

*На правах рукописи*

**ВОЕВОДИНА Ольга Викторовна**

**ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ  
В ТРОЙНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОЙ  
ОПТИКИ ИК - ДИАПАЗОНА**

*01.04.10 - физика полупроводников*

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук**

**Томск - 2002**

**Работа выполнена в Сибирском физико-техническом институте  
им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете**

***Официальные оппоненты:***

**доктор физико-математических наук, профессор  
академик РАН *Георгобиани Анатолий Неофитович***

**доктор физико-математических наук, профессор  
*Вайсбурд Давид Израилевич***

**доктор физико-математических наук, профессор  
*Коханенко Андрей Павлович***

***Ведущая организация: Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН***

Защита состоится " 27 " февраля 2002 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " января 2002 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Коровкин М. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Объектами исследования данной работы являются тройные полупроводники типа  $A^2B^4C_2^5$  ( $A^2$  - Cd, Zn,  $B^4$  - Sn, Ge, Si,  $C^5$  - As, P),  $A^1B^3C_2^6$  ( $A^1$  - Ag,  $B^3$  - Ga,  $C^6$  - Se, S),  $A_3^3B^5C_3^6$  ( $A^3$  - Tl,  $B^5$  - As,  $C^6$  - Se),  $A^2B_2^3C_4^6$  ( $A^2$  - Hg,  $B^3$  - Ga,  $C^6$  - S),  $A_3^3B^4C_5^7$  ( $A^3$  - Tl,  $B^4$  - Pb,  $C^7$  - Cl, Br),  $A_3^1B^5C_3^6$  ( $A^1$  - Ag,  $B^5$  - Sb, As,  $C^6$  - S), относящиеся к анизотропным и нецентросимметричным кристаллам с высокой нелинейной восприимчивостью. Особенностью данных полупроводников, объединяющей их в отдельную группу, является возможность их использования как эффективных нелинейно-оптических материалов и, следовательно, возможность широкого применения в качестве компонентов лазерных систем для получения перестраиваемых по частоте источников когерентного излучения ИК-диапазона. Практическое использование данных полупроводников перспективно как в военной (приборы наведения и контроля ракет, оптическая локация и обработка сигналов), так и в гражданской (оптическая диагностика, связь, мониторинг состава атмосферы, разделение изотопов, медицинские приложения) областях применения<sup>1</sup>. К настоящему времени на основе относящихся к данной группе монокристаллов  $ZnGeP_2$  реализованы генераторы второй гармоники  $CO_2$ -лазеров с эффективностью преобразования до 83,5%<sup>2</sup> и параметрические генераторы света с эффективностью до 68%.

Уникальные прикладные возможности тройных полупроводниковых нелинейно-оптических кристаллов обусловили интенсивные физические и химико-технологические исследования этих соединений, проводимые в настоящее время в таких ведущих научных центрах мира, как ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Физический институт им. П.Н. Лебедева и ИОФ РАН (Россия), Air Force Research Laboratory, Stanford University (США), Defence Evaluation and Research Agency (Великобритания); Institute of Theoretical Physics, Hahn-Meitner-Institut (Германия), Japan Defence Agency (Япония) и многих других.

<sup>1</sup> Ohmer M.C., Pandey R. MRS Bulletin.-1998.-23, 7.-С. 16 - 20

<sup>2</sup> Andreev Yu.M., Voevodin V.G. Proc.5th Russ-Chin. Symp. Laser Phys.&Techn.Tomsk:TSU.2000. P.265-272

Тем не менее, как справедливо отмечается в работах многих авторов<sup>3</sup>, вопросы создания и оптимизации технологий, позволяющих уверенно и воспроизводимо получать нелинейно-оптические кристаллы требуемого качества в условиях максимальной производительности и минимальной себестоимости, пока нельзя считать решёнными.

Совокупность отмеченных обстоятельств определяет актуальность темы и обуславливает необходимость дальнейших исследований по поиску возможностей совершенствования и удешевления технологий получения указанных материалов с заданными свойствами. В частности, для разработки оптимальных технологических режимов получения и формулирования критериев целенаправленной модификации свойств необходимы обоснованные рекомендации относительно условий получения однофазных кристаллов, базирующиеся на изучении процессов образования и взаимодействия дефектов в этих материалах, определении особенностей фазовых равновесий в соответствующих химических системах, исследовании механизмов физико-химических процессов синтеза данных соединений и закономерностей формирования их областей гомогенности. Токсичность, агрессивность и взрывоопасность элементов тройных систем, включающих рассматриваемые соединения, диктуют необходимость в процессе проведения исследований максимально привлекать теоретические, расчётные методики, а также использовать технологичные модельные материалы для получения предварительных результатов в целях экономии материальных, финансовых и временных ресурсов, сокращения объёма трудноосуществимых и "неэкологических" экспериментальных работ. Как показывает опыт, в решении проблем управляемого синтеза, оптимизации технологических процессов и получения полупроводниковых кристаллов с заданными свойствами существенную роль играет использование методов термодинамического расчёта в сочетании с возможностями компьютерной техники.

**Цель работы** заключалась в разработке фундаментальных физико-

---

<sup>3</sup> Giles N.C., Halliburton L.E. MRS Bull. -1998.- V.23, 7.- P.37-40; Ruderman W., Zwieback I. MRS Symp. Proc.- 2000.- V.607.- P. 361-372; Вайполин А.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Ушакова Т.Н. ФТП. - 1999. - Т.33, вып. 12. - С. 1411 - 1415

химических основ получения и управления свойствами тройных полупроводниковых соединений - новых перспективных материалов нелинейной оптики среднего ИК-диапазона - путём выполнения теоретических расчётов, а также экспериментальной проверки результатов расчёта на ряде модельных материалов.

Для достижения указанной цели в рамках диссертационной работы решались следующие задачи:

1. Обоснованный выбор методик исследования, соответствующих особенностям объектов исследования; обеспечение полноты и анализ достоверности исходных термодинамических параметров тройных систем, как основы для термодинамических исследований.

2. Термодинамическое исследование закономерностей расплавных способов синтеза сложных соединений - расчёт диаграмм фазовой устойчивости, анализ возможных маршрутов синтеза и возможности существования второй фазы в синтезированном материале, исследование возможности и условий применения нетрадиционного для получения изучаемых тройных соединений метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

3. Термодинамический анализ возможности синтеза некоторых соединений типа  $A^2B^4C_2^5$  методом химических транспортных реакций в системах  $A^2B^4C_2^5$  - галоген, т.е. определение схемы массопереноса в системах  $A^2B^4C_2^5$  - галоген, термодинамическое исследование состава газовой и оценка возможных механизмов массопереноса.

4. Экспериментальные исследования закономерностей модификации свойств тройных полупроводников типа  $A^2B^4C_2^5$  при целенаправленном создании примесных дефектов в процессе выращивания кристаллов путём введения в расплав легирующих добавок при синтезе или перекристаллизации.

5. Теоретические термодинамические исследования закономерностей процессов образования и взаимодействия собственных точечных структурных дефектов в тройных полупроводниках  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$ , включающие:

а) расчёт фрагментов поверхности ликвидуса тройных фазовых диаграмм вблизи точек кристаллизации рассматриваемых полупроводников и

оценку равновесных парциальных давлений компонентов;

б) расчёт равновесных концентраций собственных точечных структурных дефектов, расчет областей гомогенности тройных полупроводников на основе предложенных моделей процессов дефектообразования.

6. Термодинамические и электрофизические исследования влияния на свойства соединений  $A^2B^4C_2^5$  изменения концентраций примесных и собственных точечных структурных дефектов в процессе послеростовых воздействий на кристаллы:

а) термодинамический анализ процессов легирования и самолегирования соединений  $A^2B^4C_2^5$  в рамках формализма квазихимических реакций;

б) исследование на примере  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  закономерностей изменения физических свойств кристаллов за счёт образования и взаимодействия точечных структурных дефектов при их контролируемом введении в процессе термообработки в вакууме, отжига в парах летучих компонентов, диффузионного отжига с примесью меди, облучения 2-МэВ-электронами и низкотемпературного отжига легированных медью и облучённых образцов.

**Научная новизна работы** состоит в том, что в результате выполнения поставленных задач были получены новые данные по следующим направлениям.

1. На основе термодинамических расчётов исследованы закономерности синтеза широкого круга полупроводниковых соединений расплавленными способами. Определены вероятные маршруты синтеза, величины выхода продукта и оценена возможность образования второй фазы в синтезированном материале.

2. Впервые показана принципиальная возможность использования СВС-метода применительно к исследуемым соединениям. Сделаны выводы относительно общих закономерностей СВС-процессов и получены конкретные технологические параметры (например, оптимальные температуры в технологических системах), следующие из термодинамического расчёта

3. Определён наиболее вероятный с точки зрения термодинамики качественный состав паровой фазы в системах  $A^2B^4C_2^5$ -галоген и процессы, отвечающие благоприятным с точки зрения термодинамики условиям массопере-

носа соединений  $A^2GeC_2^5$  в галогенидных системах.

4. На примере соединений  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  экспериментальным путём получены новые данные, касающиеся закономерностей влияния на параметры полупроводника примесных дефектов, целенаправленно создаваемых в кристалле путём введения в расплав легирующих добавок ( $Au, Cu, Zn, In, Sc, Gd$ ) при синтезе или перекристаллизации материала.

5. На основе модифицированных применительно к исследуемым соединениям методик термодинамического расчёта определены температуры поверхности ликвидуса ряда тройных систем вблизи точки кристаллизации тройного соединения  $A_m^x B_n^y C_k^z$ , а также величины парциальных давлений составляющих соединения компонентов.

6. Для соединений со структурой халькопирита на основе модифицированных применительно к исследуемым соединениям методик термодинамического расчёта определены термодинамические характеристики процессов образования собственных точечных структурных дефектов.

7. Предложены модели образования и взаимодействия собственных структурных дефектов в ряде соединений со структурой халькопирита, на их основе рассчитаны равновесные концентрации дефектов и важный технологический параметр - область гомогенности тройного полупроводника.

8. Расчётным и экспериментальным путём изучены процессы дефектообразования, определяющие изменение свойств полупроводников  $A^2B^4C_2^5$  при отжиге кристаллов в парах летучих компонентов ( $A^2, C^5$ ). Впервые экспериментально подтверждено наличие следующих из расчета значительных концентраций дефектов разупорядочения в соединении  $CdGeAs_2$ .

9. Определены схемы процессов образования и взаимодействия точечных дефектов, соответствующие изменениям, наблюдаемым в экспериментах по диффузионному отжигу с примесью меди и облучению высокоэнергетическими электронами модельного соединения  $CdSnAs_2$  и соединения  $CdGeAs_2$ , а также при последующем низкотемпературном отжиге легированных медью и облучённых кристаллов.

**Практическая значимость работы** определяется тем, что установлен-

ные закономерности позволили сузить область поиска оптимальных методик и условий получения исследуемых полупроводников с контролируемыми параметрами, и заключается в следующем:

а) определены конкретные технологические параметры синтеза тройных полупроводников расплавленным, газофазным и СВС методами;

б) определены условия создания в кристалле  $CdGeAs_2$  примесных дефектов, позволяющих воспроизводимо выращивать кристаллы с заданными параметрами (тип проводимости, удельная электропроводность) путём введения в расплав легирующих добавок ( $Au, Cu, Zn, In, Sc, Gd$ );

в) для ряда полупроводников  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$  оценены энтальпия и энтропия образования основных типов собственных структурных дефектов, а также определяемые этими параметрами равновесные концентрации дефектов и области гомогенности соединений, знание которых, в свою очередь, необходимо для получения монокристаллов заданного состава;

г) определены технологические параметры послеростовых воздействий (отжига в парах летучих компонентов, диффузионного отжига с примесью меди, облучения высокоэнергетическими электронами и последующих низкотемпературных обработок), позволяющих целенаправленно, плавно и при необходимости локально изменять параметры полупроводников;

д) получены данные, позволяющие прогнозировать временную и температурную стабильность свойств кристаллов, полученных вышеупомянутыми способами (на примере  $CdSnAs_2$ ).

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях, совещаниях и семинарах: Всесоюзной конференции по электрическим и оптическим свойствам кристаллов  $A^3B^5$  и сложных соединений типа  $A^2B^4C_2^5$  (Ашхабад, 1971), Всесоюзных конференциях по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов (Москва, 1975, 1979), Всесоюзных конференциях “Тройные полупроводники и их применение” (Кишинёв, 1976, 1979, 1983, 1987), Конференции по технологии получения, исследованию свойств, применению редких металлов, их соединений и полупроводниковых материалов (Москва, 1976), VI Всесоюзном

совещании по физике поверхностных явлений в полупроводниках (Киев, 1977г.), Всесоюзных школах по физико-химическим основам получения материалов электронной техники (Улан-Удэ, 1981, Иркутск, 1988), Всесоюзной конференции "Физические основы надёжности и деградации полупроводниковых приборов" (Кишинёв, 1982), Всесоюзных конференциях "Термодинамика и материаловедение полупроводников" (Москва, 1986, 1989), Всесоюзной конференции "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий" (Новосибирск, 1989), 8<sup>th</sup>, 9<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup>, 11<sup>th</sup> and 12<sup>th</sup> International Conferences on Ternary and Multinary Compounds ( Kishinev, 1990; Yokohama, 1993; Stuttgart, 1995; Salford, 1997; Hsinchu, 2000), Всесоюзной конференции "Моделирование на ЭВМ дефектов и процессов в металлах" (Одесса, 1990), International Conferences on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics (Uzhgorod, 1996; Kiev, 1998), First International Conference on Inorganic Materials (Versailles, 1998), Международной конференции по росту и физике кристаллов, посвящённой памяти М.П. Шаскольской (Москва, 1998), Materials Research Society (Spring Meeting, San Francisco, 2001; Fall Meeting, Boston, 2001).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы изложены в 67 публикациях, в том числе 1 монографии, 26 статьях, опубликованных после внешнего рецензирования, 2 депонированных статьях, 38 публикациях в сборниках трудов и тезисов докладов конференций и семинаров.

**Объём и структура работы.** Диссертация изложена на 342 страницах, проиллюстрирована 94-мя таблицами и 83-мя рисунками, содержит введение, девять глав, заключение и список цитируемой литературы, состоящий из 375 наименований.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Процесс синтеза тройных соединений  $A^1B^3C_2^6$  ( $A^1$  - Ag,  $B^3$  - Ga,  $C^6$  - Se, S),  $A_3^3B^5C_3^6$  ( $A^3$  - Tl,  $B^5$  - As,  $C^6$  - Se),  $A^2B_2^3C_4^6$  ( $A^2$  - Hg,  $B^3$  - Ga,  $C^6$  - S),  $A_3^3B^4C_5^7$  ( $A^3$  - Tl,  $B^4$  - Pb,  $C^7$  - Cl, Br),  $A_3^1B^5C_3^6$  ( $A^1$  - Ag,  $B^5$  - Sb, As,  $C^6$  - S) и  $A^2B^4As_2$  при использовании расплавных методов осуществляется согласно модели, предполагающей непосредственное сплавление элементарных компонентов без участия в

нём бинарных соединений. Увеличение температуры процесса не способствует возрастанию выхода тройного соединения. Образование тройных фосфидов  $A^2B^4P_2$  может эффективно протекать по двухстадийному механизму с предварительным образованием бинарных фосфидов типа  $A^2P_2$ ,  $A_3^2P_2$ ,  $B^4P$ .

2. Определённое для каждой конкретной системы  $A^2GeC_2^5$ -галоген газобразное соединение галогена с компонентами  $A^2$ ,  $Ge$  или  $C^5$  ( $A^2$  -  $Cd$ ,  $Zn$ ;  $C_5$  -  $P$ ,  $As$ ), используемое как транспортный агент, позволяет создавать условия, благоприятные для массопереноса соединений  $A^2GeC_2^5$ . Использование в технологических системах чистого галогена для целей химического транспорта соединений  $A^2B^4C_2^5$  нецелесообразно.

3. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-метод) может быть эффективно использован для синтеза тройных полупроводников. При этом без предварительного подогрева для соединений  $HgGa_2S_4$  и  $Tl_3AsSe_3$  реализуются условия жидкофазного режима горения, для соединений  $CdSnP_2$ ,  $CdGeP_2$ ,  $AgGaS_2$ ,  $AgGaSe_2$ ,  $Ag_3SbS_3$ ,  $Ag_3AsS_3$  - смешанного, для соединений  $CdGeAs_2$ ,  $CdSnAs_2$ ,  $ZnGeP_2$ ,  $ZnSnP_2$ ,  $ZnSnAs_2$ ,  $ZnGeAs_2$ ,  $ZnSiAs_2$ ,  $ZnSiP_2$ ,  $CdSiAs_2$ ,  $CdSiP_2$  - твёрдофазного.

4. Вводимые в расплав в процессе синтеза или перекристаллизации соединения  $CdGeAs_2$  атомы  $Au$ , располагаясь в междоузлиях, образуют нейтральные или проявляющие слабые донорные свойства дефекты  $Au_i$ , атомы переходного элемента  $Zn$  формируют глубокие донорные центры, атомы третьей группы таблицы Менделеева  $In$  и  $Gd$  – мелкие донорные центры ( $M_{A_2}^{3\cdot}$  или  $M_i^{3\cdot}$ ), примеси редкоземельных элементов  $Sc$  и  $Gd$  являются эффективными геттерами.

5. Примесь меди в соединениях  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  имеет большой коэффициент диффузии, ретроградный характер растворимости и формирует эффективные акцепторные центры. Результат диффузионного и последующего низкотемпературного отжига образцов определяется взаимодействием примесных и собственных точечных дефектов в кристалле согласно схеме, предложенной в работе.

6. Дефекты разупорядочения, связанные с катионной подрешёткой, и ва-

кансии летучих компонентов имеют наибольшие равновесные концентрации, определяющие преимущественный тип проводимости нелегированных тройных полупроводников со структурой халькопирита.

7. Проекция областей гомогенности соединений  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$  на концентрационный треугольник имеют наибольшую протяжённость в направлении, близком к  $X_C=const$ , и существенно более узки в направлениях  $X_A=const$ ,  $X_B=const$ . Сдвиг точки, соответствующей максимальной температуре плавления, относительно стехиометрического состава по катионным атомам ( $A^1$ ,  $B^3$ ,  $A^2$ ,  $B^4$ ) существенно больше, чем по анионным ( $C^5$ ,  $C^6$ ).

8. Собственные точечные дефекты в исходных кристаллах определяют направление изменения электрофизических параметров нелинейно-оптических материалов  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  при послеростовых отжигах в различных условиях (температура, давление летучих компонентов, присутствие примеси меди) и облучении быстрыми электронами.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** кратко изложено состояние изучаемой проблемы, обоснован выбор объектов исследования и актуальность темы работы, определена цель работы, приведена программа исследований. Отмечена практическая значимость и научная новизна полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** “ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ” охарактеризованы объекты исследования, обоснован выбор методов исследования, рассмотрены методы анализа и обработки имеющихся исходных термодинамических параметров, а также полученных экспериментальных данных, методики расчёта погрешностей.

С учётом свойств объектов исследования, в частности, принадлежности большинства из них к токсичным, агрессивным и взрывоопасным тройным системам, в работе выбрана и обоснована методика исследований, предполагающая максимальное использование теоретических термодинамических рас-

чѐтов, целесообразных с точки зрения экономии материальных, финансовых и временных ресурсов, а также сокращения объѐма трудноосуществимых экспериментальных работ.

Выполнены оценки отсутствующих термодинамических параметров, необходимых для проведения дальнейших расчѐтов. Для этого использованы различные эмпирические и полуэмпирические закономерности, в том числе, методы сравнительной термодинамики Карапетьянца - Киреева. Проведѐн анализ степени достоверности результатов оценки.

Для характеристики газовой фазы над тройным соединением исследованы процессы термической диссоциации ряда кристаллов путѐм комбинации теоретических расчѐтов с экспериментальным методом определения потери массы образца при термическом отжиге в вакууме. Полученные результаты использованы для определения термодинамических параметров тройных полупроводников  $A^2B^4C_2^5$ , а также для выработки рекомендаций по режимам послеростового гомогенизирующего отжига кристаллов.

Полученные в работе и имеющиеся в литературе исходные термодинамические данные проанализированы на основе методов математической статистики. По результатам анализа составлены таблицы значений использованных в расчѐтах исходных термодинамических параметров элементарных, бинарных и тройных компонентов систем  $A^x - B^y - C^z$ .

**Во второй главе** “ ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВНЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА  $A^2B^4C_2^5$ ,  $A^1B^3C_2^6$ ,  $A_3^1B^5C_3^6$ ,  $A^2B_2^3C_4^6$ ,  $A_3^3B^5C_3^6$ ,  $A_3^3B^4C_5^7$  “ приведѐн обзор литературных данных по исследуемому вопросу, получены и проанализированы некоторые термические характеристики данных соединений и особенности использования применительно к исследуемым полупроводникам традиционных расплавных способов синтеза. Кроме того, исследованы с термодинамической точки зрения возможность и условия применения для получения рассматриваемых тройных полупроводников метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), отвечающего целям энергосбережения и являющегося основой для создания новых интенсивных технологий.

Из выполненного термодинамического анализа фазовой устойчивости в тройных системах, включающих полупроводниковые соединения из группы нелинейно-оптических кристаллов, сделаны выводы о направленности возможных процессов образования бинарных и тройных соединений, позволяющие судить о вероятности существования каждого из них в рассмотренных температурных интервалах, о возможности образования второй фазы, о характере плавления тройных соединений. То есть, представлены результаты термодинамического анализа проблемы, по которой экспериментальные результаты, имеющиеся в литературе, носят противоречивый характер.

Сформированы, математически описаны и доведены до количественных характеристик возможные модели процесса синтеза соединений, первая из которых соответствует непосредственному сплавлению элементарных компонентов, без предварительного образования промежуточных бинарных составляющих. Вторая группа рассматриваемых моделей предполагает предварительное образование двойных соединений типа  $A_a^x B_b^y$ ,  $A_a^x C_c^z$ ,  $B_b^y C_c^z$  в процессе синтеза тройного полупроводника  $A_m^x B_n^y C_k^z$ .

На основе выполненного расчёта сделан вывод о том, что реализация процессов синтеза рассмотренных полупроводниковых нелинейно-оптических кристаллов возможна разными путями. Для соединений  $A^1 B^3 C_2^6$  ( $A^1$  - Ag,  $B^3$  - Ga,  $C^6$  - Se, S),  $A_3^3 B^5 C_3^6$  ( $A^3$  - Tl,  $B^5$  - As,  $C^6$  - Se),  $A^2 B_2^3 C_4^6$  ( $A^2$  - Hg,  $B^3$  - Ga,  $C^6$  - S),  $A_3^3 B^4 C_5^7$  ( $A^3$  - Tl,  $B^4$  - Pb,  $C^7$  - Cl, Br),  $A_3^1 B^5 C_3^6$  ( $A^1$  - Ag,  $B^5$  - Sb, As,  $C^6$  - S), а также полупроводников  $A^2 B^4 C_2^5$  на основе As наиболее вероятна реализация модели синтеза, согласно которой процесс осуществляется путем непосредственного сплавления исходных элементов без участия в нём бинарных соединений.

На рис.1 приведены значения величин “выхода” тройных полупроводников, следующие из полученных значений изобарно-изотермического потенциала для первой модели синтеза. Видно, что увеличение температуры процесса не способствует возрастанию выхода тройного соединения.

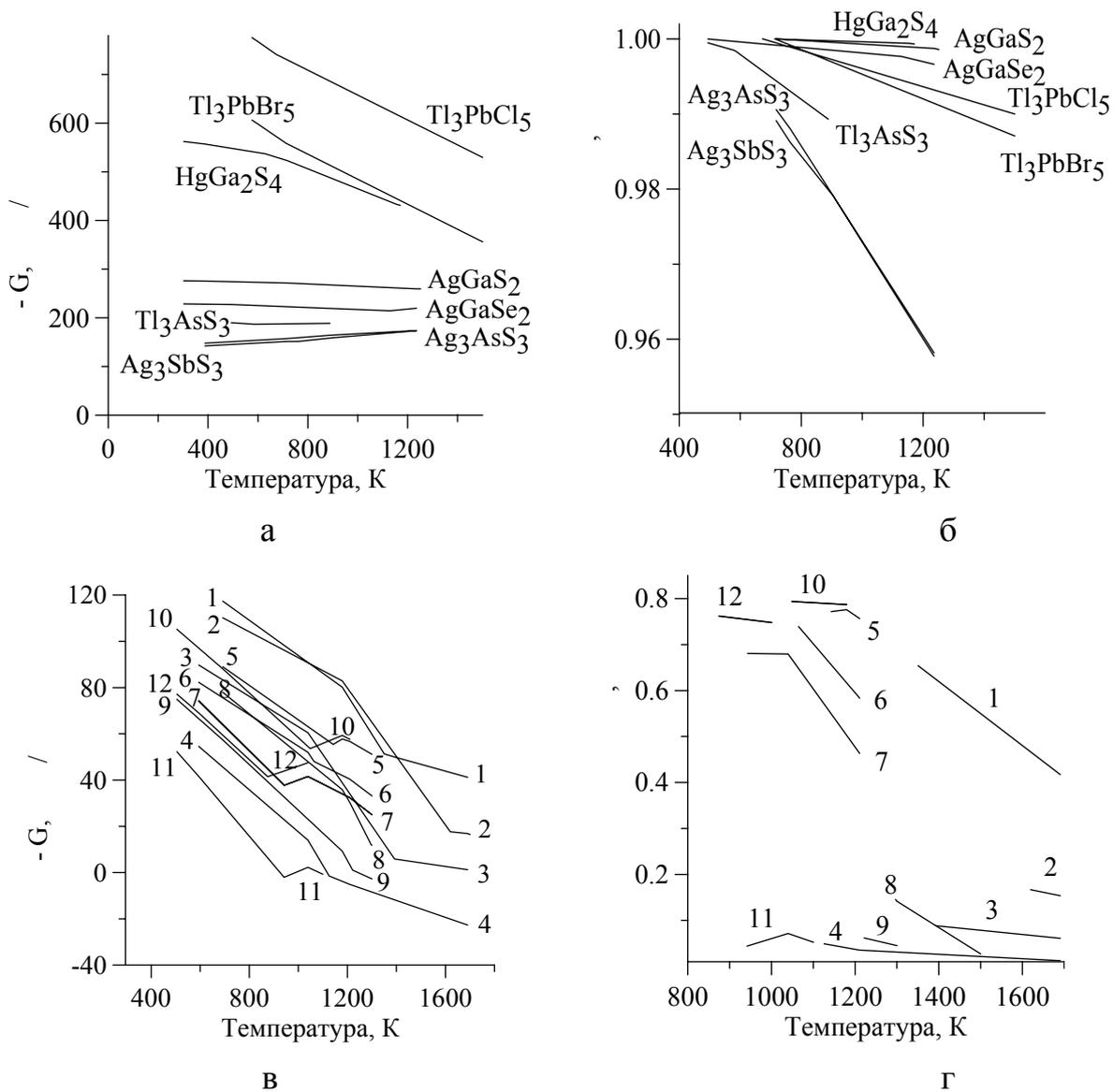


Рис.1. Значения величин “выхода” тройных полупроводников (б, г), соответствующие полученным значениям изобарно-изотермического потенциала (а, в) для первой модели синтеза: 1-  $ZnSiAs_2$ , 2 -  $ZnSiP_2$ , 3 -  $CdSiP_2$ , 4 -  $CdSiAs_2$ , 5 -  $ZnGeAs_2$ , 6 -  $CdGeP_2$ , 7 -  $CdGeAs_2$ , 8 -  $ZnGeP_2$ , 9 -  $ZnSnP_2$ , 10 -  $ZnSnAs_2$ , 11 -  $CdSnP_2$ , 12 -  $CdSnAs_2$

Расчеты для моделей двухступенчатого процесса синтеза (через промежуточные двойные соединения) дают для этих тройных кристаллов существенно меньший выход конечного продукта. Однако для тройных фосфидов процесс синтеза может эффективно протекать по двухстадийному механизму, т.е. образование соединений  $A^2B^4P_2$  возможно через предварительное образование промежуточных бинарных фосфидов типа  $A^2C_2^5$ ,  $A_3^2C_2^5$ ,  $B^4C^5$ ,  $B^4C_2^5$ .

Для восемнадцати соединений  $A_m^x B_n^y C_k^z$ , на основе термодинамического расчёта впервые показана принципиальная возможность использования энергосберегающего метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, позволяющего, в принципе, обеспечить максимальную чистоту синтезированного материала. Исследованы особенности СВС-процессов, определены степень экзотермичности систем, адиабатические температуры и условия жидкофазного и твёрдофазного режимов горения. Сделаны выводы, касающиеся общих закономерностей, а также получены конкретные технологические параметры (значения температур в технологических системах, предпочтительность определённых вариантов данной методики синтеза для разных соединений).

Некоторые результаты расчёта параметров СВС - процессов представлены в табл.1.

Таблица 1

Параметры СВС - процессов (адиабатическое приближение)

| Соединение<br>$A_m^x B_n^y C_k^z$ | $T_{ad}$ , К<br>$T_0 = 298,15$ К | $\nu$ , мол.дол.<br>$T_0 = 298,15$ К | $T_0$ , К: $T_{ad} =$<br>$T_{melt}, \nu = 0$ | $T_0$ , К : $T_{ad} =$<br>$T_{melt}, \nu = 1$ |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| $CdGeAs_2$                        | 891                              | 0                                    | 326  | 912   |
| $CdSnAs_2$                        | 845                              | 0                                    | 312  | 818   |
| $CdSnP_2$                         | 942                              | 0,11                                 | -  | 928   |
| $CdGeP_2$                         | 1065                             | 0,1                                  | -  | 769   |
| $ZnGeP_2$                         | 1264                             | 0                                    | 315  | 927   |
| $ZnSnP_2$                         | 1169                             | 0                                    | 326  | 1125  |
| $ZnSnAs_2$                        | 976                              | 0                                    | 337  | 977   |
| $ZnGeAs_2$                        | 950                              | 0                                    | 407  | 1093  |
| $ZnSiAs_2$                        | 1228                             | 0                                    | 371  | 1215  |
| $ZnSiP_2$                         | 1266                             | 0                                    | 511  | 1515  |
| $CdSiAs_2$                        | 959                              | 0                                    | 399  | 1076  |
| $CdSiP_2$                         | 1245                             | 0                                    | 387  | 1260  |
| $AgGaS_2$                         | 1251                             | 0.92                                 | -  | 365   |
| $AgGaSe_2$                        | 1129                             | 0.79                                 | -  | 444   |
| $HgGa_2S_4$                       | 2100                             | 1                                    | -  | -   |
| $Tl_3AsSe_3$                      | 950                              | 1                                    | -  | 35  |
| $Ag_3SbS_3$                       | 763                              | 0.81                                 | -  | 321   |
| $Ag_3AsS_3$                       | 763                              | 0.96                                 | -  | 300   |

Здесь  $T_{ad}$  - адиабатическая температура горения,  $\nu$  - доля жидкой фазы в продуктах горения,  $T_0$  - начальная температура процесса.

**В третьей главе “ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНО-**

СТИ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА  $A^2B^4C_2^5$  МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМАХ  $A^2B^4C_2^5$  - ГАЛОГЕН“ представлены и обсуждаются результаты термодинамических расчетов и полученные на их основе качественные оценки возможного состава паровой фазы в каждой исследованной системе  $A^2B^4C_2^5$ -галоген ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$ ), а также выводы относительно наиболее вероятных процессов транспорта  $Ge$  в той или иной галогенидной системе. Выводы, следующие из результатов термодинамического расчёта, представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Наиболее вероятный с точки зрения термодинамики состав газовой фазы систем  $A^2GeC_2^5$  - галоген

| Система           | Соединения                      |
|-------------------|---------------------------------|
| $ZnGeP_2 - F_2$   | $ZnF_2, GeF_4, PF_5$            |
| $ZnGeP_2 - Cl_2$  | $ZnCl_2, GeCl_4, PCl_3$         |
| $ZnGeP_2 - Br_2$  | $ZnBr_2, GeBr_4, GeBr_2, PBr_3$ |
| $ZnGeP_2 - J_2$   | $ZnJ_2, GeJ_2$                  |
| $CdGeAs_2 - F_2$  | $GeF_4, AsF_5$                  |
| $CdGeAs_2 - Cl_2$ | $CdCl_2, GeCl_4, AsCl_3$        |
| $CdGeAs_2 - Br_2$ | $CdBr_2, GeBr_4, GeBr_2$        |
| $CdGeAs_2 - J_2$  | $CdJ_2, GeJ_2, AsJ_3$           |

Таблица 3

Процессы, отвечающие благоприятным с точки зрения термодинамики условиям массопереноса соединений  $A^2GeC_2^5$  в галогенидных системах

| Система               | Реакция массопереноса                      | $\Delta G$ , к Дж / моль |        |        |
|-----------------------|--|--------------------------|--------|--------|
|                       |  | 1040 К                   | 1210 К | 1500 К |
| $A^2GeP_2 - PF_5$     | $Ge+4/5PF_5 \leftrightarrow GeF_4+1/5P_4$  | -                        | +8     | -7.2   |
| $A^2GeAs_2 - AsF_5$   | $Ge+1/5AsF_5 \leftrightarrow GeF+1/20As_4$ | +25.6                    | -0.5   | -34.1  |
| $ZnGeC_2^5 - ZnCl$    | $Ge+ZnCl \leftrightarrow GeCl+Zn$          | -                        | +37.1  | +9.3   |
| $ZnGeC_2^5 - ZnCl_2$  | $Ge+ZnCl_2 \leftrightarrow GeCl_2+Zn$      | -                        | +65.6  | +38.2  |
| $A^2GeC_2^5 - GeCl_3$ | $Ge+GeCl_3 \leftrightarrow GeCl+GeCl_2$    | +58.6                    | +33.5  | -0.3   |
| $A^2GeC_2^5 - GeCl_4$ | $Ge+GeCl_4 \leftrightarrow GeCl+GeCl_3$    | +59.7                    | +29.7  | -12.5  |
| $CdGeC_2^5 - CdCl$    | $Ge+CdCl \leftrightarrow GeCl+Cd$          | +36                      | +17    | -6.6   |
| $A^2GeC_2^5 - GeBr_4$ | $Ge+GeBr_4 \leftrightarrow 2GeBr_2$        | -28.8                    | -56.5  | -      |
| $CdGeC_2^5 - CdBr_2$  | $Ge+CdBr_2 \leftrightarrow GeBr_2+Cd$      | +37.1                    | +27.8  | -      |
| $ZnGeC_2^5 - ZnJ$     | $Ge+2ZnJ \leftrightarrow GeJ_2+2Zn$        | -                        | +28.6  | +12.9  |
| $ZnGeC_2^5 - ZnJ_2$   | $Ge+ZnJ_2 \leftrightarrow GeJ_2+Zn$        | -                        | +113.8 | +87.6  |
| $CdGeC_2^5 - CdJ$     | $Ge+2CdJ \leftrightarrow GeJ_2+2Cd$        | +45.4                    | 31.6   | +16.8  |

Данные, представленные в табл. 3, свидетельствуют о нецелесообразно-

сти использования в технологических системах чистого галогена для целей химического транспорта соединений  $A^2B^4C_2^5$ . Более предпочтительным является использование для этой цели газообразных соединений галогенов с компонентами полупроводника  $A^2$ ,  $Ge$  или  $C^5$  ( $A^2$  -  $Cd, Zn$ ;  $C^5$  -  $P, As$ ).

Представленные в табл. 2 и 3 выводы, следующие из выполненных термодинамических расчётов, сопоставлены с имеющимися экспериментальными результатами по исследованию переноса соединений  $A^2B^4C_2^5$  при химических транспортных реакциях в галогенидных системах и выращиванию эпитаксиальных слоёв  $A^2B^4C_2^5$  газофазными методами. Получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

**В четвёртой главе** “ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  $A^2B^4C_2^5$  ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ ЗА СЧЁТ ВВЕДЕНИЯ В РАСПЛАВ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ СИНТЕЗЕ ИЛИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ” на примере модельных полупроводников  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  исследованы возможности воздействия на параметры получаемого кристалла в процессе его выращивания. Получены данные об электрической активности, о влиянии на электрофизические свойства исследуемых соединений примесных дефектов, образующихся при введении в расплав легирующих добавок атомов тяжёлого металла ( $Au$ ), переходного элемента ( $Zn$ ), редкоземельных элементов ( $Sc, Gd$ ), элемента третьей группы таблицы Менделеева  $In$  и широко распространенной фоновой примеси  $Cu$ .

Из результатов экспериментов следует вывод о том, что при концентрации  $\sim 10^{-1}$  вес. % в расплаве примесь  $In$  для обоих кристаллов и примесь  $Gd$  (исследована только для  $CdGeAs_2$ ), располагаясь в узлах элемента  $A^2$  (и, возможно, в междоузлиях), являются эффективными мелкими донорами; примесь  $Cu$  занимает узлы легируемого соединения и отчетливо проявляет свойства эффективного мелкого акцептора; атомы  $Au, Zn, Sc$  (два последних элемента исследованы только для  $CdGeAs_2$ ) являются глубокими донорами, однако малоэффективными. Максимальные значения удельного сопротивления при комнатной температуре получены для образцов  $CdGeAs_2$ , легированных  $Au$  и  $Sc$

( $\rho \approx 9 - 14$  Ом·см ). При температуре жидкого азота наибольшим удельным сопротивлением характеризуются кристаллы  $CdGeAs_2$ , легированные  $Zn$ , а также нелегированные кристаллы, содержащие только собственные структурные дефекты ( $\rho \approx 4 \cdot 10^5$  Ом·см ).

Максимальная растворимость электроактивной примеси наблюдается для  $Cu$  и  $In$  ( $\approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup>), несколько меньшая для  $Gd$  ( $\approx 10^{17}$  см<sup>-3</sup>), растворимость  $Au$ ,  $Zn$ ,  $Sc$  существенно меньше величин, характерных для  $Cu$ ,  $In$  и  $Gd$  .

Найдено также, что легирование редкоземельными элементами  $Sc$  и  $Gd$  существенно улучшает структурные характеристики выращиваемых кристаллов  $CdGeAs_2$ , вероятнее всего, путём очистки расплава от неконтролируемых фоновых примесей за счёт эффекта геттерирования.

Таким образом, в результате выполненных экспериментов определены вводимые в расплав добавки, позволяющие создавать примесные дефекты, обеспечивающие получение материала с заданным типом проводимости и величиной электропроводности. Подтвержден также вывод о чрезвычайно важной роли собственных структурных дефектов в процессах легирования кристаллов  $A^2B^4C_2^5$  и о необходимости исследования собственных точечных дефектов для определения способов целенаправленного, контролируемого и воспроизводимого изменения свойств полупроводников  $A^2B^4C_2^5$ .

**Пятая глава** “РАСЧЁТ ЭЛЕМЕНТОВ  $P$ - $T$ - $X$ -ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  $A_m^x B_n^y C_k^z$ ” содержит результаты расчёта поверхностей ликвидуса и парциальных давлений компонентов, что является первым подготовительным этапом для расчёта равновесных концентраций собственных структурных дефектов и получаемого на их основе такого технологически важного элемента фазовой диаграммы, как область гомогенности (ОГ) тройного соединения. Знание границ этой области позволяет осуществлять направленный синтез соединений, регулировать состав, создавать необходимые соотношения между компонентами, выращивать монокристаллы с заданной степенью совершенства структуры и соответствующими свойствами.

В главе представлены результаты модификации применительно к иссле-

дваемым тройным системам методик расчёта температур ликвидуса. Полученное на основе общих термодинамических соображений и используемое в работе уравнение ликвидуса имеет вид:

$$-\Delta S^0(T_{n,l})(T_{n,l} - T) = RT \ln [v_A^m(T)v_B^n(T)v_C^k(T)X_A^m(T)X_B^n(T)X_C^k(T)] + \\ - RT_{n,l} \ln \left[ v_A^m(T_{n,l})v_B^n(T_{n,l})v_C^k(T_{n,l}) \frac{m^m n^n k^k}{(m+n+k)^{(m+n+k)}} \right], \quad (1)$$

где  $\Delta S^0(T_{n,l}) = mS_{A^x}^0(T_{n,l}) + nS_{B^y}^0(T_{n,l}) + kS_{C^z}^0(T_{n,l}) - S_{A_m^x B_n^y C_k^z}^0(T_{n,l})$

С максимальным использованием экспериментальных данных (в случае их наличия) и расчётных результатов, полученных на основе приближения регулярных, квазирегулярных и субрегулярных растворов, определены необходимые для расчёта температур ликвидуса параметры полученного уравнения: бинарные параметры взаимодействия, коэффициенты активности компонентов тройных систем ( $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$ ) и величины разности энтропий  $\Delta S^0(T_{n,l})$  в точке плавления тройного соединения.

Результаты расчёта поверхности ликвидуса систем  $A^x-B^y-C^z$  представлены в работе в виде проекций точек изотермических сечений поверхности на концентрационный треугольник вблизи точки кристаллизации тройного соединения  $A_m^x B_n^y C_k^z$ .

Выполнена проверка достоверности результатов расчёта температур ликвидуса путём их сопоставления с экспериментальными результатами, имеющимися в литературе. Отмечено удовлетворительное согласие расчёта и эксперимента.

Проведены оценки парциальных давлений компонентов, составляющих тройные соединения. Результаты представлены в работе в виде графических зависимостей суммарных и парциальных давлений компонентов тройных систем от температуры ликвидуса. Сопоставление с имеющимися экспериментальными данными показало удовлетворительное соответствие.

На рис.2 представлен пример результатов расчёта полного и парциальных давлений (а) и температур ликвидуса (б) для соединения  $CdSnAs_2$ .

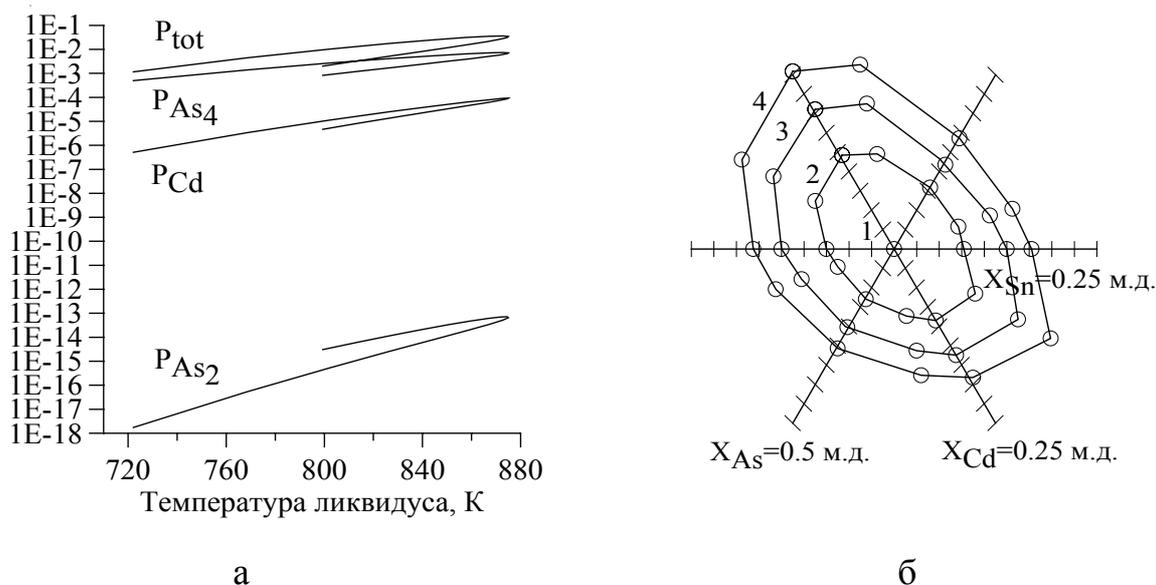


Рис.2. Тройная система  $Cd-Sn-As$ ; а) суммарное и парциальные давления компонентов вдоль разреза  $Sn - CdAs_2$ ; б) проекции расчётных точек изотерм ликвидуса на концентрационный треугольник вблизи точки кристаллизации полупроводника  $CdSnAs_2$  (Т, К: 1 - 875; 2 - 860; 3 - 840; 4 - 820; цена деления на осях 0.02 мол. доли)

**В шестой главе** “ТЕРМОДИНАМИКА ВАКАНСИЙ В СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ  $A_m^x B_n^y C_k^z$  СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ХАЛЬКОПИРИТА” сформированы модели образования и взаимодействия дефектов, на основе которых выполнен расчёт концентрации нейтральных вакансий в полупроводниках типа  $A^2 B^4 C_2^5$  и  $A^1 B^3 C_2^6$ .

С использованием формулы Больцмана-Планка и геометрических соображений, из рассмотрения неопределённостей в положении новых связей, формируемых неспаренными электронами, возникающими при появлении вакансии, а также в новых положениях атомов первой координационной сферы, релаксирующих при формировании новых связей, получены соотношения, определяющие конфигурационную составляющую ( $\Delta S_{conf\Sigma}$ ) энтропии образования вакансий в кристаллах, имеющих структуру халькопирита.

Из рассмотрения динамических, обусловленных изменением частоты колебаний атомов, окружающих формирующуюся вакансию, и статических, обусловленных изменением длин связей этих атомов, искажений, появляющихся в упорядоченном расположении атомов при формировании вакансий, оценена

колебательная составляющая ( $\Delta S_{vibr\Sigma}$ ) энтропии.

Результаты оценки значений полной энтропии формирования вакансий, полученные и используемые в данной работе приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты оценки полной энтропии  $\Delta S_{\Sigma} = \Delta S_{conf\Sigma} + \Delta S_{vibr\Sigma}$  ( в Дж/моль·К) и наиболее вероятные с точки зрения математической статистики значения энтальпий формирования вакансий ( в кДж/моль)

| Полупроводник             | $\Delta S(V_A)$ | $\Delta S(V_B)$ | $\Delta S(V_C)$ | $\Delta H(\bar{V}_A)$ | $\Delta H(\bar{V}_B)$ | $\Delta H(\bar{V}_C)$ |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <i>ZnSiP<sub>2</sub></i>  | 42.1            | 54.5            | 44.6            | 174                   | 237                   | 178                   |
| <i>ZnGeP<sub>2</sub></i>  | 32.6            | 53.0            | 44.6            | 164                   | 222                   | 170                   |
| <i>ZnSnP<sub>2</sub></i>  | 42.8            | 50.7            | 56.4            | 168                   | 207                   | 168                   |
| <i>ZnSiAs<sub>2</sub></i> | 41.0            | 52.9            | 43.9            | 153                   | 195                   | 165                   |
| <i>ZnGeAs<sub>2</sub></i> | 42.1            | 51.2            | 51.4            | 138                   | 207                   | 157                   |
| <i>ZnSnAs<sub>2</sub></i> | 47.4            | 48.9            | 50.9            | 138                   | 189                   | 151                   |
| <i>CdSiP<sub>2</sub></i>  | 37.7            | 54.9            | 29.5            | 172                   | 237                   | 166                   |
| <i>CdGeP<sub>2</sub></i>  | 39.1            | 53.1            | 37.2            | 168                   | 221                   | 162                   |
| <i>CdSnP<sub>2</sub></i>  | 39.7            | 51.0            | 43.7            | 166                   | 206                   | 158                   |
| <i>CdSiAs<sub>2</sub></i> | 37.2            | 53.3            | 29.7            | 139                   | 200                   | 155                   |
| <i>CdGeAs<sub>2</sub></i> | 37.9            | 53.2            | 50.2            | 135                   | 217                   | 145                   |
| <i>CdSnAs<sub>2</sub></i> | 39.1            | 49.7            | 43.9            | 134                   | 197                   | 146                   |
| <i>AgGaS<sub>2</sub></i>  | 33.8            | 52.4            | 43.2            | 259                   | 197                   | 167                   |
| <i>AgGaSe<sub>2</sub></i> | 32.6            | 51.0            | 42.1            | 239                   | 182                   | 182                   |

Значения энтальпии образования вакансий оценивались в работе согласно методике Крёгера, базирующейся на расчете средних значений энергий и степеней ионности гетеросвязей. Методами математической статистики с использованием *t*-распределения выполнен анализ всех возможных вариантов значений энтальпии образования вакансий в соединениях  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$  - как полученных в настоящей работе, так и представленных в литературе. Последние рассчитывались на основе величин поверхностных энергий граней<sup>4</sup>, с помощью графического аналитического метода<sup>5</sup>, путём моделирования кристаллов *ZnGeP<sub>2</sub>* и *CdGeAs<sub>2</sub>* в рамках атомистической модели оболочек с долевыми

<sup>4</sup> Кулиш У.М. Изв. АН СССР. Неорганические материалы - 1988. - Т. 24, № 5. - Р. 735-742

<sup>5</sup> Воеводин В.Г., Тернова Е.А. Изв. АН СССР. Неорганические материалы - 1985. - Т.21, № 3.-Р. 362-365

зарядами на составляющих решётку ионах<sup>6</sup>. Получены наиболее вероятные - с точки зрения математической статистики - значения искомым характеристик, средняя квадратичная ошибка и доверительные границы для выбранного уровня значимости.

С использованием полученных оценок термодинамических параметров образования вакансий, а также значений температур ликвидуса и парциальных давлений компонентов, полученных в главе 5, рассчитаны равновесные концентрации нейтральных вакансий в рассматриваемых тройных кристаллах. Пример расчёта для соединения  $CdSnAs_2$  представлен на рис. 3а.

Сделан вывод о том, что значения равновесных концентраций вакансий могут быть достаточно велики ( $> 10^{18}$  см<sup>-3</sup>). Как и следовало ожидать, наибольшую концентрацию равновесных вакансий в полупроводниках  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$  имеют атомы  $A^2$ ,  $B^3$ ,  $C^5$ ,  $C^6$ , наименьшую - атомы  $A^1$ ,  $B^4$ . Большие значения равновесных концентраций вакансий летучих компонентов свидетельствуют о существенном влиянии вакансионных дефектов на величину и положение области гомогенности тройных полупроводников.

**В седьмой главе** “ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ В ТРОЙНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ  $A^2B^4C_2^5$  И  $A^1B^3C_2^6$ ” сформирована квази-химическая модель образования и взаимодействия дефектов, на основе которой выполнен расчёт равновесных концентраций межузельных атомов в полупроводниковых нелинейно-оптических кристаллах.

При оценке термодинамических характеристик межузельных атомов исходили из того, что дефект данного типа может быть рассмотрен как частный случай дефекта “примесь в междоузлии полупроводника”. Поэтому использовались модели и методики, применяемые для описания и получения количественных характеристик взаимодействий типа “примесный атом в междоузлии - полупроводник”, в частности, модель Вайзера<sup>7</sup>, модифицированная применительно к тройным полупроводникам со структурой типа халькопирита.

<sup>6</sup> Zapol P., Pandey R. J. Appl. Phys. - 1996. - V. 79, No. 2. - P. 671 – 675; Pandey R., Ohmer M.C., Gale J.D. J. Phys.: Condens. Matter. - 1998. - V. 10. - P. 5525 - 5533

<sup>7</sup> Weiser K. J. Phys. Chem. Solids. - 1960. - V. 1960. - N 1/2. - P. 149-161

Получены расчётные формулы для определения величин энергий притяжения и энергий отталкивания в процессе взаимодействия межузельных атомов с атомами в узлах решётки, которые в общем виде применительно к рассматриваемым полупроводникам, имеющим кристаллическую структуру типа халькопирита, можно записать как:

$$U_{\text{прит}} = -\frac{3}{2} a_{Mi} \frac{I_M \cdot E_h}{I_M + E_h} \times \left( \sum_{N1} \left( \frac{a_{hN1}}{(d_{MN1})^6} \right) + \sum_{N2} \left( \frac{a_{hN2}}{(d_{MN2})^6} \right) \right), \quad (2)$$

где  $\alpha_{Mi}$ ,  $\alpha_{hN}$  - электронные поляризуемости межузельных атомов ( $M_i=A_i, B_i, C_i$ ) и атомов, находящихся в узлах решётки ( $N_1$  - атомы первой координационной сферы,  $N_2$  - второй),  $I_M$  - потенциал ионизации межузельного атома,  $E_h$  - характеристическая энергия возбуждённого состояния атома основного вещества, и

$$U_{\text{отт}} = \sum_{N1} \left( \frac{\left[ \frac{I}{2} (\lambda_{Mi}^{1/9} + \lambda_{N1}^{1/9}) \right]^9}{(d_{MN1})^9} \right) + \sum_{N2} \left( \frac{\left[ \frac{I}{2} (\lambda_{Mi}^{1/9} + \lambda_{N2}^{1/9}) \right]^9}{(d_{MN2})^9} \right), \quad (3)$$

где  $\lambda_M$  и  $\lambda_N$  - параметры отталкивания взаимодействующих атомов  $M$  и  $N$ .

Результаты выполненных оценок приведены в табл. 5 и представляют собой величины полной энергии взаимодействия нейтральных межузельных атомов и атомов в узлах решётки, полученные как результат суммирования соответствующих потенциалов притяжения и отталкивания. Под катионным междоузлем понимается тетраэдрическое междоузлие, представляющее пространственный объём, окружённый четырьмя катионами, под анионным - четырьмя анионами. Третий вид междоузлий (гексагональные) не учитывался.

На основе геометрических соображений и параметров атома в газовой фазе оценена энтропия образования межузельных атомов.

С использованием полученных в данной главе оценок термодинамических параметров образования межузельных атомов, а также значений температур ликвидуса и парциальных давлений компонентов, полученных в главе 5, и значений равновесных концентраций вакансий, полученных в главе 6, были рассчитаны равновесные концентрации нейтральных межузельных атомов.

Пример расчёта для соединения  $CdSnAs_2$  представлен на рис. 3б.

Таблица 5

Результаты оценки полной энергии взаимодействия нейтральных межузельных атомов и атомов, находящихся в узлах решётки (в Дж/моль)

| Полупроводник | Катионное междоузлие |       |       | Анионное междоузлие |       |       |
|---------------|----------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|               | $A_i$                | $B_i$ | $C_i$ | $A_i$               | $B_i$ | $C_i$ |
| $ZnSiP_2$     | 35200                | 31734 | 26405 | 36158               | 32542 | 27264 |
| $ZnGeP_2$     | 28445                | 29385 | 21136 | 30254               | 31048 | 22768 |
| $CdSiP_2$     | 35627                | 24745 | 20651 | 41678               | 28752 | 24383 |
| $ZnSiAs_2$    | 24929                | 22409 | 29026 | 23571               | 21216 | 27422 |
| $ZnSnP_2$     | 19730                | 26959 | 14646 | 21028               | 28643 | 15853 |
| $CdGeP_2$     | 24630                | 19886 | 13947 | 28501               | 22615 | 16429 |
| $ZnGeAs_2$    | 20650                | 21217 | 24030 | 19937               | 20514 | 23201 |
| $CdSiAs_2$    | 23738                | 16520 | 21361 | 25572               | 17757 | 22999 |
| $CdSnP_2$     | 17942                | 19049 | 10262 | 19626               | 20627 | 11381 |
| $ZnSnAs_2$    | 13596                | 18555 | 15780 | 13595               | 18569 | 15800 |
| $CdGeAs_2$    | 17602                | 14200 | 15886 | 18347               | 14724 | 16540 |
| $CdSnAs_2$    | 11489                | 12283 | 10405 | 11749               | 12506 | 10619 |
| $AgGaS_2$     | 28417                | 26994 | 27265 | 33616               | 31541 | 32793 |
| $AgGaSe_2$    | 17656                | 17656 | 19998 | 19116               | 18178 | 21846 |

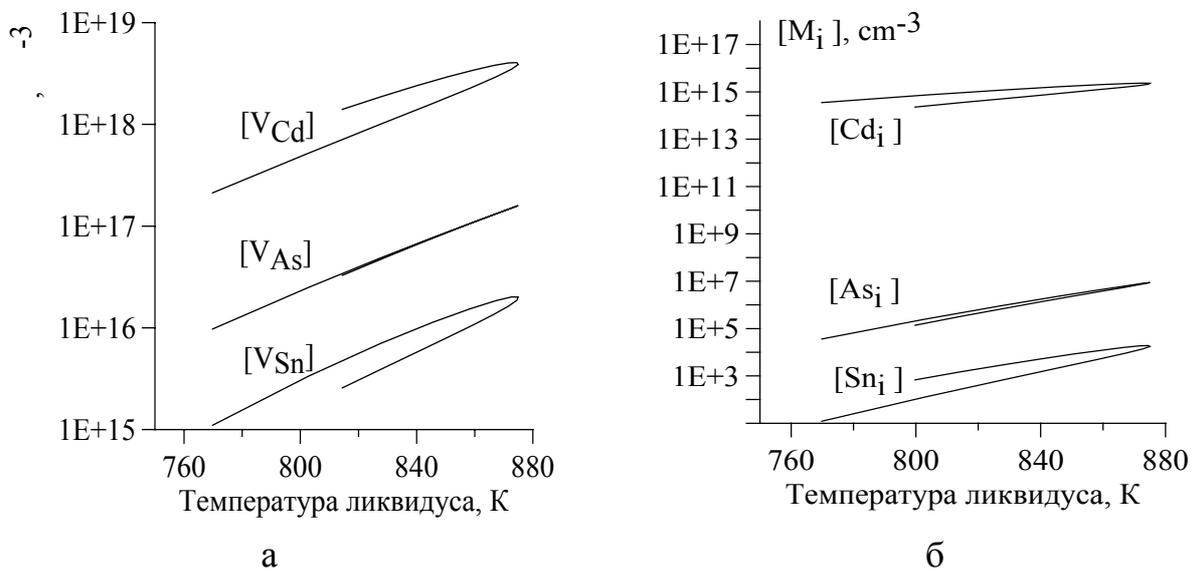


Рис.3. Тройная система  $Cd-Sn-As$ , разрез  $Sn - CdAs_2$ ; а) равновесные концентрации нейтральных вакансий, б) равновесные концентрации межузельных атомов

Сделан вывод о том, что равновесные концентрации межузельных атомов невелики ( $< 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Наибольшую концентрацию имеют атомы  $A^2$ ,  $B^3$  и  $C^6$ . Однако и она существенно меньше (как минимум, на два порядка) равно-

весных концентраций вакансий летучих компонентов, из чего следует малое влияние межузельных атомов на параметры области гомогенности.

**В восьмой главе** “ ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ТРОЙНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  $A^2B^4C_2^5$  И  $A^1B^3C_2^6$  “ сформирована квазихимическая модель образования и взаимодействия дефектов разупорядочения ( $M_N$ ), согласно которой выполнен расчёт равновесных концентраций данных дефектов, а также определены области гомогенности тройных полупроводниковых нелинейно-оптических кристаллов на основе значений разности концентраций собственных точечных дефектов противоположного характера.

Методика расчёта термодинамических характеристик процесса взаимодействия “примесь в узле - полупроводник” была модифицирована применительно к процессам образования дефектов разупорядочения  $M_N$  в тройных кристаллах  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$ .

Получены величины изменения энергии системы, связанного с изменением химической природы атома в данном узле решётки при образовании дефекта разупорядочения.

С использованием известных из литературы и оцененных величин модулей упругой жёсткости определено изменение потенциальной энергии системы за счёт деформации решётки при образовании дефекта  $M_N$ .

Энтальпия образования дефекта разупорядочения определялась как суммарное изменение потенциальной энергии системы за счёт изменения химической природы атома и за счёт деформации решётки.

С использованием данных, полученных в главах 5 ÷ 7, рассчитаны равновесные концентрации нейтральных дефектов разупорядочения. Пример расчёта для соединения  $CdSnAs_2$  представлен на рис. 4а. Для всех исследованных кристаллов получено, что наибольшие концентрации ( $> 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) и, следовательно, наибольшее влияние на свойства полупроводников  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$  имеют дефекты, связанные с разупорядочением в катионной подрешётке. При этом оказалось, что для растущих без специального легирования кристаллов *n*-типа проводимости максимальна концентрация доноров  $B_A$ , а для растущих без

специального легирования кристаллов *p*-типа - концентрация акцепторов  $A_B$ .

Таблица 6

Суммарное изменение потенциальной энергии системы при образовании дефекта разупорядочения ( $M_N$ ) в Дж/моль

| Соединение | $A_B$  | $B_C$  | $A_C$  | $B_A$  | $C_B$  | $C_A$  |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $CdSnAs_2$ | 2349   | 42758  | 72252  | -535   | 52508  | 56703  |
| $CdGeAs_2$ | -9919  | 35060  | 87353  | 32874  | 48006  | 84272  |
| $ZnSnAs_2$ | 10131  | 69136  | 103540 | -6918  | 87999  | 73464  |
| $CdSnP_2$  | -2048  | 60658  | 87140  | 3162   | 67026  | 74020  |
| $CdSiAs_2$ | -24930 | 49326  | 101940 | 36715  | 67801  | 103690 |
| $ZnGeAs_2$ | -23602 | 55122  | 120340 | 27531  | 75567  | 104840 |
| $CdGeP_2$  | -24197 | 58729  | 107390 | 38088  | 66410  | 110550 |
| $ZnSnP_2$  | 1631   | 76312  | 96080  | 304    | 85362  | 79416  |
| $ZnSiAs_2$ | -30143 | 77369  | 169170 | 41928  | 106360 | 147460 |
| $CdSiP_2$  | -18234 | 59917  | 118150 | 45531  | 6831   | 119550 |
| $ZnGeP_2$  | -29312 | 67994  | 113160 | 31726  | 76972  | 111770 |
| $ZnSiP_2$  | -25165 | 63315  | 110410 | 32829  | 72205  | 108730 |
| $AgGaS_2$  | 90582  | 156470 | 203090 | -71752 | 113880 | 55572  |
| $AgGaSe_2$ | 66882  | 96238  | 124100 | -49000 | 68854  | 26896  |

Выполненные оценки равновесных концентраций основных типов точечных дефектов в исследуемых полупроводниках  $A_m^x B_n^y C_k^z$  позволяют провести оценку ОГ тройных соединений. Результирующие отклонения от стехиометрии с учётом равновесных концентраций точечных дефектов в нейтральном и заряженном состояниях могут быть вычислены согласно формулам:

$$\begin{aligned} \delta_A &= [A_i^{\times}] + [A_i^{\cdot}] - [V_A^{\times}] - [V_A^{\cdot}] + [A_B^{\times}] + [A_C^{\times}] - [B_A^{\times}] - [C_A^{\times}] + [A_B^{\cdot}] + [A_C^{\cdot}] - [B_A^{\cdot}] - [C_A^{\cdot}], \\ \delta_B &= [B_i^{\times}] + [B_i^{\cdot}] - [V_B^{\times}] - [V_B^{\cdot}] + [B_A^{\times}] + [B_C^{\times}] - [A_B^{\times}] - [C_B^{\times}] + [B_A^{\cdot}] + [B_C^{\cdot}] - [A_B^{\cdot}] - [C_B^{\cdot}], \\ \delta_C &= [C_i^{\times}] + [C_i^{\cdot}] - [V_C^{\times}] - [V_C^{\cdot}] + [C_A^{\times}] + [C_B^{\times}] - [A_C^{\times}] - [B_C^{\times}] + [C_A^{\cdot}] + [C_B^{\cdot}] - [A_C^{\cdot}] - [B_C^{\cdot}]. \end{aligned}$$

Из полученных значений равновесных концентраций всех возможных типов собственных точечных дефектов следует, что расположение ОГ таково, что для всех рассмотренных соединений  $A^2 B^4 C_2^5$  и  $A^1 B^3 C_2^6$  наблюдается сдвиг точки, соответствующей максимальной температуре плавления, относительно стехиометрического состава. При этом большее отклонение от стехиометрии наблюдается по элементам, составляющим катионную подрешётку, и меньшее по элементам, составляющим анионную подрешётку.

Для всех рассмотренных соединений ОГ оказалась достаточно узкой

( $\approx (0.1 - 0.01)$  мол.% при температурах, меньших  $T_{nl}$  на (30 - 50) К). Наибольшая протяжённость ОГ наблюдалась в направлении, близком к  $X_C = const$ , существенно меньшая - в направлениях, близких к  $X_A = const$ ,  $X_B = const$ . Основными дефектами, определяющими процессы самолегирования и неизменность типа проводимости нелегированных кристаллов, следует признать дефекты разупорядочения, связанные с катионной подрешёткой, а также приближающиеся по величине концентрации к дефектам разупорядочения вакансии летучих компонентов. Пример расчёта ОГ для  $CdSnAs_2$  представлен на рис. 4б.

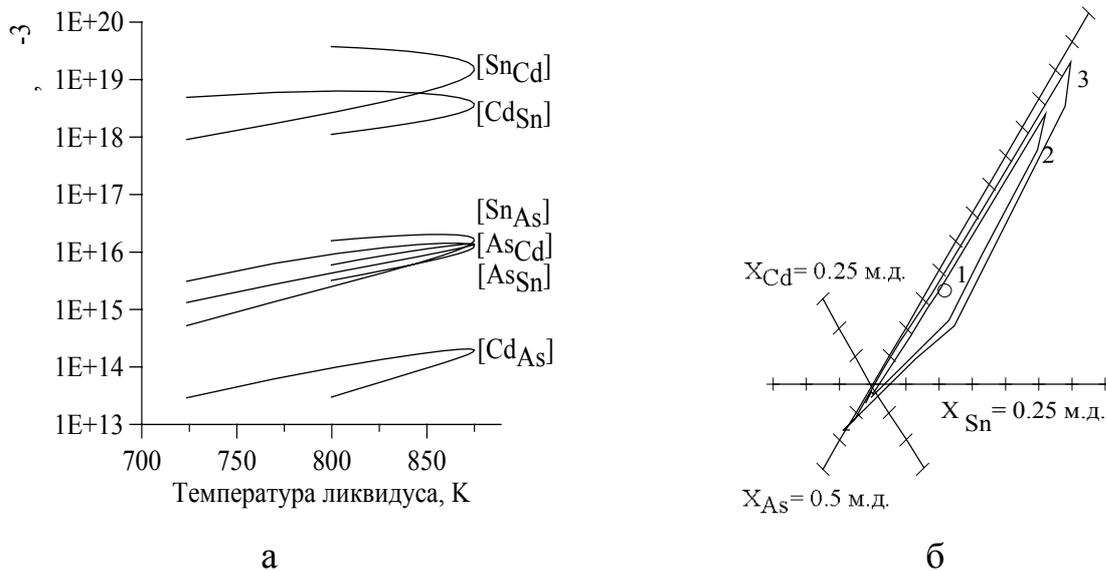


Рис.4. Тройная система  $Cd-Sn-As$ : а) равновесные концентрации дефектов разупорядочения (разрез  $Sn - CdAs_2$ ), б) область гомогенности  $CdSnAs_2$ , рассчитанная как соответствующая разность концентраций противоположных точечных дефектов (Т, К: 1 - 875; 2 - 840; 3 - 810. Цена одного деления на осях составляет 0.0001 мол. доли)

Из сравнения результатов выполненных оценок с имеющимися в литературе экспериментальными данными следует вывод о соответствии на качественном уровне результатов расчёта и эксперимента.

**В девятой главе “ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  $A^2B^4C_5^5$  ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛЕРОСТОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ”** на основе термодинамического квазихимического анализа и экспериментальных исследований образцов  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  получены данные о

поведении точечных структурных дефектов в соединениях  $A^2B^4C_2^5$ . Изучались изменения электрофизических параметров образцов при отжигах в вакууме, в парах летучих элементов, а также при диффузионном отжиге с примесью меди, облучении высокоэнергетическими электронами и последующем отжиге облучённых и насыщенных медью образцов.

Согласно результатам, полученным в настоящей работе и не противоречащим литературным данным, при отжиге в вакууме наблюдается изменение ансамбля собственных структурных дефектов, соответствующее сдвигу электрофизических параметров образцов  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  в сторону  $n$ -типа проводимости. Хотя, при определённых условиях, возможен также небольшой сдвиг в противоположном направлении, не превышающий 30 % для изменения концентрации носителей заряда.

Обозначив через  $\uparrow$  возрастание, через  $\downarrow$  убывание соответствующих концентраций или подвижностей носителей заряда, результаты квазихимического анализа, касающиеся отжига тройных соединений  $A^2B^4C_2^5$  в парах летучих элементов  $A^2$  или  $C^5$ , можно представить в виде схемы табл. 7.

Таблица 7

Схема соответствия наблюдаемых изменений концентрации и подвижности носителей заряда изменению концентрации собственных структурных дефектов при отжиге полупроводников  $A^2B^4C_2^5$  в парах летучих элементов

| Отжиг в парах элемента | Наблюдение                               | Возможная Причина      | Ответственные дефекты                            |
|------------------------|--|------------------------|--|
| $C^5$                  | $n \uparrow p \downarrow \mu \uparrow$   | Акцепторы $\downarrow$ | $A_B \downarrow, A_C \downarrow, B_C \downarrow$ |
| $C^5$                  | $n \uparrow p \downarrow \mu \downarrow$ | Доноры $\uparrow$      | $B_A \uparrow, C_A \uparrow, C_B \uparrow$       |
| $C^5$                  | $n \downarrow p \uparrow \mu \uparrow$   | Доноры $\downarrow$    | $V_C \downarrow, A_i \downarrow$                 |
| $C^5$                  | $n \downarrow p \uparrow \mu \downarrow$ | Акцепторы $\uparrow$   | $V_A \uparrow, C_i \uparrow$                     |
| $A^2$                  | $n \uparrow p \downarrow \mu \uparrow$   | Акцепторы $\downarrow$ | $V_A \downarrow, C_i \downarrow$                 |
| $A^2$                  | $n \uparrow p \downarrow \mu \downarrow$ | Доноры $\uparrow$      | $V_C \uparrow, A_i \uparrow$                     |
| $A^2$                  | $n \downarrow p \uparrow \mu \uparrow$   | Доноры $\downarrow$    | $B_A \uparrow, C_A \uparrow, C_B \uparrow$       |
| $A^2$                  | $n \downarrow p \uparrow \mu \downarrow$ | Акцепторы $\uparrow$   | $A_B \downarrow, A_C \downarrow, B_C \downarrow$ |

На основе данной схемы проанализированы результаты экспериментов по отжигу образцов в парах летучих компонентов, полученные в настоящей работе, а также приведённые в литературе. Выводы, следующие из анализа, сведены в табл. 8.

Наиболее вероятные собственные структурные дефекты в некоторых соединениях  $A^2B^4C_2^5$ , проявляющиеся при термообработке в парах летучих компонентов и удовлетворяющие критерию Юм-Розери

| $A^2B^4C_2^5$ | $CdSnAs_2$        | $CdGeAs_2$                         | $CdSiAs_2$        | $CdSiP_2$     | $ZnGeP_2$                       | $ZnSnP_2$                       |
|---------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|---------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Дефекты       | $Sn_{Cd}, V_{As}$ | $Cd_{Ge}, Ge_{Cd}, V_{Cd}, V_{As}$ | $Si_{As}, V_{As}$ | $V_{Cd}, V_P$ | $Zn_{Ge}, Ge_{Zn}, V_P, V_{Zn}$ | $Zn_{Sn}, Sn_{Zn}, V_{Zn}, V_P$ |

Исследовано влияние на электрофизические параметры образцов  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  дефектов, связанных с примесью меди, вводимой путём диффузионного насыщения. Найдено, что результатом взаимодействия  $Cu$  с собственными точечными дефектами является появление в кристалле акцепторных центров. При этом растворимость электроактивной меди носит ретроградный характер, а величина растворимости акцепторной примеси меди зависит от концентрации доноров в исходном образце.

Определены параметры растворимости электроактивной меди. В уравнении растворимости электроактивной меди  $N_a = N_0 \exp(-\Delta H/kT)$ ,  $N_0 \approx (0.1 - 4) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta H \approx (0.5 - 0.69) \text{ эВ}$  для  $CdSnAs_2$  при  $T < 773 \text{ К}$  и  $n_{ucx} \approx (2 - 30) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $N_0 \approx 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta H \approx 0.3 \text{ эВ}$  для  $CdGeAs_2$  при  $T < 873 \text{ К}$  и  $p_{ucx} \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

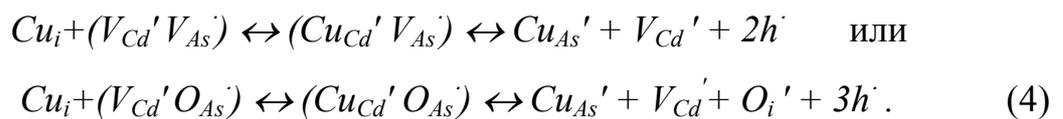
На основе критериев Юм-Розери и Хагга, а также из рассмотрения геометрического соответствия получено, что атомы меди могут находиться во всех узлах соединений  $A^2B^4As_2$  (кроме  $B^4 = Si$ ), преимущественно в катионных узлах соединений на основе  $P, S$  и  $Se$ , а также достаточно легко продвигаться по междоузлиям полупроводников  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$ . Это позволяет предположить возможность и наибольшую вероятность диссоциативного механизма диффузии меди в данных кристаллах.

Полученные высокие значения коэффициентов диффузии электроактивной меди в  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  (для  $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$   $D_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\Delta E = 0.6 \text{ эВ}$  для  $CdSnAs$  и  $D_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\Delta E = 0.68 \text{ эВ}$  для  $CdGeAs$ ) подтверждают высказанное предположение.

Исследованы процессы деградации в твёрдых растворах на основе меди,

введенной путём диффузионного насыщения. Установлено, что при комнатной температуре свойства соединения  $CdSnAs_2$ , легированного примесью меди путём диффузионного насыщения, с течением времени незначительно сдвигаются в сторону  $p$ -типа проводимости. Кинетика распада твёрдого раствора  $CdSnAs_2:Cu$  при нагреве на воздухе или в вакууме до температур в интервале (150 - 400) °C носит двухстадийный характер с резким увеличением концентрации дырок на первой стадии (что позволяет уверенно получать материал со стабильными параметрами, соответствующими  $p$ -типу проводимости) и постепенным убыванием на второй. Результат низкотемпературного отжига образцов  $CdSnAs_2:Cu$  зависит от исходной дефектности кристалла, параметров предшествующего диффузионного отжига с медью, времени отжига и от временного интервала между диффузионным и низкотемпературным отжигами.

На основе полученных результатов исследования изменения электрофизических параметров сформированы и обоснованы квазихимические модели образования и взаимодействия точечных дефектов при диффузии  $Cu$  и при последующем низкотемпературном отжиге. В частности, наблюдаемому резкому увеличению концентрации дырок в образцах  $CdSnAs_2:Cu$  на первой стадии низкотемпературного отжига будут соответствовать процессы



На второй стадии происходит обычный распад пересыщенного твёрдого раствора меди, сопровождающийся обратной  $p \rightarrow n$  - конверсией типа проводимости и уходом атомов меди либо на внутренние стоки, либо к поверхности образца с полным покиданием его объёма.

Исследовано влияние на свойства модельного материала  $CdSnAs_2$  структурных дефектов, вводимых путём облучения 2 МэВ-электронами.

Установлено, что дефекты, возникающие при облучении высокоэнергетическими электронами, дают возможность целенаправленно и при необходимости локально изменять электрофизические параметры полупроводника  $CdSnAs_2$  в направлении  $n$ -типа проводимости (то есть противоположном тому,

которое реализуется при диффузионном легировании данного соединения примесью меди с последующим низкотемпературным отжигом), а также достаточно точно контролировать эти изменения.

На основе полученных изменений электрофизических параметров полупроводника с учётом донорного характера вводимых электронным облучением дефектов, рассчитанных значений энергий образования собственных точечных дефектов и известного в радиационной физике эффекта Уоткинса предложены модели взаимодействия радиационных дефектов (РД) со структурными дефектами, имеющимися в кристалле до облучения. Модели соответствуют наблюдаемым экспериментально изменениям концентрации и подвижности носителей заряда в облучаемых образцах и предполагают возможность возникновения радиационных доноров трёх типов ( $V_{As}$ ,  $Cd_i$ ,  $As_{Cd}$ ) в кристаллах  $n-CdSnAs_2$ ; в  $p-CdSnAs_2$  возможно, кроме того, появление донора  $Cu_i$ .

При увеличении дозы облучения (до интегрального потока электронов  $\Phi \approx 2 \cdot 10^{19}$  эл/см<sup>2</sup>) электрофизические параметры стремятся к предельным значениям  $\sigma \approx 1.4 \cdot 10^3$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>,  $\mu_H \approx 2.5 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с,  $R_H \approx 1.8$  см<sup>3</sup>/Кл, одинаковым для образцов  $n$ - и  $p$ -типа, что соответствует закреплению уровня Ферми в зоне проводимости полупроводника. Независимость от исходных параметров материала величин предельных значений говорит о преобладающем влиянии радиационных доноров в данной ситуации.

Путём анализа результатов комбинированного изохронного и изотермического отжига облучённых 2 МэВ-электронами образцов исследована стабильность параметров, полученных в результате облучения. Установлено, что в интервале 77-300 К электрофизические параметры материала, полученные при электронной бомбардировке, являются устойчивыми как во временном, так и в температурном отношении. При изохронном отжиге облучённого  $n-CdSnAs_2$  отчётливо проявляются три стадии, совпадающие по числу с числом возможных радиационных доноров предложенной модели взаимодействия. В образцах высокого исходного структурного совершенства наблюдается полный отжиг радиационных доноров. В образцах с большой исходной концентрацией собственных и примесных структурных несовершенств процесс отжи-

га идёт более сложным образом, возникают взаимодействия между исходными и радиационными дефектами, препятствующие полному отжигу введённых электронным облучением радиационных дефектов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе выполнены комплексные теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза и дефектообразования в тройных полупроводниковых соединениях, входящих в группу нелинейно-оптических кристаллов. Основные результаты исследований заключаются в следующем.

1. Проведен комплексный анализ термодинамических параметров тройных нелинейно-оптических кристаллов с использованием расчётных и экспериментальных данных, полученных автором, а также известных ранее характеристик. На основе этого анализа составлены таблицы наиболее вероятных - с точки зрения математической статистики - значений исходных термодинамических параметров элементарных, бинарных и тройных компонентов исследованных систем  $A^x-B^y-C^z$ , средних квадратичных ошибок и доверительных границ для выбранного уровня значимости.

2. Путём проведения термодинамических расчётов исследованы особенности синтеза тройных полупроводниковых нелинейно-оптических кристаллов при использовании расплавных и газофазных методик синтеза, а также нетрадиционного для получения данных соединений метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Сделаны выводы относительно общих закономерностей процессов синтеза, выполнена оценка конкретных технологических параметров. Получены данные, позволившие сформировать модели для дальнейших расчётов.

3. На примере соединений  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  экспериментально исследовано влияние на параметры получаемых кристаллов примесных структурных дефектов, возникающих при введении легирующих добавок в расплав при синтезе или перекристаллизации материала. Получены данные об электрической активности и влиянии на электрофизические свойства исследуемых по-

полупроводников примесных дефектов, создаваемых атомами  $Au$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $In$ ,  $Sc$ ,  $Gd$  при легировании кристаллов  $CdGeAs_2$  и атомами  $Au$ ,  $Cu$ ,  $In$  при легировании кристаллов  $CdSnAs_2$ .

Установлено, что атомы  $In$  в обоих кристаллах и  $Gd$  в  $CdGeAs_2$  образуют дефекты типа “примесь в узле элемента  $A^2$ ” или “примесь в междоузлии”, являясь эффективными мелкими донорами; атомы  $Cu$  образуют дефекты типа “примесь в узле” и являются эффективными мелкими акцепторами; атомы  $Au$ ,  $Zn$ ,  $Sc$  (два последних элемента исследованы только для  $CdGeAs_2$ ) являются электрически слабо активными глубокими донорами.

Максимальная растворимость электроактивной примеси наблюдается для  $Cu$  и  $In$  ( $\approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup>), для  $Gd$  ( $\approx 10^{17}$  см<sup>-3</sup>), растворимость  $Au$ ,  $Zn$  и  $Sc$  значительно меньше. Найдено, что легирование редкоземельными элементами  $Sc$  и  $Gd$  существенно улучшает структурные характеристики выращиваемых кристаллов  $CdGeAs_2$  - вероятнее всего, за счёт эффекта геттерирования.

В результате проведенных экспериментов подтверждены выводы о решающем влиянии ансамбля собственных структурных дефектов на свойства полупроводников  $A^2B^4C_2^5$  и о необходимости получения данных относительно областей гомогенности этих соединений как основы, позволяющей осуществлять выращивание монокристаллов с заданными свойствами.

4. Выполнены следующие этапы расчета областей гомогенности:

4.1. Модифицирована применительно к исследуемым тройным соединениям  $A_m^x B_n^y C_k^z$  методика расчёта температур ликвидуса, разработанная для бинарных соединений. Определены необходимые для расчёта температур ликвидуса параметры полученного уравнения ликвидуса: бинарные параметры взаимодействия, коэффициенты активности компонентов тройных систем и величины разности энтропий в точке плавления тройного соединения. На их основе рассчитаны температуры ликвидуса тройных систем вблизи точки, соответствующей кристаллизации соединения  $A_m^x B_n^y C_k^z$ , а также величины парциальных давлений составляющих соединение компонентов. Сопоставление результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными показало удовлетворительное соответствие.

4.2. Сформированы квазихимические модели образования и взаимодействия основных типов собственных точечных структурных дефектов (вакансий, межузельных атомов, дефектов разупорядочения). Модифицированы применительно к исследуемым тройным соединениям методики расчёта термодинамических параметров процессов образования собственных структурных дефектов. Рассчитаны равновесные концентрации основных типов точечных дефектов в рассматриваемых тройных кристаллах.

4.3. Установлено, что основными дефектами, определяющими процессы самолегирования, устойчивость типа проводимости нелегированных кристаллов и оказывающими наибольшее влияние на свойства полупроводников типа  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$ , являются дефекты разупорядочения, связанные с катионной подрешёткой, а также вакансии летучих компонентов.

4.4. На основе рассчитанных равновесных концентраций основных типов собственных дефектов в тройных кристаллах со структурой типа халькопирита проведены оценки областей гомогенности и составов, отвечающих максимальной температуре плавления. Из сравнения результатов выполненных оценок с имеющимися в литературе экспериментальными данными сделан вывод о соответствии на качественном уровне результатов расчёта и эксперимента.

5. Получены данные о природе собственных и примесных точечных структурных дефектов в соединениях  $A^2B^4C_2^5$  ( $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$ ), механизмах процессов их образования и взаимодействия при различных послеростовых воздействиях на кристаллы (отжигах в вакууме и в парах летучих элементов, а также при диффузионном отжиге с примесью меди, облучении высокоэнергетическими электронами и последующих изотермических и изохронных термообработках) путём комплексного анализа экспериментальных температурных зависимостей кинетических параметров и широкого использования формализма квазихимических реакций.

5.1. На основе результатов квазихимического анализа, касающихся отжига тройных соединений  $A^2B^4C_2^5$  в парах летучих элементов  $A^2$  или  $C^5$ , сконструирована схема соответствия наблюдаемых изменений электрофизических параметров кристаллов конкретным процессам образования и взаимодействия

собственных структурных дефектов. Сделаны выводы о наиболее вероятных структурных дефектах в ряде соединений  $A^2B^4C_2^5$ . В экспериментах по отжигу в парах летучих компонентов соединения  $CdGeAs_2$  впервые наблюдалось проявление процессов, связанных с дефектами разупорядочения.

5.2. Определены параметры растворимости и сделан вывод о диссоциативном механизме диффузии меди в кристаллах  $CdGeAs_2$  и  $CdSnAs_2$ . Исследованы процессы деградации в кристаллах, легированных медью путём диффузионного насыщения. Установлено, что кинетика распада твёрдого раствора  $CdSnAs_2:Cu$  при низкотемпературном отжиге в интервале (150 - 400) °C носит двухстадийный характер с резким нарастанием концентрации дырок на первой стадии и постепенным убыванием на второй. Предложены квазихимические модели образования и взаимодействия точечных дефектов при диффузии меди и при последующем низкотемпературном отжиге.

5.3. Выяснены закономерности образования и взаимодействия структурных дефектов в модельном материале  $CdSnAs_2$  при облучении 2 МэВ - электронами. Установлен донорный характер и наличие трёх типов радиационных дефектов, определены предельные значения электрофизических параметров и закономерности отжига радиационных дефектов в этом материале. Предложены квазихимические модели, соответствующие экспериментально наблюдаемым изменениям электрофизических параметров полупроводника.

6. Найдены методики послеростовой обработки, позволяющие воспроизводимо, плавно и локально изменять электрофизические параметры кристаллов  $CdSnAs_2$  и  $CdGeAs_2$  в направлении *n*- или *p*-типа проводимости .

7. Для каждого этапа работы составлены, отлажены и использованы соответствующие пакеты программ на алгоритмическом языке "Фортран-IV".

Таким образом, совокупность полученных в работе результатов можно подытожить как разработку физико-химических основ получения и управления свойствами тройных полупроводниковых нелинейно-оптических соединений. Выполненная работа на основе последовательных взаимных корректировок расчёта и эксперимента способствовала пониманию механизмов процессов

синтеза и дефектообразования в тройных полупроводниковых кристаллах и разработке методик, позволяющих получать данные соединения с требуемыми параметрами. В табл. 9 приведены базовые характеристики тройных полупроводниковых нелинейно-оптических кристаллов, получаемых в лаборатории полупроводникового материаловедения СФТИ, соответствующих по всем показателям лучшим мировым образцам и востребованных как в нашей стране, так и за рубежом.

Таблица 9

Основные характеристики тройных нелинейно-оптических кристаллов, получаемых в СФТИ

| Кристалл  | $Tl_3AsSe_3$   | $ZnGeP_2$      |         |     | $CdGeAs_2$   |
|---|----------------|----------------|---------|-----|--------------|
| Область прозрачности, мкм                           | 2 - 17         | 2.1            | 2.5 - 8 | 10  | 2.5 - 16     |
| Оптические потери в области прозрачности, $см^{-1}$ | < 0.1          | < 0.2          | < 0.1   | 0.2 | < 0.2        |
| Размеры монокристаллов<br>диаметр, мм               | 40             | 30             |         |     | 20           |
| длина, мм   | 100            | 80             |         |     | 50           |
| Размеры оптических элементов, мм × мм × мм          | ≤ 15 × 15 × 40 | ≤ 10 × 10 × 30 |         |     | ≤ 7 × 7 × 15 |

Работа выполнялась в соответствии с координационным планом АН СССР на 1985 - 1990 гг. по направлению "Физико-химические основы полупроводникового материаловедения" (раздел 2.21.1.3), а также научно-технической программой Гособразования СССР по проблеме "Лазерные системы" (задание 04.22) и поддерживалась Грантом INTAS-94-396 "Mid infrared laser nonlinear spectroscopy" (1994 - 1996), Грантом Минобразования РФ "Разработка физико-химических основ и оптимизация технологии получения крупных монокристаллов сложного состава и нелинейно-оптических элементов на их основе для лазерных систем среднего ИК-диапазона" (1996-1998 гг) , Грантом МНТЦ № 1604р "Исследование возможности получения полуизолирующих кристаллов  $CdGeAs_2$  путём легирования глубокими примесями " (1999 - 2000).

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Voevodin V.G., Voevodina O.V. Antisite defects modelling for some II-IV-V<sub>2</sub>-

- crystals. // MRS 2001, April 16-20, 2001: Abstracts. San Francisco, CA, USA. 2001. P. 436.
2. Voevodin V.G., Voevodina O.V. Ternary compounds  $A^2B^4C_2^5$  and  $A^1B^3C_2^6$ : Frenkel defects concentration. // Japan. J. Appl. Phys. V. 39. Suppl. 39-1. 2000. P. 402-403.
  3. Weight-loss measurements for  $CdB^4As_2$ -vapour systems. / V.G.Voevodin, O.V.Voevodina, S.A. Bereznaja, Z.V.Korotchenko // Japan. J. Appl. Phys. V. 39. Suppl. 39-1. 2000. P. 73-74.
  4. Voevodin V.G., Voevodina O.V., Morozov A.N. Research of domains structure of  $ZnSnC_2^5$  - compounds. // Japan. J. Appl. Phys. V. 39. Suppl. 39-1. 2000. P. 52 - 53.
  5. Voevodin V.G., Voevodina O.V. II-IV-V<sub>2</sub> and I-III-VI<sub>2</sub> nonlinear optical crystals for mid-IR-range: Schottky defects concentration. // Proc. of SPIE. V. 3890. 1999. P. 75-81.
  6. Физика сложных полупроводниковых кристаллов и структур. / В.Н.Брудный, В.Г.Воеводин, О.В.Воеводина и др. // Изв. вузов. Физика. Т. 41. № 8. 1998. С. 26-48.
  7.  $ZnGeP_2$  crystal is the leader among nonlinear crystals for middle IR. / Y.M.Andreev, A.V.Vernik, V.G.Voevodin, O.V.Voevodina, P.P.Geiko // Proc. SPIE V.3983. 1999. P. 395- 406.
  8. Воеводин В.Г., Воеводина О.В. Фазовые равновесия в тройных системах, включающих нелинейные ИК-кристаллы. // Тез. докл. Международной конф. по росту и физике кристаллов, посвящённой памяти М.П.Шаскольской. МИСИС. Москва. 1998. С. 46.
  9. Voevodin V.G., Voevodina O.V. Three-dimensional sub-lattices in  $ZnSnC_2^5$ -crystals. // Abstr. of First International Conference on Inorganic Materials, 16-19 September 1998, France.
  10. Voevodin V.G., Voevodina O.V. Simulation of ternary infrared nonlinear optical crystals. // Abstr. of First International Conference on Inorganic Materials, 16-19 September 1998, France.
  11. Voevodin V.G., Voevodina O.V. Infrared nonlinear optical crystals: Schottky defects concentration. // Abstr. of IV Int. Conf. in Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics, 1998, Kiev, Ukraine. 1998. P. 34.
  12. Study of vapour phase over  $A^2B^4C_2^5$ -compounds. / V.G.Voevodin, Voevodina O.V., S.A.Bereznaja, Z.V.Korotchenko // Ternary and Multinary Compounds / Inst. Physics. Conf. Ser. No 152. 1998. P. 163-166.
  13. Voevodin V.G., Voevodina O.V., Vedernikova T.V. The photoelectromagnetic effect in  $CdGeAs_2$  ternary compound. // Ternary and Multinary Compounds / Inst. Physics. Conf. Ser. No 152. 1998. P. 835-838.
  14. Voevodina O.V. Thermodynamic study of a part of P-T-x phase diagrams of ternary

- systems containing some nonlinear optical compounds. // Book of Abstr. of The 11<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Salford. 1997. P1.93.
15. Voevodin V.G., Voevodina O.V. Thermodynamics of self-propagating high-temperature synthesis of ternary semiconductors. // Proc. SPIE. V.3182. 1997. P. 359 - 362.
  16. Voevodin V.G., Voevodina O.V., Vedernikova T.V. Effect of impurity level widening on electrophysical properties of  $A^2B^4C_2^5$  compounds. // Cryst. Res. Technol. V. 31. 1996. S. P. 93 - 96.
  17. Voevodina O.V. Thermodynamics of growth processes of  $A^2B^4C_2^5$  compounds by vapour phase transport. // Cryst. Res. Technol. V. 31. 1996. S. P. 109 - 112.
  18. Воеводин В.Г., Воеводина О.В. Термодинамические основы технологии полупроводниковых соединений  $A^2B^4C_2^5$ . // Изв. вузов. Физика. Т. 36. № 10. 1993. С. 40 - 51.
  19. Voevodin V.G., Voevodina O.V., Vedernikova T.V. Impurity interaction effect on electrophysical properties of  $A^2B^4C_2^5$  compounds. // Book of Abstr. of The 9<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds. August. 1993. Yokohama. Japan. Appendix of ICTMC-9.
  20. Воеводина О.В., Иванова М.А. Термодинамический расчёт изобарно-изотермических потенциалов реакций образования некоторых нелинейно-оптических кристаллов. // ЖНХ. Т. 37. В.12. 1992. С. 2776 - 2779.
  21. Воеводина О.В. Исследование процессов синтеза некоторых нелинейно-оптических кристаллов путём термодинамического расчёта. // ЖНХ. Т.37. В.8. 1992. С. 1752-1754.
  22. Voevodin V.G., Voevodina O.V., Ivanova M.A. Research in possibilities of technology of some ternary nonlinear optical compounds by calculation of  $\Delta G_T^0$ -function. // Proc. of 8<sup>th</sup> Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds. Kishinev. Moldova. 1990. P.112-117.
  23. Воеводин В.Г., Воеводина О.В., Иванова М.А. Термодинамическое моделирование процессов синтеза некоторых нелинейно-оптических кристаллов. // Моделирование на ЭВМ дефектов и процессов в металлах / Ленинград. ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР. 1990. С. 23-24.
  24. Воеводин В.Г., Воеводина О.В., Иванова М.А. Расчёт изобарно-изотермического потенциала реакций в некоторых системах  $A^2-B^4-C^5$ . // Изв. вузов. Физика. Т. 33. № 3. 1990. С. 116. Деп. ВИНТИ. Рег. № 7367-В89.
  25. Воеводин В.Г., Воеводина О.В., Морозов А.Н. Термодинамика равновесий полупроводник ( $A^3B^5$ ,  $A_x^3B_{1-x}^3C^5$ ,  $A^2B^6$ ,  $A^2B^4C_2^5$ ) - пар изовалентного элемента ( $A^2, C^5$ ). // Тез. докл. Четвёртой Всесоюзн. конф. "Термодинамика и материало-

- ведение полупроводников. ” Ч. 2. М. 1989. С. 456 – 457.
26. Воеводин В.Г., Воеводина О.В., Иванова М.А. Термодинамический расчёт областей гомогенности полупроводников  $A^2B^4C_2^5$ . // Тез. докл. Четвёртой Всесоюзн. конф. Термодинамика и материаловедение полупроводников. ” Ч. 2. М. 1989. С. 458 - 459.
27. Воеводина О.В., Иванова М.А. Энтропия образования вакансий в алмазоподобных полупроводниках  $A^2B^4C_2^5$ . // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Ч. I. Новосибирск. 1989. С. 111-112.
28. Воеводин В.Г., Воеводина О.В., Иванова М.А. Термодинамические параметры межузельных атомов в соединениях  $A^2B^4C_2^5$ . // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Ч. I. Новосибирск. 1989. С. 113 - 114.
29. Получение и свойства диффузионных волноводов на основе сложных полупроводниковых соединений. / Н.Л. Батурина, В.Г. Воеводин, О.В. Воеводина и др. // Физика и техника акустооптики. Межвузовский сборник / Под ред. Е.С. Коваленко, А.С. Пуговкина. Томск: Изд. ТГУ. 1989. С. 60 - 69.
30. Воеводин В.Г., Воеводина О.В. Диарсенид кадмия-олова. Томск. Изд. ТГУ. 1988. 161 с.
31. Морозов А.Н., Воеводина О.В. Особенности диффузионного формирования волноводных структур на основе полупроводниковых соединений. // Физико-химические основы электронного материаловедения. V Всесоюзная школа. Сентябрь. 1988 г. Иркутск. Новосибирск. 1988. С. 113.
32. Воеводина О.В., Иванова М.А. Термодинамический анализ СВС-процессов для соединений  $A^2B^4C_2^5$ . // Физико-химические основы электронного материаловедения. V Всесоюзная школа. Сентябрь. 1988 г. Иркутск ”. Новосибирск. 1988. С. 145.
33. Воеводина О.В. Фазовые равновесия и термодинамика дефектов в соединениях  $A^2B^4C_2^5$ . // Тез. докл. V Всесоюзн. конф. "Тройные полупроводники и их применение". Т. I. Кишинёв. 1987. С. 80.
34. Ведерникова Т.В., Воеводина О.В., Лебедева М.В. Энергетический спектр дефектов в монокристаллах  $CdSnAs_2$ . // Тез. докл. V Всесоюзн. конф. "Тройные полупроводники и их применение". Т. I. Кишинёв. 1987. С. 81.
35. Воеводин В.Г., Воеводина О.В., Тернова Е.А. Термодинамический расчёт кривых ликвидуса некоторых тройных систем  $A^2 - B^4 - C^5$ . // Термодинамика и материаловедение полупроводников. Т. II. ПИО ЦНИИ “Электроника”. М. 1986. С. 288 - 289.
36. Кривов М.А., Воеводин В.Г., Воеводина О.В. Влияние обработки поверхности

- на фотопроводимость кристаллов  $CdSnAs_2$ .// Изв. вузов. Физика. Т. 28. № 2. 1985. С. 118-119.
37. Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур М-  $CdSnAs_2$ . / А.П.Вяткин, В.Г.Воеводин, О.В.Воеводина и др. // ФТП. Т.17. В.3. 1983 . С. 556. Деп. Р-3424/82
38. Коэффициент диффузии и энтальпия растворения меди в кристаллах  $CdSnAs_2$ ./ А.П.Вяткин, В.Г.Воеводин, О.В.Воеводина и др. // Изв. вузов. Физика. Т. 25. № 4. 1982. С. 103-104.
39. Вяткин А.П., Воеводин В.Г., Воеводина О.В. Исследование деградации фотоприёмников на основе  $CdSnAs_2$  и структур  $Al-CdSnAs_2$ .// Физические основы надёжности и деградации полупроводниковых приборов. Кишинёв: Штиинца. Ч.1. С.81
40. Термодинамика и физико-химические особенности процессов дефектообразования в некоторых соединениях  $A^2B^4C_2^5$ . / В.Г.Воеводин, О.В. Воеводина, М.А.Кривов, Е.А.Тернова // Тез. лекций и докладов III Всесоюзной школы по физико-химическим основам получения материалов электронной техники. 22 июня - 2 июля. 1981г. Улан-Удэ. 1981. С. 86
41. Влияние примеси меди и структурных дефектов на свойства соединения  $CdSnAs_2$ ./ А.П.Вяткин, О.В.Воеводина, Т.В.Ведерникова и др. // Изв. вузов. Физика. Т. 23. № 5. 1980. С. 102-108.
42. Defects in Electron Irradiated  $CdSnAs_2$  Crystals. / V.N.Brudnyi, V.G.Voevodin, O.V.Voevodina, M.A.Krivov // Phys. stat. sol.(a). V.62. 1980. P.155-162.
43. Воеводина О.В., Морозов В.С., Ткаченко Г.Е. Исследование параметров фотоприёмников на основе  $CdSnAs_2$ . // Энергетика, электроника, связь. Материалы третьей региональной научно-практической конф. Томск. Изд. ТГУ. 1980. С. 24-25.
44. Исследование параметров синтеза и кристаллизации соединения  $ZnGeP_2$ . / В.Г. Воеводин, В.В.Крыгин, А.И.Грибенюков, О.В.Воеводина, Т.В.Ведерникова // Энергетика, электроника, связь. Материалы третьей региональной научно-практической конф. Томск. Изд.ТГУ. 1980.С.24-25.
45. Особенности поведения меди в кристаллах  $CdSnAs_2$  при диффузионном легировании и низкотемпературном отжиге./ О.В. Воеводина, М.А. Кривов, Т.В. Ве-дерникова, Я.И. Отман//Тез.докл. Четвёртой Всесоюзн. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М. 1979. С. 95.
46. Фотоэлектрические свойства соединения  $CdSnAs_2$  и поверхностно-барьерных структур на его основе. / О.В. Воеводина, М.А. Кривов, В.С. Морозов, Г.Е. Ткаченко // Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Киев. Наукова думка .

думка . 1979. С. 75-76.

47. Пархоменко Р.П., Коханенко Т.И., Воеводина О.В. Поверхностно-барьерные структуры металл- $CdSnAs_2$ . // Изв. вузов. Физика. Т. 22. № 6. 1979. С. 100-101.
48. Исследование процессов дефектообразования в некоторых соединениях  $A^2B^4C_2^5$  / В.Г.Воеводин, А.П.Вяткин, О.В.Воеводина и др. // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Тройные полупроводники и их применение". Кишинёв. Штиинца. 1979. С. 143-144.
49. Пархоменко Р.П., Коханенко Т.И., Воеводина О.В. Граница раздела в контактах металл- $CdSnAs_2$ . // Тез. докл. Всесоюзн. совещан. по физике поверхностных явлений в полупроводниках (Киев. Ноябрь. 1977 г.). Ч.2. Киев. Наукова думка. 1977. С. 75-76.
50. Влияние условий выращивания на свойства  $CdSnAs_2$ . / О.В. Воеводина, Я.И. Отман, А.Н.Морозов, Т.В.Ведерникова // Тез. докл. конф. по технологии получения, исследованию свойств, применению редких металлов, их соединений и полупроводниковых материалов. Изд. ОНТИ подотрасли. М. 1976. С. 93-94.
51. Исследование радиационных дефектов в некоторых соединениях  $A^2B^4C_2^5$ . / В.Н.Брудный, В.Г.Воеводин, А.П.Вяткин, О.В.Воеводина и др. // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Тройные полупроводники и их применение". Кишинёв. Штиинца. 1976. С. 30-31.
52. Брудный В.Н., Воеводина О.В., Кривов М.А. Исследование дефектов в кристаллах  $CdSnAs_2$ , облучённых электронами. // ФТП. Т.10 В.7. 1976. С. 1311-1314.
53. Взаимодействие примеси меди и структурных дефектов в соединении  $CdSnAs_2$ . / О.В.Воеводина, М.А.Кривов, Т.В.Ведерникова, Я.И.Отман // Тез. докл. Третьей Всесоюзн. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М. 1975. С. 179-180.
54. Поведение примеси меди и золота в соединении  $CdSnAs_2$ . / В.Г.Воеводин, А.П.Вяткин, О.В.Воеводина и др. // Тез. докл. Всесоюзн. конф. по электрическим и оптическим свойствам кристаллов  $A^3B^5$  и сложных соединений типа  $A^2B^4C_2^5$ . Сентябрь. 1971. Ашхабад. Ылым. 1971. С. 83-84.
55. Воеводина О.В., Кривов М.А. Физико-химический анализ поведения дефектов в твёрдом растворе  $CdSnAs_2-Cu$ . // Доклады юбилейной научно-технической конференции университета. Ч.1. Томск. Изд. ТГУ. 1973. С. 116-120.
56. Поведение примеси меди в соединении  $CdSnAs_2$ . / А.П.Вяткин, В.Г.Воеводин, О.В.Воеводина и др. // Изв. вузов. Физика. Т. 16. № 7. 1973. С. 39 - 44.