

Г. К. АВЕРКИЕВА, А. Н. ИМЕНКОВ, В. Д. ПРОЧУХАН,  
Ю. В. РУДЬ, М. ТАШТАНОВА

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ  
КРИСТАЛЛОВ  $ZnSiAs_2$   $n$ -ТИПА

(Представлено академиком В. М. Тучковичем 18 VII 1973)

Проблема выращивания электронных монокристаллов многих полупроводников  $A^2B^4C_5$  на основе цинка еще не решена <sup>(1)</sup>. К числу последних относилось и соединение  $ZnSiAs_2$ , которое до настоящего времени было получено только с дырочным типом проводимости <sup>(2-6)</sup>. Было установлено, что различные примеси не только не изменяют типа проводимости дырочного  $ZnSiAs_2$ , но и не являются донорами <sup>(7)</sup>. Уменьшение концентрации свободных дырок в кристаллах  $ZnSiAs_2$  было достигнуто при изменении химического состава растворителя, а также при термической обработке в парах мышьяка <sup>(8)</sup>, однако конверсия типа проводимости не наблюдалась.

Нам удалось осуществить упомянутую конверсию, повысив температуру кристаллов  $ZnSiAs_2$ , отжигаемых в парах мышьяка. Удельная электропроводность  $\sigma$  и коэффициент Холла  $R$  измерялись обычным методом постоянного тока. По знаку термо-э.д.с. и  $R$  было установлено, что образцы имеют  $n$ -тип проводимости. Кривые  $R(T)$ ,  $\sigma(T)$  и  $U_n(T)$  для типичного кристалла  $n$ -типа в интервале температур  $295-400^\circ K$  приводятся на рис. 1. Все полученные кристаллы оказались полуизолирующими:  $\rho \approx 10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$  при  $T=300^\circ K$ . Кинетические коэффициенты резко изменяются с температурой и поэтому измерения проводились при каждом значении  $T$  после установления теплового равновесия. Как видно из рис. 1,  $U_n$  практически не зависит от температуры и это позволяет считать, что в рассеянии электронов доминируют нейтральные дефекты, а Холл-фактор, следовательно, можно положить  $\approx 1$  <sup>(9, 10)</sup>. Зависимость  $\lg \sigma$  и  $\lg |1/R_{cc}|$  пропорциональна  $1/T$ , и поэтому есть основания предположить, что концентрация свободных электронов много меньше избыточной плотности доноров  $N_D-N_A$  и в модели компенсированного полупроводника с двумя уровнями <sup>(11)</sup> определяется выражением

$$n = 2 \left( \frac{N_D - N_A}{N_A} \right) \frac{1}{g} \left( \frac{2\pi m_e^* k T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( - \frac{E_D}{k T} \right) \quad (1)$$

в случае  $n \ll N_A < N_D$ . Значение  $E=0,55$  эв было найдено графически по зависимости  $\lg n T^{-\frac{1}{2}} - 1/T$ . Если воспользоваться имеющимися в литературе значениями  $m_e^*$  <sup>\*</sup> и положить фактор вырождения донорного уровня  $g=2$ , обработка экспериментальной кривой  $n(T)$  позволяет определить  $\frac{N}{N_D - N_A} \approx 0,2-0,3$ . По выражению для подвижности, ограниченной рас-

сеянием на нейтральных центрах <sup>(9, 10)</sup>, было оценено  $N_N = N_D - N_A = 3,5 \cdot 10^{18}$  \*\*. Степень компенсации  $K = N_A/N_D$  при этих оценках оказывается

\* Оценка по формуле Кейна дает значение  $m_e^* = 0,08 m_0$ , если самый нижний минимум зоны проводимости  $\Gamma_1$  <sup>(4)</sup>; из обработки данных по краевому поглощению  $m_e^* = 0,099 m_0$  <sup>(6)</sup>.

\*\* Статистическая диэлектрическая постоянная принималась  $\approx 10$ .

достаточно низкой:  $\approx 0,15-0,2$ . Как видно из рис. 1, кривые  $R(T)$  и  $\sigma(T)$  имеют ход, характерный для случая сильной компенсации ( $N_D \approx N_A$ ).

Для последующего анализа уравнение (1) удобно представить в виде

$$\frac{nh^3 \exp(-E_D/(kT))}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} = \frac{N_D - N_A}{N_A} \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right)^{1/2} = \eta. \quad (2)$$

Из экспериментальной зависимости  $n(T)$  было определено  $\eta \approx 0,1$ . Поскольку  $\eta$  не зависит от  $T$  и  $m_e^*$ , на основании (2) была рассчитана зависимость  $K=f(m_e^*)$ . С другой стороны, из выражения для подвижности в случае

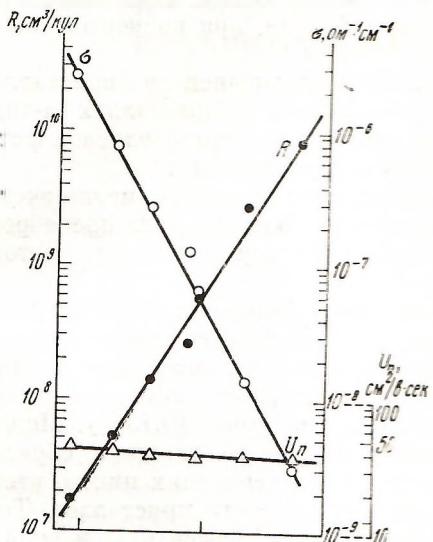


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности  $\sigma$ , постоянной Холла  $R$  и холловской подвижности электронов  $U_n$  для обр. 160  $n$

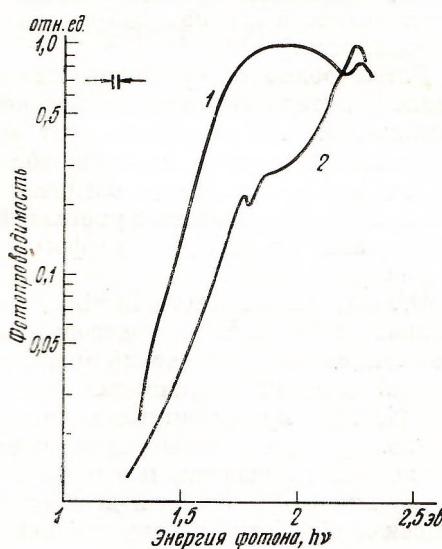


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости в кристаллах  $ZnSiAs_2$   $n$ - и  $p$ -типа: 1 — обр. 146  $p$  и 2 — обр. 146  $n$ ;  $T=300^\circ K$

рассеяния на нейтральных центрах была получена зависимость  $N_N = f(m_e^*)$ . Совместный анализ  $K=f(m_e^*)$  и  $N_N=f(m_e^*)$  позволил раздельно найти концентрацию доноров и акцепторов (см. табл. 1) в зависимости от  $m_e^*$  при  $\eta=0,1$ . Кроме того, по формулам Брукса — Херринга была рассчитана также подвижность, ограниченная рассеянием на ионах примеси

Таблица 1

$m_e^*/m_0$	$K$	$N_D, \text{ см}^{-3}$	$N_A, \text{ см}^{-3}$	$U_I^{300^\circ K}, \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$
0,4	0,24	$4,6 \cdot 10^{18}$	$4,1 \cdot 10^{18}$	840
0,2	0,47	$1,3 \cdot 10^{19}$	$6,3 \cdot 10^{18}$	215
0,3	0,62	$2,8 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{19}$	80
0,4	0,72	$4,9 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{19}$	36
0,5	0,77	$8,1 \cdot 10^{19}$	$6,2 \cdot 10^{19}$	20

( $N_I=2N_A$ ). На основании результатов (табл. 1) можно положить нижний предел  $m_e^* \approx 0,2m_0$ , поскольку при более низких значениях  $m_e^*$  получаются нереально низкие  $K$ . Также очевидно, что  $U_I$  должно быть выше наблюдаемого в эксперименте значения  $U_n=40 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ , которое мы связываем с доминирующим рассеянием на нейтральных дефектах. Это обстоятельство позволяет определить верхний предел  $m_e^* \approx 0,4m_0$ . Из сравнения данных расчета  $U_I^{300^\circ K}$  с экспериментальными  $U_n$  можно полагать, что в  $ZnSiAs_2$

$m_e^* = 0,3 \pm 0,1 m_0$ . Как следует из табл. 1, при таком значении эффективной массы электронов кристаллы  $n$ -ZnSiAs<sub>2</sub> являются сплюнокомпенсированными и сильнолегированными. Отличие оцененного здесь значения  $m_e^*$  от полученного по формулам Кейна следует рассматривать, по-видимому, как подтверждение выводов о том, что низшим минимумом зоны проводимости ZnSiAs<sub>2</sub> является  $\Gamma_3$  (или  $T_1 + T_2$ ) и переходы непрямые (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>).

На рис. 2 показаны спектры фотопроводимости кристалла ZnSiAs<sub>2</sub>  $p$ -типа и этого же кристалла после конверсии знака проводимости. Максимум кривой фотопроводимости кристалла  $p$ -типа соответствует максимуму фотопроводимости кристалла  $n$ -типа, что, по-видимому, свидетельствует о неизменности ширины запрещенной зоны ZnSiAs<sub>2</sub> при конверсии знака проводимости.

Длинноволновая фотопроводимость, наблюдающаяся в кристаллах  $p$ -типа в интервале энергий фотонов 1,5–2,1 эв., в кристаллах  $n$ -типа уменьшается, что свидетельствует об участии в этой длинноволновой фотопроводимости уровней, лежащих вблизи зоны проводимости.

Длинноволновая фотопроводимость кристаллов  $n$ -типа примерно экспоненциально уменьшается с уменьшением энергии фотонов, если пренебречь небольшими максимумами фотопроводимости при энергиях фотона  $\sim 1,76$  эв и  $\sim 1,86$  эв.

Область гомогенности ZnSiAs<sub>2</sub> мало изучена. Авторами (<sup>14</sup>) было установлено, что в ZnSiAs<sub>2</sub> растворяется до 12% ZnAs<sub>2</sub>, создавая дефицит кремния, однако химический анализ выращенных нами кристаллов, выполненный авторами (<sup>16</sup>), показал, что кристаллы содержат избыточный кремний (1,11%) при дефиците мышьяка (0,98%) и цинка (0,13%). Можно предположить, что избыточный кремний размещается главным образом в анионной подрешетке и в меньшей степени — в вакансиях цинка, что и обусловливает устойчивый дырочный тип проводимости кристаллов. Термическая обработка в вакууме может еще более повысить содержание кремния в образцах, так как масс-спектрометрические исследования показали, что в паровой фазе над ZnSiAs<sub>2</sub> находятся лишь Zn и As (<sup>15</sup>). Наиболее существенное влияние на электрические свойства ZnSiAs<sub>2</sub> должна оказывать концентрация (давление) мышьяка, так как амфотерная растворимость Si в анионной подрешетке связана с ее вакантностью.

Таким образом, отжиг кристаллов ZnSiAs<sub>2</sub> в парах As в конечном счете приводит, по-видимому, к перераспределению кремния в вакансиях мышьяка и цинка, изменяя тип проводимости этого полупроводника на электронный.

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

Поступило  
10 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Д. Прочухан, Сборн. Тройные полупроводники  $A^2B^4C_2$ <sup>5</sup> и  $A^2B_2^3C_4$ <sup>6</sup>, Кипшиев, 1972, стр. 64. <sup>2</sup> А. А. Вайполн, П. А. Горюнова и др., ДАН, т. 154, 4116 (1964).  
<sup>3</sup> Ф. П. Кесаманлы, Ю. В. Рудь, С. В. Слобобчиков, ДАН, т. 161, 1065 (1965). <sup>4</sup> Ю. В. Рудь, Кандидатская диссертация, ЛФТИ АН СССР, 1965. <sup>5</sup> K. Masumoto, S. Isomura, W. Goto, J. Phys. Chem. Sol., v. 27, 1939 (1966). <sup>6</sup> Дж. Э. Снейл, Г. Д. Баррел и др., Тр. IX Международн. конф. по физике полупроводн., т. 2, «Наука», 1969, стр. 1297.  
<sup>7</sup> Г. К. Аверкиева, В. Д. Прочухан, М. Таштanova, Неорганические материалы, т. 9, № 3, 487 (1973). <sup>8</sup> Г. К. Аверкиева, В. Д. Прочухан, М. Таштanova, ДАН, т. 206, № 3, 638 (1972). <sup>9</sup> C. Erginsoy, Phys. Rev., v. 79, 1013 (1950). <sup>10</sup> N. Sclar, Phys. Rev., v. 104, 1559 (1956). <sup>11</sup> Дж. Блекмор, Статистика электронов в полупроводниках, М., 1964. <sup>12</sup> N. A. Gotupanova, A. S. Poplavnoi et al. Phys. Stat. Sol., v. 39, 9 (1970).  
<sup>13</sup> R. Bendorius, V. D. Prochukhan, A. Sileika, Phys. Stat. Sol. Ser. B, v. 53, 745 (1972).  
<sup>14</sup> Э. П. Бочкарев, А. Г. Брагинская и др., III симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Тез. докл. Новосибирск, 1972. <sup>15</sup> Н. Л. Антонова, А. Г. Брагинская и др., Там же, стр. 215. <sup>16</sup> Л. С. Копанская, В. Г. Ревенко, Сборн. Исследование сложных полупроводников, Кипшиев, 1970, стр. 118.