

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. АВЕРКИЕВА, В. Д. ПРОЧУХАН, М. ТАШТАНОВА

**О ВЛИЯНИИ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ
НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА ZnSiAs_2**

(Представлено академиком В. М. Тучкевичем 8 II 1972)

Перспективные для практических применений полупроводники типа $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ обладают более широкой областью гомогенности, чем их бинарные электронные аналоги типа A^3B^5 . В связи с этим внешние условия при термической обработке или в процессе роста кристаллов $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ оказывают на их полупроводниковые свойства более существенное влияние. Подобного рода исследования, выполненные на монокристаллах CdSiAs_2 , показали, что концентрация свободных носителей заряда в этом полупроводнике может быть изменена в пределах нескольких порядков (^{1, 2}). В то же время кристаллы ZnSiAs_2 — одного из наиболее широкозонных полупроводников типа $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$, полученные рядом автором, не были исследованы в этом аспекте (^{3, 4}).

Нами было изучено влияние химического состава расплава и температуры кристаллизации на свойства кристаллов ZnSiAs_2 . Результаты приведены в табл. 1, из данных которой видно, что при фиксированном химическом составе растворителя концентрация дырок в ZnSiAs_2 падает при понижении температуры кристаллизации, причем подвижность дырок после некоторого увеличения также начинает уменьшаться. По-видимому, пони-

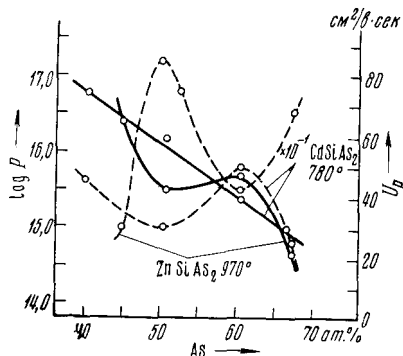


Рис. 1. Зависимость концентрации и подвижности дырок в кристаллах ZnSiAs_2 и CdSiAs_2 от содержания мышьяка в растворителе. Сплошные кривые — концентрация дырок, пунктирные — подвижность дырок

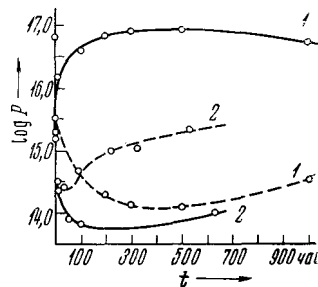


Рис. 2. Зависимость концентрации дырок в кристаллах ZnSiAs_2 (2) и CdSiAs_2 (1) от времени отжига. Сплошные кривые — отжиг в парах аниона, пунктирные — отжиг в парах катиона

жение температуры кристаллизации сопровождается увеличением количества точечных дефектов и степени компенсации полупроводника ZnSiAs_2 . При фиксированной температуре кристаллизации концентрация и подвижность дырок зависят от содержания мышьяка в растворителе, причем в целом наблюдается тенденция к уменьшению концентрации дырок при увеличении содержания мышьяка. Результаты экспериментов на ZnSiAs_2 гра-

Таблица 1

Растворитель		Подпитка	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{см}^{-3}$	$U_p, \text{см}^2/\text{сек}$
Zn, ат.%	As, ат.%				
33,3	66,7	Si	980	$1 \cdot 10^{13}$	60
33,3	66,7	Si	970	$5 \cdot 10^{14}$	70
33,3	66,7	Si	960	$4 \cdot 10^{14}$	50
33,3	66,7	Si	900	$2 \cdot 10^{14}$	30
40	60	Si	970	$5 \cdot 10^{15}$	40
40	60	Si	960	$3 \cdot 10^{15}$	55
40	60	Si	900	$6 \cdot 10^{14}$	15
44,5	55,5	SiAs	930	$1 \cdot 10^{15}$	65
50	50	SiAs	970	$3 \cdot 10^{15}$	85
50	50	SiAs	900	$1 \cdot 10^{15}$	50
55,5	44,5	SiAs	970	$3 \cdot 10^{16}$	30

фически сопоставлены на рис. 1 с данными такого рода, полученными при исследовании CdSiAs_2 авторами (¹). Как видно, для обоих соединений характерна тенденция к уменьшению равновесной концентрации дырок при увеличении содержания аниона в расплаве. Эта особенность соединений типа $A^2B^4C_2^5$ связана с амфотерностью элемента IV группы, иными словами, с размещением некоторой части атомов кремния в узлах мышьяка или элемента II группы. Нелинейный характер изменения концентрации и подвижности дырок в ZnSiAs_2 приводит к мысли о сложной природе химических сдвигов, имеющих место при изменении химического состава растворителя.

Помимо указанных выше дефектов, следует принять во внимание возможность образования вакансий, например, в узлах цинка и мышьяка. Интересно отметить, что кривые изменения подвижности в кристаллах CdSiAs_2 и ZnSiAs_2 являются зеркальным отображением друг друга. Это обстоятельство приводит к мысли о разном характере процессов, развивающихся в рассматриваемых соединениях.

Для подтверждения сказанного можно сопоставить результаты выполненных нами исследований влияния термической обработки кристаллов ZnSiAs_2 в различных средах с подобными результатами, полученными авторами (²) на кристаллах CdSiAs_2 . Как видно из рис. 2 и 3, на которых представлено изменение концентрации и подвижности дырок, кривые концентрации в CdSiAs_2 и ZnSiAs_2 в общих чертах являются зеркальным отображением друг друга, в то время как кривые подвижности по своему характеру имеют относительное сходство. Поэтому можно предположить, что в обоих соединениях при термической обработке количество дефектов изменяется примерно одинаково, однако их электрическое действие различно.

Сопоставляя кривые изменения концентрации и подвижности дырок, можно объяснить их форму, например, такой моделью процессов: на первых стадиях отжига в парах мышьяка в CdSiAs_2 происходит «залечивание»

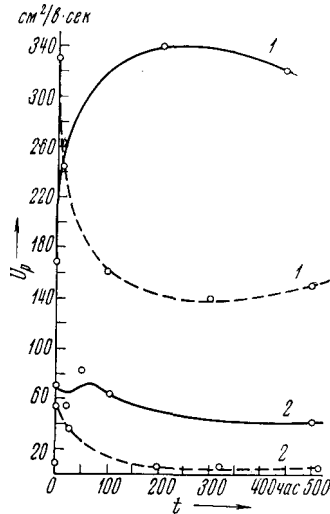


Рис. 3. Зависимость подвижности дырок в соединении ZnSiAs_2 (2) и CdSiAs_2 (1) от времени отжига. Обозначения те же, что на рис. 2

вакансий в узлах As, а в ZnSiAs_2 — замещение кремнием узлов цинка, что приводит к возрастанию концентрации и подвижности дырок в первом случае, в то время как во втором случае уменьшается только концентрация дырок при небольших колебаниях подвижности. На второй стадии отжига в CdSiAs_2 сказывается обладающий, по-видимому, большой энергией активации процесс удаления амфотерного кремния из анионной подрешетки и образование вакансий в узлах кадмия, а в ZiSiAs_2 — процесс образования вакансий в узлах цинка, что приводит к медленному падению концентрации и подвижности дырок в первом случае, в то время как во втором случае концентрация медленно повышается, а подвижность так же медленно падает. Подобным образом можно объяснить и кривые, соответствующие отжигу в парах элементов II группы.

Однако для достоверной интерпретации полученных данных необходимо более детальное исследование явлений и более полные сведения о знаке и величине эффективных зарядов атомов, составляющих решетку халькопирита (³, ⁶). Кроме того, предложенная модель не учитывает возможности внедрения атомов в междоузлия. Тем не менее, существенное и закономерное изменение свойств полупроводников типа $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ в зависимости от внешних условий доказано экспериментально.

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

Поступило
1 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Аверкиева, Н. А. Горюнова и др., ДАН, **191**, № 4, 811 (1970).
- ² G. K. Averkieva, N. A. Goryunova et al., Phys. Status Solidi. (a), **5**, 571 (1971).
- ³ Д. Э. Снелл, Г. Д. Баррелл и др., Матер. IX Международн. конфер. по полупроводникам в Москве, 1968 г., **2**, Л., 1969, стр. 1297.
- ⁴ A. J. Spring-Thrope, R. W. Monk, Physica Status Solidi (a), **1**, № 1 (1970).
- ⁵ V. K. Yarmarkin, V. S. Grigoreva, V. D. Prochukhan, Phys. Status Solidi (b), **48**, 129 (1971).
- ⁶ V. K. Yarmarkin, L. V. Kradinova, V. D. Prochukhan, Physica Status Solidi (a), **5**, № 2 (1971).