7). – С. 156-161.

[13-А]. Каримов, С.К. Наука и техника. Наука в производстве (изобретение) / С.К. Каримов, С. Гафоров, Н.И. Баротов, А. Шарипов // Вестник КГУ им. А. Рудаки. – 2014. – № 1(10). – С. 38-44.

[14-А]. Каримов, С.К. Теплопроводность и термодинамические свойства соединения типа  $A^{III}B^V$  / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Мат. науч.-практ. респ. конф. к 20-летию Дня независимости Республики Таджикистан «Истиқлолият таҳкимбахши давлати ҳуқуқбунёд». Курган-түбинский госуниверситет. – 2011. – С. 132-137.

[15-А]. Каримов, С.К. Электрофизические свойства антимонида галлия (GaSb), легированного хромом (Cr) / С.К. Каримов, С.Г. Гаффоров, Н.И. Баротов, **А.П. Шарипов** // Мат. межд. науч.-теор. конф. «Философия, естественные и математические науки и образование: проблемы и перспективы», посв. 15-летию Дня национального согласия и 50-летию со дня рождения д.физ.-мат. наук, академика АПСН РФ, профессора А. Комили. – Курган-түбинский госуниверситет. – 2012. – С. 154-161.

[16-А]. Каримов, С.К. Некоторые физико-химические свойства соединения

типа  $A^{III}B^V$ , легированного хромом (Cr) / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Мат. науч.-практ. респ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан». Кулябский филиал технологического университета Таджикистана. – 2012. – С. 123-129.

[17-А]. Кольцов, В.Б. Некоторые физические свойства чистых и легированных GaSb, GaSb+Cr, GaSb+GaAs / В.Б. Кольцов, С.Г. Гафоров, Н.И. Баротов, **А. Шарипов** // Мат. VI межд. науч.-теор. конф. «Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых композиционных и диэлектрических материалов». Кулябский государственный университет им. А. Рудаки. – 2013. – С. 6-7.

[18-А]. Каримов, С.К. Некоторые электрофизические свойства соединения  $GaB^V$  ( $B^V$ -As, Sb) / С.К. Каримов, **А. Шарипов** // Мат. VI межд. науч.-теор. конф. «Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых композиционных и диэлектрических материалов» // Кулябский государственный университет им. А. Рудаки. – 2013. – С. 52-54.

[19-А]. **Шарипов, А.** Датчик температуры (Температурный датчик) для измерения температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры / А. Шарипов // Маҷмуаи маводи форуми ҷумҳуриявии ихтироъкорон ва навоварони ҷавон оид ба технологияи инноватсионӣ таҳти унвони «Ҷавонон – нерӯи навовар ва ихтироъкор», бахшида ба 70-солагии Донишгоҳи давлатии Кӯлоб ба номи А. Рӯдакӣ. – 2015. – С. 114-115.

[20-А]. **Шарипов, А.** Двухзонная (Двухтемпературная) печь для синтеза и по лучения монокристаллических полупроводниковых соединений методом «Химических газотранспортных реакций» / А. Шарипов // Маҷмуаи маводи форуми ҷумҳуриявии ихтироъкорон ва навоварони ҷавон оид ба технологияи инноватсионӣ таҳти унвони «Ҷавонон – нерӯи навовар ва ихтироъкор», бахшида ба 70-солагии Донишгоҳи давлатии Кӯлоб ба номи А. Рӯдакӣ. – 2015. – С. 115-116.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

|                                                                                                                                                         |                                                                                          |                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| ҶУМҲУРИИ<br>ТОҶИКИСТОН                                                                                                                                  |         | ИДОРАИ<br>ПАТЕНТИ     |
| <b>ГУВОҲНОМА</b>                                                                                                                                        |                                                                                          |                       |
| Шахрванд                                                                                                                                                | Шарипов А.П.                                                                             |                       |
| муаллифи ихтирои                                                                                                                                        | ДАТЧИКИ ҲАРОРАТИ БАРОИ ЧЕН КАРДАНИ<br>ҲАРОРАТИ ҲОК ПЕШ АЗ КИШТИ ЗИРОАТҲОИ ҲОҶАГИИ ҚИШЛОҚ |                       |
| Ба ихтироъ<br>нахустпатент                                                                                                                              | № ТҶ 623                                                                                 | лода шулдааст         |
| Дорандаи<br>нахустпатент                                                                                                                                | Каримов С.К.                                                                             |                       |
| Сарзамин                                                                                                                                                | Ҷумҳурии Тоҷикистон                                                                      |                       |
| Ҳаммуаллиф(он)                                                                                                                                          | Каримов С.К., Гаффоров С.Ғ., Баротов Н.И.                                                |                       |
| Аввалияти ихтироъ                                                                                                                                       | 30.12.2013                                                                               |                       |
| Таърихи рузи пешниҳоди ариза                                                                                                                            | 30.12.2013                                                                               |                       |
| Аризани №                                                                                                                                               | 1300831                                                                                  |                       |
| Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон                                                                                                    | 24 июли с. 2014 Ба кайд гирифта шуд                                                      |                       |
| Нахустпатент<br>эътибор дорад аз                                                                                                                        | 30 декабри с. 2013                                                                       | то 30 декабри 2023 с. |
| Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку<br>имтиёзҳос, ки барои муаллифони ихтироъ бо конунгузории<br>ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дола мешавад |                                                                                          |                       |
| ДИРЕКТОР                                                                                                                                                |                                                                                          | Курбонов Ч.Ч.         |

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шахрванди Шарипов А.П.

муаллифи ихтирои *"ПЕЧИ ДУЗОНАГӢ" БАРОИ СИНТЕЗ ВА ҲОСИЛ  
НАМУДАНИ ПАЙВАСТАГИҲОИ МОНОКРИСТАЛЛИИ НИМНОҚИЛӢ БО  
УСУЛИ "РЕАКСИЯҲОИ КИМИЁИИ ГАЗОТРАНСПОРТӢ"*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 668 сода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент Каримов С.К.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Каримов С.К., Гаффоров С.Г.

Аввалияти ихтироъ 30.12.2013

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 30.12.2013

Аризаи № 1300832

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

6 январи с. 2015 ба қайд гирифта шуд.

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 30 декабри с. 2013 то 30 декабри 2023 с.

Ин гувоҳнома ҳақиқии амали гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад.

ДИРЕКТОР

Курбонов Ҷ.Ҷ



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Шарипов А.П.

муаллифи ихтирои Қатлаки намуна барои тадқиқи параметрҳои  
электрофизикии пайвастагиҳои нимнокилии дар ҳароратҳои паст

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 918 дода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент Каримов С.К.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Каримов С.К., Гафоров С.Ғ., Баротов Н.И.

Аввалияти ихтироъ 08.12.2016

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 08.12.2016

Аризаи № 1601082

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

23 июли с. 2018 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
этибор дорад аз 8 декабри с. 2016 то 8 декабри с. 2026

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ч. Чумбаҳонзода



«УТВЕРЖДАЮ»

Председатель производственного  
кооператива им. Саид Алии Хамадони : А. А. Зардиев:

« 06 » 04 2012 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Кулябского  
госуниверситета им. А. Рудаки  
 Н. Н. Солехов

« 06 » 04 2012 г.

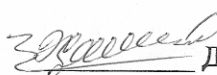
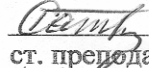
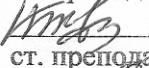
## А К Т

Настоящим актом свидетельствуется факт внедрения в производственный кооператив им. Саид Алии Хамадони Кулябского района «Термодатчик » (термоэлемент, датчик температуры), для измерения температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры, созданный доктором химических наук, профессором Кулябского госуниверситета, академиком МИА, заслуженным деятелем науки и техники РТ С. К. Каримовым, доцентом кафедры общей физики КГУ С. Гафоровым, старшими преподавателями кафедры общей физики КГУ Н. И. Баротовым и А. Шариповым на основе полупроводниковых соединений  $CdTe$ ,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ,  $InSb$  и  $CaSb$ . Настоящий метод измерений температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры позволяет своевременное проведение массового посева и равномерного роста сельхозкультуры и повышает их урожайность на первом этапе на 10 - 15%. Экономический эффект от внедрения такого термодатчика в сельском хозяйстве очевиден.

Агроном:

 А. Толибов

Экономист:

 Дж. ХакимовЗав.кафедрой МПФ и ТМ  
КГУ, доктор химических  
наук, профессор, академик  
МИА С. К. Каримов.  
доцент КГУ С. Гафоров.  
ст. преподаватель КГУ Н. И. Баротов.  
ст. преподаватель КГУ А. Шарипов.

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Председатель производственного  
 кооператива «Рахмат»: Г. К. : К/И  
Файзова Г. К. 2012 г. «РАХМАТ»

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Ректор Кулябского  
 госуниверситета им. А. Рудаки  
Н. Н. Солехов 2012 г.

### А К Т

Настоящим актом свидетельствуется факт внедрения в производственный кооператив «Рахмат» Кулябского района «Термодатчик» (термоэлемент, датчик температуры), для измерения температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры, созданный доктором химических наук, профессором Кулябского госуниверситета, академиком МИА, заслуженным деятелем науки и техники РТ С. К. Каримовым, доцентом кафедры общей физики КГУ С. Гафоровым, старшими преподавателями кафедры общей физики КГУ Н. И. Баротовым и А. Шариповым на основе полупроводниковых соединений  $CdTe$ ,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ,  $InSb$  и  $GaSb$ . Настоящий метод измерений температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры позволяет своевременное проведение массового посева и равномерного роста сельхозкультуры и повышает их урожайность на первом этапе на 10 - 15%. Экономический эффект от внедрения такого термодатчика в сельском хозяйстве очевиден.

Агроном:  
Назаров Солех

Экономист:  
Рахматов С

Зав.кафедрой МПФ и ТМ  
 КГУ, доктор химических  
 наук, профессор, академик  
 МИА

С. К. Каримов.  
 доцент КГУ

С. Гафоров.  
 ст. преподаватель КГУ

Н. Баротов.  
 ст. преподаватель КГУ

А. Шарипов.

«УТВЕРЖДАЮ»

Председатель колхоза им.  
Ходжамумина, Восейского района А. Халимов  
«» 2012 г

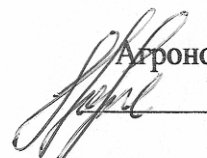
«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Кулябского  
госуниверситета им. А. Рудаки  
Н. Н. Солехов «» 2012 г

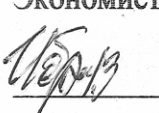
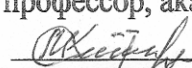
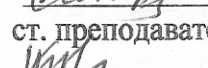
## А К Т

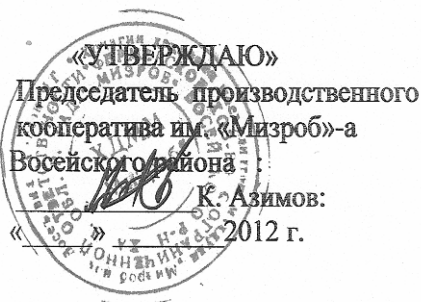
Настоящим актом свидетельствуется факт внедрения в колхозе им. Ходжамумина, Восейского района, «Термодатчик» (термозлемент, датчик температуры), для измерения температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры, созданный доктором химических наук, профессором Кулябского госуниверситета, академиком МИА, заслуженным деятелем науки и техники РТ С. К. Каримовым, доцентом кафедры общей физики КГУ С. Гафоровым, старшими преподавателями кафедры общей физики КГУ Н. И. Баротовым и А. Шариповым на основе полупроводниковых соединений  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{InSb}$  и  $\text{GaSb}$ . Настоящий метод измерений температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры позволяет своевременное проведение массового посева и равномерного роста сельхозкультуры и повышает их урожайность на первом этапе на 10 - 15%. Экономический эффект от внедрения такого термодатчика в сельском хозяйстве очевиден.

Агроном:

 С. Назаров

Экономист:

 Ф. СолеховЗав.кафедрой МПФ и ТМ КГУ,  
доктор химических наук,  
профессор, академик МИА С. К. Каримов.  
доцент КГУ С. Гафоров.  
ст. преподаватель КГУ Н. И. Баротов.  
ст. преподаватель КГУ А. Шарипов.



## А К Т

Настоящим актом свидетельствуется факт внедрения в производственный кооператива им. «Мизроб»-а Восейского района «Термодатчик » (термоэлемент, датчик температуры), для измерения температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры, созданный доктором химических наук, профессором Кулябского госуниверситета, академиком МИА, заслуженным деятелем науки и техники РТ С. К. Каримовым, доцентом кафедры общей физики КГУ С. Гафоровым, старшими преподавателями кафедры общей физики КГУ Н. И. Баротовым и А. Шариповым на основе полупроводниковых соединений  $CdTe$ ,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ,  $InSb$  и  $GaSb$ . Настоящий метод измерений температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры позволяет своевременное проведение массового посева и равномерного роста сельхозкультуры и повышает их урожайность на первом этапе на 10 - 15%. Экономический эффект от внедрения такого термодатчика в сельском хозяйстве очевиден.

Агроном:  
 И. Бозханов.

Экономист:  
 С. Олимов

Зав.кафедрой МПФ и ТМ  
КГУ, доктор химических  
наук, профессор, академик  
МИА

С. К. Каримов.  
доцент КГУ

С. Гафоров.  
ст. преподаватель КГУ

Н. И. Баротов.  
ст. преподаватель КГУ

А. Шарипов.

«УТВЕРЖДАЮ»

Председатель филиала  
аграрного университета  
им. Ш. Шохтемура в Дангаринском районе,

Асоев Н. М.

«\_\_\_\_\_» 2012 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор государственный  
университета им. А. Рудаки  
Табаров А. Х.

2012 г.



## А К Т

Настоящим актом свидетельствуется факт внедрения в производственный участок филиала аграрного Университета им. Ш. Шохтемура в Дангаринском районе «Термодатчик» (термоэлемент, датчик температуры), для измерения температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры, созданный доктором химических наук, профессором Кулябского госуниверситета, академиком МИА, заслуженным деятелем науки и техники Таджикистана С. К. Каримовым, доцентом кафедры общей физики КГУ С. Гафоровым, старшими преподавателями кафедры общей физики КГУ Н. И. Баротовым и А. Шариповым на основе полупроводниковых соединений  $CdTe$ ,  $InSb$  и  $GaSb$ . Настоящий метод измерений температуры почвы перед посевом семян сельхозкультуры позволяет своевременное проведение массового посева и равномерного роста сельхозкультуры и повышает их урожайность на первом этапе на 10 – 15 %. Экономический эффект от внедрения такого термодатчика в сельском хозяйстве очевиден.

Председатель производственного  
участка филиала аграрного  
Университета в Дангаринском районе,

Асоев Н. М.

Агроном:

Бобоев А.

Экономист:

Шарипов П.

Зав. Кафедрой МПФ и ТМ  
КГУ, доктор химических наук,

профессор, академик МИА

С. К. Каримов.

Доцент КГУ,

С. Гафоров

Ст. преподаватель КГУ,

Н. И. Баротов.

ст. преподаватель КГУ,

А. Шарипов.