

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ
(ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФАКУЛЬТЕТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРОВ
КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОНИКИ
СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 200100

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
АНТИМОНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Студент _____ С. А. Варнавский

Руководитель работы _____ С. Ф. Маренкин

Консультанты:

по экономике и управлению производством _____ Н. О. Вихрова

по безопасности жизнедеятельности _____ И. В. Бабайцев

по охране окружающей природной среды _____ И. В. Бабайцев

по стандартизации и метрологии _____ П. А. Нестеренко

Нормоконтроль проведен _____ П. А. Нестеренко

Рецензент _____ К. К. Палкина

Работа рассмотрена кафедрой и допущена к защите в ГАК

Заведующий кафедрой _____ Л. В. Кожитов

Декан факультета _____ Ю. В. Осипов

Москва июнь 2003

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ
(ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Факультет ПМП

Кафедра ТМЭ

"УТВЕРЖДАЮ"

Заведующий кафедрой,

профессор Л.В.Кожитов

" " 2003 г.

ДИПЛОМНОЕ ЗАДАНИЕ

Студенту группы Варнавский Сергей Александрович

1. Тема дипломной работы: Синтез и свойства монокристаллов антимонидов цинка и кадмия.

2. Цель дипломной работы: Вырастить монокристаллы ZnSb и CdSb. Изучить их оптические, электрические и магнитные свойства.

3. Исходные данные: Фазовые диаграммы равновесия систем Zn – Sb и Cd – Sb. Широкая область прозрачности монокристаллов ZnSb и CdSb в ИК области спектра. Наличие эффекта поперечной термо-Э.д.с.

4. Основная литература:

4.1. Монографии, учебники и т.п. Лазарев В.Б. и др. «Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^V$ », М.: – Наука, 1978, 256 с.

Л.И. Анатычук Термоэлементы и термоэлектрические устройства, — справочник, изд. Наукова думка, 1979, 768 с.

4.2. Отчёты по НИР, диссертации, дипломные работы и т.п. Маренкин С.Ф. Соединения цинка и кадмия с фосфором, мышьяком, сурьмой и эвтектические композиции на их основе, как новые полупроводниковые материалы для электронной техники: дис...докт. хим. наук. – М., ИОНХ АН СССР, 1988.

4.3. Периодическая литература

4.4. Справочники и методическая литература (в том числе литература по методам обработки экспериментальных данных) физико-химические свойства полупроводниковых веществ, справочник, М.: — Наука, 1979, 339 с.

5. Перечень основных этапов исследования и форма промежуточной отчетности по каждому этапу: Синтез поликристаллов ZnSb и CdSb. Выращивание монокристаллов, Изучение оптических, электрических и магнитных свойств.

6. Аппаратура и методики, которые должны быть использованы в работе: Печи для синтеза и роста, вакуумный пост, установка Холла.

7. Использование ЭВМ: Для обработки полученных данных, написания и редактирования работы.

8. Перечень подлежащих разработке вопросов по экономике НИР: Расчёт технико-экономического обоснования; расчёт сметы затрат; оценка экономической эффективности по методу минимума затрат.

Согласовано:

Консультант по экономике и управлению производством

9. Перечень подлежащих разработке вопросов безопасности жизнедеятельности и охраны окружающей природной среды: Анализ опасных и вредных факторов в работе, инженерная разработка мер защиты от поражения электрическим током.

Согласовано:

Консультант по безопасности жизнедеятельности
и охране окружающей природной среды

10. Перечень (примерный) основных вопросов, которые должны быть рассмотрены и проанализированы в литературном обзоре: Фазовые диаграммы систем Cd – Sb и Zn – Sb, физическое и кристаллическое строение CdSb и ZnSb. Методы роста монокристаллов.

11. Перечень (примерный) графического и иллюстративного материала: Фазовые диаграммы систем Cd – Sb и Zn – Sb, технологическая схема роста монокристаллов, схемы печей для роста и синтеза.

12. Руководитель работы:

Профессор, д.т.н.

С. Ф. Маренкин

13. Консультанты по работе (с указанием относящихся к ним разделов):

по технологии:

С. Г. Михайлов

по экономике:

Н. О. Вихрова

по БЖД и охране окружающей среды:

И. В. Бабайцев

по метрологии:

П. А. Нестеренко

Дата выдачи задания: _____

Задание принял к исполнению студент:

С. А. Варнавский

Аннотация

Антимониды кадмия и цинка являются перспективными материалами для создания отрезающих фильтров, иммерсионных элементов и высокочувствительных термоэлементов за счет анизотропии их электрических и оптических свойств, которая определяется структурными особенностями данных соединений.

Целью данной дипломной работы является получение больших, структурно-совершенных, легированных и нелегированных кристаллов антимонидов кадмия и цинка, а также исследование их электрических, термоэлектрических, оптических и магнитных свойств методом ЯКР.

Дипломная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка использованной литературы.

Во введении обсуждается актуальность выбранной темы, формируется цель работы.

В первой главе рассматриваются фазовые диаграммы, кристаллические структуры и физические свойства CdSb и ZnSb . Проведён анализ литературных данных по физическим свойствам антимонидов цинка и кадмия.

Вторая глава посвящена эксперименту по синтезу поликристаллов и росту монокристаллов CdSb и ZnSb , а также исследованиям их электрофизических и оптических параметров. В работе дано описание технологического оборудования для роста, синтеза и исследований, а также описан технологический процесс и приведены оптимальные технологические условия, обеспечивающие получение легированных и нелегированных монокристаллов. В дипломе изложены вопросы обеспечения экологической безопасности экспериментов.

В третьей главе рассматривается экономическая часть работы. Сравниваются несколько методов выращивания монокристаллов и выбирается наиболее оптимальный по экономической эффективности.

Данная работа изложена на 70 страницах, содержит 13 рисунков, 7 таблиц, список использованных источников из 39 наименований.

Содержание

Введение	7
1 Аналитический обзор литературы	9
1.1 Антимонид кадмия	9
1.1.1 Фазовая диаграмма системы кадмий – сурьма	9
1.1.2 Кристаллическая структура	9
1.1.3 Физические свойства	11
1.2 Антимонид цинка	12
1.2.1 Фазовая диаграмма системы цинк – сурьма	12
1.2.2 Кристаллическая структура	14
1.2.3 Физические свойства	14
1.3 Методы получения полупроводниковых монокристаллов	15
1.3.1 Метод Чохральского	15
1.3.2 Горизонтальный метод направленной кристаллизации	17
1.3.3 Метод Бриджмена (вертикальный вариант)	17
1.4 Электрические и оптические свойства монокристаллов	18
1.4.1 Электрические свойства монокристаллов	18
1.4.2 Оптические свойства	21
1.5 Основы ядерного квадрупольного резонанса	23
1.5.1 Физические основы ядерного квадрупольного резонанса	23
1.5.2 Спектральные параметры, измеряемые методом ЯКР	23
1.6 Выводы по литературному обзору	26
2 Экспериментальная часть	28
2.1 Синтез поликристаллов	28
2.2 Рост монокристаллов	32
2.3 Методы исследования электрических свойств	36
2.3.1 Измерение сопротивления и постоянной Холла	36
2.3.2 Измерение термо-э.д.с.	38

2.3.3	Погрешность измерений при исследовании электрических свойств	39
2.3.4	Исследование оптического пропускания	41
2.4	Снятие спектров ЯКР	43
2.4.1	Аппаратура для регистрации спектров ЯКР	44
2.4.2	Методика проведения эксперимента по ЯКР	46
2.5	Безопасность жизнедеятельности и экология	46
2.5.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов, сопутствующих экспериментальной части дипломной работы	46
2.5.2	Краткая физико-химическая характеристика, токсичность и пожаровзрывоопасность используемых веществ и материалов	48
2.5.3	Санитарно-гигиенические и противопожарные характеристики лабораторного помещения	48
2.5.4	Разработка мер защиты от опасных и вредных факторов	52
2.5.5	Инженерная разработка мер защиты от основного вредного опасного или вредного фактора, сопутствующего выполнению экспериментальной части работы (расчет защитного заземления)	53
2.5.6	Экология	56
2.6	Обсуждение полученных результатов	57
3	Экономика научно-исследовательской работы (НИР)	58
3.1	Технико-экономическое обоснование НИР	58
3.2	Смета затрат на проведение исследования	59
3.2.1	Расчет заработной платы и отчислений на социальное страхование	59
3.2.2	Расчет материальных и сырьевых затрат	60
3.2.3	Расчет энергетических затрат	60
3.2.4	Расчет затрат, связанных с использованием приборов и лабораторного оборудования	62
3.2.5	Расчет накладных расходов	63
3.2.6	Расчет суммарных затрат на проведение НИР	63
3.3	Экономическая оценка результатов НИР	63
3.4	Выводы по экономической части НИР	66

Выводы	67
Список использованных источников	68

Введение

Целью данной дипломной работы является получение больших, структурно-совершенных, легированных и нелегированных кристаллов антимонидов кадмия и цинка, а также исследование их электрических, термоэлектрических, оптических и магнитных свойств.

Соединения CdSb и ZnSb отличаются высокой анизотропией физических свойств, в частности, эффект поперечной термо-э.д.с., характерный для этих полупроводников, находит применение на практике для создания неселективных приёмников теплового излучения.

Антимониды кадмия и цинка являются хорошими материалами для ИК-фильтров и иммерсионных линз, которые обеспечивают эффективную защиту фотоприёмников от источников естественной и искусственной радиационной засветки, а также для фильтров, обеспечивающих пропускание излучения в интервале длин волн (2,5 – 40) мкм. CdSb, легированный Ag, является хорошим материалом для термоэлементов, а CdSb, легированный Te, – для терморезисторов.

Новым направлением использования CdSb и ZnSb является применение этих материалов как датчиков слабых магнитных полей (до 20 эр). Это является следствием наличия осцилляций спектра при использовании метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). С целью усиления магнитной чувствительности CdSb была поставлена задача получить монокристаллы CdSb, легированные Mn.

В результате работы были выращены крупные (10x10x100 мм), структурно-совершенные монокристаллы CdSb, нелегированные и легированные Mn, и нелегированные монокристаллы ZnSb. На выращенных монокристаллах проведены эксперименты, изучающие электрические свойства, постоянную Холла и спектры оптического пропускания.

В работе впервые исследована магнитная чувствительность CdSb и ZnSb методом ЯКР. Обнаружены осцилляции спектра ЯКР на определённых ориентациях кристаллов при наложении слабого магнитного поля (до 45 эр). Полученные резуль-

таты позволяют говорить о наличии локальных упорядоченных магнитных полей внутри кристалла.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Антимонид кадмия

1.1.1 Фазовая диаграмма системы кадмий – сурьма

Диаграмма фазовых равновесий (рисунок 1) в этой системе построена на основе термического и микроструктурного анализов в [1]. В зависимости от режима термообработки и способа охлаждения сплавы Cd и Sb могут кристаллизоваться в соответствии со стабильной (сплошная линия) и метастабильной (пунктирная линия) диаграммами состояния. Максимум на стабильной ветви диаграммы отвечает соединению CdSb, плавящемуся конгруэнтно при 457,6 °C и образующему две эвтектики: CdSb + Cd(e₁), температура плавления 290 °C, состав 7 ат.% Sb и CdSb + Sb(e₂), температура плавления 445 °C, состав 57 ат.% Sb. Соединение Cd₃Sb₂ метастабильно и кристаллизуется из расплавов содержащих от 30 до 52 ат.% Sb. В сплавах, содержащих до 40 ат.% Sb в равновесных условиях Cd₃Sb₂ распадается в твёрдом состоянии по реакции $Cd_3Sb_2 = 2CdSb + Cd$. При содержании свыше 40 ат.% Sb равновесие устанавливается с помощью реакции $Cd_3Sb_2 + Sb = 3CdSb$. Неравновесная кристаллизация сплавов состава (7 – 34) ат.% Sb приводит к перитектической реакции: $L (34 \text{ ат.\% Sb} + Cd = Cd_3Sb_2 \text{ при } 410 \text{ °C})$. Cd₃Sb₂ образует с кадмием эвтектику (e₃), содержащую 7,7 ат.% Sb с температурой плавления 558 К. Состав метастабильной эвтектики (e₄) Cd₃Sb₂+Sb с температурой плавления 395 °C – 52 ат.% Sb. В системе Cd – Sb имеется также антимонид Cd₄Sb₃ с температурой плавления 460 °C, который при 236 °C диссоциирует: $Cd_4Sb_3 = 3CdSb + 4Cd$. При 169 °C происходит диссоциация $3Cd_3Sb_2 \rightarrow 2Cd_4Sb_3 + Cd$.

1.1.2 Кристаллическая структура

Антимониды кадмия кристаллизуются в ромбической сингонии (пространственная группа $Pbca=D_{2h}^{15}$, $Z=8$) [2].

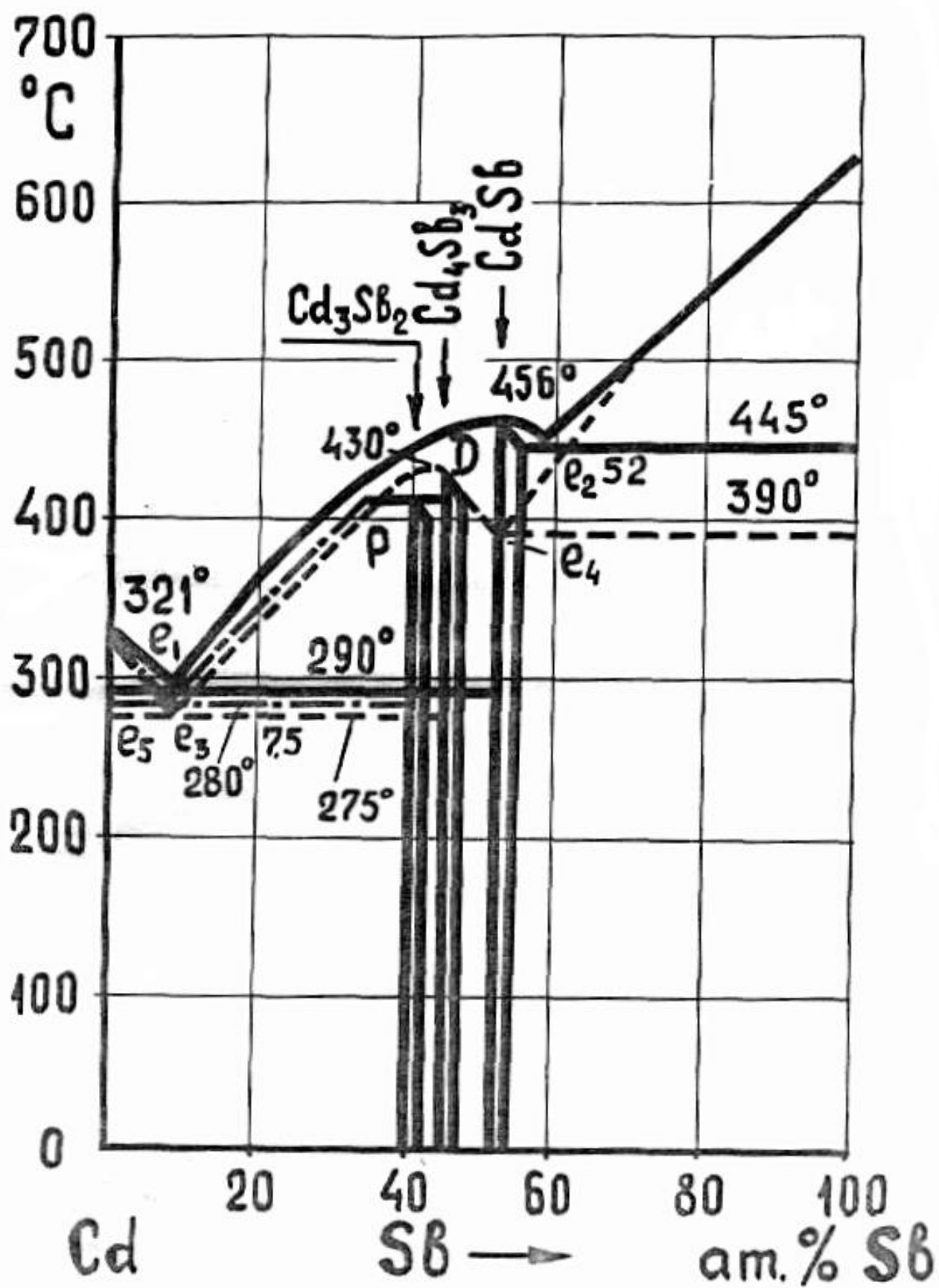
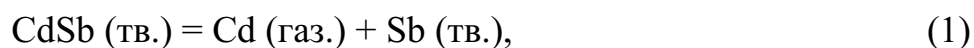


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы кадмий – сурьма /1/

Авторы /2/ приводят близкие по значению параметры элементарной ячейки соединения: $a=0,6471$ нм, $b=0,8253$ нм, $c=0,8526$ нм. Структуру CdSb можно рассматривать как сильно деформированную структуру алмаза, в которой каждый атом Sb тетраэдрически окружён тремя атомами Cd и одним атомом Sb. Химическая связь в CdSb осуществляется посредством образования sp -гибридных орбиталей с атомами металла и связи Sb – Sb. В то же время численные значения межатомных расстояний и углов связи дают основание рассматривать химическую связь в этом соединении как промежуточную между p^3 - и sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей Sb; сильно связаны только два атома Cd и Sb, третий атом Cd находится на большом расстоянии /2/.

1.1.3 Физические свойства

Термическая диссоциация CdSb исследована методом точки росы в интервале температур $(287 - 448) ^\circ\text{C}$ /2/. Показано, что в этих условиях происходит реакция



с температурной зависимостью давления пара

$$\text{LgP (Па)} = -957600/T + 1330. \quad (2)$$

Теплота реакции (1) равна $4186,8$ Дж/моль.

Теплота и энтропия плавления CdSb приведены в справочнике /3/: $\Delta H_{\text{пл}}=(32,1\pm0,4)$ кДж/моль; $\Delta S_{\text{пл}}=44$ Дж/(моль·град), а теплота образования $\Delta H_{\text{f } 298}^{\circ}=-25,54$ кДж/моль и энтропия $S_{298}^{\circ}=(94,62\pm4,2)$ Дж/(моль·град).

Одной из интересных физико-химических особенностей антимонида кадмия является образование электрически активных точечных дефектов при термообработке в области сравнительно низких температур (начиная со $100 ^\circ\text{C}$) /4/. При этих же температурах начинается заметная диссоциация CdSb.

Масс-спектрометрическое исследование показало, что выше 160 °С в CdSb идёт интенсивное образование основного вида точечных дефектов – вакансий кадмия. Образование этих дефектов является основной причиной невоспроизводимости электрических и оптических свойств антимонида кадмия после термообработки.

Антимониды кадмия обладают хорошо выраженной анизотропией физических свойств /2/. Анизотропия подвижности электронов не так велика, как анизотропия подвижности дырок. Такая сложная анизотропия приводит к любопытной картине: в области собственной проводимости для некоторых направлений наблюдается смена знака постоянной Холла.

Ширина запрещённой зоны антимонида кадмия составляет 0,48 эВ /5/.

Анизотропия термо-э.д.с. и теплопроводности исследованы в работе /6/. Анизотропия теплопроводности отличается от анизотропии электропроводности и термо-э.д.с., что следует из исследований нелегированных образцов p-CdSb /6/. Если для электропроводности в примесной области справедливо соотношение $\sigma_{33} > \sigma_{11} > \sigma_{22}$, то для теплопроводности – $\chi_{33} \sim \chi_{22} > \chi_{11}$.

Большие значения термо-э.д.с. и малые значения теплопроводности (при 300 К $\chi \approx 10^{-2}$ Вт/см·град) обуславливают высокие значения параметров термоэлектрической добротности (10^{-3} град⁻¹).

1.2 Антимонид цинка

1.2.1 Фазовая диаграмма системы цинк – сурьма

Диаграмма состояния этой системы изучена в /7, 8/ (рисунок 2) на основе комплекса методов физико-химического анализа. В системе существуют 3 соединения Zn_3Sb_2 , Zn_4Sb_3 , ZnSb. Два из них – ZnSb и Zn_4Sb_3 – плавятся инконгруэнтно при температуре 546 °С и 563 °С, третье – Zn_3Sb_2 – конгруэнтно при 566 °С. Для ZnSb характерна узкая область гомогенности и отсутствие полиморфизма. Два другие антимонида цинка имеют фазовые переходы: Zn_3Sb_2 при температурах 405 °С и 455 °С переходит в ϵ - ζ - χ – модификации. Zn_4Sb_3 претерпевают поли-

морфные превращения при температурах 493 °С и 530 °С. Кроме того, β - Zn_4Sb_3 при температуре ~ -10 °С превращается в α - Zn_4Sb_3 . ZnSb образует с сурьмой стабильную эвтектику с температурой плавления 505 °С и составом 32 ат.% цинка проводится в условиях, близких к равновесным.

При быстром охлаждении, согласно /9/, в закристаллизовавшихся сплавах ZnSb образуется метастабильная эвтектика $\text{Zn}_3\text{Sb}_2 + \text{Sb}$ с температурой плавления 482 °С, состав которой 38 ат.% Zn. По данным /10/ метастабильная эвтектика образована $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 + \text{Sb}$. Zn_3Sb_2 образует с Zn эвтектику (e_1), состав которой 98,6 ат.% Zn, температура плавления 413,75 °С. Горизонталь $T = 405$ °С на диаграмме состояния Zn – Sb соответствует разложению Zn_3Sb_2 на $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 + \text{Zn}$.

1.2.2 Кристаллическая структура

Антимониды цинка также кристаллизуются в ромбической сингонии (пространственная группа $R\bar{3}c=D_{2h}^{15}$, $Z=8$) /2/. Авторы /2/ приводят близкие по значению параметры элементарной ячейки соединения: $a=0,6218$ нм, $b=0,7741$ нм, $c=0,8115$ нм.

Структуру ZnSb можно рассматривать как сильно деформированную структуру алмаза, в которой каждый атом Sb тетраэдрически окружён тремя атомами Zn и одним атомом Sb. Химическая связь в ZnSb осуществляется посредством образования sp^3 -гибридных орбиталей с атомами металла и связи Sb – Sb. В то же время численные значения межатомных расстояний и углов связи дают основание рассматривать химическую связь в этом соединении как промежуточную между p^3 - и sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей Sb; сильно связаны только два атома Zn и Sb, третий атом Zn находится на большом расстоянии /2/.

1.2.3 Физические свойства

Антимониды цинка также обладают хорошо выраженной анизотропией физических свойств /2/. Анизотропия подвижности электронов не так велика, как анизо-

тропия подвижности дырок. Такая сложная анизотропия приводит к любопытной картине: в области собственной проводимости для некоторых направлений наблюдается смена знака постоянной Холла.

Ширина запрещённой зоны антимонида цинка составляет 0,5 эВ /5/.

1.3 Методы получения полупроводниковых монокристаллов

1.3.1 Метод Чохральского

Данный метод заключается в наращивании монокристалла на затравку при её опускании в расплав, находящийся в кварцевом тигле, и при последующем подъёме /11/. Установка для выращивания кристалла состоит из рабочей камеры, в которой проходит процесс роста, блока управления, систем подачи водорода и охлаждения.

В рабочей камере находится графитовый нагреватель. Наверху – механизмы, обеспечивающие вращение и перемещение затравки относительно тигля с расплавом. Тигель с поликристаллом перемещается в рабочую камеру, из которой откачивается воздух. После расплавления шихты опускают монокристаллическую затравку. Для предотвращения испарения легколетучего компонента расплав покрывают слоем жидкого флюса (обезвоженного расплава борного ангидрида) и в камере создают избыточное давление инертного газа (Ar). Когда затравка оплавится, включают механизмы вращения и подъёма. Для уменьшения радиального градиента температур тигель и растущий кристалл вращаются в противоположных направлениях.

Данный метод позволяет выращивать кристаллы диаметром до 400 мм и длиной около 1 метра. Недостатком этого метода является повышенное содержание кислорода. Распределение носителей тока по длине и диаметру кристалла получается более равномерное по сравнению с кристаллами, полученными методом зонной перекристаллизации. Монокристаллы из одного и того же поликристаллического материала, полученные по методу Чохральского, имеют концентрацию носителей заряда в 2–3 раза ниже, чем по методу зонной плавки.

Монокристаллы ZnSb и CdSb были получены по методу Чохральского /8/. Выращивание кристаллов проводили из предварительно синтезированных соединений. Синтез проводили сплавлением цинка (кадмия) с сурьмой, в атмосфере водорода. Исходные компоненты в стехиометрическом соотношении помещались в кварцевую ампулу, которая устанавливалась в реактор. Через отверстия в подставке пропускался очищенный водород, давление которого контролировалось ротаметром. Водород использовали спектрально чистый и дополнительно очищали от кислорода и воды в ловушках, заполненных окисью палладия, силикагелем, активированным углём. Синтез проводили следующим образом: реактор вакуумировали до $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, затем продували водородом, после включали печь, а для лучшей гомогенизации расплава использовали мешалку. Потеря веса при синтезе не превышала 0,01 масс.% от общего веса исходных компонентов.

Монокристаллические затравки получали методом зонной перекристаллизации.

Тигель с поликристаллическим ZnSb (CdSb) помещали в рабочую камеру. Камера герметически закрывалась и откачивалась до $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего промывалась водородом, а затем в ней создавалось избыточное давление водорода около $(2 - 3) \cdot 10^5$ Па и включался нагреватель. После расплавления шихты опускали затравку, когда она расплавлялась, включали механизм вращения и подъёма.

Особенностью выращивания монокристаллов ZnSb было применение специального затравкодержателя, который снабжался предохранительным колпаком, изготовленным из четырёх графитовых лепестков. Колпак раскрывался только тогда, когда касался зоны расплава. Это позволило защитить затравку от конденсации пара цинка, которая приводила к образованию на поверхности затравки фазы Zn_3Sb_2 (особенность диаграммы состояния системы Zn – Sb).

Монокристаллы из одного и того же поликристаллического материала, полученные по методу Чохральского, имели концентрацию носителей заряда в 2 – 3 раза ниже, чем по методу зонной плавки /13/.

1.3.2 Горизонтальный метод направленной кристаллизации

Для получения монокристаллов антимонидов кадмия и цинка горизонтальным методом направленной кристаллизации используется установка «G-797» японского производства для направленной кристаллизации CdSb и ZnSb, с применением высокотемпературных коаксиальных тепловых труб ВКТТ-45/600.

Подобная модернизация позволила получить изотермические зоны протяжённостью 42 см с отклонением температуры по длине не более (0,1–0,15) К/см, с радиальным градиентом (0,01 – 0,02) К/см. Температуру печи поддерживают с погрешностью до $\pm 0,1$ К с помощью тиристорных блоков “Ассивон”.

Движение фронта кристаллизации по длине лодочки с расплавом осуществляется путём перемещения печного блока относительно неподвижной ампулы, что позволяет свести к минимуму вибрацию расплава. В одном и другом варианте кристаллы растят в стеклоуглеродных или графитовых цилиндрических лодочках, запаянных в кварцевые ампулы. Различные конструкции держателей затравок дают возможность легко ориентировать кристалл во время роста.

Данный метод обладает тем же недостатком, что и метод зонной перекристаллизации: из-за наличия большого свободного объёма ростовой ампулы нарушается стехиометрический состав. Плотность дислокаций получаемых кристаллов на уровне $(10^4\text{--}10^5)$ см⁻², коэффициент поглощения порядка 5 см⁻¹. Поэтому необходимо было создать установку и разработать технологию получения монокристаллов CdSb и ZnSb, исключаящую эти недостатки. Положительные результаты были получены при использовании вертикального варианта метода Бриджмена.

1.3.3 Метод Бриджмена (вертикальный вариант)

Суть метода Бриджмена состоит в том, чтобы создать зарождение на единственной границе между расплавом и кристаллом и проводить кристаллизацию в поле температурного градиента /14/.

Большим достоинством этого метода является с одной стороны, наличие двух зон, что позволяет создавать резкий температурный градиент, требуемый для зарождения и роста в той области тигля, которая выходит из наиболее горячей зоны, с другой стороны, обеспечивает поддержание температуры, необходимой для гомогенизации или стабилизации расплава в более холодной зоне, что улучшает структурное совершенство кристаллов. Вертикальный метод Бриджмена представляет интерес ещё и потому, что он характеризуется благоприятной тепловой геометрией: конвекционные эффекты в расплаве незначительны, в отличие от горизонтального метода и в то же время позволяет создать резкий температурный градиент, необходимый для подавления эффекта переохлаждения. В вертикальном методе загрузка симметрична относительно вертикальной оси, а в горизонтальном варианте такая симметрия отсутствует. В горизонтальном варианте расплав имеет большую свободную поверхность, в результате чего тепловое поле расплава оказывается неоднородным, и в нём могут возникать значительные конвекционные эффекты, большой свободный объём и значительное испарение легколетучего компонента, в отличие от вертикального метода. В вертикальном методе используется движение тигля. Расплавы находятся в цилиндрическом тигле с острым концом. Ещё одним достоинством метода Бриджмена является использование тиглей всевозможных форм. Конус ампулы увеличивает вероятность зарождения твёрдой фазы в одном малом объёме пространства. Цилиндрическая форма ампул, с экономической точки зрения оказывается преимуществом, так как позволяет получать кристаллы при полупромышленном выращивании стандартной формы и размеров.

Недостатками данного метода являются: сложность визуального наблюдения за процессом зарождения и роста, а также контакт расплава со стенками тигля, при охлаждении могут возникать большие внутренние напряжения в кристалле.

1.4 Электрические и оптические свойства монокристаллов

1.4.1 Электрические свойства монокристаллов

Антимонид кадмия и цинка кристаллизуются в орторомбической сингонии, пространственная группа $D_{4h}^{15} - P (bca) / 15, 16/$. Этот класс симметрии характеризу-

ется наличием трёх осей симметрии второго порядка и горизонтальной плоскостью симметрии, которые определяют число независимых компонентов тензора сопротивления ρ_{ij} , коэффициента Холла R_{ijk} и термо э.д.с. Также для CdSb характерно наряду со связями кадмий – сурьма наличие взаимодействия между атомами сурьмы. Поэтому, для изучения анизотропии электрических свойств CdSb и ZnSb. Образцы ориентировались вдоль основных кристаллографических направлений [100], [010] и [001].

Сведения о специальном исследовании анизотропии электропроводности не легированного антимонида кадмия в области собственной и примесной проводимости сообщались в /17, 18/.

При измерении эффекта Холла в температурной области (77 – 340) К заметной анизотропии коэффициента Холла в области примесной проводимости ниже 250 К отмечено не было /19, 20/, в тоже время в области смешанной проводимости анизотропия R_x возрастала /19, 21/. На рисунке 3 показаны температурные зависимости компонент тензоров удельного сопротивления и коэффициента Холла.

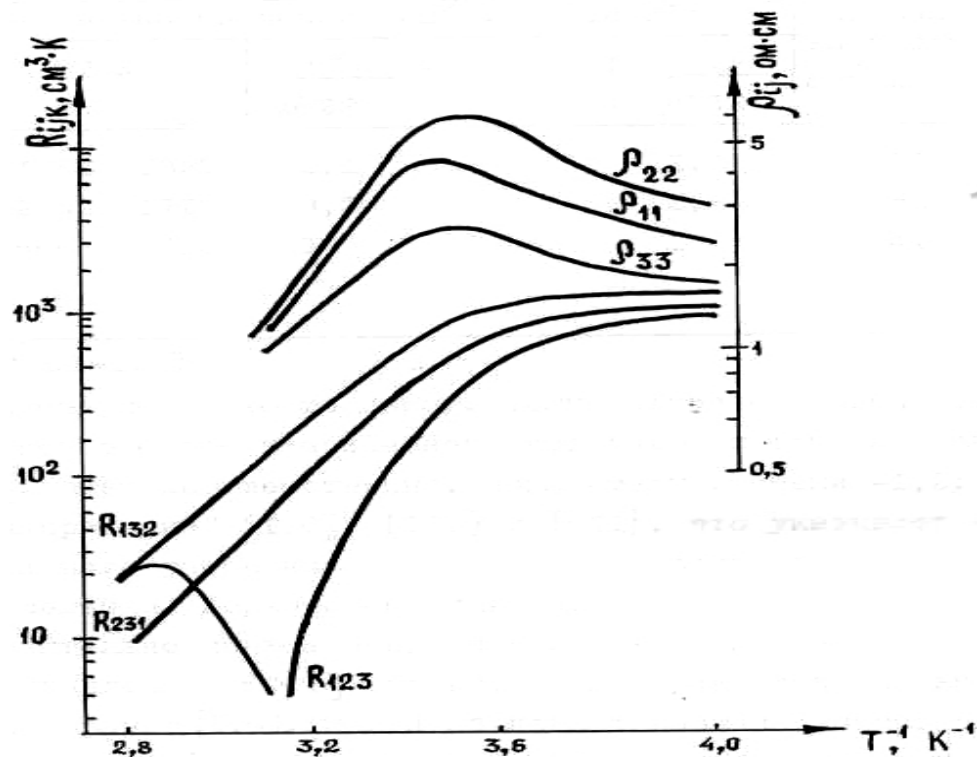


Рисунок 3 – Температурная зависимость R_{ijk} и ρ_{ij} для CdSb в зависимости от ориентации /7/

Изменение знака компонента R_{123} происходит вблизи 320 К. Инверсия других компонент тензора коэффициента Холла происходит вблизи температуры 340 К. Анизотропия подвижности носителей заряда и удельного сопротивления выражена достаточно сильно во всей температурной области. В таблице 1 приведены величины подвижностей носителей заряда в CdSb для различных кристаллографических направлений /17 – 20/.

Таблица 1 – Подвижность носителей заряда в CdSb

Ориентация	Подвижность дырок, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$				Подвижность электронов $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
	77 К	μ_{ij}/μ_{22}	250 К	μ_{ij}/μ_{22}	
100	1650	1320	2,1	1,6	521
001	2540	1710	3,2	2,6	556
010	800	630	1	1	440

Холловская подвижность дырок максимальна вдоль направления [001] и имеет минимальное значение вдоль направления [010]. Анизотропия подвижности электронов выражена значительно слабее, чем анизотропия подвижности дырок. Температурная зависимость подвижности дырок в области примесной проводимости отклоняется от закона $T^{-3/2}$, имея соответственно, показатели степени $-1,2$; -1 и $-1,2$ для направлений [100], [010] и [001], что указывает на влияние полярного рассеяния носителей заряда на акустических колебаниях решётки. Холловская подвижность дырок в направлении [010] значительно меньше подвижности электронов в этом направлении. В направлении [001] подвижность дырок остаётся выше подвижности электронов /20/. Это и объясняет наличие значительной анизотропии термо-э.д.с. (рисунок 4) в области собственной проводимости.

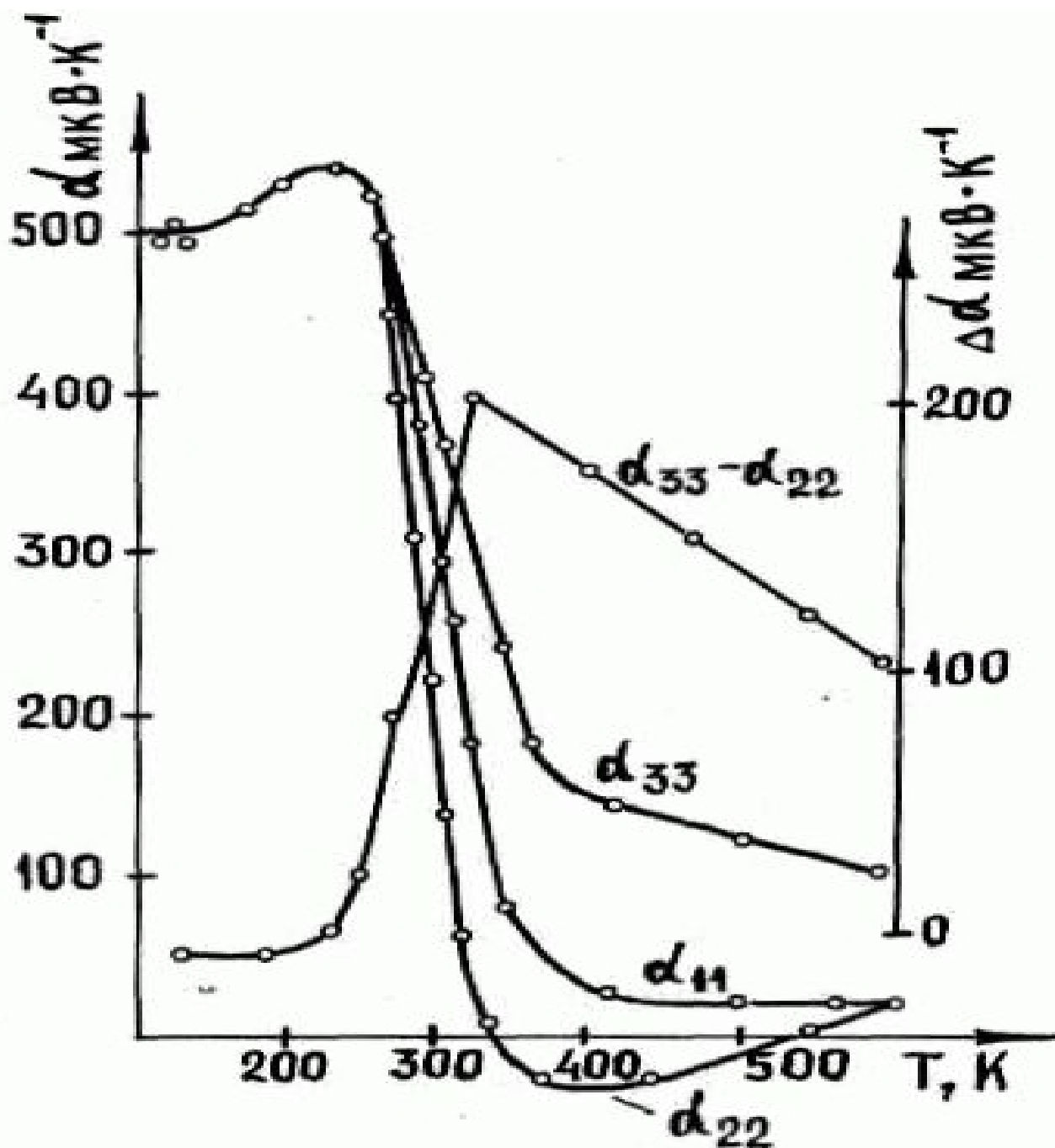


Рисунок 4 – Температурная зависимость α_{ij} для CdSb в зависимости от ориентации /20/

1.4.2 Оптические свойства

Для ZnSb и CdSb характерна широкая область прозрачности в ИК диапазоне спектра /22, 23/. На рисунке 5 представлен спектр пропускания для излучения проходящего через оптически полированные пластины монокристаллов CdSb толщиной 1 мм.

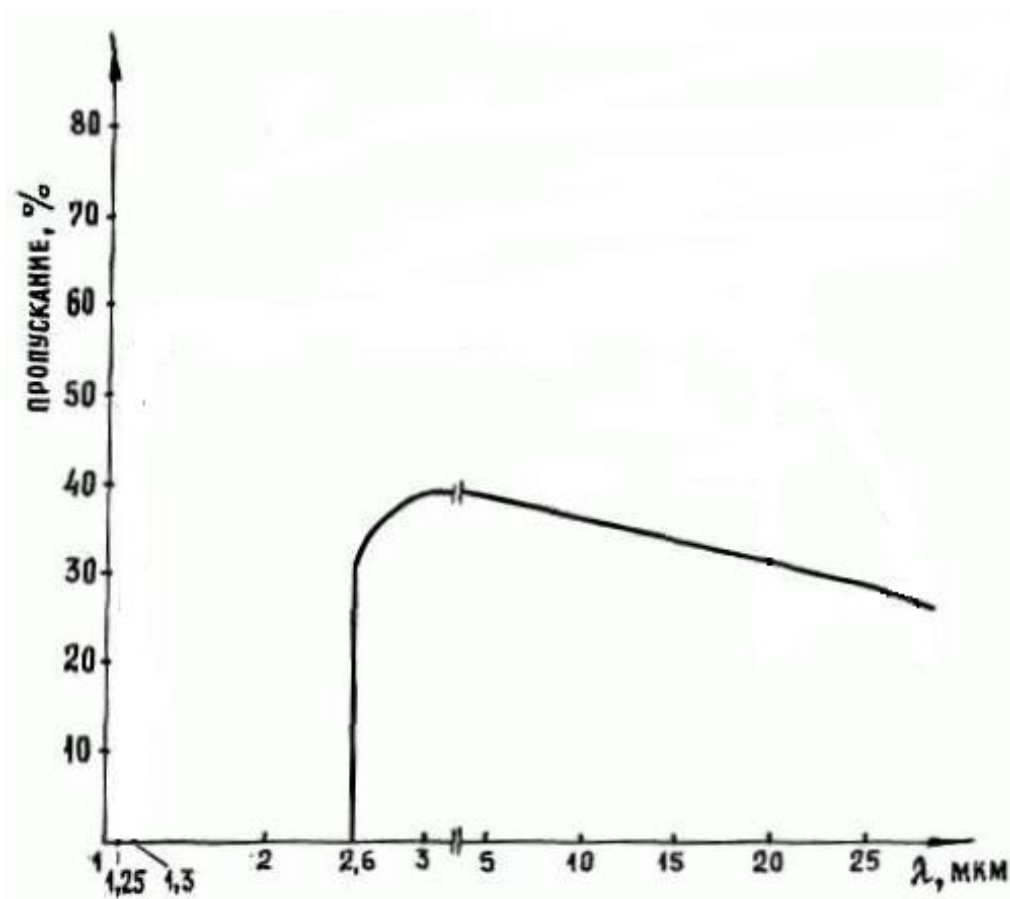


Рисунок 5 – Спектр оптического пропускания монокристалла CdSb /22/

Зависимость интенсивности пропускания от структурного совершенства представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость интенсивности пропускания от структурного совершенства монокристаллов CdSb

Соединение	Номер образца	Плотность дислокаций, см ⁻²	Величина пропускания, % при d=1 мм	Коэффициент поглощения α, см ⁻¹
CdSb	1	1·10 ²	48	0,1
	2	5·10 ²	40	0,3

Исследования проводили в интервале длин волн (1 – 50) мкм на спектрометрах «ИКС-14», «ИР-20» и «Спекорд М-80». Образцы готовились в виде плоскопараллельных шайб толщиной (1 – 3) мм и диаметром не менее 10 мм из кристаллов, полученных методами Бриджмена и Чохральского.

1.5 Основы ядерного квадрупольного резонанса

1.5.1 Физические основы ядерного квадрупольного резонанса

Под ядерными квадрупольными взаимодействиями (ЯКВ) понимают взаимодействие ядер, имеющих электрический квадрупольный момент, с неоднородным электрическим полем внутри кристалла. При этом явление ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), используемого в радиоспектроскопии для измерения ЯКВ, связано с существованием уровней энергии, характеризующих эти взаимодействия. Известно, что ЯКВ обладают высокой чувствительностью к геометрическому и электронному строению исследуемых соединений и их физических свойствам. Они содержат информацию о симметрии окружения и координационном числе атома, температуре и природе фазовых переходов, позволяют изучать динамику кристаллической решетки, а также физические свойства материалов, включая пьезо-, сегнето-электрические и магнитные. Как установлено в последнее время, ЯКВ в постоянных внешних магнитных полях являются чувствительным индикатором присутствия в соединениях локальных магнитных полей.

Однако, сигналы ЯКВ характеризуются малыми интенсивностями и лежат в очень широком диапазоне радиочастот от сотен кГц до нескольких тысяч мГц. Это предъявляет высокие требования к чувствительности и стабильности работы аппаратуры и является главной причиной, ограничивающей, в том числе, и на западе, распространение метода ЯКР, позволяющего прямые измерения параметров слабых ядерных квадрупольных взаимодействий в широком диапазоне частот.

Интерпретация спектров ЯКР в значительной степени основана на анализе взаимосвязи спектральных параметров с кристалло-химическими характеристиками исследуемых соединений, такими как число неэквивалентных позиций атомов в решетке и их относительная заселенность, состояние окисления центрального атома, совершенство кристаллической решетки. Частотный сдвиг, мультиплетность, расщепление и ширина линий, температурная зависимость частот и времен релаксации дают разнообразную информацию о геометрическом и электронном строе-

нии соединений /24/. Существует однозначное соответствие между числом спектральных линий и количеством неэквивалентных позиций, занимаемых резонансным атомом в кристалле. Исследование спектров ЯКР монокристаллов в слабом постоянном магнитном поле (Зееман-анализ) дополняет получаемую информацию сведениями об ориентации осей градиента электрического поля (ГЭП) относительно осей кристалла.

1.5.2 Спектральные параметры, измеряемые методом ЯКР

Спектроскопия ЯКР изучает слабые взаимодействия между ядром атома, имеющим отличный от нуля квадрупольный момент (таким моментом обладают все ядра со спином $I > 1/2$), и его электронным окружением. Мерой отклонения зарядового распределения от сферической симметрии является квадрупольный момент ядра (3):

$$eQ = \int \rho_n (3z_n^2 - r_n^2) dV_n, \quad (3)$$

где ρ_n – плотность заряда ядра,

z_n – направление ядерного спина I ,

dV_n – элемент ядерного объема,

r_n – расстояние элемента dV_n от начала координат, расположенного в центре ядра.

Это уравнение при интегрировании по сфере (то есть для ядра со спином $I = 1/2$) дает $eQ = 0$, так как $z_n^2 = r^2/3$.

Квадрупольное ядро, помещенное в неоднородное электро-статическое поле, обладающее осевой симметрией относительно направления Oz , в градиенте этого поля испытывает действие поворачивающего момента, пропорционального eq и eQ , то есть $|e^2 Q q|$. Под действием этого крутящего момента ядро прецессирует вокруг направления максимального градиента электростатического поля с частотой

$|e^2 Q q / \hbar|$ ($\hbar$ – постоянная Планка). Величины eq и eQ определены в различных координатных системах, и частота меняется в зависимости от ориентации ядра /25/.

Неоднородность электрического поля характеризуется тензором градиента напряженности электрического поля

$$q_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2, \quad (4)$$

где V – электростатический потенциал в месте нахождения атомного ядра, создаваемый всеми окружающими зарядами.

В системе координат главных осей диагональные члены тензора равны нулю. Случай $q_{xx} \neq q_{yy}$ вводит понятие параметра асимметрии η , определяющего отклонение заряда вокруг ядра от сферической симметрии

$$\eta = |q_{xx} - q_{yy}| / q_{zz}, \quad 0 \leq \eta \leq 1. \quad (5)$$

Энергия взаимодействия электрического квадрупольного момента с градиентом электрического поля зависит от взаимной ориентации ядра и градиента поля. Ядерный квадрупольный резонанс состоит в резонансном поглощении электромагнитной энергии при переходе ядерных спинов между этими уровнями /25/ и впервые наблюдался в 1950 году Демельтом и Крюгером /26, 27/.

В случае аксиально-симметричного ГЭП ($\eta = 0$) выражение для энергии уровней квадрупольного ядра можно представить уравнением

$$E_m = e^2 Q q [3m^2 - I(I+1)] / [4I(1I-1)]. \quad (6)$$

Из которого следует, что уровни $\pm m$ дважды вырождены (m – ядерное магнитное квантовое число, Q – ядерный квадрупольный момент) /26/. Для спина ядра $I = 3/2$ ядерное магнитное квантовое число m может принимать значения: $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Для $m = \pm 3/2$, $E_{\pm 3/2} = e^2 Q q / 4$.

Состояние с $m = \pm 1/2$ также двукратно вырождено. Энергия перехода ΔE соответствует $e^2Qq/4 - (-e^2Qq/4) = e^2Qq/2$. Расщепление уровней энергии представлены на рисунке 6.

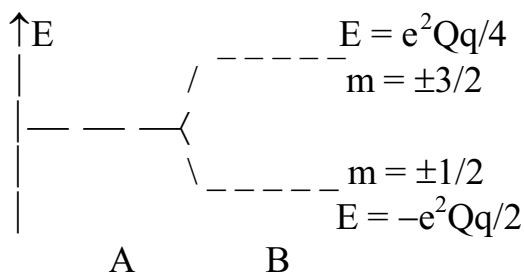


Рисунок 6 – Уровни энергии квадрупольного поля в сферическом поле (А) и в аксиально–симметричном поле (В)

Таким образом, для ядра со спином $I = 3/2$ в аксиально–симметричном поле следует ожидать одного перехода, а величина e^2Qq , выраженная в единицах энергии, может быть рассчитана из частоты поглощения: $e^2Qq = 2\Delta E = 2h\nu / 27$.

Следовательно, используя уравнение для энергии квадрупольных переходов E_m , можно рассчитать число переходов и частоту перехода (в единицах e^2Qq) для других ядер с различными значениями спинового квантового числа I в аксиально–симметричном поле.

1.6 Выводы по литературному обзору

На основе фазовых диаграмм систем $Cd - Sb$ и $Zn - Sb$ главную сложность при синтезе и росте монокристаллов представляют метастабильные фазы Me_3Sb_2 и Me_4Sb_3 ($Me: Cd, Zn$).

Было показано, что данные полупроводниковые материалы обладают большой анизотропией электрофизических свойств в широком интервале температур. Что и обусловило выбор этих материалов как объектов исследования.

По результатам описания различных методов получения монокристаллов, был выбран метод Бриджмена (вертикальный вариант). Данный метод позволяет

получать наиболее крупные и структурносовершенные монокристаллы антимонидов кадмия и цинки с минимальными затратами.

Новизна исследований заключается в применении метода ЯКР в качестве исследования магнитных свойств немагнитных материалов.

2 Экспериментальная часть

Основной целью дипломной работы являлось получение монокристаллов антимонидов кадмия и цинка.

Главную сложность получения монокристалла CdSb представляли метастабильные фазы Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3 . На фазовой диаграмме (см. рисунок 1) мы видим, что перегрев до второй стадии приводит к образованию метастабильной фазы Cd_3Sb_2 , а перегрев до третьей фазы приводит к образованию метастабильной фазы Cd_4Sb_3 .

Аналогичная ситуация наблюдалась и на фазовой диаграмме Zn – Sb (см. рисунок 2). Важно избежать попадания из-за перегрева в метастабильные фазы Zn_3Sb_2 и Zn_4Sb_3 .

Исходя из этих условий мы разработали технологическую схему больших структурносовершенных кристаллов CdSb и ZnSb (рисунок 7).



Рисунок 7 – Технологическая схема роста монокристаллов антимонидов кадмия и цинка

2.1 Синтез поликристаллов

Синтез поликристаллического вещества, который проводился из высокочистых реактивов: кадмия марки «КД000», цинка и сурьмы марки «В5» с общим содержанием неконтролируемых примесей не более $1 \cdot 10^{-4}$ % масс, взятых в стехиометрическом соотношении. Навески были помещены в специальные кварцевые ампулы (рисунок 8), особенностью которых являлось наличие в них внутреннего стаканчика для исключения растрескивания ампулы при термическом расширении вещества. Точность взвешивания навесок на специальных аналитических весах: $\pm 0,01$ мг. Сперва ампулы были обработаны раствором $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ (3 – 1), с последующей двукратной промывкой дистиллированной водой и сушкой в муфельной печи при температуре ~ 200 °С. Для исключения попадания вещества в пространство между внутренним стаканчиком и ампулой, что может привести к раскалыванию ампулы и несоответствия вещества первоначальному стехиометрическому составу, была использована специальная трубка из фильтровальной бумаги через которую и закладывали вещество в ампулу. В низ стаканчика необходимо класть наиболее тугоплавкое вещество (Cd и Zn), чтобы более легкоплавкое вещество (Sb) под действием собственного веса проходило сквозь нижнее вещество для более лучшего взаимодействия. Возможно также закладка вещества в виде «сэндвичесвой» структуры, однако в данном случае так же нежно соблюдать принцип: тугоплавкое вещество внизу – легкоплавкое вверх. При синтезе поликристаллов ZnSb и CdSb для последующего роста монокристаллов не требуется графитизация, т.е. покрытие внутренней поверхности ампулы тонким слоем графита для исключения соприкосновения вещества со стенками ампулы. После этого ампула устанавливается на вакуумный универсальный пост «ВП-2», состоящий из форвакуумного и диффузионного насосов. В ампуле создаётся вакуум порядка $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па. При этом на начальном этапе откачки необходимо строго лимитировать скорость откачки, дабы избежать всасывания вещества в насос. При достижении необходимого вакуума, который контролируется посредством вакуумметра ионизационно-термопарного «ВИТ-2», ампула отпаивается с помощью кислородно-пропановой горелки.

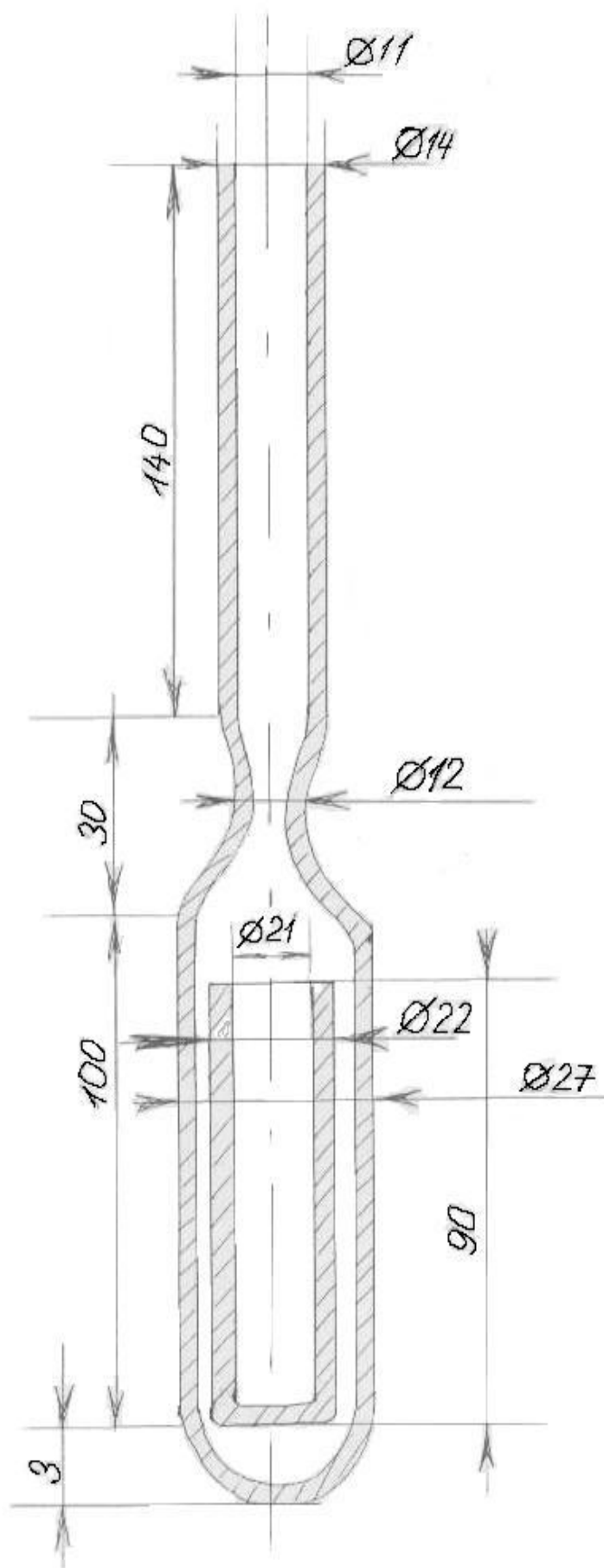
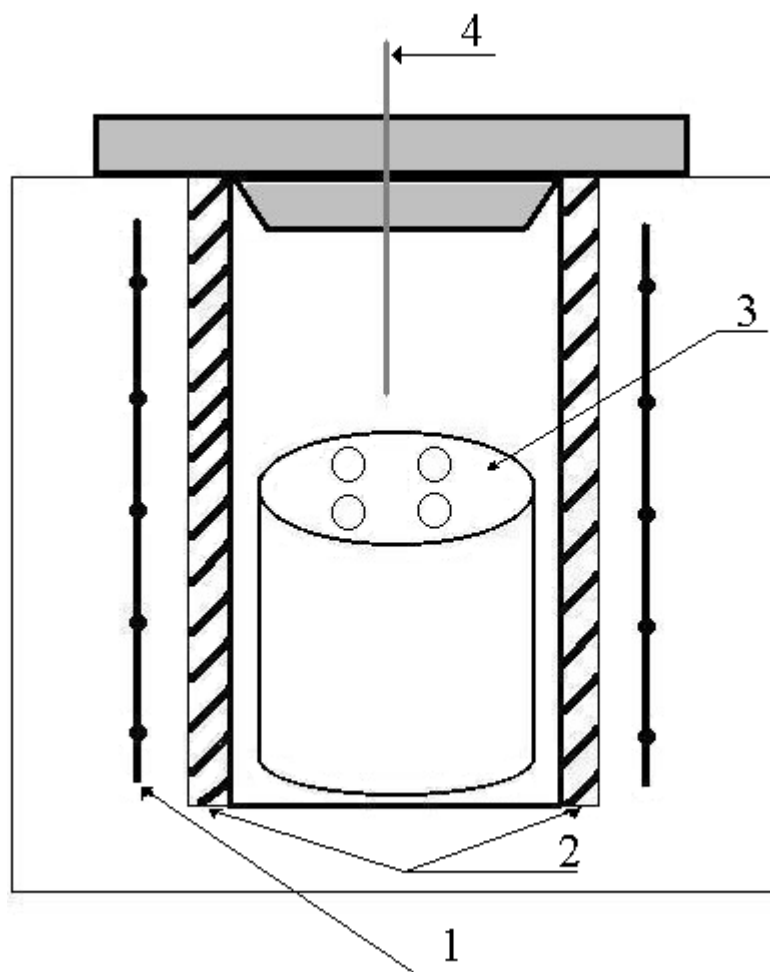


Рисунок 8 – Чертёж ампулы для синтеза поликристаллов

Затем оттаявшая ампула обматывается в несколько слоёв асбестовым шнуром для создания изотермической зоны внутри ампулы и помещается в специальную синтетическую печь (рисунок 9).



1 – нагревательные элементы, 2 – трубы, заполненные жидким натрием, 3 – чугунный держатель для ампул, 4 – контролирующая термопара.

Рисунок 9 – Схема печи для синтеза поликристаллов

Печь состоит из чугунного держателя для ампул. Чугун помогает равномерно распределять температуру по всей длине ампулы. Чугунный держатель находится внутри коаксиально-натриевых труб, с помощью которых создаётся продолжительная изотермическая зона. Нагрев ведётся с помощью обычных резистивных нагревателей.

При синтезе важно не перегреть кристалл чтобы избежать попадания в метастабильные фазы. Температуры плавления: CdSb – 739 К, ZnSb – 819 К. Скорость

нагрева: 1 градус в час. Управление нагревом происходит с помощью контроллеров «РИФ-101». Контроль температуры осуществлялся с помощью алюмель-хромелевой термопарой, холодные концы которой во время эксперимента находятся при фиксированной температуре (0°C). По достижении необходимой температуры синтез проводился в течении 3-х дней. На основании ранних экспериментов /13/ этого времени достаточно для качественного синтеза CdSb и ZnSb. Охлаждение до комнатной температуры занимает не менее суток. Затем ампула вынимается из печи и вручную разбивается. Образец полученного монокристалла отправляется на рентгенофазовый анализ для того, чтобы удостовериться в отсутствии метастабильных фаз и примесей.

2.2 Рост монокристаллов

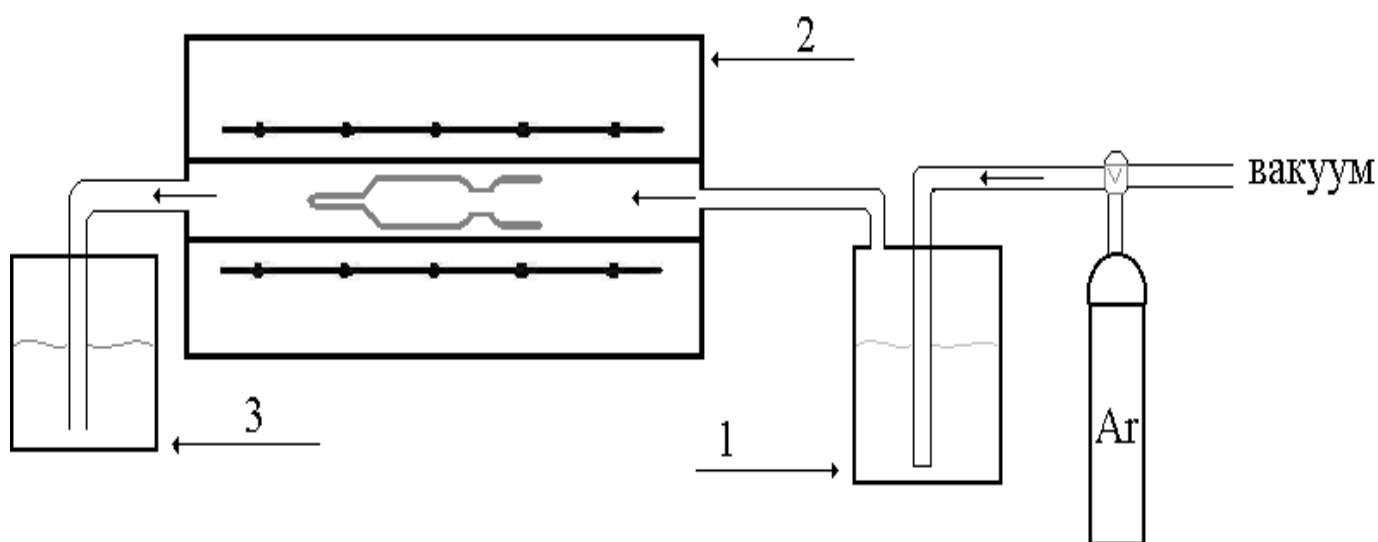
Рост монокристаллов проходил из уже синтезированных образцов поликристаллов с добавлением легирующей добавки (0.02 масс.% Mn в CdSb). Выбор легирующей добавки обусловлен несколькими причинами:

1) На образцах нелегированных CdSb обнаружены сигналы на ЯКР-спектрографе, говорящие о возможном наличии упорядоченных локальных магнитных полей /26/, т.е. о магнитных свойствах на немагнитном элементе. Введение Mn, как магнитного элемента, способно усилить магнитные свойства вещества.

2) В литературе не нашлось данных о распределении Mn по длине кристалла CdSb, соответственно представилась возможность изучить это распределение.

Технологически рост кристаллов сложнее синтеза. Сперва были взвешаны навески на аналитических весах с точностью до 0,01 мг.

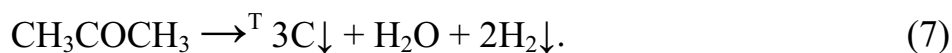
Затем был проведён процесс графитизации ампул, т.е. покрытие внутренних стенок ампулы тонким слоем графита. Это нужно чтобы исключить соприкосновение вещества со стенками ампулы. Для этого ампулы помещают в горизонтальную печь, создают в ней небольшой вакуум с помощью диффузионного насоса и промывают чистым аргоном (рисунок 10).



1 – ёмкость с ацетоном, 2 – электрическая печь, 3 – водяной затвор.

Рисунок 10 – Схема установки по графитизации ампулы

Печь нагревают до температуры $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. Затем через ацетон марки «ОСЧ» пропускают аргон, а обогащённую ацетоном смесь подают в реактор. При такой высокой температуре пары ацетона разлагаются по формуле 7 и графит оседает на стенках ампулы



Также вместо ацетона возможно использование бензина.

Для роста были применены специальные ампулы (рисунок 11) с узким носи́ком (диаметр 5 мм) куда, при наличии, закладывается затравка или просто измельчённое вещество для самозатравления.

После загрузки вещества, ампула устанавливается на вакуумный универсальный пост «ВП-2», состоящий из форвакуумного и диффузионного насосов. В ампуле создаётся вакуум порядка $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па. При этом на начальном этапе откачки необходимо строго лимитировать скорость откачки, дабы избежать всасывания вещества в насос. При достижении необходимого вакуума, который контролируется посредством вакуумметра ионизационно-термопарного «ВИТ-2», ампула отпаивается с помощью кислородно-пропановой горелки.

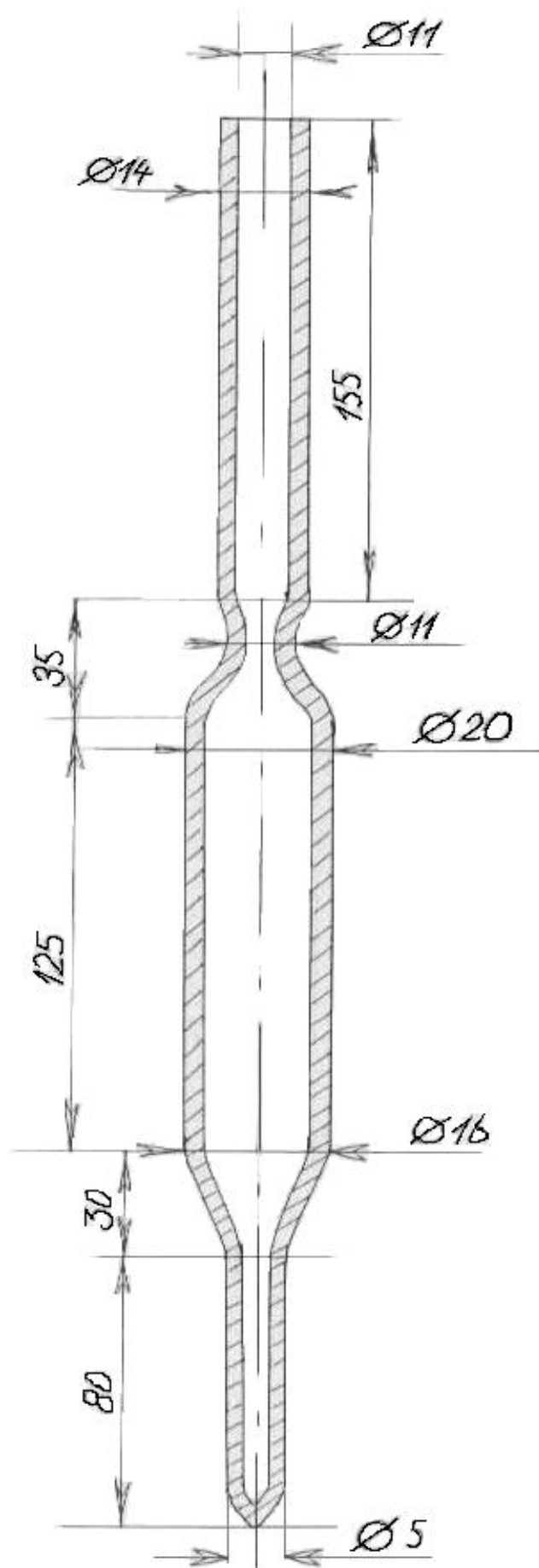


Рисунок 11 – Чертёж ампулы для роста монокристаллов

При достижении необходимого вакуума, который контролируется посредством вакуумметра ионизационно-термопарного «ВИТ-2», ампула отпаивается с помощью кислородно-пропановой горелки.

Затем ампула устанавливается в ростовую печь (рисунок 12), состоящую из двух зон: верхняя – зона расплава, где поддерживается температура плавления; нижняя – зона роста, где температура ниже температуры плавления.

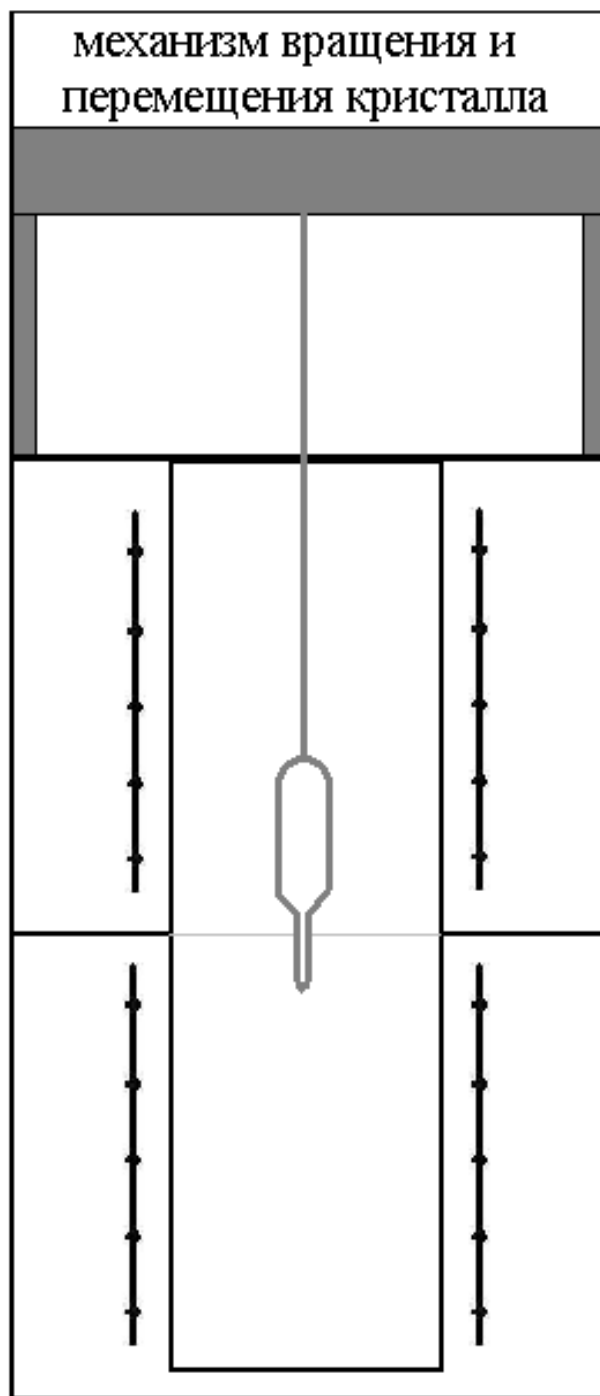


Рисунок 12 – Схема установки по росту монокристаллов

Температура контролируется с помощью алюмель-хромелевой контрольной термопары. Скорость роста – 10 мм в сутки, скорость вращения ампулы – 1,68 об/мин. После окончания роста кристалл извлекается из ампулы, путём её раскалывания, и на специальной установке распиливается на шайбы толщиной 4 мм. Размеры полученных монокристаллов: 100×10×10 мм.

2.3 Методы исследования электрических свойств

2.3.1 Измерение сопротивления и постоянной Холла

Измерения проводились на нелегированных и легированных марганцем монокристаллах антимонида кадмия, а также на нелегированных монокристаллах антимонида цинка. Эффект Холла – это возникновение в твёрдом проводнике с током j , помещённом в магнитное поле H , электрического поля в направлении, перпендикулярном H и j . Измерение удельного сопротивления и концентрации носителей тока с помощью эффекта Холла проводили в «слабых» постоянных электрическом и магнитном полях в температурном интервале (71 – 300) К, четырёхзондовым потенциометрическим методом [21]. Магнитное поле устанавливалось не более 3000 Эр. Геометрия образцов и контакты к ним определялись требованиями метода. Образцы вырезались, с помощью специальной установки для резки кристаллов, в виде параллелепипедов с отношением длины к ширине не менее трёх, толщина образцов выбиралась 2 мм. После этого образцы шлифовались с помощью пасты «ГОИ», а затем на специальной подстилке из бархатной ткани. Контакты создавались с помощью пайки припоями «ПОС-40», «ПОС-60». Качество контактов контролировалось по вольт-амперной характеристике, воспроизведённой на экране осциллографа «В7-9». Для уменьшения контактного сопротивления в ряде случаев применяли формовку контактов электрическим импульсом при разрядке конденсатора. Формовка позволяла избежать повторного нанесения контактов при снятии температурных зависимостей электропроводности.

Измерение электропроводности (принципиальная блок-схема представлена на рисунке 13) проводили следующим образом: сигнал, возникающий на образце, поступал на потенциометр «Р-307», где конденсировалась основная часть сигнала так, чтобы остаток мог быть измерен на фотоусилителе «Ф-116».

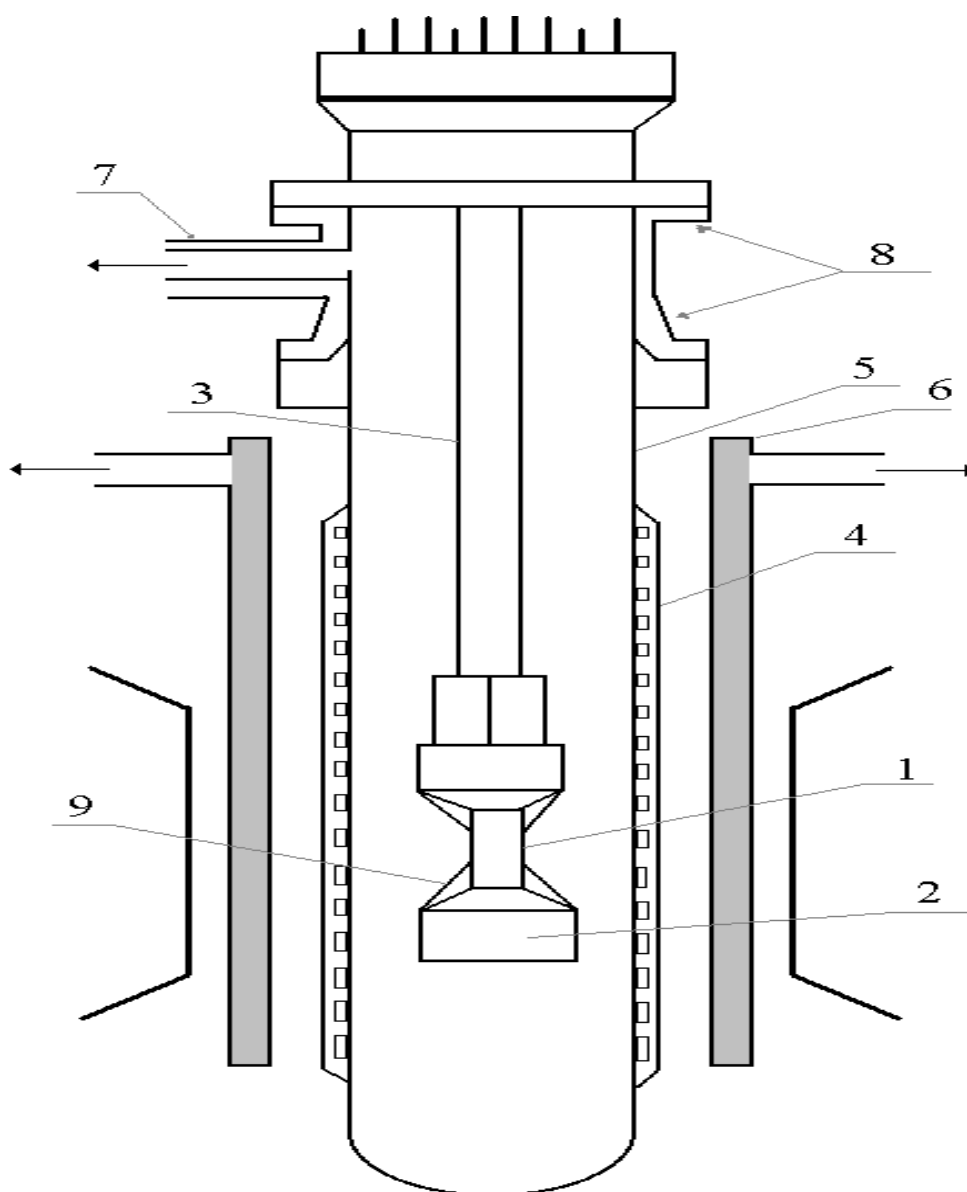


Рисунок 13 – Блок-схема установки для измерения электропроводности

Датчиком температуры служил платиново-родиевый термопаровый термометр «ТСПН-25».

2.3.2 Измерение термо-э.д.с.

Измерение термо-э.д.с. проводилось в интервале (77 – 300) К, конструкция держателя образцов приведены на рисунке 14, общим нагревателем (4) устанавливалась средняя температура образца.



1 – исследуемый образец, 2 – прижимной контакт, 3 – керамическая трубка, 4 – основной нагреватель, 5 – кварцевая трубка, 6 – водяная рубашка, 7 – патрубок для откачки, 8 – вакуумное уплотнение, 9 – измерительные зонды.

Рисунок 14 – Конструкция держателя образцов установки измерения электрических свойств

Установка для измерения термо-э.д.с. состоит из трёх узлов: измерительной головки, источника стабилизированного напряжения «Б5-9» и цифрового микровольтметра «Щ-68003». Образец помещается между двумя зондами с температурами T_1 и T_2 . Градиент температуры вдоль образца задавался (7 — 10) К/см. Термо-э.д.с. измерялась на медных ветвях термопар и регистрировалась на микровольтметре «Щ-68003». При термо-э.д.с. в держателе на измерительных зондах (9) установлены медь-константовые термопары, с помощью которых измерялись температуры концов образца. Вторые спаи термопар термостатировали при 273 К.

При изготовлении и калибровке термопар добивались идентичности в их показаниях, чтобы повысить точность измерения разности температур по образцу. Значение термо-э.д.с. вычисляется по формуле:

$$\alpha = 39,8 \cdot \Delta E / \Delta T, \quad (8)$$

где α – термо-э.д.с., мкВ·К⁻¹;

39,8 – поправочный коэффициент на медь-константовую термопару;

ΔE – измерение электродвижущей силы, мкВ;

ΔT – разница температур двух зондов, град.

В исследуемом интервале температур, расхождения э.д.с. выбранных термопар не превышало 0,01 мВ. Слой серебра покрывали спаи термопар и припаивали непосредственно к боковой поверхности образца при измерениях. В определении коэффициента термо-э.д.с. погрешность не превышала 10 %.

2.3.3 Погрешность измерений при исследовании электрических свойств

Измеряемые величины α и σ определялись по формулам:

$$\alpha = Q / (T_1 - T_2), \quad (9)$$

и

$$\sigma = I \cdot l / (h \cdot d \cdot l \cdot U_{\sigma}), \quad (10)$$

где α – термо-э.д.с., мкВ·К⁻¹;

Q – теплота плавления вещества;

$T_1 - T_2$ – градиент температуры, К;

σ – электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹;

I – ток через образец, мА;

l – расстояние между контактами, мкм;

h – ширина образца, мкм;

U_{σ} – омическое падение напряжения, мкВ.

Ошибки при измерениях можно разделить на приборные (инструментальные) и методические. Методические – связаны с выбранной методикой измерения, приборные – вызваны погрешностью измерительных приборов. В таблице 3 приведены приборные ошибки при измерении электрических свойств.

Таблица 3 – Приборные ошибки при измерении электрических свойств

Измеренная величина	Обозначение	Погрешность, (относительная погрешность)
Ток через образец, мА	I	$\pm 0,5\%$
Ширина образца, мкм	h	± 10 мкм ($\pm 1\%$)
Толщина образца, мкм	d	± 10 мкм ($\pm 1\%$)
Расстояние между контактами, мкм	l	± 10 мкм ($\pm 0,5\%$)
Температурный градиент, К	$T_1 - T_2$	$\pm 0,1$ К ($\pm 2\%$)
Омическое падение напряжения, мкВ	U_{σ}	$\pm 0,5$ мкВ ($\pm 0,5\%$)
Термо-э.д.с., мкВ·К ⁻¹	α	$\pm 0,5$ мкВ·К ⁻¹ ($\pm 0,5\%$)

Полные приборные ошибки измерений составили $\alpha \leq \pm 3\%$; $\sigma \leq \pm 3\%$. Многократными повторными измерениями при фиксированных значениях экспериментальных параметров было уменьшено влияние методических ошибок.

2.3.4 Исследование оптического пропускания

Оптические исследования проводились в поляризованном и неполяризованном свете в интервале длин волн 1,0 – 70 мкм при 77 и 300 К на спектрометрах: “ИКС-14”, “UR-20”, “SPECORDM-80”, “SPECORD 61NIR”, “Perkin-Elmer-180”. Основным достоинством последнего является полная автоматизация эксперимента, выдача показаний на ЭВМ и возможность проведения измерений в вакууме. Общая схема установки дана на рисунке 15. Образцы готовились по вышеописанной методике.

При исследовании края фундаментального поглощения измерения проводились на спектрофотометрах “SPECORD 61NIR” и “Perkin-Elmer-180”. Коэффициенты поглощения и средние показатели преломления рассчитывались по формулам

$$T=(1-R)^2 \cdot e^{-\alpha d}, \quad (11)$$

откуда

$$\alpha = -\ln(T_1/T_2)/(d_2-d_1), \quad (12)$$

и

$$R=((n-1)^2+\kappa^2)/((n+1)^2+\kappa^2), \quad (13)$$

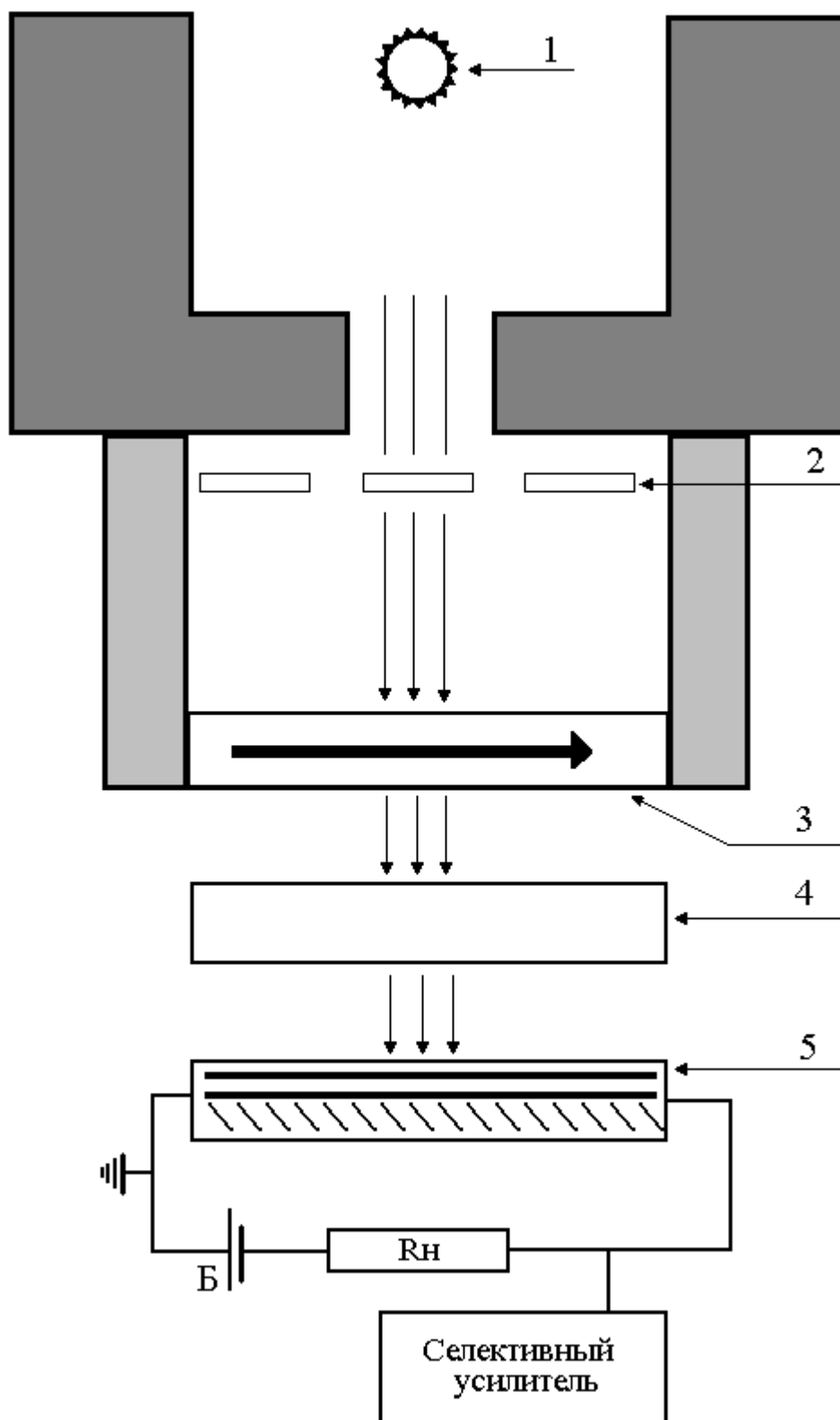
где T – коэффициент оптического пропускания, %;

R – коэффициент отражения, %;

α – коэффициент поглощения, см^{-1} ;

κ – коэффициент экстинкции (для совершенных кристаллов $\kappa \ll 1$).

Для определения коэффициента поглощения проводили трёх-, четырёхкратное утончение образца шлифованием и полированием до толщины ~200 мкм, подставляя значения толщин, T_i , R_i в формулу получали значение α , которое затем усредняли по всем измерениям.



1 – монохроматор, 2 – модулятор, 3 – поляризатор, 4 – исследуемый образец, 5 – фотоприёмник.

Рисунок 15 – Схема установки для снятия спектров пропускания в поляризованном свете

2.4 Снятие спектров ЯКР

2.4.1 Аппаратура для регистрации спектров ЯКР

Радиочастоты ЯКВ лежат в широкой области от десятков кГц до тысяч МГц. Наблюдать чисто квадрупольные переходы в низко-частотной области до $\sim 2\text{--}3$ МГц затруднительно. Для определения констант квадрупольной связи здесь используются косвенные методы: исследуются квадрупольные расщепления в спектрах ядерного магнитного резонанса твердого тела, MW-спектры и др. При более сильных квадрупольных взаимодействиях (частоты выше $2\text{--}5$ МГц) используют прямые методы наблюдения, – стационарные либо импульсные. Стационарные методы характеризуются высокой чувствительностью к ширине линии ЯКР ($Q_{\text{экв}} = \nu/\Delta\nu$, где $Q_{\text{экв}}$ – эквивалентная добротность линии, ν – частота наблюдения, $\Delta\nu$ – ширина линии). Реальная ширина линии ЯКР определяется, как было сказано выше, несовершенством кристалла. Установлено, что обнаружение сигналов с помощью стационарного метода возможно при величине эквивалентной добротности линии $Q_{\text{экв}}$ не менее $5 \cdot 10^3$.

В импульсном методе на образец накладывается радиочастотное поле в форме прямоугольных импульсов. Если амплитуду и длительность первого импульса выбрать из условия $\gamma H_1 t_{\text{и}}^{(1)} = \pi/2$ (γ – гиромагнитное отношение ядра, H_1 – амплитуда импульса, $t_{\text{и}}^{(1)}$ – длительность импульса), то под действием импульса суммарный магнитный момент образца повернется на 90° и окажется перпендикулярным оси z . После прекращения действия импульса в катушке контура будет наводиться сигнал свободной ядерной индукции, затухающий с постоянной времени T_2^* (T_2^* – время релаксации, обратно пропорциональное ширине линии $\Delta\nu$) /24/.

Через время τ включается второй импульс, условие выбора длительности которого определяется как $\gamma H_1 t_{\text{и}}^{(2)} = \pi$. Под действием этого импульса разбегающийся веер векторов магнитных моментов ядер поворачивается на 180° так, что направления этих векторов "собираются", что приводит к появлению через время 2τ сигнала спи-

нового эха, затухающего с постоянной времени T_2 (T_2 – спин–спиновое время релаксации).

Преимуществом импульсной методики является независимость начальной амплитуды сигнала эха от $Q_{\text{экв}}$, что обеспечивает выигрыш метода в чувствительности даже при $Q_{\text{экв}} < 5 \cdot 10^3 / 24$.

Запись спектров ЯКР для дипломной работы производилась на импульсном широкодиапазонном радиоспектрометре, предназначенном для поиска, записи и измерения частот сигналов ЯКР в диапазоне частот (2 – 300) МГц, а также для определения релаксационных параметров вещества, – спин-спинового (T_2) и спин-решеточного (T_1) времен релаксации. В пределах поддиапазона обеспечивается плавная сопряженная перестройка частоты спектрометра, ручная или автоматическая (с помощью электро-механического привода). При этом обеспечивается точная настройка всех блоков спектрометра путем подстройки гетеродина с помощью блока автоматической подстройки частоты. Наблюдение сигналов на выходе прибора может производиться на импульсном осциллографе или экране монитора после блока накопления. В этом случае программное обеспечение компьютера осуществляет аналого-цифровое преобразование.

2.4.2 Методика проведения эксперимента по ЯКР

Исследования монокристалла CdSb проводились методом ЯКР $^{121}, ^{123}\text{Sb}$ при комнатной температуре в слабых (< 500 Э) внешних магнитных полях на ориентированном монокристалле размером $6 \times 9 \times 25$ мм, кристаллографическая плоскость (100) которого перпендикулярна оси x элементарной ячейки и параллельна оси катушки датчика. В процессе эксперимента проводилась запись формы линий ЯКР $^{121}, ^{123}\text{Sb}$ резонансных переходов $\nu_1 - \nu_2$ при изменении напряженности и ориентации внешнего постоянного магнитного поля (H_0), которое прикладывалось перпендикулярно оси катушки датчика, совпадающей с направлением радиочастотного поля спектрометра (H_{rf}). Эксперимент проводился для различных положений кристалла, который мог поворачиваться в катушке вокруг собственной оси на угол α , что по-

зволюло подробно изучить зависимость расщеплений резонансной линии от взаимной ориентации полей, возбуждающих спиновую систему атомов сурьмы (рисунок 16).

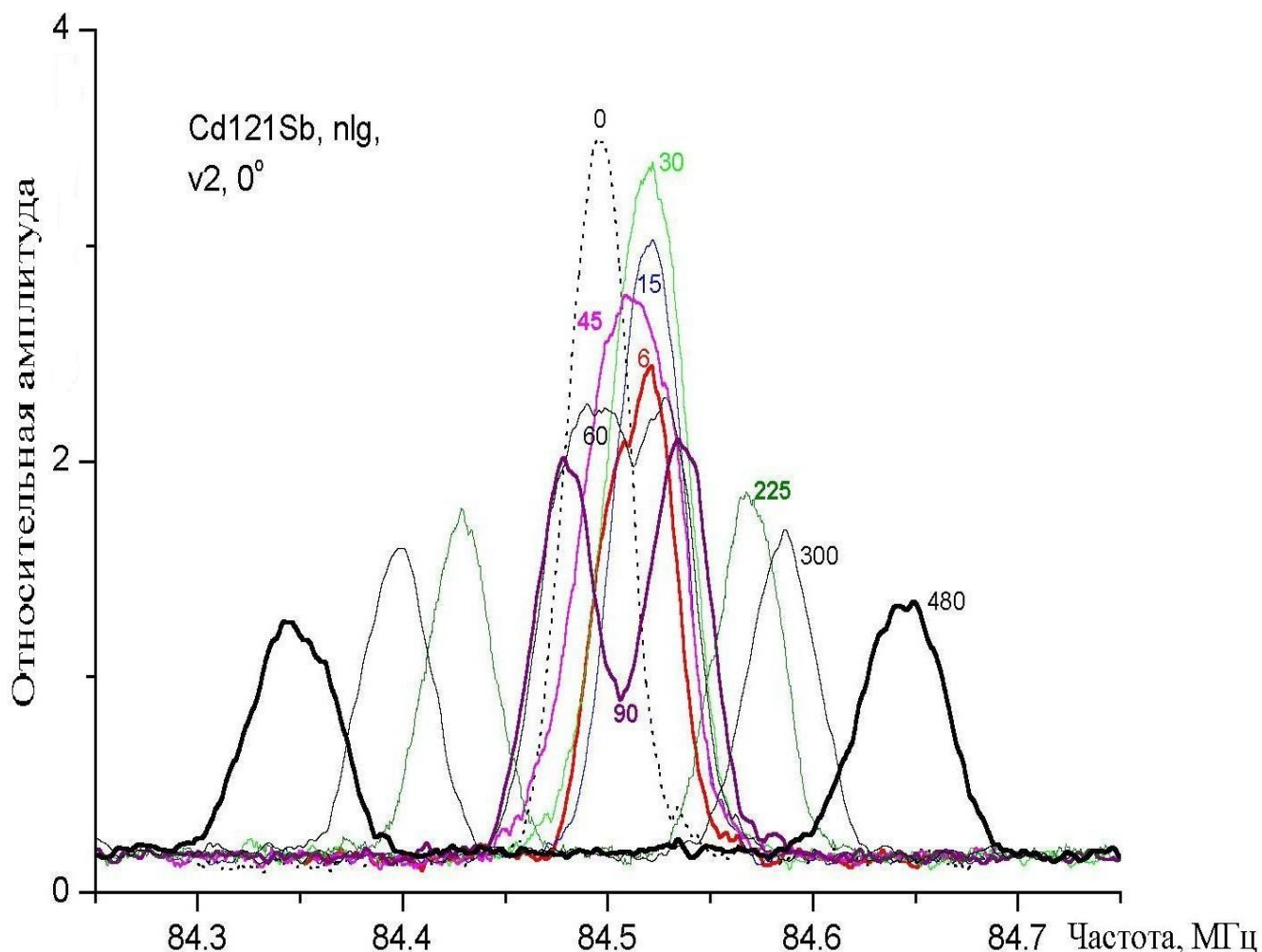


Рисунок 16 – Спектры ЯКР кристалла CdSb в магнитных полях (цифры над пиком – величина магнитного поля в Эр)

Таким образом, была снята зависимость характера расщеплений линии четырех переходов $^{121,123}\text{Sb}$ от величины и направления внешнего магнитного поля H_0 ($0 < H < 480$ Эр) для кристалла CdSb в позициях, характеризующихся величинами α от 0° до 360° с интервалами $\Delta\alpha = 45^\circ$.

Основные исследования методом ЯКР были проведены на нелегированных и легированных Mn монокристаллах CdSb. Исследования ZnSb в данный момент продолжаются и там тоже обнаружены сходные сигналы.

2.5 Безопасность жизнедеятельности и экология

Экспериментальная часть дипломной работы связана с работой на установках (вакуумный универсальный пост ВП-2 для откачки ампул, ростовая и синтетическая электрические печи, установка по резке слитков на пластины, установки по измерению электрофизических и оптических параметров кристаллов, импульсный ЯКР-спектрограф) и с химическими веществами и реактивами (Zn, Cd, Sb, HNO₃, HCl, HF). В работе проводится синтез поликристаллов и выращивание монокристаллов антимонидов кадмия и цинка. Полученные монокристаллы разрезаются на пластины и на полученных образцах исследуются электрические, термоэлектрические, магнитные и оптические свойства.

2.5.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов, сопутствующих экспериментальной части дипломной работы

При выполнении дипломной работы были выявлены опасные и вредные производственные факторы согласно ГОСТ 12.0.003-74 /31/. Они приведены в таблице 4. Опасные и вредные факторы, используемые в таблице:

- 1 Вредное воздействие паров масла и токсичных веществ из откачиваемого пространства;
- 2 Воспламенение горючих материалов;
- 3 Опасный уровень напряжения в электросети;
- 4 Опасность химического ожога;
- 5 Опасность поражения движущимися частями;
- 6 Недостаточная освещенность рабочей зоны.

Таблица 4 – Идентификация опасных и вредных факторов

Операция	Используемые оборудование и вещества	Опасные и вредные факторы		Нормируемое значение параметра
		классификация	перечень	
Откачка и отпайка синтетических и ростовых ампул	Вакуумный пост ВП-2; кислородно-пропановая горелка;	химический фактор пожара	1 3	ПДК=0,3 мг/м ³
Очистка цинка и кадмия травлением	Вытяжной шкаф, цинк, кадмий, азотная и соляная кислоты	Химический	1	ПДК _{Zn} =0,3 мг/м ³ , ПДК _{HNO3} =0,4 мг/м ³ ПДК _{HCl} =0,2 мг/м ³
Синтез ZnSb и CdSb	Электрическая печь	физический	3 4	U=2 В, I=0,5 А
Выращивание монокристаллов CdSb и ZnSb	Электрическая печь	физический	3 4	U=2 В, I=0,5 А
Резка слитков на пластины	Устройство для резки образцов	физический	3 5	U=2 В, I=0,5 А
Измерение электрофизических параметров	Микроскоп; установка Холла; импульсный ЯКР-спектрограф	физический	3 6	U=220 В En=300 лк

2.5.2 Краткая физико-химическая характеристика, токсичность и пожаровзрывоопасность используемых веществ и материалов

В соответствии с СН-245-71 /32/ и ГОСТ 12.1.005-88 /33/ применяемые в работе материалы можно охарактеризовать по предельно допустимой концентрации (ПДК) и классу опасности.

Кадмий – металл серебристого цвета; ПДК – 0,2 мг/м³; относится к классу опасности 2; не пожаровзрывоопасен; не является химически активным элементом и не оказывает вредного воздействия на организм.

Сурьма – металл серого цвета; ПДК – 0,5 мг/м³; относится к классу опасности 2; не пожаровзрывоопасен.

Цинк – металл серебристого цвета; ПДК – 0,01 мг/м³; относится к классу опасности 2; не пожаровзрывоопасен.

Кислоты:

- азотная (HNO₃), ПДК – 0,4 мг/м³;
- соляная (HCl), ПДК – 0,2 мг/м³;
- плавиковая (HF), ПДК – 0,02 мг/м³.

Все вышеперечисленные кислоты относятся к классу опасности 2 и оказывают раздражающее и прижигающее воздействия (поражают верхние и глубокие дыхательные пути, вызывают химические ожоги мягких тканей).

2.5.3 Санитарно-гигиенические и противопожарные характеристики лабораторного помещения

В соответствии с СН 495-77 /34/ лаборатория относится к физическому типу.
Основное оборудование:

- вакуумный универсальный пост ВП-2;
- вытяжной шкаф;
- кислородно-пропановая горелка;

- аналитические весы;
- ростовая двухзонная электрическая печь.

Площадь помещения – 28 м²; площадь, занимаемая оборудованием – 9,5 м²; число работающих – 4 человека; на одного работающего приходится 7 м² площади; высота потолка 3,8 м; объём помещения 106,4 м³; коэффициент заполнения оборудованием составляет 0,34.

Проходы между рабочими местами – 1,5 м, между торцами оборудования и стеной 0,8 м; размеры дверных проёмов 0,9 м.

Вентиляция в помещении приточно-вытяжная. Кратность воздухообмена: приток – 4 раз в час, вытяжка – 5 раз в час.

Лабораторное помещение оборудовано системой центрального отопления от городской сети.

Время проведения исследований охватывает тёплый и холодный периоды года. Метеорологические условия на рабочем месте соответствуют СН-245-71 /32/.

Нормы температуры воздуха (Т, °С), скорости движения воздуха (V, м/с), влажности воздуха (Н, %) приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Метеорологические условия в лаборатории

Период года	Оптимальные условия			Допустимые условия		
	Т, °С	Н, %	V, м/с	Т, °С	Н, %	V, м/с
Холодный Т < 10, °С	21–23	40–60	0,1	20–24	75	0,2
Тёплый Т ≥ 10, °С	22–24	40–60	0,2	21–25	60	0,1-0,3

Лабораторию следует отнести к группе помещений с повышенной опасностью поражения электрическим током, т. к. существует возможность одновременного прикосновения к электрооборудованию и заземленным трубопроводам, других опасностей нет:

а) полы нетокопроводящие;

б) электропроводка осуществлена в изолирующих трубах с металлической обмоткой. Необходимо заземление металлических корпусов приборов с подведенным к ним напряжением не выше 36 В, согласно ПУЭ-87 /35/.

Соответственно НПБ 105-95 /36/, по степени пожарной опасности лаборатория относится к классу "В2", т.к. в ней имеются твёрдые сгораемые материалы (столы, стулья, бумага), а также вещества, способные при воздействии с водой гореть (кислоты).

Полученное значение удовлетворяет условию

$$Q < 0,64qH, \quad (14)$$

где H – относительная влажность помещения, %.

Т.е. $960 < 1316$.

Исходя из полученных результатов, лаборатория относится к категории В2.

Лаборатория снабжена следующими средствами пожаротушения: пенные огнетушители ОХП-10, песок.

Лаборатория относится к группе производственных помещений, т. к. кроме квалифицированного персонала в лаборатории находятся и другие лица.

По взрывоопасности помещение не классифицируется.

Проведение исследований по характеру зрительных работ относится к работе средней точности.

Работы проводятся при естественном и искусственном освещении.

Нормирование освещенности лаборатории приведено в таблице 6. Факторы нормирования, используемые в таблице:

1 – характеристика зрительных работ;

2 – наименьший или эквивалентный размер объекта различения, мм;

3 – разряд зрительной работы;

- 4 – подразряд зрительной работы;
- 5 – относительная продолжительность зрительной работы, %;
- 6 – освещенность на рабочей поверхности от системы общего искусственного освещения, лк;
- 7 – цилиндрическая освещенность, лк;
- 8 – показатель дискомфорта;
- 9 – коэффициент пульсации освещенности, %;
- 10 – КЕО при верхнем освещении, %;
- 11 – КЕО при боковом освещении, %.

Таблица 6 – Нормирование освещённости лаборатории

	Характеристики работ										
Факторы нормирования	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Высокой точности	0,3–0,5	Б	1	70	300	100	40	15	3,0	1,0
	Средней точности	0,5–1,0	В	2	30	150	–	60	20	2,0	0,5

К средней точности можно отнести следующие операции:

- синтез и выращивание монокристаллов антимонидов кадмия и цинка;
- резка слитков на пластины;
- снятие спектра ЯКР;

К высокой точности относятся:

- измерение эффекта Холла;
- измерение и изучение спектров фотопроводимости (ФП).

Естественное освещение осуществляется через оконные проёмы общей площадью 8 м² при боковом освещении.

По опасности поражения электрическим током лаборатория относится к неопасным и степень огнестойкости здания - II.

2.5.4 Разработка мер защиты от опасных и вредных факторов

Меры защиты от опасных и вредных производственных факторов разрабатываются с целью обеспечения безопасности работы.

Организационные меры (применяются ко всем факторам):

- проведение инструктажа на рабочем месте (первичного и повторного ежеквартально);

- соблюдение техники безопасности при выполнении работы.

Технические меры защиты:

- пожарная сигнализация при опасности воспламенения горючих материалов (тепловые и дымовые датчики);

- защитный кожух из облицованной стали для ограждения движущихся деталей и узлов устройства для резки образцов;

- защитное заземление при опасном уровне напряжения в электросети ($R \leq 4 \text{ Ом}$);

- вытяжной шкаф, кратность воздухообмена в лаборатории – 5 раз в час (при выделении вредных паров продуктов химического травления);

- наличие огнетушителей и песка (при опасности воспламенения горючих материалов);

- обеспечение искусственным освещением при недостаточной освещенности рабочей зоны (при проведении измерений);

- наличие в лаборатории специальных металлических шкафов для хранения химических реактивов (во избежание химического ожога и выделения в воздух вредных паров химических веществ).

Индивидуальные меры защиты:

- спецодежда (халат);

- резиновые перчатки (при опасности химического ожога);

- защитные очки;

- респираторы (при вредном воздействии паров масла).

2.5.5 Инженерная разработка мер защиты от основного вредного опасного или вредного фактора, сопутствующего выполнению экспериментальной части работы (расчет защитного заземления)

Основным опасным фактором, сопутствующим экспериментальной части дипломной работы, является возможность поражения электрическим током при работе на установке.

Назначение защитного заземления заключается в создании между землей электрического соединения и корпусом электроустановки достаточно малого сопротивления, чтобы в случае замыкания на корпус прикосновение к нему человека не могло вызвать прохождения через него тока такой величины, который угрожал бы его жизни или здоровью ($R \leq 4 \text{ Ом}$).

Параметры, необходимые для защитного заземления:

- тип заземления – стержневой;
- длина трубы $l_T = 250 \text{ см}$;
- диаметр трубы $d_T = 6 \text{ см}$;
- ширина соединительной полосы $b = 1 \text{ см}$;
- глубина залегания заземлителя $h = 50 \text{ см}$;
- расположение вертикальных заземлителей – 4-х угольный контур;
- грунт – суглинок;
- климатическая зона - III;
- общее расчетное сопротивление $R < 4 \text{ Ом}$.

Расстояние между трубами L_T определяется по формуле

$$L_T = c \cdot l_T, \quad (15)$$

где c – количество труб ($c=1$).

Расчет показал, что $L_T = 250 \text{ см}$.

Расстояние от поверхности земли до середины трубы t определяется по формуле

$$t=h+l_T/2. \quad (16)$$

Тогда $t=50+250/2=175$ см.

Удельное сопротивление грунта (суглинок) $\rho_{\text{табл}}=10^4$ Ом·см.

Значение повышающих коэффициентов для стержневого и полосового заземлителей: $k_{\text{пт}}=1,8$ и $k_{\text{пп}}=4,5$.

Расчетное удельное сопротивление грунта для залегания в него труб рассчитывается по формуле

$$\rho_{\text{расч.т.}} = \rho_{\text{табл.}} \cdot k_{\text{пт}}. \quad (17)$$

$\rho_{\text{расч.т.}}=10^4 \cdot 1,8=18000$ (Ом·см).

Сопротивление растекания тока одной трубы вычисляется по формуле

$$R_T=0,366 \cdot \rho_{\text{расч.т.}}/l_T \cdot (\lg(2 \cdot l_T/d_T) + 1/2 \cdot \lg((4t+l_T)/(4t-l_T))), \quad (18)$$

$R_T=54,89 \approx 55$ Ом.

Количество труб, которые необходимо забить в грунт без учета коэффициента экранирования определяется по формуле

$$N_T = R_T/R_3, \quad (19)$$

$N_T=55/4=14$ труб.

Коэффициент экранирования $\eta_{\text{э.т.}}=0,5$.

Необходимое количество труб с учетом коэффициента экранирования

$$N_{т.э.} = N_T / \eta_{э.т.}, \quad (20)$$

$$N_{т.э.} = 14 / 0,5 = 28 \text{ труб.}$$

Расчетное сопротивление трубчатых заземлителей без учета соединительной полосы задается формулой

$$R_{расч.т.} = R_T / N_{т.э.} \cdot \eta_{э.т.}, \quad (21)$$

$$R_{расч.т.} = 55 / 28 \cdot 0,5 = 3,9 \text{ Ом.}$$

Определим длину соединительной полосы

$$L_{с.п.} = 1,05 \cdot l_T \cdot N_{т.э.}, \quad (22)$$

$$L_{с.п.} = 1,05 \cdot 250 \cdot 28 = 7350 \text{ см.}$$

Сопротивление растеканию тока соединяющей полосы определяется по формуле

$$R_{с.п.} = 0,366 \cdot \rho_{расч.п.} / L_{с.п.} \cdot \lg(2 \cdot l_{с.п.}^2 / h \cdot b), \quad (23)$$

$$R_{с.п.} = 14,2 \text{ Ом.}$$

Коэффициент экранирования соединительной полосы $\eta_{э.с.п.} = 0,5$.

Расчетное сопротивление соединяющей полосы

$$R_{расч.с.п.} = R_{с.п.} / N_T \cdot \eta_{э.с.п.}, \quad (24)$$

$$R_{расч.с.п.} = 14,2 / 1 \cdot 0,5 = 28,4 \text{ Ом.}$$

Общее расчетное сопротивление заземляющего устройства

$$R_{\text{расч.общ.}} = R_{\text{расч.т.}} \cdot R_{\text{расч.с.п.}} / (R_{\text{расч.т.}} + R_{\text{расч.с.п.}}), \quad (25)$$

$$R_{\text{расч.общ.}} = 3,43 \text{ Ом.}$$

Полученное расчетное сопротивление удовлетворяет условию $R < 4 \text{ Ом}$, что соответствует требованиям ПУЭ.

2.5.6 Экология

В настоящее время во всех отраслях деятельности человека возникает проблема утилизации вредных отходов. При этом необходимо учитывать влияние выбросов вредных веществ в окружающую среду.

В жизненном цикле химических реактивов можно выделить три этапа:

- производство;
- эксплуатация;
- утилизация.

Вопросы защиты окружающей среды возникли давно, и сейчас ведется разработка новых способов утилизации токсичных веществ, возникающих в процессе производства. Производственное оборудование может быть сертифицировано в случае, если его контролируемые параметры соответствуют требованиям, установленным стандартами.

Чтобы избежать воздействия вредных веществ на окружающую среду, при эксплуатации оборудования рекомендовано использование фильтров и пылеуловителей.

При утилизации отходов синтеза и роста монокристаллов происходит их очистка и переплавка для повторного использования. Содержимое фильтров и пылеуловителей идет на переработку и захоронение, которые производят на специальных полигонах, предназначенных для централизованного сбора, обезвреживания и захоронения токсичных отходов промышленных предприятий и НИИ.

2.6 Обсуждение полученных результатов

В результате экспериментов были получены крупные, структурносовершенные нелегированные и легированные монокристаллы антимонида кадмия и нелегированные монокристаллы антимонида цинка. Анализ фазовых диаграмм позволил избежать попадания в метастабильные фазы и получить однородность состава по всей длине монокристалла. Это было достигнуто путём контроля температуры процесса, а также созданием резкого фронта кристаллизации с помощью специальных полых железных труб, заполненных жидким натрием. Концентрация дефектов в полученных монокристаллах не превышала 10^2 см^{-1} . На данных кристаллах были проведены измерения удельного сопротивления, термо-э.д.с., постоянной Холла и спектров оптического пропускания. Результаты всех экспериментов хорошо согласуются с литературными данными [13, 17, 18, 23], что позволяет говорить о повторяемости параметров монокристаллов.

Применение метода ЯКР в исследовании нелегированного и легированного Mn монокристаллов CdSb позволило получить данные о возможном наличии в данных материалах локальных упорядоченных магнитных полей, аналогичных $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [30], однако в данном случае кислород в материалах отсутствовал. Наблюдаемая осцилляция пиков (см. рисунок 15) в слабых магнитных полях (до 40 Эр) может являться признаком наличия магнитных свойств у CdSb. Исследования ZnSb в данный момент продолжаются. Высокая чувствительность CdSb к изменению магнитного поля позволит в будущем применять этот материал в качестве датчиков слабых магнитных полей.

3 Экономика научно-исследовательской работы (НИР)

3.1 Технико-экономическое обоснование НИР

Развитие современного полупроводникового приборостроения связано главным образом с получением новых материалов с заданными свойствами. Применение ранее неизвестных полупроводников не только расширило рабочие диапазоны известных приборов, но и позволило создать принципиально новые. Глубокое и всестороннее исследование данных материалов невозможно без отработки технологии совершенных монокристаллов.

Полупроводниковые соединения A^2B^5 (в том числе CdSb и ZnSb) относятся к числу перспективных материалов, позволяющих создать принципиально новые приборы и улучшить параметры известных. Кристаллы антимонидов кадмия и цинка обладают высокой прозрачностью в ИК-области спектра и значительной анизотропией электрических, термоэлектрических и оптических свойств, что позволяет применять их в качестве чувствительных элементов в различных термоэлектрических преобразователях.

Поэтому представляется необходимым изучить влияние параметров технологического процесса кристаллизации монокристаллов на их состав, а также исследовать их свойства. Разработка технологических условий получения крупных структурно совершенных монокристаллов антимонидов кадмия и цинка является основой успешного освоения и внедрения данных материалов в практике.

Работа заключается в выращивании легированного Mn монокристалла CdSb и нелегированного монокристалла ZnSb, а так же в исследовании их электрических, термоэлектрических и оптических свойств.

Основными задачами данного исследования является повышение качества выпускаемой продукции в производстве полупроводниковых приборов.

3.2 Смета затрат на проведение исследования

3.2.1 Расчет заработной платы и отчислений на социальное страхование

Заработанная плата привлеченного лаборанта определяется из расчета количества проработанных часов и часовой тарифной ставки лаборанта соответствующего разряда с учетом тяжести и вредности работы

$$З.П.=F \cdot t, \quad (26)$$

где $З.П.$ – заработанная плата лаборанта, руб.;

F – часовая тарифная ставка лаборанта, руб/ч;

t – фактически отработанное время, ч.

Расчет затрат на заработанную плату исполнителей НИР приведен в таблице 7. В таблице принято обозначение: младший научный сотрудник – м.н.с.

Таблица 7 – Расчет заработной платы и начислений на социальное страхование

Специальность и квалификация работников	Дневная (часовая) ставка, оклад, руб.	Фактически отработанное время, дни (часы)	Основная заработная плата, руб.
Студент-м.н.с.	80	95	7600
Научный руководитель	(120)	(35)	4200
Консультант по охране труда	(120)	(3)	360
Консультант по экономике	(120)	(3)	360
Консультант по метрологии	(120)	(3)	360
Консультант-инженер	(120)	(16)	1920
Библиотекарь	80	(2)	160
Итого основная заработная плата			14960
Дополнительная заработная плата			1132
Отчисления на социальное страхование			4524
Итого заработная плата с отчислениями на соцстрах			20613

3.2.2. Расчет материальных и сырьевых затрат

Данные взяты из пособия /37/. Расчет материальных и сырьевых затрат приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Расчет материальных и сырьевых затрат

Полное наименование материальных ресурсов	Цена за единицу ресурса, руб.	Количество потреблённых материалов	Затраты на материальные ресурсы, руб.
I. Основные материалы:			
Кадмий в слитках, кг	47094,3	0,068	3202,4
Сурьма в слитках, кг	6500,00	0,092	598,00
Цинк в слитках, кг	3000,00	0,078	234,00
II. Вспомогательные материалы:			
Ацетон, л	54,00	1,000	54,00
Кислород, бал	60,00	0,300	20,00
Аргон, бал	180,00	0,300	60,00
Плавиковая кислота, л	40,00	1,000	40,00
Соляная кислота, л	32,40	1,000	32,40
Азотная кислота, л	43,20	1,000	43,20
Итого материальных затрат			4284
Транспортно-заготовительные затраты			864,7
Итого			5148,7

3.2.3 Расчет энергетических затрат

Расчет затрат на электроэнергию определяется по формуле

$$E_э = \sum N_i \cdot T_{эi} \cdot Ц_э, \quad (27)$$

где $E_э$ – сумма затрат на электроэнергию, руб;

N_i – мощность электроприборов, кВт;

T_{zi} – время использования электрооборудования, ч;

C_0 – цена одного кВт-ч, руб.

Расчет затрат на электроэнергию приведен в таблице 9. При этом количество израсходованной электроэнергии (Q_3 , кВт-ч) было определено только для периода, в течение которого выполнялась дипломная работа.

Таблица 9 – Расчет затрат на электроэнергию

Наименование электроприбора или оборудования (полное)	Мощность электроприбора, кВт	Время использования электроприбора, ч	Количество израсходованной электроэнергии, кВт-ч	Цена одного киловатт-часа, руб.	Сумма затрат на электроэнергию, руб.
Вакуумный пост ВП-2	1,5	24	36,0	0,96	34,56
Ростовая электрическая печь	5,0	360	1800,0	0,96	1728,00
Электрическая печь для синтеза	0,5	120	600,0	0,96	576,00
Устройство для резки образца Н-290	1,2	8	9,6	0,96	9,27
Импульсный ЯКР-спектрограф	3,0	100	300,0	0,96	288
Итого					2635,83

3.2.4 Расчет затрат, связанных с использованием приборов и лабораторного оборудования

Затраты, связанные с использованием приборов и лабораторного оборудования, определяются в виде амортизации по формуле

$$E_{AM} = \sum (K_{OBi} \cdot H_{AMi} \cdot T_{OBi}) / (365 \cdot 100), \quad (28)$$

где E_{AM} – сумма амортизационных отчислений, руб.;

K_{OBi} – стоимость единицы прибора или оборудования, руб.;

H_{AMi} – норма амортизации прибора или оборудования, %;

T_{OBi} – время использования оборудования, дни.

Расчет амортизационных отчислений на выполнение НИР приведен в таблице 10.

Таблица 10 – Расчет амортизационных отчислений на выполнение НИР

Наименование электроприбора или оборудования (полное)	Стоимость единицы прибора или оборудования, руб.	Время использования оборудования, дни	Норма амортизации прибора, %	Сумма амортизационных отчислений, руб.
1	2	3	4	5
Вакуумный пост ВП-2	510000	8	24	2682,74
Ростовая электрическая печь	620000	45	24	18345,21
Электрическая печь для синтеза	600000	11	24	4339,73
Устройство для резки образцов Н-290	250000	2	24	328,77

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5
Импульсный ЯКР- спектрограф	565000	35	24	13002,74
Итого				38699,19

3.2.5 Расчет накладных расходов

Для Института Общей и Неорганической Химии имени Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН) процент накладных расходов составляет 80 % от заработной платы, что составляет 9056 руб.

3.2.6 Расчет суммарных затрат на проведение НИР

Суммарные расчеты на проведение и исследование приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Суммарные затраты на проведение НИР

Наименование затрат	Сумма, руб.	Доля в общих затратах, %
Материальные затраты	5148,7	6,15
Заработная плата с начислениями в социальное страхование	20613,00	24,66
Энергетические затраты	2635,83	3,15
Амортизационные отчисления	38699,19	46,29
Накладные расходы	16490,40	19,75
Итого	83587,12	100,00

3.3 Экономическая оценка результатов НИР

Оценку экономической эффективности можно провести путем сравнения вертикального варианта метода Бриджмена с методами выращивания монокристал-

лов из газовой фазы и зонной плавкой [38, 39]. Описание данных методов приведено в аналитическом обзоре литературы (см. 1.3).

Метод выращивания из газовой фазы используется, когда при испарении вещества состав газовой фазы соответствует составу твёрдой фазы. Примерные получаемые размеры монокристаллов $9 \times 5 \times 3$ мм, плотность дислокаций $(10-10^{-2}) \text{ см}^{-2}$. Данный метод является малопродуктивным и не позволяет получать монокристаллы с размерами, необходимыми для изучения свойств CdSb и ZnSb и для изготовления на его основе приборов. Исходный, синтезированный в стехиометрическом соотношении материал загружают в кварцевую ампулу и отпайвают. Рост происходит в двухзонной горизонтальной печи.

Метод зонной перекристаллизации. Главным преимуществом данного метода является возможность получения больших монокристаллов. Размеры получаемых монокристаллов по этому методу – $10 \times 10 \times 100$ мм, плотность дислокаций $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Высокая плотность дислокаций и вероятность нарушения химического состава из-за большого свободного объема ростовой ампулы приводит к неоднородности свойств образца, что не позволяет улучшить параметры известных приборов.

Метод Бриджмена (вертикальный вариант). Рост монокристалла происходит в двухзонной вертикальной печи из предварительно синтезированного в стехиометрическом соотношении материала. Получаемые размеры: диаметр (20–30) мм, длина (120–150) мм, плотность дислокаций $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Монокристаллы, выращенные этим методом, отличаются большей однородностью свойств и структурным совершенством.

Показатели качества методов приведены в таблице 12.

Количественные показатели приведены в таблице 13.

Обозначение методов, применяемое в выше указанных таблицах (см. таблицу 15 и 16):

- 1 – выращивание из газовой фазы;
- 2 – зонная перекристаллизация ;
- 3 – метод Бриджмена (вертикальный вариант).

Таблица 12 – Показатели качества методов

Метод	Сравниваемые характеристики								Итого d_{ki}
	производительность	величина кристаллов	экономические затраты	возможность исследования свойств	однородность свойств	структурное совершенство	качество получаемых кристаллов	возможность применения в промышленности	
1	+	+	++	+	+	+	+	+	9
2	++	+++	++	+++	++	++	++	++	18
3	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	22

Таблица 13 – Количественные показатели, руб.

М е т о д	Затраты					Сумма текущих затрат, C_i
	Капитальные затраты, K_i	Текущие затраты				
		Основные материалы	Вспомогатель- ные материалы	Заработ- ная плата	Электро- энергия	
1	12987,50	615,14	409,60	20613,00	2635,83	24273,57
2	12870,60	615,14	319,60	20613,00	2918,39	24466,13
3	12956,71	615,14	249,60	20613,00	3247,50	24725,24

Приведенные затраты рассчитываются по формуле

$$Пз_i = (C_i + E_n \cdot K_i \cdot T_{\text{ист}} / T_{\text{др}}) / d_{ki}, \quad (29)$$

где $Пз_i$ – приведенные затраты на единицу продукции, работы, измерения или исследования, руб.;

C_i – сумма текущих затрат, руб.;

E_n – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный 0,24;

K_i – капитальные затраты, руб.;

$T_{\text{ист}}$ – время выполнения эксперимента, сут;

$T_{\text{др}}$ – время, отведенное на НИР, сут.;

d_{ki} – графа "Итого" из таблицы 15.

$$Пз_1 = (24273,57 + 0,24 \cdot 12987,50 \cdot 12/95)/9 = 2740,81$$

$$Пз_2 = (24466,13 + 0,24 \cdot 12870,60 \cdot 14/95)/18 = 1384,52$$

$$Пз_3 = (24725,24 + 0,24 \cdot 12956,71 \cdot 15/95)/22 = 1146,19$$

Оценка экономической эффективности сравнения показала преимущество вертикального варианта метода Бриджмена.

3.4 Выводы по экономической части НИР

Данная научно-исследовательская работа является актуальной и экономически целесообразной, т.к. в результате работы удалось уточнить технологию получения монокристаллов антимоноидов кадмия и цинка, что дало возможность улучшить свойства материалов: усилить анизотропию основных свойств.

В экономическом разделе составлена смета затрат на проведение исследования. Общие затраты на выполнение НИР составили 83587,12 руб. Основными затратами являются затраты на амортизацию оборудования, которые составили 46,29 % от общих затрат.

Выводы

1 На основе анализа литературных данных была разработана технологическая схема получения монокристаллов антимонидов кадмия и цинка. В качестве метода роста был выбран метод Бриджмена (вертикальный вариант).

2 Синтезированы поликристаллы CdSb и ZnSb при использовании технологических условий, которые исключили наличие в монокристаллах микровключений и метастабильных фаз таких, как Me_3Sb_2 и Me_4Sb_3 (Me: Cd, Zn).

3 Были выращены структурносовершенные монокристаллы антимонида кадмия, нелегированные и легированные марганцем, а также нелегированные монокристаллы антимонида цинка, размером $10 \times 10 \times 100 \text{ мм}^3$.

4 На данных монокристаллах измерены удельное сопротивление, постоянная Холла в интервале температур (77 – 300) К и сняты спектры оптического пропускания. Результаты всех экспериментов хорошо согласуются с литературными данными, что позволяет говорить о повторяемости параметров монокристаллов.

5 Впервые на ориентированных монокристаллических образцах CdSb методом ядерного квадрупольного резонанса была исследована магнитная чувствительность. При наложении малых магнитных полей были обнаружены осцилляции спектра, характер которых позволяет говорить о наличии локальных упорядоченных магнитных полей.

6 На основе CdSb, легированного Mn, была показана возможность усиления магнитной чувствительности, что позволяет рекомендовать этот материал в качестве датчика малых магнитных полей.

7 Исследование распределения концентрации ионов Mn по длине монокристалла CdSb показывает, что эффективный коэффициент распределения Mn близок к единице.

8 В экономическом разделе была составлена смета затрат на проведение исследования. Общие затраты на выполнение НИР составили 83587,12 руб. Основными затратами являются затраты на амортизацию оборудования, которые составили 46,29 % от общих затрат.

Список использованных источников

- 1 Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука. 1979, т.4, с.100 – 104.
- 2 Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. /В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг и др. – М.: Наука, 1978.
- 3 Термические константы веществ. /Под ред. В.П. Глушко – М.: Наука, 1973.
- 4 Соколовский К.А. Получение монокристаллов и физико-химические свойства диарсенидов кадмия, цинка и эвтектические композиции на их основе: дис...канд. химич. наук. – М., 1984. – 149 с.
- 5 Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. – М.: Наука, 1979.
- 6 Пилат И.М. // Физика твёрдого тела. – 1964. – т.6. – с.25.
- 7 Чижевская С.Н., Данильченко В.А., Курбатов В.П. Взаимодействие между компонентами систем $Cd - Sb$ и $Zn - Sb$ в жидком состоянии. // Изв. АН СССР, Неорган. мат., 1974, т.10, №8, с.1397 – 1400.
- 8 Казицын Н.В., Юрков В.А. Фазовый состав сплавов Zn_3Sb_2 . // Изв. АН СССР, Неорган. мат., 1972, т.8, №11, с.2029 – 2030.
- 9 Хансен М., Андрейко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1962, 1488 с.
- 10 Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. Изд. 2. – М.: Металлургия, 1973, с. 760.
- 11 Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. Технология материалов электронной техники. - М.: МИСиС, 1995.
- 12 Маренкин С.Ф. Получение и свойства монокристаллов некоторых соединений, образующихся в системах $A^{II} - B^V$. Автореф. Дисс., ИОНХ АН СССР, М., 1973, 19с.
- 13 Маренкин С.Ф. Соединения цинка и кадмия с фосфором, мышьяком, сурьмой и эвтектические композиции на их основе, как новые полупроводниковые материалы для электронной техники: дис...докт. хим. наук. – М., ИОНХ АН СССР, 1988.

- 14 Вигдонович В.Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. - М.: Металлургия, 1969.
- 15 Кристаллохимические проблемы материаловедения полупроводников. Под ред. Г.Б. Бокия, В.Б. Лазарева // М.: Наука, 1975, с.135.
- 16 Бокий Г.Б., Воронина И.П., Дворянкина Г.Г. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ // М.: Изд. Стандартов, 1973, с.208.
- 17 Eramanis F., Miller E. The semiconductors properties of CdSb. // J. Electrochem. Soc., 1961, v.108, N11, p.1048 – 1051.
- 18 Зарубин Л.И., Искра В.Д., Немиш В.С. Об анизотропии коэффициента Холла в p-CdSb. // УФЖ, 1967, т.12, №8, с.1922 – 1924.
- 19 Kawasaki T., Tanaka T. Anisotropic electrical properties of CdSb. Jap. J. Appl. Phys., 1963, v.2, N8, p.516 – 517.
- 20 Kawasaki T., Tanaka T. Gialvanomagnetic effect in CdSb. J. Phys. Soc. Jap. 1966, v.2, N12, p.2475 – 2485.
- 21 А.С. №797436 (СССР) Терморезистор (В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, С.Ф. Маренкин, А.Д. Гончаров). Заявлено – 25.02.1974.
- 22 Turner W.J., Fisher A.S., Reese W.E. Physical properties of several II-V semiconductors. – Phys. Rev., 1961, v.121, N3, p.759 — 767.
- 23 Берча Д.М., Борщ А.Н., Гертович Т.С., Раненко И.М., Товстюк К.Д. Край поглощения в области непрямых переходов и зонная структура CdSb // ФТТ, 1970, т.12, №8, с.2397 – 2406.
- 24 Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. -Л.: Химия.1972.
- 25 Buslaev Yu.A., Kolditz L., Kravchenko E.A. Nuclear Quadrupole Resonance in Inorganic Chemistry.// Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.1987.
- 26 H.G. Delmelt and H. Kruger, Naturwiss., 37, 111 (1950).
- 27 H.G. Delmelt and H. Kruger, Naturwiss., 38, 921 (1950).
- 28 Драго Р. Физические методы в химии.–М.: Мир; 1981, т. 2.

- 29 Батавин В.В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоёв. – М.: Советское Радио, 1976.
- 30 Kravchenko E.A., Kargin Yu.F., Orlov V.G., Okuda T., Yamada K., Local Ordered Magnetic Fields in bismuth dielectrics. ^{209}Bi NQR in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 224 (2001) 249-259.
- 31 ГОСТ 12.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. - М.: Изд-во стандартов, 1975.
- 32 СН 245-71. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий. - М.: Стройиздат, 1972.
- 33 ГОСТ 12.1.005.-88. Класс опасности материалов. Классификация. - М.: Изд-во стандартов, 1989.
- 34 СН 495-77. Санитарно-гигиеническая характеристика лабораторных помещений. Нормы проектирования.- М. Стройиздат, 1978.
- 35 ПУЭ-87. Правила устройства электроустановок. - М.: Энергоатом-издат, 1987.
- 36 НПБ 105-95. Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности. - М.: Главное управление Гос. противопожарной службы МВД России, 1995.
- 37 Aldrich. Catalog Handbook of Fine Chemicals, 1992-1993.
- 38 Фёдоров Л. А., Голубцов В. В., Люкманов В. Б. Экономика и организация производства. Учебное пособие. - М.: МИСиС, 1988.
- 39 Стуколов П. М. Экономика электронной промышленности. Учебное пособие. - М.: МИСиС, 1983.