

УДК 621.315.592

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. П. ВУЛЬ, В. Д. ПРОЧУХАН, Ю. В. ШМАРЦЕВ

ТЕРМОДЕФЕКТЫ В CdSnAs_2

(Представлено академиком В. М. Тучкевичем 18 X 1971)

Проблема легирования полупроводников сложного состава представляет научный и практический интерес, в особенности для полупроводников, содержащих летучие компоненты.

Известно, что полупроводники типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ обладают, как правило, устойчивым типом проводимости, который во многих случаях не удается изменить путем легирования теми или иными примесями. В работах (^{1, 2}) было показано, что этот устойчивый тип проводимости обусловлен наличием структурных дефектов и перестановок атомов в решетке соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$.

Можно перечислить следующие возможные точечные дефекты в упомянутых полупроводниках: 1) вакансии в узлах, принадлежащих атомам II и V групп, которые, как известно, обладают существенной упругостью паров при температуре плавления; 2) вакансии в узлах элемента IV группы; 3) различного рода антиструктурные дефекты: беспорядок в катионной решетке, а также замещение атома пятой группы элементом IV группы.

Для изучения точечных дефектов в одном из соединений класса $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ — CdSnAs_2 нами был использован стандартный метод исследования, который заключается в «замораживании» высокотемпературного равновесного состояния.

Изучались монокристаллы CdSnAs_2 , выращенные по методу зонной кристаллизации, имеющие концентрацию электронов $n = 4,5 \cdot 10^{17} - 6,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре. Отжиг образцов осуществлялся в вакуумированной ампуле из синтетического кварца, в которую добавлялось соответствующее количество мышьяка или кадмия для создания давления паров летучего компонента при заданной температуре обработки. Закалка отожженных образцов производилась быстрым погружением ампулы в воду.

Для термообработки использовались плоские образцы произвольной формы. Концентрацию носителей заряда и подвижность до и после термообработки рассчитывали из измерений коэффициента Холла и удельного сопротивления при температуре 293 и 77° К, методом Ван-дер По (³). Под давлением паров As был проведен изотермический отжиг при температуре 300° С в течение 240 час. и изохронный (время выдержки при каждой фиксированной температуре составляло 100 час.) в интервале температур 240—450° С. Под давлением Cd был проведен изотермический отжиг при температуре 260° С в течение 100 час.

Выбор относительно низкой температуры отжига образцов в парах Cd объясняется тем, что при отжиге монокристаллов в атмосфере Cd при 300° С в течение 40 час. на поверхности образцов образуются включения второй фазы. Кроме этого, при выборе температур мы исходили из того, что отжиг желательно проводить при температурах, не намного превышающих температуру Таммана, которая для CdSnAs_2 несколько больше или равна 300° С.

Вначале нами были проведены опыты для выяснения влияния обработки и размеров образцов на изменение электрических параметров при отжи-

ге. Перед проведением опыта часть образцов шлифовалась, часть травилась в полирующем травителе. В обоих случаях подготовленная поверхность очищалась кипячением в четыреххлористом углероде.

Для всех образцов установлено, что изменение электрических параметров при отжиге не зависит от выбранной толщины (1,4—1,5 мм) и подготовки их поверхности.

Образование ($p-n$)-слоя при определенных условиях термообработки позволило предположить, что равновесие объема образца с паровой фазой осуществляется путем диффузии внутрь или из образца через его грани, а одинаковый ход концентрационной зависимости от температуры

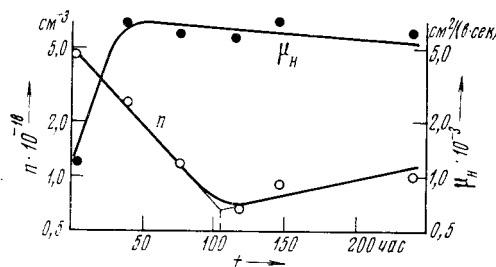


Рис. 1

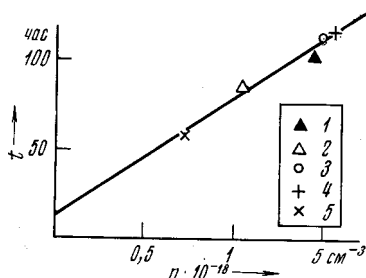


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации электронов n и холловской подвижности μ_H в образце CdSnAs_2 ($23n$) от времени отжига t в парах мышьяка. $T_{\text{отж}} = 300^\circ \text{C}$

Рис. 2. Зависимость времени отжига, при котором наблюдается минимум концентрации, от исходной концентрации образцов. $T_{\text{отж}} = 300^\circ \text{C}$. 1 — $15n$, 2 — $23n$, 3 — $33n$, 4 — $30n$, 5 — $11n$

отжига на поли- и монокристаллическом образцах свидетельствует о том, что границы зерен не оказывают влияния на диффузионный процесс. Исходя из этих предположений и независимости изменений параметров от толщины при минимальной выдержке, был оценен коэффициент диффузии D точечных дефектов в кристаллах CdSnAs_2 по известной формуле

$$D \geq d^2 / \tau,$$

где d — толщина образца, см; τ — время установления равновесия, сек.

Коэффициент диффузии оказался порядка $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, т. е. имеет величину, характерную для вакансионного механизма диффузии.

Результаты, полученные при изотермическом отжиге пяти монокристаллических образцов при температуре 300°C в атмосфере паров мышьяка ($P_{\text{As}_4} \sim 1 \text{ мм рт. ст.}$), полностью совпадают.

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе приведена типичная зависимость концентрации электронов n и холловской подвижности μ_H от времени отжига t . Видно, что концентрация электронов сначала падает до некоторого минимального значения и затем опять начинает расти (на некоторых образцах до насыщения). Оказалось, что положение минимума электронной концентрации по времени отжига зависит от исходной концентрации образцов таким образом, что $t_{\text{min}}/\lg n_0 = \text{const}$. На рис. 2 приведена линейная зависимость времени отжига, при котором наблюдался минимум концентрации, от исходной концентрации образцов.

Анализ кинетики отжига позволяет предположить, что изменение свойств кристаллов CdSnAs_2 обусловлено двумя конкурирующими процессами, протекающими с разной скоростью.

На первом этапе происходит, по-видимому, залечивание вакансий As, образовавшихся при выращивании кристаллов. Известно, что анионные вакансии являются донорными центрами, причем в нашем случае эти донорные центры являются, по всей вероятности, многозарядными, о чем свидетельствует резкое возрастание подвижности μ_H при отжиге (рис. 1).

Необходимо учитывать также предположения о том, что на первом этапе отжига происходит вытеснение атомов кислорода (однозарядных доноров) из анионной подрешетки, так как при отжиге в невысоком вакууме и на воздухе до температуры 440°С наблюдается небольшое возрастание концентрации электронов и сильное падение их подвижности.

Возрастание концентрации электронов на втором этапе отжига может быть объяснено замещением вакантных узлов кадмия оловом. Опыт выращивания кристаллов CdSnAs_2 показал, что конденсат в холодной части ампулы представляет кристаллы Cd_3As_2 (или As), т. е. происходит потеря как As, так и Cd. Именно поэтому процесс замещения кадмия оловом представляется вероятным. Подвижность при этом падает.

Зависимость изменения концентрации электронов при отжиге под давлением паров кадмия по внешнему виду аналогична зависимостям, полученным при термообработке под давлением паров мышьяка. Возможно, из-за низкого давления паров кадмия при температуре 260°С первый этап, который может быть связан с упорядочением в катионной подрешетке ($\text{Sn}_{\text{Cd}} \rightarrow \text{Sn}$), выражен гораздо слабее.

Рост концентрации электронов, обусловленный, по нашему мнению, потерей атомов мышьяка, наоборот, более выражен и сопровождается падением холловской подвижности.

Термообработка образцов под давлением паров мышьяка приводит при

определенных условиях отжига к получению p -слоя и конверсии типа проводимости с n на p во всем объеме образца. В результате рентгеновского анализа p -образцов CdSnAs_2 не обнаружено при этом ни второй фазы, ни получения другого соединения.

В табл. 1 приведены параметры образцов CdSnAs_2 дырочного типа проводимости, полученные в результате термообработки (измерения проведены при $T = 77^\circ\text{K}$).

В заключение можно отметить, что состояния, полученные при закалке после отжига от температуры 300°С в парах мышьяка, являются устойчивыми при комнатной температуре.

Авторы выражают благодарность И. И. Кожинной за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
11 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Прочухан, Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава, Ужгород, 1970, стр. 40. ² М. И. Гурзан, Г. К. Аверкиева и др., Изв. АН ТуркмССР, сер. физ.-хим. и геол. наук, 2, 30 (1960). ³ P. I. Van der Pauw, Phil. Res. Rep., 13, 1 (1958). ⁴ Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, М., 1969.