

ПОСВЯЩАЕТСЯ

ПАМЯТИ
ДМИТРИЯ НИКОЛАЕВИЧА НАСЛЕДОВА

(к 90-летию со дня рождения)

ПОЛУПРОВОДНИКИ II—IV—V₂

Ф. П. Кесаманлы, Ю. В. Рудь

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 19 июля 1993 г. Принята к печати 20 июля 1993 г.)

Нужно увеличить круг материалов с большим кватовым выходом излучения. В этом отношении перспективны новые соединения, в частности тройные. Однако здесь исследователей ожидает много трудностей, связанных с получением хороших монокристаллов, созданием в них *p-n*-структур, нанесением хороших омических контактов и т. д.

Д. Н. Наследов [1]

Представлен обзор исследований в области технологии и физики тройных соединений типа II—IV—V₂, являющихся ближайшими кристаллохимическими и электронными аналогами полупроводников III—V. Обсуждены вопросы урпления физическими параметрами этих полупроводников путем введения примесей, облучения высокоэнергетическими частицами и контролирования отклонений от стехиометрического состава. Основное внимание уделено новым относительно бинарных аналогов III—V закономерностям физических явлений в тройных соединениях. Определены также актуальные аспекты новых практических применений полупроводников II—IV—V₂ в полупроводниковой электронике.

Становление и развитие современной физики и техники полупроводников началось фактически в конце сороковых годов, когда в распоряжении исследователей появились так называемые алмазоподобные полупроводники германий и кремний. Это исторически сложившееся направление возникло и развилось стремительно.

В 1950 г. в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе были открыты [2] полупроводниковые свойства соединений III—V — ближайших бинарных аналогов германия и кремния. С этого времени полупроводниками III—V стали заниматься во всех ведущих лабораториях мира. Здесь следует отметить, что лаборатория, возглавляемая Д. Н. Наследовым, стала пионером в этой области физики и техники и добилась значительных успехов [3–5].

В середине 50-х годов были открыты полупроводниковые свойства тройных соединений II—IV—V₂ [6, 7].

Стремление расширить круг сложных материалов и познать закономерности взаимосвязей их свойств с атомным составом привело к тому, что в лаборатории Д. Н. Наследова были начаты работы по фундаментальным исследованиям

ближайших электронных аналогов полупроводников III—V — тройных соединений типа II—IV—V₂. К гипотезе о возможности существования сложных тетраэдрических фаз Гудмен [7] пришел с позиций «перекрестных замещений» с участием известных бинарных соединений. Впоследствии правила образования сложных полупроводниковых фаз получили наглядную геометрическую интерпретацию в работах Горюновой [8].

Первый этап исследований в области соединений II—IV—V₂ имел своей главной задачей превращение гипотетических материалов в реальный объект, который способен удовлетворить требования экспериментаторов. Этот этап вначале был основан на применении простейшего метода сплавления исходных элементов, взятых в стехиометрическом соотношении, и позволил получить лишь ограниченное число соединений II—IV—V₂ и только в поликристаллическом виде [9–11].

Первые работы по получению монокристаллов II—IV—V₂ были поставлены в лаборатории Д. Н. Наследова. Здесь методом зонной перекристаллизации с «фоновым» нагревом впервые в мире была продемонстрирована возможность получения монокристаллов одного из тройных соединений этого класса — CdSnAs₂ [12]. В ходе этих исследований подтвердилась одна из основных физических посылок, на которых основывалась целесообразность усложнения состава полупроводниковых фаз. Она заключается в том, что увеличение числа вступающих в соединение компонент не может служить причиной снижения подвижности носителей заряда в связи с особенностями кристаллохимии алмазоподобных полупроводников и ролью электронно-ионной решетки [13]. В результате комплексных исследований кинетических коэффициентов на монокристаллах *n*-CdSnAs₂ с концентрацией электронов $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 300 К была обнаружена (и до сих пор еще не превышена!) рекордная для сложных полупроводников величина холловской подвижности электронов $U_n = 25000 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ при 500 К. Если экстраполировать это значение, согласно экспериментально установленному закону $U_n \sim T^{-1.67}$, на комнатные температуры, то в CdSnAs₂ при условии высокой степени кристаллического совершенства можно ожидать значения подвижности электронов того же уровня, что и для InSb. Достигнутое еще в 1962 г. столь высокое значение подвижности электронов в трехкомпонентном соединении впечатляюще обозначило практическую ценность нового класса веществ и необходимость постановки широких исследований в этом направлении.

Однако уровень развития технологии создания тройных соединений требовал существенных изменений, чтобы получить монокристаллы других представителей весьма широкого класса веществ II—IV—V₂. Хорошо зарекомендовавшие себя методы кристаллизации бинарных полупроводников III—V оказались недостаточно подходящими для синтеза и получения в виде монокристаллов тройных соединений II—IV—V₂, в состав которых входили элементы с резко различающимися давлениями паров. Значительный прогресс в 1962 г. был достигнут в результате разработки метода медленного этапного охлаждения близких к стехиометрии расплавов II—IV—V₂ в условиях достаточно низкого градиента температур [14]. Особенностью методики является отсутствие взаимного перемещения тигля с веществом и кристаллизационного устройства, движение фронта кристаллизации осуществляется за счет программного управления питающей электрической мощностью. На тот период (1961 г.) развития технологии идея метода была довольно прогрессивной, она выдержала испытание временем и в настоящий период нашла воплощение в промышленных установках направленной кристаллизации, изготавливаемых в Японии, ФРГ, США и других странах. Благодаря заложенной в этом методе возможности в широком диапазоне варьировать режим кристаллизации и экспрессно находить нужные условия в 1963 г. были выращены первые монокристаллы ряда соединений с конгруэнтным характером плавления CdSeAs₂, ZnSnAs₂ и ZnSiAs₂ со средними размерами до $8 \times 10 \times 90 \text{ мм}^3$ [15,16].

В последующем направленной кристаллизацией были получены и такие важные для практики монокристаллы, как $ZnGeP_2$ и $CdGeP_2$ [17, 18].

Рассмотренные выше методы кристаллизации из расплавов стехиометрического состава оказались в принципе непригодными для синтеза тугоплавких и разлагающихся соединений, как, например, $ZnSiP_2$. Для их получения в 1963 г. в лаборатории Д. Н. Наследова впервые был предложен метод кристаллизации из растворов-расплавов. Это был период, когда кристаллизация из растворов в расплаве легкоплавкого металла применялась исключительно в целях получения бинарных соединений III—V. Для того времени это был очень смелый шаг, когда легкоплавкий растворитель был использован для синтеза и кристаллизации трехкомпонентного вещества. В результате впервые удалось синтезировать и получить монокристаллы тройных фосфидов $CdSiP_2$ и $ZnSiP_2$ [16, 19]. В последующие годы этот метод получил широкое применение для выращивания монокристаллов II—IV—V₂, позволив завершить задачу получения тройных соединений в виде монокристаллов [20, 21]. В упоминаемой литературе приоритет применения методики кристаллизации из металлических расплавов отражен неправильно.

Среди оригинальных технологических решений, позволяющих выращивать объемные монокристаллы соединений II—IV—V₂, следует выделить также развитый в ФТИ АН СССР стационарный метод кристаллизации из подпитываемых растворов в постоянном градиенте температур [22]. Этот метод позволил впервые вырастить монокристаллы $CdSiAs_2$ *p*-типа проводимости с подвижностью дырок $U_p \approx 3000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T \approx 50 \text{ К}$. Такое значение подвижности дырок среди кристаллов II—IV—V₂ достигнуто впервые. Это указывает на большую перспективность $CdSiAs_2$, поскольку такую же подвижность имеют и слабо компенсированные кристаллы арсенида галлия с аналогичной концентрацией дырок, и также на возможность достижения высокого совершенства и чистоты при усложнении состава. В последующем этот метод эффективно использовался при получении монокристаллов целого ряда полупроводников II—IV—V₂ [23].

Таким образом, решение технологических проблем дало возможность Д. Н. Наследову с учениками перейти к этапу комплексных исследований структурных, физико-химических, электрических, термомагнитных и фотоэлектрических свойств нового класса алмазоподобных полупроводников II—IV—V₂, полученных впервые в большинстве своем в виде однородных монокристаллов [15, 16].

Рентгенографические исследования монокристаллов II—IV—V₂ позволили определить или уточнить параметры кристаллической решетки этих веществ [20]. При этом был обнаружен эффект образования доменов в кристаллах соединений без естественного тетрагонального сжатия $ZnSnAs_2$, $ZnSnP_2$ [24]. Для кристаллов, получаемых в отсутствие градиента температур из растворов-расплавов, была обнаружена и впервые идентифицирована связанная с анизотропией межатомных сил связи огранка [16], которая применяется в научной литературе без ссылки на эту работу. Она оказалась одинаковой для кристаллов II—IV—V₂ и I—III—VI₂ [20, 21]. Анализ основных физико-химических свойств в рядах изоэлектронных аналогов привел к выводу об увеличении ковалентности связей в тройных полупроводниках II—IV—V₂ по отношению к соединениям III—V, что дало основания высказать уже на этом начальном этапе исследований важный вывод о перспективности тройных соединений в качестве материалов полупроводниковой электроники.

Стимулированный Д. Н. Наследовым цикл исследований эффекта Мессбауэра на образующих соединения II—IV—V₂ атомах олова подтвердил предположения о ковалентном характере межатомных связей в этих веществах [25]. Обнаруженное изменение ширины резонансных линий объяснено процессами позиционного разупорядочения, возникающего при образовании твердых растворов между веществами с различными типами кристаллических решеток.

Изучение явлений переноса позволило впервые определить основные электрофизические параметры полупроводников II—IV—V_2 и установить, что большинство из них в отсутствие легирования удается получать только одного типа проводимости [15, 16], а выращивание немногих кристаллов, как, например CdGeP_2 обоих типов проводимости, неконтролируемо. В большинстве полученных указанными выше методами кристаллов II—IV—V_2 доминируют глубокие уровни и имеется высокая компенсация. По значению эффективных масс и доминирующим механизмам рассеяния тройные соединения II—IV—V_2 подобны своим бинарным аналогам III—V [20, 21].

В 1965 г. на ряде соединений II—IV—V_2 была обнаружена фоточувствительность к интенсивности падающего излучения [26]. Из этих измерений определены значения ширины запрещенной зоны и энергетическое положение уровней, а также установлено подобие температурной зависимости ширины запрещенной зоны в II—IV—V_2 и их аналогах III—V .

На основании измерений спектральных зависимостей коэффициента оптического отражения были получены принципиальные выводы о характере межзонных оптических переходов и ширине запрещенной зоны ряда соединений II—IV—V_2 [27]. В результате сравнения было продемонстрировано, что по значению ширины запрещенной зоны E_G тройные полупроводники II—IV—V_2 , как и ожидалось в начале исследований, дополняют набор E_G для элементарных и бинарных полупроводников и уже поэтому могут использоваться для расширения элементной базы полупроводниковой электроники. Было установлено также общее и детальное сходство спектров оптического отражения кристаллов II—IV—V_2 и III—V в глубине фундаментального поглощения, что доказывает факт большого сходства природы химической связи и энергетических зон в аналогах [16]. По этим результатам была предложена качественная картина энергетического спектра кристаллов с решеткой халькопирита и указаны варианты правил отбора для межзонных переходов. Дальнейшие теоретические исследования уже касались уточнения деталей электронного спектра, учета спин-орбитального взаимодействия и т. п., однако предложенная в [16] модель зонной структуры соединений II—IV—V_2 в центре зоны Бриллюэна осталась справедливой.

Этот начальный этап исследований соединений II—IV—V_2 был выполнен в лаборатории Д. Н. Наследова в исключительно сжатый срок и оказал детонирующее влияние на разветвление таких исследований в ведущих исследовательских центрах мира [20, 21].

За этим этапом начались углубленные исследования физических явлений в соединениях II—IV—V_2 , направленные на решение главной задачи полупроводникового материаловедения, состоящей в овладении технологией целенаправленного контроля за физическими свойствами новых веществ. Без этого этапа их последующее применение естественно невысказуемо. Поэтому на первый план выдвинулись вопросы воспроизводимого управления параметрами соединений II—IV—V_2 .

В плане решения этой проблемы были изучены возможные фазовые переходы в соединениях II—IV—V_2 . При закалке расплавов таких соединений установлено два типа фазовых переходов. Один из них состоял в исчезновении позиционного упорядочения атомов в катионной подрешетке, что и вызывает фазовый переход халькопирит \rightleftharpoons сфалерит [28–30]. Этот переход в соединениях p -типа сопровождается увеличением концентрации дырок, исчезновением расщепления валентной зоны и изменениями в механизме рассеяния. Сам фазовый переход не сказывается на типе проводимости, понижает подвижность носителей заряда и теплопроводность. Для ZnSnAs_2 , например, исчезает максимум на зависимости коэффициента Холла от температуры, что указывает на перестройку валентной зоны [16].

В 1965 г. при изучении фазовых переходов в II—IV—V_2 неожиданно удалось получить некоторые из них в стеклообразном состоянии. Такой фазовый переход

не изменяет свойственный халькопиритной модификации ближний порядок. Это первый случай получения алмазоподобных веществ в стеклообразном состоянии [31, 32].

Высокотемпературные исследования соединений II—IV—V₂ показывают, что при их плавлении проводимость увеличивается скачкообразно [30]. В окрестности температуры плавления имеется характерный для фазовых переходов гистерезис, обусловленный поглощением или выделением теплоты фазового превращения. Главной закономерностью температурных зависимостей проводимости оказывается близость энергий активации для твердой и жидкой фаз. При увеличении содержания арсенида индия в растворах 2InAs—CdSnAs₂ наблюдался закономерный переход от характерного соединениям II—IV—V₂ плавления по типу полупроводник—полупроводник к плавлению полупроводник—металл, характеризуемому $d\sigma_L/dT < 0$. Анализ температурных зависимостей проводимости жидкой фазы $\sigma_L(T)$ привел к заключению о более высокой устойчивости тетраэдрической координации атомов в расплавах II—IV—V₂ по сравнению с III—V, а также о сохранении в окрестности температуры фазового перехода кристалл \rightleftharpoons расплав ближнего порядка и запрещенного заряда в плотности состояний, свойственных твердой фазе. Замедление в росте σ_L при перегреве расплавов на $\sim 150^\circ\text{C}$ и проявление участка с не зависящей от температуры проводимостью объясняется нарушением ближнего порядка и «замыванием» зазора в плотности состояний. На основании результатов высокотемпературных измерений проводимости указана возможность использования фазовых переходов в II—IV—V₂ при конструировании различных типов высокотемпературных терморезисторов [33].

Важным этапом в плане выявления путей управления свойствами кристаллов II—IV—V₂ явились комплексные исследования поведения в них радиационных дефектов [34]. В большинстве этих кристаллов уровень Ферми с ростом дозы быстрых электронов и протонов стремится к середине запрещенной зоны, а коэффициент оптического поглощения в области прозрачности снижается. Наблюдаемые изменения электрических свойств и поглощения могут явиться основой радиационной постростовой технологии. Они связываются с образованием вакансий в позициях атомов различных групп. В целом указанный цикл работ свидетельствует о близости электронных структур радиационных дефектов решетки в II—IV—V₂ и их аналогах III—V, что в последующем позволит прогнозировать поведение радиационных дефектов в новых материалах.

Поведение примесей в кристаллах II—IV—V₂ оказалось намного сложнее, чем в III—V [16]. Анализ результатов многочисленных исследований поведения примесных элементов в тройных полупроводниках показывает, что примеси из одной и той же группы Периодической системы элементов по-разному воздействуют на свойства одного и того же соединения, тогда как одна и та же примесь по-разному ведет себя в различных соединениях II—IV—V₂. Главная закономерность по отношению к электрическим свойствам сводится к тому, что для подавляющего большинства тройных соединений изученные примеси не позволяют достичь конверсии типа проводимости, хотя и дают возможность в широких пределах варьировать их проводимость и концентрация свободных носителей заряда. Оказалось, что с ростом концентрации носителей происходит понижение энергии активации дефектов решетки вплоть до нуля [35]. В последующем удалось наблюдать и электрическую активность примесей в алмазоподобных стеклах, для которых также не обнаружена конверсия типа проводимости в результате фазового превращения кристалл \rightarrow стекло [36].

Итак, поскольку традиционный для элементарных и бинарных соединений прием их легирования в случае большинства тройных соединений II—IV—V₂, как показали многочисленные эксперименты [20, 23], не давал возможности изменить тип их проводимости, было высказано предположение о большой роли отклонений состава таких веществ от стехиометрии. По инициативе Д. Н. На-

соединения в самом начале исследований полупроводников II—IV—V_2 была поставлена цель выяснить взаимосвязь физических свойств с отклонениями состава от стехиометрии [36]. Впервые влияние отклонений состава от стехиометрии на концентрацию носителей заряда в соединениях II—IV—V_2 обнаружено в 1971 г. [37].

Кинетические зависимости концентрации носителей заряда при постоянных значениях температуры и давления паров в полупроводниках II—IV—V_2 имеют вид кривых с насыщением. В ряде веществ воспроизводимо обнаруживался индукционный период, в ходе которого изменение концентрации носителей заряда происходит независимо от параметров термодинамического равновесия. Наличие этой особенности следует связывать с гомогенизацией постростовых образцов, электрические свойства которых начинают «следить» за давлением паровой фазы только после окончания индукционного периода. На основе анализа кинетических зависимостей концентрации носителей удалось выявить доминирующие дефекты решетки и решить проблему конверсии типа проводимости соединений II—IV—V_2 [38]. Следовательно, в отличие от простейших аналогов III—V для достижения конверсии типа проводимости соединений II—IV—V_2 потребовалось обеспечить контроль отклонений от стехиометрии. Иными словами, полупроводники II—IV—V_2 относятся к типичным фазам переменного состава и способ управления их параметрами заключается в познании и реализации связи между условиями получения и физическими свойствами. Освоение этого стартового этапа в изучении полупроводников II—IV—V_2 позволило на новом уровне подойти к разработке технологии получения однорудных кристаллов и различных диодных структур на их основе, а также приступить к изучению анизотропии физических явлений на ориентированных кристаллах.

Согласно теоретическим расчетам [39–41], валентная зона тройных соединений по сравнению с бинарными аналогами содержит в 4 раза больше энергетических уровней. Это приводит к усложнению оптических и рентгеновских фотоэмиссионных спектров. Вершина валентной зоны соединений II—IV—V_2 при учете спин-орбитального взаимодействия состоит из трех уровней. По строению зоны проводимости, согласно теоретическим расчетам, полупроводники II—IV—V_2 могут быть разделены на прямозонные и псевдопрямозонные. У прямозонных край поглощения формируется переходами $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ с характерной поляризационной зависимостью. Анизотропия эффективных масс на дне зоны проводимости мала. По значению эффективные массы в II—IV—V_2 и их бинарных аналогах III—V близки. В случае псевдопрямозонных кристаллов на краю поглощения реализуется непрямой переход $\Gamma_{15V} - X_{3C}$, причем эффективные массы оказываются сильно анизотропными ($m_{\parallel}^*/m_{\perp}^* \approx 5-10$). Такое разделение тройных соединений на две группы было подтверждено исследованиями крутизны краевого поглощения s [42], которая для прямозонных кристаллов оказалась в ~ 5 раз выше, чем для псевдопрямозонных. Различие в значениях s вызвано тем, что край поглощения в прямозонных соединениях II—IV—V_2 обусловлен оптическими переходами $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{1C}$, бывшими прямыми $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ и ответственными за крутой край поглощения в полупроводниках III—V , а в псевдопрямозонных соединениях II—IV—V_2 он формируется так называемыми псевдопрямыми переходами $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{3C}$ (которые становятся разрешенными $\Gamma_{6V} - \Gamma_{6C}$ после учета спин-орбитального взаимодействия), произошедшими из непрямых переходов $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ в сфалерите. Эти псевдопрямые переходы являются слабыми, поскольку их интенсивность зависит от разности псевдопотенциалов двух сортов атомов «катионов», и обуславливают пологий край коэффициента оптического поглощения.

Структура валентной зоны соединений II—IV—V_2 исследовалась по спектрам электроотражения, термоотражения и производной коэффициента поглощения [21, 42]. Для прямозонных кристаллов в области края основного поглощения в модуляционных спектрах наблюдаются три пика A , B и C , которые соответствуют

структурам E_0 и $E_0 + \Delta_0$ ближайших аналогов III—V. В спектрах производной коэффициента поглощения псевдопрямоугольных соединений обнаружены помимо упомянутых еще три структуры A' , B' и C' , обусловленные слабыми псевдопрямыми переходами от трех валентных зон в нижнюю зону проводимости Γ_{6c} . Из относительного расположения пиков в модуляционных спектрах определено расположение валентных зон и энергетические зазоры между зонами. Важно отметить, что из анализа структур в модуляционных спектрах отражения и поглощения была установлена применимость квазикубической модели для объяснения устройства валентной зоны полупроводников II—IV— V_2 с решеткой халькопирита и сфатерита. Это дало возможность определить значения кристаллического и спин-орбитального расщеплений. Рассчитанные по этой модели поляризационные зависимости оптических переходов из трех валентных зон Γ_{6v} , Γ_{7v} и Γ_{6v} в зону проводимости Γ_{7c} оказались адекватными модуляционным спектрам. Моделирование кристаллов II—IV— V_2 как сжатых вдоль кристаллографического направления $[001]$ их ближайших аналогов III—V до величины тетрагонального сжатия $\tau = 2 - c/a$, где a и c параметры кристаллической решетки халькопирита $[20]$, показывает, что основной вклад в кристаллическое расщепление валентной зоны тройных полупроводников этого класса осуществляется естественным сжатием решетки халькопирита вдоль тетрагональной оси c . Что касается спин-орбитального расщепления валентной зоны II—IV— V_2 , то, как и в случае соединений III—V, оно определяется в основном природой атома «аниона». Последнее свидетельствует также о том, что в тройных полупроводниках p -подобные волновые функции валентных зон в основном представляются волновыми функциями анионов. Экспериментально выявлена также более сложная структура спектров электро- и термоотражения ориентированных кристаллов II—IV— V_2 в высокоэнергетической области ($\hbar\omega > E_G$) по сравнению с соответствующими спектрами для III—V, что объясняется расщеплением уровней Γ_{15} , X_1 , X_3 , X_5 , Λ_3 и L_3 сфалерита при переходе к халькопириту. Эти расщепления вызваны наличием в полупроводниках II—IV— V_2 антисимметричной части кристаллического потенциала, индуцированной естественным тетрагональным сжатием решетки халькопирита и разницей псевдопотенциалов атомов II и IV групп, из которых построена катионная подрешетка II—IV— V_2 .

Принципиальные решения проблем синтеза и технологий выращивания монокристаллов соединений II—IV— V_2 и их твердых растворов фактически созрели в недрах лаборатории Д. Н. Наследова. Они открыли этап всесторонних экспериментальных исследований нового класса материалов, способствовали распространению этих работ практически во все ведущие научные центры мира.

Остановимся на главных результатах этих работ. С появлением пригодных для исследований кристаллов II—IV— V_2 сразу возник интерес к изучению в них излучательной рекомбинации, поскольку зонная структура этих веществ была подобна структуре зон соединений III—V, для которых в этот период исследования изучательных процессов уже продемонстрировали большие возможности как в плане определения параметров кристаллов III—V, так и в плане создания полупроводникового лазера.

Изучение излучательной рекомбинации полупроводников II—IV— V_2 также было начато с целью определения параметров их электронного спектра $[43-46]$. Однако наряду с этим был выявлен ряд принципиальных результатов. Спектры катодолуминесценции полупроводников с шириной запрещенной зоны $E_G \leq \leq 1.62$ эВ (80 К) содержали полосы с энергией фотонов в максимуме, близкой к E_G $[43, 44]$. Это послужило основанием к важному заключению о высоком вкладе в рекомбинационное излучение тройных соединений межзонных переходов, эффективность которых уже на том уровне развития технологии II—IV— V_2 не уступала III—V. Так, например, авторы $[43]$ сделали заключение о том, что

интенсивность фотолюминесценции $ZnSnP_2$ оказалась значительно выше, чем в GaAs, для которого излучательные переходы прямые.

С ростом уровня возбуждения в ряде таких кристаллов $CdSiAs_2$ и других возникало индуцированное излучение, что также доказывает наличие межзонных прямых излучательных переходов [44, 45]. Существенно, что в кристаллах $CdSiAs_2$ индуцированное излучение осуществлялось при энергиях фотонов (≈ 1.62 эВ при 80 К), превышающих известную максимальную энергию генерации в соединениях класса III—V ($\hbar\omega \approx 1.47$ эВ при 80 К для GaAs). Уже первые наблюдения рекомбинационного излучения обнаружили высокие значения квантового выхода в кристаллах II—IV— V_2 . Например, для $ZnSnP_2$ и $CdSnP_2$ его максимальное значение достигало $\sim 1.2\%$ [43]. В псевдопрямозонных кристаллах II—IV— V_2 спектры рекомбинационного излучения обнаружили сходство с характерными для широкозонных фосфидов III—V.

Возможности получения когерентного излучения были реализованы на ряде прямозонных кристаллов II—IV— V_2 [21, 45, 46]. Эти эксперименты продемонстрировали принципиальное соответствие фундаментальных параметров трейных соединений II—IV— V_2 требованиям к лазерным материалам. При достижении некоторых пороговых значений возбуждения, которые не превышают характерные для прямозонных соединений III—V уровни возбуждения, интенсивность рекомбинационного излучения в полупроводниках II—IV— V_2 резко нарастает и одновременно полоса сужается \sim до 10 \AA , что свидетельствует о возникновении генерации когерентного излучения. Для кристаллов p - $CdSiAs_2$, в частности, предполагается, что генерация обусловлена аннигиляцией экситонов [45].

В ходе изучения взаимосвязи физических свойств кристаллов II—IV— V_2 с отклонениями от стехиометрии вскрываются новые возможности повышения квантовой эффективности излучательных процессов в этих веществах. Так, например, соответствующей постростовой термообработкой или введением некоторых примесей удастся поднять значение квантовой эффективности в $CdSiAs_2$ до ее уровня в GaAs [47].

Наличие в структуре халькопирита некубических факторов (тетрагонального сжатия, двух катионных подрешеток и смещения атомов анионов из тетраэдрических положений) обуславливает анизотропию оптических свойств кристаллов II—IV— V_2 , являющихся оптически одноосными и анизотропными. Анизотропия оптических свойств вызвала большой интерес к полупроводникам II—IV— V_2 . Двулучепреломление и высокие значения нелинейной восприимчивости определяют перспективность этих кристаллов для параметрического преобразования излучения с соблюдением условий фазового синхронизма [21]. Экспериментально генерация второй гармоники излучения рубинового лазера в ряде кристаллов II—IV— V_2 была обнаружена в ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР в 1967 г. [48]. Оценка величины тензоров нелинейной восприимчивости убедительно продемонстрировала несомненные преимущества соединений II—IV— V_2 перед всеми известными нелинейными материалами [46]. Детальное рассмотрение двулучепреломления в соединениях II—IV— V_2 показывает, что корреляция между оптической и структурной анизотропией является сложной.

Естественная оптическая активность впервые экспериментально была обнаружена в $CdSnAs_2$, причем ее значение оказалось значительно выше, чем для кварца и теллура [49]. Оказалось, что гиротропия в кристаллах II—IV— V_2 появляется в виде эллиптического двулучепреломления [50]. Установлено возрастание параметра гиротропии с увеличением искажения структуры тетраэдра II— V_4 .

Оптически анизотропные кристаллы II—IV— V_2 могут найти применение в нескольких направлениях. Наличие изотропной точки, в которой возникает гиротропия, предоставляет возможности создания в таких кристаллах узкополосного фильтра ($CdSiP_2$), однако поглощение излучения при этом пока затрудняет такое использование кристаллов с решеткой халькопирита [51].

Высокие значения коэффициентов нелинейной восприимчивости и двойного лучепреломления составляют физическую основу для заключения о возможностях применений кристаллов II—IV—V_2 в качестве активных элементов для параметрической генерации излучения с целью перестройки частоты лазеров, преобразования дальнего ИК излучения в видимый или ближний ИК диапазон, а также генерации дальнего ИК излучения [21, 52]. Эти работы интенсивно развиваются и главная проблема, которую здесь еще предстоит решить, состоит в получении ориентированных монокристаллов высокого оптического качества [53].

Первое наблюдение поляризационной фоточувствительности кристаллов II—IV—V_2 было сделано в 1974 г. [54] и с тех пор началось интенсивное изучение естественной анизотропии фотоактивного поглощения в кристаллах с решеткой халькопирита [55]. Несмотря на то что поляризационная фоточувствительность анизотропных кристаллов была открыта на бинарных соединениях II—VI [56], методика и физические основы самого явления сложились как результат исследований именно тройных полупроводников II—IV—V_2 [55].

Оказалось, что естественная анизотропия фотоактивного поглощения проявляется только в кристаллах с отличным от нуля тетрагональным сжатием τ . Поляризационная индикатриса фототока полностью определяется симметрией кристаллического поля $\mathcal{D}_{2d}^{1,2}$. В области фундаментального поглощения в поляризованном свете происходит расщепление спектральных зависимостей фототока и в них проявляется тонкая структура. В полном соответствии с моделью энергетического спектра и правилами отбора для межзонных переходов [21] фототок в поляризации $E \parallel c$ оказывается выше, чем для $E \perp c$, т. е. $i^{\parallel} > i^{\perp}$. По значениям энергий A , B и C -переходов, найденных из спектров фототока в поляризованном свете, по квазикубической модели определялись параметры зонного спектра II—IV—V_2 , которые совпали с данными оптических исследований. Коэффициент естественного фотоплетохроизма \mathcal{P}_N для полупроводников II—IV—V_2 имеет положительный знак и его спектральный контур имеет вид кривой с максимумом вблизи энергии A -перехода. Для прямозонных полупроводников II—IV—V_2 максимальное значение коэффициента фотоплетохроизма достигает 80% и его амплитуда оказывается намного выше, чем для псевдопрямозонных (30—40%).

Высокая анизотропия фотопроводимости кристаллов II—IV—V_2 характерна для области примесного поглощения. Поляризационные индикатрисы фототока свидетельствуют, что характер примесной анизотропии определяется симметрией кристалла, тогда как значение коэффициента фотоплетохроизма зависит от природы и концентрации дефектов решетки, ответственных за фотоактивное поглощение. Положительный знак \mathcal{P}_N в примесной области позволяет считать, что уровни дефектов в этих соединениях формируются волновыми функциями ближайшей свободной зоны. Обнаруженное по сравнению с нелегированными кристаллами расширение спектрального диапазона поляризационной фоточувствительности в длинноволновую область открывает новое по сравнению с III—V поле использования легирования, а именно для управления поляризационными параметрами анизотропных полупроводников.

Новое фотоэлектрическое явление — наведенный фотоплетохроизм — было обнаружено при изучении наклонного падения линейно поляризованного излучения на приемную плоскость полупроводникового фотоприемника [57]. Если естественный фотоплетохроизм возникает только в анизотропной среде, то наведенный фотоплетохроизм всецело определяется только анизотропией оптических процессов на границе раздела воздух — приемная плоскость. Последнее открыло возможность обеспечения анизотропии фоточувствительности и в полупроводниках с изотропной структурой, какими является большинство кристаллов III—V . При наклонном падении линейно поляризованного излучения на поверхность анизотропного полупроводника возникает конкуренция естественного и наведенного фотоплетохроизма, поскольку при углах падения $\theta = 0^\circ$ в кристаллах

II—IV—V₂ $\mathcal{P}_N \neq 0$. Контролируя ориентацию плоскости падения линейно поляризованного излучения относительно кристаллографических направлений II—IV—V₂ и выбирая угол падения излучения, можно увеличить либо полностью компенсировать естественный фотоплекроизм анизотропного полупроводника.

Наклонное падение линейно поляризованного излучения дает также возможность повышения коэффициента полезного действия (КПД) фотопреобразователя за счет исключения потерь на отражение во всей области фоточувствительности. КПД достигает максимального значения при достижении псевдобрюстеровского угла, когда плоскость поляризации совмещается с плоскостью падения. Этот эффект зависит от совершенства поверхности приемной плоскости фотопреобразователя и может использоваться при экспрессной диагностике ее совершенства [55].

Вслед за анизотропией фотоактивного поглощения была обнаружена и сильная линейная поляризация фотолюминесценции из кристаллов II—IV—V₂ [58—60] как еще одно существенное отличие тройных полупроводников от их аналогов III—V.

Из поляризационных измерений фотолюминесценции следует, что в направлении тетрагональной оси рекомбинационное излучение кристаллов II—IV—V₂, как и III—V во всех направлениях, изотропно. Фотолюминесценция кристаллов II—IV—V₂ с $\tau \neq 0$ при отклонениях от направления оси c является анизотропной и отвечает симметрии \mathcal{D}_{2d}^{12} . Совпадение знаков степени линейной поляризации рекомбинационного излучения δS и \mathcal{P}_N свидетельствует о справедливости закона Кирхгофа для этих веществ. В большинстве полупроводников II—IV—V₂ интенсивность фотолюминесценции в поляризации $E \parallel c$ превышает интенсивность для $E \perp c$ ($I^{\parallel} > I^{\perp}$). Степень линейной поляризации в прямозонных полупроводниках достигает максимальных значений 80—90% в области краевого поглощения. Положительный знак δS отвечает правилам отбора для оптических переходов в модели Хопфилда. Для кристаллов с высоким тетрагональным сжатием (CdSiAs₂, CdGeP₂) в области 4.2—300 К степень поляризации остается неизменной. В длинноволновой области $\hbar\omega > E_G$ для прямозонных полупроводников степень линейной поляризации остается положительной и по значению такая же, что и для межзонного A -перехода.

Образование твердых растворов на основе соединений II—IV—V₂, как и в соединениях III—V, позволяет контролировать ширину запрещенной зоны, а следовательно, и спектральный диапазон излучения [61]. Нарушение позиционной симметрии, которое происходит при образовании твердых растворов, не сказывается на значении и знаке степени линейной поляризации фотолюминесценции. По квантовой эффективности рекомбинационного излучения четверные твердые растворы CdSn_xGe_{1-x}P₂ оказались сравнимыми с позиционно упорядоченными II—IV—V₂ и их аналогом InP. Это позволяет считать, что нарушения позиционной симметрии не вызывают роста концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Установленное постоянство δS при изменении состава твердого раствора позволяет также заключить, что нарушение позиционной симметрии при сохранении трансляционной не приводит к «ослаблению» правил отбора по отношению к II—IV—V₂. Следовательно, легирование соединений II—IV—V₂ и управление атомным составом твердых растворов из них могут использоваться как в традиционном для бинарных аналогов назначении с целью управления параметрами электронного спектра, так и в новой области — для контроля поляризационных параметров люминесцентных источников излучения на этих материалах.

Логическим продолжением комплексных исследований физических явлений в тройных полупроводниках II—IV—V₂, начатых под руководством Д. Н. Наследова, явился переход к созданию энергетических барьеров в этих материалах, что в перспективе может открыть их применение в полупроводниковой электронике [62].

Одним из первых реальных энергетических барьеров на тройных соединениях явились поверхностно-барьерные структуры [63]. Исходя из результатов исследований контактных явлений границы металл—II—IV—V₂ удалось определить металлы, позволяющие формировать на соединениях II—IV—V₂ фоточувствительные барьеры Шоттки с коэффициентом неидеальности для лучших из полученных ≈ 1.03. Фотопреобразование в таких структурах при неполяризованном излучении подчиняется известным для их изотропных аналогов III—V соотношениям, позволяя достичь широкополосный или селективный режим регистрации одной из главных характеристик электромагнитной волны — интенсивности излучения.

Максимальная фоточувствительность к интенсивности излучения составляет ~10⁵ В/Вт при T = 300 К и определяется параметрами барьера, а также кристалла подложки. В линейно поляризованном излучении для таких структур обнаружен естественный фотоплекроизм [64], величина и спектральный контур которого зависят от типа межзонных переходов в кристалле II—IV—V₂. Соответствие между \mathcal{P}_N и коэффициентом дихроизма \mathcal{P}_α достигается при освещении структур со стороны барьерного контакта и низкой роли поверхностной рекомбинации. Проявление инверсии знака \mathcal{P}_N и фотоизотропных точек в области $\hbar\omega \approx E_C$ отражает влияние рекомбинационных процессов на поверхности.

В основу работ по созданию фоточувствительных гомопереходов на кристаллах II—IV—V₂ легли процессы по управлению в пределах области гомогенности составом твердой фазы, введению определенных примесных элементов [62, 64–66]. Выпрямление лучших структур этого типа достигает 10⁵ при напряжениях смещения ≈ 1 В, а обратные токи при этом $g \approx 1$ нА (T = 300 К). Сопоставление спектральных зависимостей фоточувствительности типичных структур из II—IV—V₂, например n—p—CdSiAs₂, с фотодиодами из кремния позволяет отнести их к немногочисленным потенциальным конкурентам кремния в качестве материала солнечной фотоэнергетики. Фоточувствительность лучших гомопереходов достигает ≈ 0.2 А/Вт при T = 300 К. Длинноволновой край фоточувствительности гомопереходов экспоненциален, его крутизна отвечает прямым оптическим переходам; спектральный контур фототока чувствителен к параметрам технологического процесса и глубине залегания активной области от освещенной поверхности (d). В гомопереходах из анизотропных кристаллов II—IV—V₂ обнаруживается естественный фотоплекроизм в собственной и примесной областях [55, 66]. Коэффициент \mathcal{P}_N с ростом d меняет свой знак и его амплитуда стремится к 100%, что находит применение для получения заданных значений фотоплекроизма.

Наряду с рассмотренными выше в тройных соединениях II—IV—V₂ были созданы и исследованы также различные виды гетероструктур, качественно новым свойством которых по сравнению с созданными на III—V является фоточувствительность к положению плоскости поляризации [55]. Первые гетероструктуры с поляриметрическим эффектом были созданы в 1979 г. [67].

Одним из эффективных технологических процессов, предложенных для создания поляриметрических гетероструктур, оказался метод твердофазных реакций замещения. В его основу положен процесс контролируемого диффузного обмена между кристаллом и паровой фазой. Одним из весьма существенных преимуществ этого метода является формирование гетерограницы в глубине кристалла подложки, в результате чего состояние ее поверхности уже не сказывается на качестве границы сопряжения [67]. Наряду с известным для гетероструктур из III—V эффектом «окна» к естественному излучению гетероструктуры из II—IV—V₂ обнаружили еще и новый эффект окна в отношении поляризационной фоточувствительности. Этот эффект состоит в том, что коэффициент \mathcal{P}_N при освещении со стороны широкозонного полупроводника обнаруживает высокое значение в интервале между энергиями E_C контактирующих фаз. Для обеспечения

поляризационного эффекта окна необходимо в первую очередь совпадение правил отбора для межзонных переходов в обоих полупроводниках.

Получение гетероструктур оказалось возможным и в результате химического взаимодействия включающей атомы II и V групп паровой фазы с нагретым элементом IV группы. Таким методом, минуя трудоемкие процессы синтеза и выращивания кристаллов II—IV—V₂, удается получать слои тройных полупроводников на подложках германия или кремния [55]. Фоточувствительность полученных таким образом гетероструктур *n*-CdGeP₂/*p*-Ge оказалась выше, чем для гетероструктур, изготовленных на основе подложек из монокристаллов CdGeP₂.

Поляриметрический эффект удается реализовать и в гетероструктурах, представляющих собой контакты (а) пластины слоистого полупроводника InSe с естественной плоскостью (112) CdSn и P₂ и (б) электролита и пластины из кристалла II—IV—V₂. Характер анизотропии фототока в таких гетероструктурах в кристалле II—IV—V₂.

Эффективный энергетический барьер представляет собой также гетерокontakt кристаллов II—IV—V₂ со слоями различных широкозонных окислов [55]. Спектральный контур естественного фотополюхроизма таких структур определяется энергетическим спектром кристалла подложки. Высокая прозрачность слоев окислов, отсутствие влияния на состояние поляризации проникающего в активную область этих структур линейно поляризованного излучения и возможность за счет выбора толщины слоя окисла контролировать ширину спектральной полосы коэффициента фотополюхроизма открывают широкие перспективы их применения в поляризационной фотоэлектронике.

Изучение поляризационных свойств диодных структур в кристаллах II—IV—V₂ с решеткой халькопирита в итоге позволило предсказать и осуществить новый принцип повышения коэффициента фотополюхроизма [55]. До этого были созданы фотодетекторы на изотропных полупроводниках с инверсией знака фототока, достигавшейся за счет изменения длины волны неполяризованного излучения, координаты светового зонда, магнитного поля и т. п. [68].

Новый принцип повышения $\mathcal{P}_N > 100\%$ основан на векторной природе фототока. Если при изменении поляризации излучения обесценивается изменение направления фототока, то из выражения для коэффициента фотополюхроизма следует, что значение \mathcal{P}_N становится выше 100%, а в случае сближения амплитуд разнонаправленных фототоков он устремляется на бесконечность. Этот так называемый эффект гигантского фотополюхроизма экспериментально реализуется на прямо смещенных однобарьерных и двухбарьерных с встречно-направленными электрическими полями структурах.

Открытое явление гигантского фотополюхроизма представляет собой качественно новую ступень в развитии поляризационной фотоэлектроники, поскольку дает возможность значительно превысить дозволённый природой полупроводника дихроизм.

Комплексные исследования фоточувствительности большого круга энергетических барьеров на тройных полупроводниках свидетельствуют и том, что такие структуры могут использоваться в качестве широкополосных и селективных фотодетекторов, аналогичных фотодетекторам на соединениях III—V. Обнаруженная поляризационная фоточувствительность открыла возможность развития нового класса приборов полупроводниковой электроники — фотоанализаторов линейно поляризованного излучения. Это яркий пример того, как переход к освоению нового класса сложных алмазоподобных полупроводников приводит к созданию совершенно нового класса приборов. С другой стороны, знания, сформировавшиеся на базе изучения более сложных полупроводников II—IV—V₂, позволили реализовать поляризационную фоточувствительность и на их бинарных аналогах [69]. В результате взаимного влияния исследований бинарных и тройных аналогов удалось преодолеть односторонний характер существовавших фотопре-

образователей, позволяющих регистрировать только одну из двух главных характеристик излучения — его интенсивность, и перейти к созданию фотодетекторов нового поколения, которые позволяют наряду с интенсивностью регистрировать еще и вторую главную характеристику световой волны — ее поляризацию [53].

Создание поляриметрических фотодетекторов вместе с высокой степенью линейной поляризации рекомбинационного излучения ставит в последние годы новую задачу и перед полупроводниковой оптоэлектроникой. Эта задача сводится к созданию пары источник—фотоприемник, в которой в качестве несущего информацию параметра наряду с интенсивностью, как в существующих традиционных устройствах оптоэлектроники, начнет играть роль и поляризация электромагнитного излучения. Тройные соединения II—IV—V₂ являются ближайшими кандидатами для создания таких систем. Можно ожидать, что поляризационная оптоэлектроника позволит существенно увеличить объем передаваемой информации. При этом возникает также проблема создания волоконных линий связи, сохраняющих степень поляризации поступающего в них излучения.

Исследования электролюминесценции на соединениях II—IV—V₂ в основном пока ограничиваются лишь гетероструктурами на основе CdSnP₂ и InP, которые были получены жидкофазной эпитаксией тройного фосфида из богатого оловом расплава на подложки InP с ориентацией (100) [21]. При комнатной температуре внутренняя квантовая эффективность излучения таких структур достигает ~1% и имеет вид широкой полосы с максимумом при ≈ 0.8 эВ, что на ≈ 0.3 эВ ниже E_G обоих полупроводников. Данных по анизотропии электролюминесценции энергетических барьеров на кристаллах II—IV—V₂ в литературе пока нет. Очевидно, что этот вопрос нуждается в дальнейшем детальном изучении. Это позволит судить о возможностях кристаллов с решеткой халькопирита при создании электролюминесцентных источников линейно поляризованного излучения. Последнее особенно важно, поскольку рекомбинационное излучение светодиодов на полупроводниках III—V изотропно.

В последние годы были предприняты попытки наблюдать анизотропию токопереноса в ряде кристаллов II—IV—V₂, используемых при создании фотоанализаторов [70, 71]. Актуальность постановки измерений кинетических коэффициентов на ориентированных монокристаллах II—IV—V₂ возникла еще в самом начале их исследований. Именно тогда были изучены эффекты переноса в ориентированных кристаллах *n*-CdSnAs₂, из которых был установлен изотропный характер подвижности электронов [72], что соответствует теоретическим оценкам по анизотропии эффективной массы плотности состояний в зоне проводимости [20, 21]. Поскольку для фотодетектора на анизотропных кристаллах наряду с анизотропией фотоактивного поглощения существенную роль может играть также анизотропия токопереноса, возникла необходимость ответить и на вопрос относительно анизотропии токопереноса дырок. Действительно, согласно теоретическим расчетам эффективной массы плотности состояний в валентной зоне II—IV—V₂, можно было ожидать выраженную анизотропию токопереноса дырок [20, 21]. Следует подчеркнуть, что возможности постановки исследований анизотропии токопереноса открылись благодаря успехам в технологии II—IV—V₂. Согласно выполненным измерениям кинетических коэффициентов на ориентированных кристаллах, было установлено, что в кристаллах с высоким тетрагональным сжатием подвижность дырок доминирует в направлении тетрагональной оси [70] и ее следует учитывать при создании эффективных фотопреобразователей. В кристаллах с низким тетрагональным сжатием (ZnGeP₂) холловская подвижность дырок оказывается изотропной [71], что находится в полном соответствии с квазикубической моделью Хопфилда и принципом аналогий, позволяющим предсказывать свойства новых и, возможно, еще не синтезированных фаз.

Тройные полупроводники с решеткой халькопирита в последнее время привлекли внимание в качестве материалов для создания фотоэмиссионных источников поляризованных электронов. На пути поиска методов увеличения степени поляризации изучаются возможности одноосной деформации полупроводников III—V [73]. При одноосном сжатии кристалла GaAlAs, например, возникает ось квантования вдоль деформации и как следствие снижается вырождение состояний в валентной зоне, а степень поляризации выходит за пределы 50%. Экспериментально была обнаружена степень поляризации электронов = 80% от деформированного кристалла GaAlAs. Деформация может быть обеспечена и при эпитаксиальном наращивании слоев III—V на такие подложки, когда в результате рассогласования параметров решеток обеспечивается упругая квазиодноосная деформация. В полупроводниках II—IV—V₂ такая деформация уже определена природой межатомных сил связи. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о получении на ZnSiAs₂ и CdSiAs₂ высокой степени поляризации фотоэмитированных электронов, что демонстрирует перспективность дальнейших исследований в этом направлении.

Сейчас перед технологией и физикой тройных полупроводников с решеткой халькопирита стоит много важных и трудных задач. Главная из них заключается в том, чтобы получить более совершенные и крупные монокристаллы, содержащие минимальное количество неконтролируемых примесей и собственных дефектов решетки. Решение этой задачи позволит значительно расширить и углубить знания о взаимосвязи физических свойств с реальной структурой кристалла. Это важно для утверждения сложных полупроводников в тех областях, где их такие параметры как двулучепреломление, нелинейная восприимчивость, естественный фотополюхроизм, степень линейной поляризации фотолюминесценции, эффективность излучательных процессов и т. п. обеспечивают им возможность выдержать конкуренцию со стороны традиционно используемых материалов. В этом отношении чрезвычайно перспективны методы получения монокристаллов при пониженных относительно фазового перехода халькопирит → сфалерит температурах и с обеспечением роста кристаллов на затравку в актуальных для достижения синхронизма направлениях. Необходимо указать также, что совершенствование качества кристаллов даст возможность значительно улучшить технологию создания приборных структур на основе соединений II—IV—V₂. Основные физические проблемы в области полупроводников II—IV—V₂ были указаны выше. Они также требуют своего дальнейшего решения.

В последние годы вновь наблюдается расширение исследований тройных полупроводников II—IV—V₂. Это вызвано тем, что четко определились объекты, и области, где в этом направлении могут быть обеспечены их существенные преимущества за счет привлечения новых для полупроводниковой электроники материалов. Однако хочется подчеркнуть, что лаборатория Д. Н. Наследова была пионером в этой области науки и достигла значительных успехов в получении, исследовании и определении актуальных применений полупроводниковых соединений типа II—IV—V₂. Это достижение стало возможным, поскольку оно базировалось на опыте и знаниях физических закономерностей в бинарных аналогах III—V, явившись тем самым следствием естественного передвижения по «лестнице» исследований в ходе усложнения атомного состава бинарного соединения по схеме «перекрестных» замещений III₂ → II—IV. Это уже одна из важных и объективно сложившихся глав физики и техники полупроводников, которая является прекрасной иллюстрацией воплощения в жизнь слов Д. Н. Наследова, вынесенных в эпиграф данной работы.

- [1] Д. Н. Наследов Вестн. АН СССР, В 4, 37 (1968).
- [2] Н. А. Горюнова. Серое олово Канд. дис. ФТИ АН СССР, 145 Л (1950)
- [3] Д. Н. Наследов ФТП, 1, 1648 (1967)
- [4] Арсенид галлия. Получение и свойства Коллект. моногр. Под ред. Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследова, 472 М (1973)
- [5] Ж. И. Алферов, Б. В. Царенков ФТП, 19, 2113 (1985)
- [6] O. G. Folbert Pat BDR № 1044980 (1955)
- [7] C. H. I. Goodman Phys. Chem. Sol., 6, 305 (1958)
- [8] A. S. Borschevski, N. A. Goryunova, F. P. Kesamanly, D. N. Nasledov Phys. St. Sol., 21, 9 (1967).
- [9] O. G. Folbert, H. Pfister. Halbleiter und Phosphore. Braunschweig. Vieweg 474 (1956)
- [10] A. Rabenau, P. Eckerlin Naturwissenschaften, 46, 106 (1959)
- [11] D. V. Gasson, P. J. Holmes. J. Phys. Chem. Sol., 23, 129 (1962)
- [12] Н. А. Горюнова, С. Мамаев, В. Д. Прочухан ДАН СССР, 142, 623 (1962).
- [13] Н. А. Горюнова. Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 120 (1957)
- [14] Р. Ф. Мехтиев, Э. О. Османов, Ю. В. Рудь ПТЭ, № 2, 179 (1964).
- [15] Р. А. Горюнова, Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследов, Ю. В. Рудь. ФТТ, 6, 113 (1964).
- [16] А. А. Вайполин, Ф. М. Гашимзаде, Н. А. Горюнова, Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследов, Э. О. Османов, Ю. В. Рудь. Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 1085 (1964).
- [17] А. С. Борщевский, Ю. В. Рудь, Ю. К. Ундалов. ФТП, 7, 1570 (1973)
- [18] В. С. Григорьева, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь, А. А. Яковенко ФТП, 8, 1582 (1974).
- [19] А. А. Вайполин, Н. А. Горюнова, Э. О. Османов, Ю. В. Рудь, Д. Н. Третьяков ДАН СССР, 154, 1116 (1964).
- [20] Полупроводники $A^2V^4CO^{25}$. Коллект. моногр. Под ред. Н. А. Горюновой, Ю. А. Валова, 376 М. (1974).
- [21] J. L. Shay, J. H. Wernik. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, 242. Oxford (1975).
- [22] В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь, М. Сергинов. Изв. АН СССР. сер. Неорг. матер., 9, 1157 (1973)
- [23] В. Д. Прочухан. Полупроводниковые материалы типа $A^2V^4CO^{25}$ Материалы VI зимней школы по физике полупроводников, 280. Л. (1974).
- [24] А. А. Вайполин, Ф. П. Кесаманлы, Ю. В. Рудь. Изв. АН СССР. сер. Неорг. Матер., 3, 974 (1967).
- [25] Б. Н. Вейц, В. Я. Григалис, Ю. Д. Лисин, Э. О. Османов, Ю. В. Рудь. Химическая связь в кристаллах полупроводников и металлов. Наука и техника, 122. Минск (1973).
- [26] Н. А. Горюнова, Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследов, В. В. Негрескул, Ю. В. Рудь, С. В. Слободчиков. ФТТ, 7, 1312 (1965).
- [27] Ф. П. Кесаманлы, С. Г. Кройтору, Ю. В. Рудь, В. В. Соболев, Н. Н. Сырбу. ДАН СССР, 163, 868 (1965).
- [28] D. V. Gasson, P. J. Holmes, E. C. Jennige, V. R. Varathe, J. E. Parrot. J. Phys. Chem. Sol., 23, 1291 (1962).
- [29] E. J. Osmanov, Yu. V. Rud', M. E. Stralkovskii. Phys. St. Sol., 26, 85 (1968).
- [30] Ю. В. Рудь, М. Таштанова. ФТГ, 15, 3108 (1973).
- [31] А. А. Вайполин, Н. А. Горюнова, Э. О. Османов, Ю. В. Рудь. ДАН СССР, 160, 633 (1965).
- [32] А. А. Вайполин, Э. О. Османов, Ю. В. Рудь. ФТТ, 7, 2266 (1956).
- [33] А. С. Борщевский, К. Овезов, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь. ФТП, 10, 126 (1976).
- [34] В. Н. Брудный, М. А. Кривов, А. И. Потапов, Р. В. Масагутава, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь. Письма ЖТФ, 4, 41 (1978).
- [35] А. С. Борщевский, Ю. В. Рудь, Ю. К. Ундалов. ФТП, 7, 1570 (1973).
- [36] А. Мамедов, Ю. В. Рудь, Ю. К. Ундалов. Письма ЖТФ, 6, 555 (1980).
- [37] G. K. Averkieva, N. A. Goryunova, V. D. Prochukhan, Yu. V. Rud', M. Serginov. Phys. St. Sol. (a), 5, 371 (1971).
- [38] Ч. Довлетмуратов, К. Овезов, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь. Письма ЖТФ, 1, 878 (1975).
- [39] Г. Ф. Караваев, А. С. Пополовной. ФТТ, 8, 2143 (1966).
- [40] N. A. Goryunova, A. S. Poplavnoi, Yu. I. Popugalov, V. A. Chaldyshev. Phys. St. Sol., 39, 9 (1970).
- [41] Н. А. Захаров, В. А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика, 29, 19 (1986).
- [42] А. Шилейка. В сб. Многодолинные полупроводники. Под ред. Ю. Пожелы, 143. Вильнюс (1978).
- [43] Ф. М. Берковский, Д. З. Гарбузов, Н. А. Горюнова, Г. В. Лошакова, С. М. Рывкин, Г. П. Шпеньков. ФТП, 2, 744 (1968).
- [44] Ф. М. Берковский, Н. А. Горюнова, В. М. Орлов, С. М. Рывкин, В. И. Соколова, Е. В. Цветкова, Г. П. Шпеньков. ФТП, 2, 1218 (1968).
- [45] Г. К. Аверкиева, Н. А. Горюнова, В. Д. Прочухан, С. М. Рывкин, М. Сергинов, Ю. Г. Шретер. ФТП, 5, 171 (1971).
- [46] Н. А. Горюнова. Тр. IX Межд. конф. по физике полупроводников, 1267. Л. (1969).
- [47] Ю. В. Рудь, М. Сергинов. ФТП, 19, 1718 (1985).

- 448] Н. А. Горюнова, С. М. Рывкин, И. М. Фишман, Г. П. Шпеньков, И. Д. Яроцкий. ФТП, 2, 1525 (1968).
- [49] Г. А. Сихарулидзе, В. М. Тучкевич, Ю. И. Уханов, Ю. В. Шмарцев. ФТП, 8, 1159 (1966).
- [50] Г. А. Бабонас, С. А. Марцинкявичус, А. Ю. Шилейка. Изв. вузов. Физика, 29, 41 (1986).
- [51] Л. М. Сусликов, В. Ю. Сливка. В сб.: Квантовая электроника, 69. Киев (1984).
- [52] В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь. ФТП, 12, 209 (1978).
- [53] Ю. М. Андреев, Т. В. Ведерникова, А. А. Бетин, В. Г. Воеводин, А. И. Грибенюков. Квант. электрон., 12, 1535 (1985).
- [54] А. С. Борщевский, А. М. Кунаев, С. Г. Кусаинов, А. А. Лебедев, Ю. В. Рудь, Ю. К. Ундалов. ФТП, 9, 1021 (1975).
- [55] Ю. В. Рудь. Изв. вузов. Физика, 29, 68 (1986).
- [56] H. Gobrecht, A. Bartschat. Z. Physik, 156, 131 (1959).
- [57] Ю. В. Рудь, Г. А. Медведкин. А. с. № 671634. БИ. № 26, 310 (1981).
- [58] И. А. Мальцева, Ю. В. Рудь. Письма ЖТФ, 2, 266 (1976).
- [59] Ю. В. Рудь, И. А. Мальцева. ФТТ, 19, 870 (1977).
- [60] Ю. В. Рудь. ФТП, 17, 2208 (1983).
- [61] Ю. В. Рудь, А. А. Вайполин, Е. С. Калевич, Г. А. Медведкин, З. А. Паримбеков, В. И. Соколова. ФТП, 15, 2366 (1981).
- [62] Yu. V. Rud'. In: Tagungsbericht des Kolloquiums 4. Verbindungshalbleiter Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Physikalischen Eigenschaften. Freiberg/Sa. 1. bis 3. Juni 1977. S. 15—25.
- [63] А. А. Лебедев, К. Овезов, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь. Письма ЖТФ, 1, 195 (1975).
- [64] Ч. Довлетмурадов, К. Овезов, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь, М. Сергинов. Письма ЖТФ, 1, 879 (1975).
- [65] Ч. Довлетмурадов, К. Овезов, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь, М. Сергинов. ФТП, 10, 1659 (1976).
- [66] V. Yu. Rud', Yu. V., Serginov, M. A. Tairov. Phys. St. Sol. (a), 113, 207 (1989).
- [67] Ю. В. Рудь, Ю. К. Ундалов, Н. Е. Дагина. ФТП, 13, 515 (1979).
- [68] А. А. Гуткин, М. В. Дмитриев, Д. Н. Наследов. А. с. № 383125. БИ. 175 (1973).
- [69] С. Г. Конников, Д. Мелебаев, В. Ю. Рудь, М. Сергинов. Письма ЖТФ, 18, 39 (1992).
- [70] В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь. Письма ЖТФ, 16, 9 (1990).
- [71] В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь. Изв. АН СССР. сер. Неорг. матер., 27, 1557 (1991).
- [72] Т. А. Полянская, И. Н. Зимкин, В. М. Тучкевич, Ю. В. Шмарцев. ФТП, 2, 1454 (1968).
- [73] Г. К. Зырянов. Эмиссия поляризованных электронов, 272. Л. (1991).

Редактор В. В. Чалдышев