

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $ZnSnAs_2$

А. Б. МЕДЖИДОВ\*, Р. М. МУРАДОВ\*\*, Х. Х. ХАЛИЛОВА\*, Т. Р. МЕХТИЕВ\*

*Институт Физики НАН Азербайджана\**  
*AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33*  
*Азербайджанское Высшее Военное Училище\*\**  
*AZ 1018, Баку, ул. Нахимова 18*

Получено соединение  $ZnSnAs_2$  прямым сплавлением исходных элементов в вертикальной печи с последующим выращиванием методом Бриджмена со скоростью 0,08мм/мин. Рентгенограммы отдельных частей полученных кристаллов  $ZnSnAs_2$  подтверждают, что соединение имеет тетрагональную халькопиритную структуру с параметрами решетки  $a=5,853\pm 0,02\text{Å}$  и  $c=11,712\pm 0,005\text{Å}$  при комнатной температуре. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициент Холла и подвижности носителей заряда этих кристаллов в интервале (85÷815)К.

Показано, что соединение  $ZnSnAs_2$  является полупроводником р-типа, у которого соотношение подвижности электронов и дырок, определенное из коэффициента Холла и удельного сопротивления изменяется в пределах  $b=8,15\div 11,92$ . Подобное соотношение связано с малой эффективной массой электронов.

Приведено ИК- поглощение и пропускание монокристаллов. Определена ширина запрещенной зоны  $E_g=0,66\text{eV}$  по краю поглощения при комнатной температуре. Показано, что изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от температуры имеет линейный характер с температурным коэффициентом  $-2,810^{-4}\text{ eV/град}$ .

Соединение  $ZnSnAs_2$  принадлежит к группе тройных соединений, образованных элементами второй, четвертой, пятой группы периодической системы элементов.

В известных нам работах по данным, относящимся к исследованию полупроводниковых свойств  $ZnSnAs_2$ , была определена структура (тетрагональная халькопирита и неупорядоченная типа цинковой обломки) [1,2], по теории возмущений вычислена зонная структура [3], электронные свойства [4,5], ширина запрещенной зоны [6,7]. Ширина запрещенной зоны, найденная различными методами несколько отличается [3,8].

Все исследования были выполнены на поликристаллических образцах. Очень мало данных об электрических и оптических свойствах при температуре ниже комнатной. Данное исследование представляет интерес благодаря полупроводниковым свойствам монокристаллов  $ZnSnAs_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Термическим анализом была установлена температура плавления  $ZnSnAs_2$  - 780°C и температура превращения в твердое состояние - 638°C. что совпадает с данными авторов [4,9].

Соединение готовилось прямым сплавлением исходных элементов, взятых в стехиометрических соотношениях и помещенных в вакуированные кварцевые ампулы с оттянутым концом. Изнутри ампула покрывалась слоем углерода. Исходные материалы имели чистоту порядка 99,99 %.

Сплавление исходных компонентов проводилось в вертикальной печи Бриджмена. Сначала раствор выдерживали при температуре, превышающей точку плавления примерно на 40°C в течение (1,5-2,0) часов. Затем при этой же температуре он подвергался вибрации с частотой 50Гц в течение часа, что удаляло

из него газовые пузыри и после этого ампула отпускала в нижнюю более холодную часть печи со скоростью 0,08мм/мин., до достижения комнатной температуры. По окончании процесса на верхней части ампулы не был обнаружен сконденсировавшийся мышьяк, что свидетельствовало об отсутствии его потери.

Приготовленные таким способом слитки в редких случаях имели поликристаллическую структуру.

Рентгенограммы отдельных частиц таких кристаллов  $ZnSnAs_2$  подтвердили его тетрагонально-халькопиритную структуру с параметрами решетки  $a=5,853\pm 0,02\text{Å}$  и  $c=11,712\pm 0,005\text{Å}$  при комнатной температуре, что хорошо согласуется с опубликованными данными [1,2].

Вырезанные из слитка образцы шлифовались на порошке из SiC №400, подвергались травлению в растворе  $HNO_3 : CH_3COOH : H_2O = 1 : 2 : 1$  и последующей промывкой в 10% HF доводились до требуемой толщины.

Все вырезанные из слитка образцы имели только р-тип проводимости.

Электролитические измерения для образцов толщиной (65÷70)мкм проводились по обычному потенциометрическому методу при постоянном токе. При измерениях использовались точечные сплавные контакты с выводами из проволок диаметром 0,05мм.

Оптические измерения при комнатной температуре проводились на регистрирующем спектрофотометре с двойным лучом путем сравнения с плоским зеркалом, отражающая способность которого была принята за 100%.

Для электрических и оптических низкотемпературных измерений применялся специальный криостат с прозрачным кварцевым окном. Охлаждение образца производилось путем отвода тепла через медный блок, охлаждаемый потоком жидкого азота.

Концентрации носителей заряда рассчитывались по формуле  $N_p=1/R_x e$ , а Холловская подвижность  $\mu_x = \frac{R_x}{\rho}$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента Холла ( $R_x$ ), подвижности носителей заряда ( $\mu_p$ ) образцов №1÷4 в интервале (85-815)К. Из приведенных данных видно, что  $R_x$  в образцах изменяется при (815)К и достигает больших значений в собственной, а не примесной области проводимости.

В полупроводнике р-типа, имеющем максимум коэффициента Холла ( $R_{x\max}$ ) в области собственной проводимости и значение насыщения ( $R_{x\text{нас.}}$ ) в области насыщения, отношение подвижностей выражается:

$$\frac{R_{x\max}}{R_{x\text{нас}}} = \frac{(b_n - 1)^2}{4b_n}, \quad (1)$$

где  $b_n = \mu_n / \mu_p$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  – подвижность электронов и дырок, соответственно.

Так как в данном случае коэффициент Холла в области насыщения не достигает значения насыщения, то, по-видимому, отношение подвижностей, полученное таким методом, не может быть точным значением. Однако, мы предполагали, что максимум  $R_{x\text{нас.}}$  достигается при 143К. Из Рис.1 можно получить  $R_{x\text{нас.}}$  и  $R_{x\max}$ , равное соответственно 8,7 и 16,3см<sup>3</sup>/Кл. Подставляя эти данные в уравнение (1), мы определили для образцов (1÷4)  $b_n = 8,95 \pm 0,04$ .

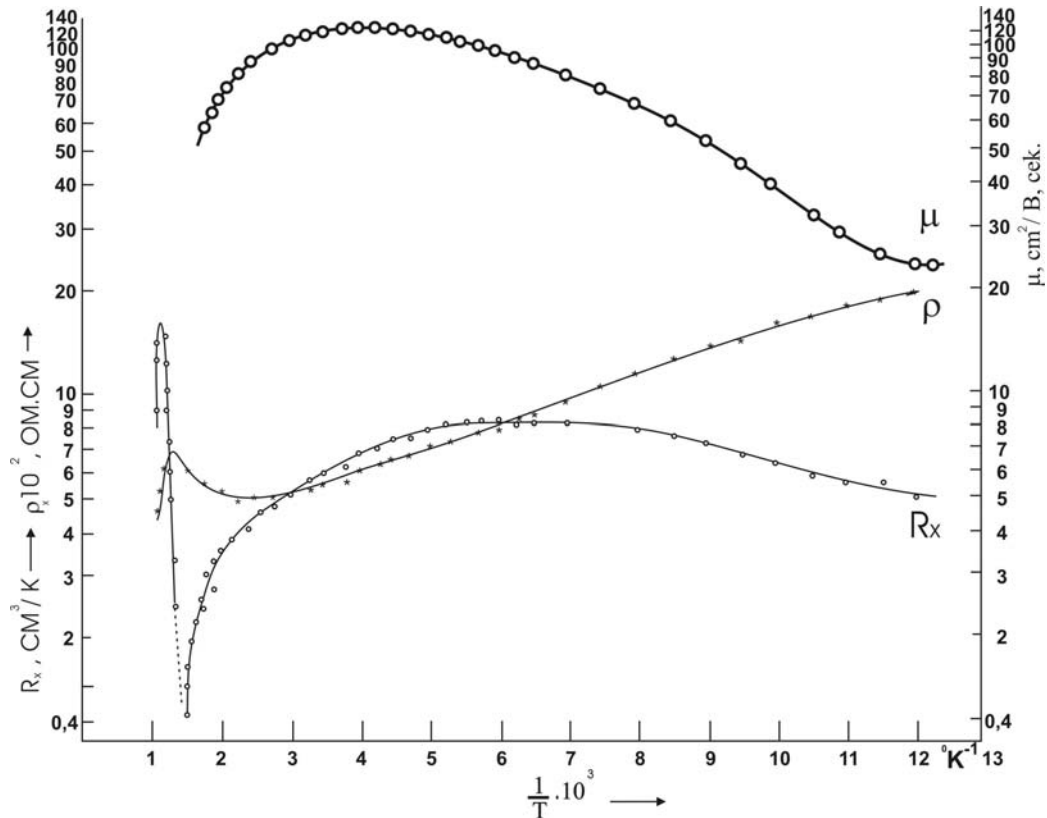


Рис. 1.

Температурная зависимость электрических свойств монокристалла ZnSnAs<sub>2</sub>.

Для сравнения отношение подвижностей было получено по данным удельного сопротивления (Рис.1) методом, предложенным Хантером. Собственная и примесные ветви этой кривой экстраполировалось до пересечения.

Если  $r$  представляет собой отношение удельного сопротивления в точке пересечения к измеренному удельному сопротивлению при той же температуре, то отношение подвижностей  $b_R$  для образца р-типа определяется уравнением:

$$b_R = 1/(r - 1) - r. \tag{2}$$

Подставляя значение  $r$  из Рис.1 в уравнение (2), получаем ( $b_R = 12,02 \pm 0,08$ ) для отношения подвижностей образца. По этому методу ошибка экстраполяции столь велика, что полученное значение  $b_R$  также не может быть очень точным.

Электрические свойства монокристаллов ZnSnAs<sub>2</sub> при 294К приведены в таблице.

Таблица

	Удельное сопротивление $\rho$ , ом см	Коэффициент Холла $R_x$ , см <sup>3</sup> /Кл	Подвижность $\mu_p$ , см <sup>2</sup> /В.сек	Концентрация $N_p$ , см <sup>-3</sup>
1	$4,1 \times 10^{-2}$	+ 5,3	130	$1,2 \times 10^{18}$
2	$2,8 \times 10^{-2}$	+ 5,5	130	$1,1 \times 10^{18}$
3	$5,6 \times 10^{-2}$	+ 4,9	120	$1,8 \times 10^{18}$
4	$5,3 \times 10^{-2}$	+ 4,8	120	$1,4 \times 10^{18}$

Ширина запрещенной зоны при 0К может быть получена из наклона кривой собственного удельного сопротивления, если температурная зависимость ширины запрещенной зоны во всем интервале температур до 0К линейна.

Предполагая, что эффективная масса ( $m^*$ ) не зависит от температуры и подвижности при повышенных температурах  $\mu_p = CT^{-3/2}$ , можно получить значение  $\rho$  из выражения

$$\rho = A \cdot \exp(E_{g0}/2kT), \quad (3)$$

где  $E_{g0}$  – ширина запрещенной зоны при 0К,  $k$  – константа Больцмана и  $A$  – фактор, включающий  $m^*$  и  $\mu_p$  и не зависящий от температуры.

Значение  $E_{g0}$ , вычисленное таким образом, составляет  $0,62 \pm 0,02\text{eV}$  при 0К.

В области края поглощения с помощью различных спектрофотометров было проведено исследование ИК- поглощения нескольких монокристаллов ZnSnAs<sub>2</sub> р- типа. Образцы были вырезаны из слитка ранее использовавшегося для измерения электрических свойств, приведенных в таблице.

ИК спектры пропускания образца толщиной 48мкм показаны на Рис.2.

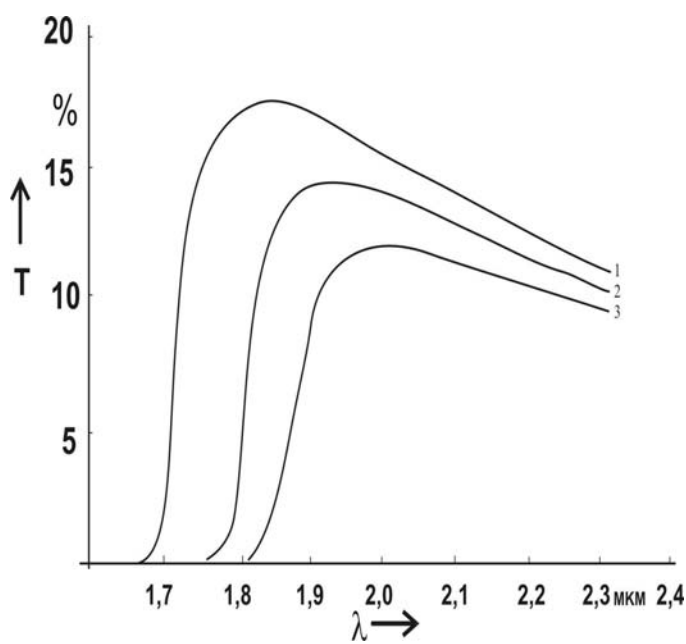


Рис. 2.

Изменение пропускания монокристалла ZnSnAs<sub>2</sub> от длины волн при различных температурах T( K): 1-86, 2-220, 3-294.

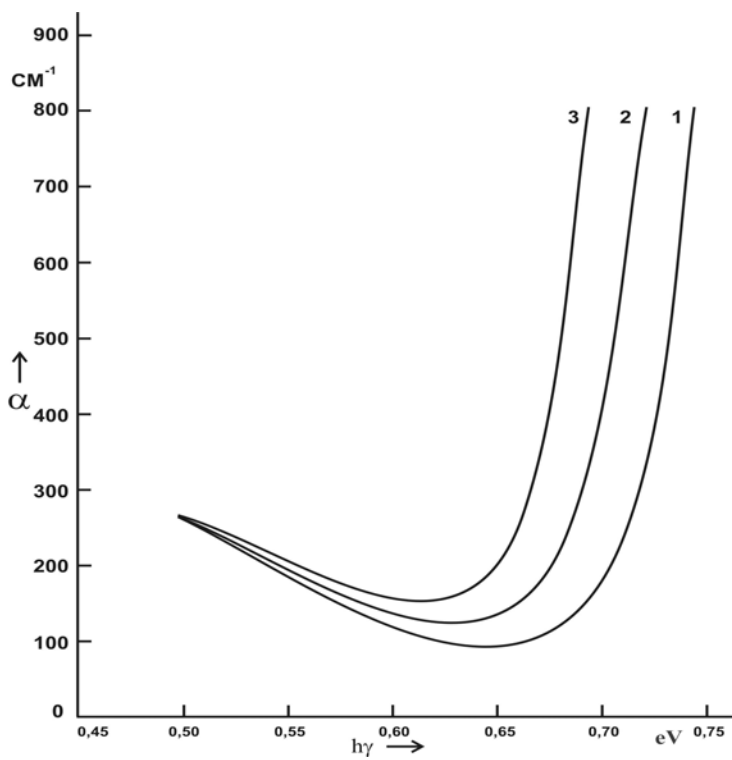


Рис.3.

Изменение коэффициента поглощения от энергии фотонов в монокристалле ZnSnAs<sub>2</sub> при различных температурах T(K):1-86, 2-220, 3-294.

Пропускание при отсутствии интерференционных полос выражается:

$$T = \frac{(1 - R^2) \exp^{-\alpha d}}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (4)$$

где  $\alpha$ - коэффициент поглощения,  $R$ - отражающая способность и  $d$ - толщина образца.

Данные о пропускании образцов (Рис.2) совместно с данными отражающей способности были использованы для вычисления коэффициента поглощения.

Полученные результаты, ясно показывающие изменение положения края поглощения с температурой, приведены на Рис.3. Отражающая способность  $ZnSnAs_2$  в интервале длины волн  $1,0 \div 2,2\mu m$  примерно 45%.

Запрещенная зона связана плавным подъемом, наблюдаемым в спектре поглощения. Для определения порога края поглощения могут быть использованы различные методы. Нами была произведена экстраполяция прямого участка края к  $\alpha = 0$ , что позволило получить значение ширины запрещенной зоны при комнатной температуре, равное  $0,66 eV$ . Изменение ширины запрещенной зоны с температурой носит линейный характер с температурой, коэффициент равен  $-2,8 \cdot 10^{-4} eV/град$ . Отклонения от линейности в нижней части температурного интервала не наблюдается. Экстраполяции к 0К позволяет получить значение ширины запрещенной зоны при этой температуре  $0,70 eV$ . Поскольку эта величина больше значения, вычисленного из наклона кривой удельного сопротивления материала с собственной проводимостью, то разумно предположить, что высокий уровень поглощения, необходимый для получения порога, соответствует прямым переходам, имеющим больший порог, чем запрещенная зона в полупроводнике.

Итак показано, что монокристалл  $ZnSnAs_2$  является перспективным материалом для исследования эффекта Месбауэра. Диффузия S, Se, Te на поверхности этих кристаллов образует высокоомный слой за счет заполнения дефектов, что дает возможность создать на их основе электронные приборы различного назначения.

1. Н.А.Горюнова, В.И.Соколова и др., *ДАН СССР*, **152** (1963) 363.
2. D.E.Gasson et al., *J. Phys. Chem. Sol.*, **23** (1962) 1291.
3. А.С.Поплавной, *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*, **5** (1969) 498.
4. К.Матsumoto, S.Isomuras, *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**.1965163.
5. А.С.Поплавной, *Изв. Вузов. Сер. Физика*, **9** (1968) 142.
6. А.С.Поплавной и др., *Изв. Вузов. Сер. Физика*, **7** (1970) 17.
7. Н.А.Горюнова и др., *ФТП*, **2** (1968) 1344.
8. А.С.Поплавной, Г.Ф.Караваев, *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*, **4** (1968) 196.
9. Г.Ф.Караваев, А. С.Поплавной. *ФТТ*, **8** (1966) 2143.

## **$ZnSnAs_2$ BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİ**

**А.В.МƏSİDOV, R.M.MURADOV, H.X.XƏLİLOVA, T.R.MƏHDİYEV**

İlkin elementləri şaquli sobada əritməklə və sonra həmin sobada Bridgmen metodu ilə  $0,08 mm/dəq.$  sürətlə göyərdilərək  $ZnSnAs_2$  birləşmələri alınmışdır. Alınmış  $ZnSnAs_2$  birləşməsinin ayrı-ayrı hissələrindən götürülmüş nümunələrdən otaq temperaturunda çəkilmiş rentgenqramlardan aydın olur ki, bu kristallar qəfəs parametrləri  $a = 5,853 \pm 0,02E$  və  $c = 11,712 \pm 0,005E$  olan tetraqonal xalkopirit quruluşa malikdirlər. Kristalların xüsusi müqavimətlərinin, Xoll əmsallarının və yükdaşıyıcıların yürüklüyünün temperaturdan asılılığı ( $85 \div 815$ )K intervalında tədqiq edilmişdir. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki,  $ZnSnAs_2$  birləşmə p-tipli yarımkəçiricidir. Xoll əmsalından və xüsusi müqavimətin dəyişməsindən təyin olunmuş elektronların yürüklüyünün dəşik yürüklüyünə nisbəti  $b = 8,15 \div 11,92$  sərhəddində dəyişir. Bu dəyişmə  $ZnSnAs_2$  birləşməsində elektronların kiçik effektiv kütləyə malik olması ilə əlaqələndirilir.

$ZnSnAs_2$  birləşməsində İQ şüaların udulması və buraxılmasının temperaturdan asılılığı öyrənilmiş, otaq temperaturunda qadağan olunmuş zolağın eni  $E_g = 0,66 eV$  müəyyən edilmişdir. Qadağan olunmuş zolağın temperaturdan asılı olaraq xətti dəyişməsi müşahidə olunmuş və temperatur əmsalının  $-2,8 \cdot 10^{-4} eV/dərəcə.$  olduğu təyin edilmişdir.

**A. B. MEJIDOV, R. M. MURADOV, H. KH. KHALILOVA, T. R. MEKHTIYEV**

$ZnSnAs_2$  was synthesized by direct fusion of initial elements in a vertical stove and subsequently treated according to Bridgeman method at 0,08mm/min rate. Roentgenogram of the obtained individual particles of  $ZnSnAs_2$  have shown that it had tetragonal chalko-pyrite structure with lattice parameters  $a=5,853\pm 0,02\text{\AA}$  and  $c=11,712\pm 0,005\text{\AA}$  at room temperature. Temperature dependence of specific resistance, coefficient of Hall and the carrier mobility of crystals have been studied within (85÷ 815)K interval.

It was shown that  $ZnSnAs_2$  was a semiconductor of p-type. The ratio of electron's mobility to holes, determined from Hall coefficient and specific resistance varies within the limits:  $b= 8,15\div 11,92$ . Such ratio was connected with low effective mass of electrons.

IR-absorption and emission of mono-crystals were presented. The width of prohibited zone  $E_g=0,66\text{eV}$  on the absorption border was determined at room temperature. It was revealed that the change of the prohibited zone width according to temperature had linear character with a temperature coefficient  $2,810^{-4}\text{eV/grad}$ .

Редактор: С.Мехтиева