

УДК 548.0:537

ФИЗИКА

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. Тучкевичем 18 VII 1973)

Проблема выращивания электронных монокристаллов многих полупроводников $A^2B^4C_2^5$ на основе цинка еще не решена ⁽¹⁾. К числу последних относилось и соединение $ZnSiAs_2$, которое до настоящего времени было получено только с дырочным типом проводимости ⁽²⁻⁶⁾. Было установлено, что различные примеси не только не изменяют типа проводимости дырочного $ZnSiAs_2$, но и не являются донорами ⁽⁷⁾. Уменьшение концентрации свободных дырок в кристаллах $ZnSiAs_2$ было достигнуто при изменении химического состава растворителя, а также при термической обработке в парах мышьяка ⁽⁸⁾, однако конверсия типа проводимости не наблюдалась.

Нам удалось осуществить упомянутую конверсию, повысив температуру кристаллов $ZnSiAs_2$, отжигаемых в парах мышьяка. Удельная электропроводность σ 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° К приводятся на рис. 1. Все полученные кристаллы оказались полуизолирующими: $\rho \approx 10^9$ ом·см при $T=300^\circ$ К. 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 ≈ 1 ^(9, 10). Зависимость $\lg \sigma$ и $\lg |1/R_{ec}|$ 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 ⁽¹¹⁾ определяется выражением

$$n = 2 \left(\frac{N_D - N_A}{N_A} \right) \frac{1}{g} \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_D}{kT} \right) \quad (1)$$

в случае $n \ll N_A < N_D$. Значение $E = 0,55$ эв было найдено графически по зависимости $\lg nT^{-3/2} - 1/T$. Если воспользоваться имеющимися в литературе значениями m_e^* 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 ^(9, 10), 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 $m_e^* = 0,08m_0$, если самый нижний минимум зоны проводимости Γ_1 ⁽⁴⁾; из обработки данных по крайнему поглощению $m_e^* = 0,099m_0$ ⁽⁶⁾.

** Статистическая диэлектрическая постоянная принималась ≈ 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

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

Из экспериментальной зависимости $n(T)$ было определено $\eta \approx 0,1$. Поскольку η 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

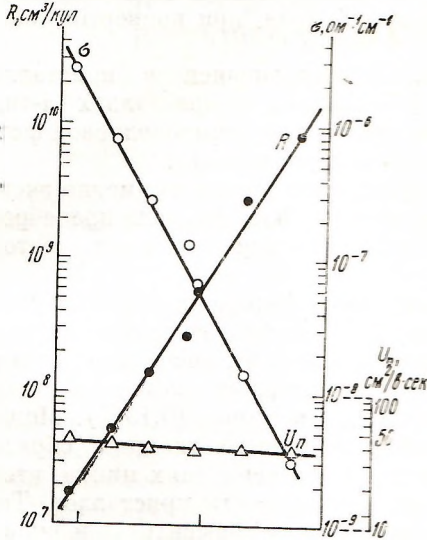


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности σ , постоянной Холла R и холловской подвижности электронов U_n для обр. 160 n

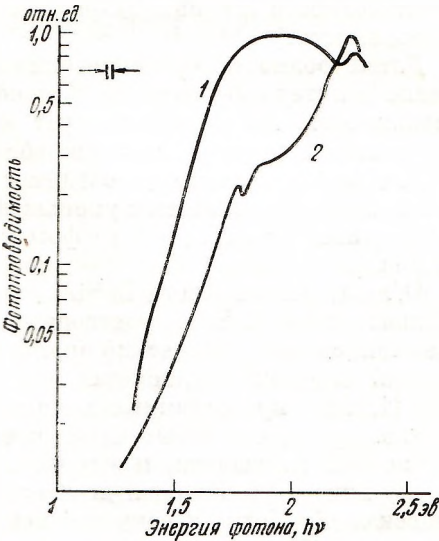


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости в кристаллах $ZnSiAs_2$ n- и p-типа: 1 — обр. 146 p и 2 — обр. 146 n; $T=300^\circ K$

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 разделить 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	$N_D, \text{ см}^{-3}$	$N_A, \text{ см}^{-3}$	$U_I^{300^\circ K}, \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$
0,1	0,24	$4,6 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	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 -ZnSiAs₂ являются сильнокомпенсированными и сильнолегированными. Отличие оцененного здесь значения m_e^* от полученного по формулам Кейна следует рассматривать, по-видимому, как подтверждение выводов о том, что низким минимумом зоны проводимости ZnSiAs₂ является Γ_3 (или $T_1 + T_2$) и переходы не прямые (¹², ¹³).

На рис. 2 показаны спектры фотопроводимости кристалла ZnSiAs₂ p -типа и этого же кристалла после конверсии знака проводимости. Максимуму кривой фотопроводимости кристалла p -типа соответствует максимум фотопроводимости кристалла n -типа, что, по-видимому, свидетельствует о неизменности ширины запрещенной зоны ZnSiAs₂ 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 ZnSiAs₂ мало изучена. Авторами (¹⁴) было установлено, что в ZnSiAs₂ растворяется до 12% ZnAs₂, создавая дефицит кремния, однако химический анализ выращенных нами кристаллов, выполненный авторами (¹⁶), 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 обуславливает 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 ZnSiAs₂ находятся лишь Zn и As (¹⁵). Наиболее существенное влияние на электрические свойства ZnSiAs₂ должна оказывать концентрация (давление) мышьяка, так как амфотерная растворимость Si в анионной подрешетке связана с ее вакантностью.

Таким образом, отжиг кристаллов ZnSiAs₂ 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

- ¹ В. Д. Прочухан, Сborn. Тройные полупроводники $A^2B^4C_2^5$ и $A^2B_2^3C_4^6$, Кишинев, 1972, стр. 64. ² А. А. Вайполин, П. А. Горюнова и др., ДАН, т. 154, 1116 (1964).
- ³ Ф. П. Кесаманлы, Ю. В. Рудь, С. В. Слободчиков, ДАН, т. 161, 1065 (1965). ⁴ Ю. В. Рудь, Кандидатская диссертация, ЛФТИ АН СССР, 1965. ⁵ К. Masumoto, S. Isomura, W. Goto, J. Phys. Chem. Sol., v. 27, 1939 (1966). ⁶ Дж. Э. Снелл, Г. Д. Баррелл и др., Тр. IX Междунаро. конфер. по физике полупроводн., т. 2, «Наука», 1969, стр. 1297.
- ⁷ Г. К. Аверкиева, В. Д. Прочухан, М. Таштанова, Неорганические материалы, т. 9, № 3, 487 (1973). ⁸ Г. К. Аверкиева, В. Д. Прочухан, М. Таштанова, ДАН, т. 206, № 3, 638 (1972). ⁹ С. Erginsoy, Phys. Rev., v. 79, 1013 (1950). ¹⁰ N. Sclar, Phys. Rev., v. 104, 1559 (1956). ¹¹ Дж. Блекмор, Статистика электронов в полупроводниках, М., 1964. ¹² N. A. Goryunova, A. S. Poplavnoi et al. Phys. Stat. Sol., v. 39, 9 (1970).
- ¹³ R. Bendorius, V. D. Prochukhan, A. Sileika, Phys. Stat. Sol. Ser. B, v. 53, 745 (1972).
- ¹⁴ Э. П. Бочкарев, А. Г. Брагинская и др., III симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Тез. докл. Новосибирск, 1972. ¹⁵ Н. Л. Антонова, А. Г. Брагинская и др., Там же, стр. 215. ¹⁶ Л. С. Копанская, В. Г. Ревенко, Сborn. Исследование сложных полупроводников, Кишинев, 1970, стр. 118.