

В. С. ГРИГОРЬЕВА, В. Д. ПРОЧУХАН, Ю. В. РУДЬ, М. ТАШТАНОВА,
А. А. ЯКОВЕНКО

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ $ZnGeP_2$

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

Соединение $ZnGeP_2$ — новый нелинейный оптический материал с уникальными возможностями при использовании в и.-к. области спектра (^{1, 2}), что стимулирует расширение исследований его структурно чувствительных свойств. Явления переноса носителей заряда в $ZnGeP_2$ исследованы очень слабо и только в области комнатной температуры (³⁻⁶). В данной работе представлены результаты исследования электрических свойств $ZnGeP_2$ в твердом и жидком состоянии, выполненные вплоть до температуры 1100° С.

Поликристаллический материал синтезировали двухтемпературным методом из элементов чистотой не ниже 99,999%, монокристаллы выращивали в кварцевых ампулах по методу Бриджмена из расплава, состав которого был близок к стехиометрическому. Коэффициент Холла R и удельную электропроводность σ измеряли зондовым компенсационным методом, высокотемпературные измерения σ проведены по методике, описанной в работах (^{7, 8}). Стационарные значения R и σ были полностью обратимыми, независимо от характера и продолжительности термических циклов, которым подвергался образец.

Как показали измерения R и σ , для специально нелегированных кристаллов $ZnGeP_2$ характерны низкая концентрация свободных дырок $p \approx (1-4) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и холловская подвижность $U_p \approx 25 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ при $T=300^\circ \text{ К}$. Температурный ход кинетических коэффициентов в низкотемпературной области для одного из таких образцов приведены на рис. 1, откуда видно, что $\lg \sigma$ и $\lg p = |1/(eR)|$ пропорциональны $1/T$. В таком случае можно предположить, что концентрация p свободных дырок намного меньше избыточной плотности акцепторов и, согласно модели полупроводника с двумя примесными уровнями (⁹),

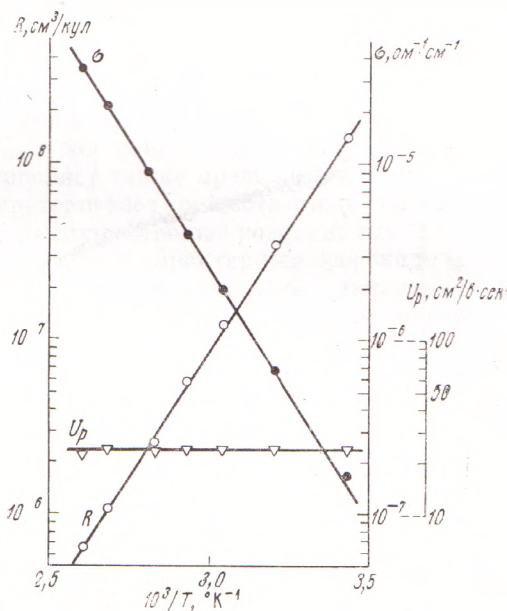


Рис. 1. Зависимости $R(T)$, $\sigma(T)$ и $U_p(T)$ (образец 255 p)

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

при условии $p \ll N_D < N_A$.

Поскольку U_p от температуры не зависит, можно положить, что доминирует рассеяние дырок на нейтральных центрах^(9, 10), концентрацию которых N_N примем равной $N_A - N_D$. Тогда из выражения для подвижности носителей заряда^(10, 11) значение $N_A - N_D \approx 2,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ *. Анализ экспериментальной зависимости $R(T)$ с помощью (1) позволил определить для ZnGeP_2 (образец 255p) энергию активации акцепторов $E_a \approx 0,54$ эв, концентрацию акцепторов $N_A = 2,14 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и компенсирующих их доноров $N_D = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а также степень компенсации $K = N_D/N_A \approx 0,1$.

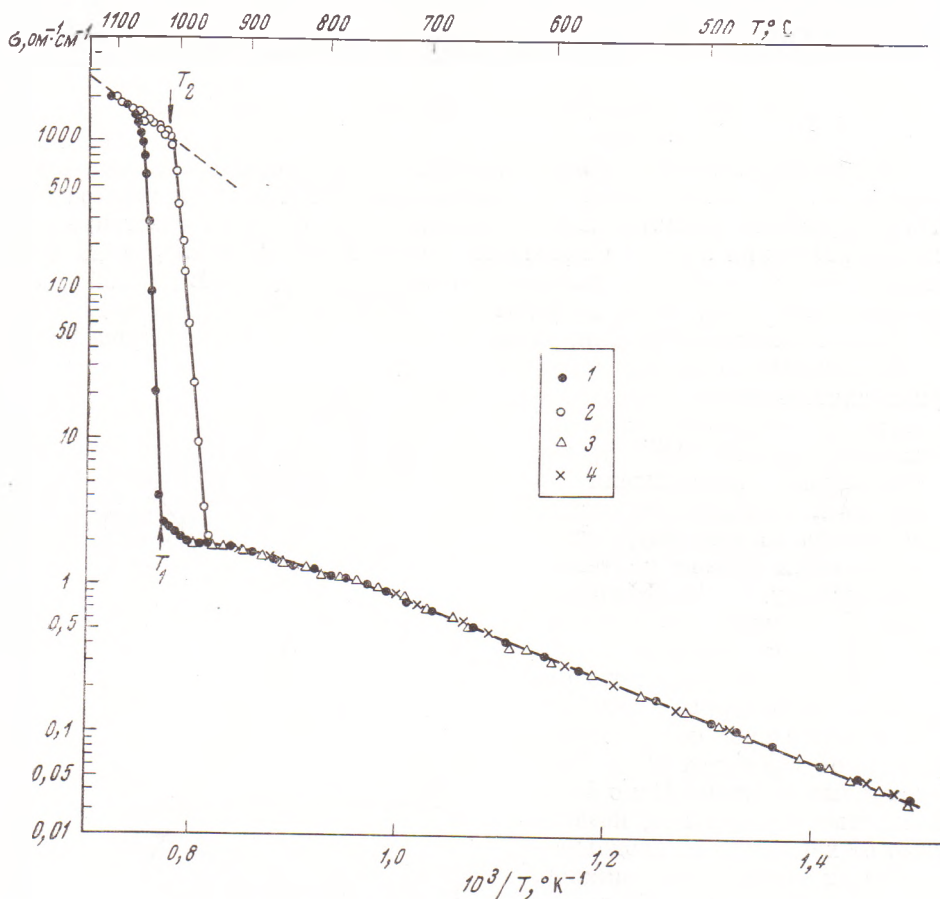


Рис. 2. Зависимость $\sigma(T)$ в области высоких температур: 1 — 1-й нагрев, 2 — охлаждение, 3 — 2-й нагрев, 4 — 3-й нагрев

Из рис. 1 также следует, что температурный ход проводимости определяется изменением концентрации дырок, но не их подвижности. Поэтому в области высоких температур исследовали только $\sigma(T)$.

Как видно из рис. 2, где представлены стационарные значения σ , экспоненциальный рост проводимости происходит до температуры $\sim 730^\circ \text{C}$ с той же энергией активации $E_a = 0,54$ эв, что и при низких температурах. При более высоких температурах ($\geq 730^\circ \text{C}$) рост σ с ростом T замедляется, что связано, по-видимому, с нарушением условия $p < N_D < N_A$. Наконец, в области температур $930 - 980^\circ \text{C}$ σ практически не изменяется, что можно связать с истощением глубоких акцепторных центров. С ростом температуры выше 980°C и до $T_1 \approx 1020^\circ \text{C}$ вновь происходит рост σ . Приблизительно этот рост можно представить как $\sigma \sim \exp(-1 \text{ эв}/kT)$. Тогда, полагая, что

* В расчете принимали значение эффективной массы дырок $m_p^* \approx 0,5$ (6), а статической диэлектрической постоянной $\epsilon_0 = 14$ (12).

проводимость в указанной области температур собственная, можно оценить экстраполированное к 0°K значение термической ширины запрещенной зоны: $E_G^{\text{TB}} \approx 2$ эв. Следует отметить удовлетворительное согласие этой оценки с значением оптической ширины запрещенной зоны $\sim 1,8$ и $2,0$ эв, определенным из фундаментального поглощения кристалла ZnGeP_2 при $T = 300^\circ\text{K}$ (¹³, ¹⁴).

Резкое увеличение σ , как видно из рис. 2, происходит при нагреве ZnGeP_2 выше $T_1 = 1020^\circ\text{C}$. Значение T_1 хорошо согласуется с данными по температуре плавления соединения $T_{\text{пл}} = 1020$ и 1025°C (³, ⁴) и на этом основании скачкообразное увеличение σ при $T > T_1$ следует связать с фазовым переходом «кристалл \rightarrow расплав». При T_1 отношение $\sigma_{\text{ж}}/\sigma_{\text{тв}} = 450$. Из-за высокого давления паровой фазы, развивающегося в приборе при нагреве ZnGeP_2 , максимальная температура, до которой были выполнены измерения σ , составила 1100°C . Как видно из рис. 2, проводимость жидкой фазы $\sigma_{\text{ж}}$ растет с ростом T вплоть до 1100°C и при последующем охлаждении падение $\sigma_{\text{ж}}$ происходит по тому же закону. Экспоненциальные значения $\sigma_{\text{ж}}$ в ходе охлаждения наблюдается в более широкой области температур, чем в случае нагрева. «Срыв» этой зависимости происходит при $T_2 = 1008^\circ\text{C} < T_1$. Разницу $\Delta T = T_1 - T_2 \approx 12^\circ\text{C}$ следует связать с явлением переохлаждения расплава.

Проводимость жидкого ZnGeP_2 подчиняется закону $\sigma_{\text{ж}} \sim \exp(-1 \text{ эв}/kT)$. Считая, что и в расплаве осуществляется собственная проводимость, для жидкого ZnGeP_2 получим $E_G^{\text{ж}} \approx 2$ эв.

Положительное значение $d\sigma_{\text{ж}}/dT$ позволяет заключить, что плавление ZnGeP_2 , согласно классификации Регеля (¹⁵, ¹⁶), происходит по типу «полупроводник \rightarrow полупроводник». Экспоненциальный характер изменения проводимости ZnGeP_2 в окрестности $T_{\text{пл}}$ с значением энергии активации, близким для твердой и жидкой фаз, позволяет также предположить, что ближний порядок при плавлении не претерпевает существенных изменений, а тип химической связи остается преимущественно ковалентным. Относительно низкие значения $\sigma_{\text{ж}}$ (по сравнению с характерным для жидких металлов значением $\sim 10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и экспоненциальное изменение $\sigma_{\text{ж}}$ наводят на мысль, что в окрестности $T_{\text{пл}}$ в жидком ZnGeP_2 еще сохраняется запрещенная зона (¹⁷, ¹⁸).

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

Поступило
10 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. R. Boyd, E. Buchler et al., IEEE J. Quantum Electronics, QE-8, 419 (1972).
² G. C. Bhar, R. C. Smith, Phys. Stat. Sol., Ser. A, v. 13, 157 (1972). ³ K. Masumoto, S. Isomura, W. Goto, J. Phys. Chem. Sol., v. 27, 1939 (1966). ⁴ A. S. Borshchevskii, N. A. Gorynova et al., Phys. Stat. Sol., v. 21, 9 (1967). ⁵ В. С. Григорьева, В. Д. Прохухан, Ю. В. Рудь, А. А. Яковенко, II Всесоюз. совещ. по легированию полупроводников, Тез. докл., М., 1972, стр. 1. ⁶ K. Somogyi, I. Bertóti, Japan. J. Appl. J. Phys., v. 11, 103 (1972). ⁷ Ю. В. Рудь, К. В. Санин, Приборы и техн. эксп., № 5, 182 (1969).
⁸ Ю. В. Рудь, К. В. Санин, Физика и техн. полупроводников, т. 5, 1587 (1971).
⁹ Дж. Блекмор, Статистика электронов в полупроводниках, М., 1964. ¹⁰ C. Erginsoy, Phys. Rev., v. 79, 1013 (1950). ¹¹ N. Sclar, Phys. Rev., v. 104, 1559 (1956).
¹² Ю. Ф. Марков, В. С. Григорьева и др., Оптика и спектроскопия, т. 36, в. 1, 1632 (1974). ¹³ S. Isomura, K. Masumoto, Phys. Stat. Sol. Ser. A, v. 6, K139 (1971).
¹⁴ R. Bendorius, V. D. Prochukhan, A. Sileika, Phys. Stat. Sol. Ser. B, v. 53, 745 (1972).
¹⁵ A. F. Ioffe, A. R. Regel, In: Progress in Semiconductors, v. 4, London, 1960, p. 237.
¹⁶ В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, Жидкие полупроводники, «Наука», 1967. ¹⁷ Н. Мотт, Электроны в неупорядоченных системах, М., 1969. ¹⁸ Д. К. Белященко, Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках, М., 1970.