

АНТИСТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ИНВЕРСИЯ ТИПА
ПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ $A^{II}B_2S_4^{III,VI}$

А. Н. Георгобиани, И. М. Тигиняну

УДК 621.315.592

Анализируются результаты по исследованию возможностей получения инверсии типа проводимости в монокристаллах $A^{II}B_2S_4^{III,VI}$ путем их отжига или ионного облучения. Выяснено, что важным фактором, препятствующим инверсии, является образование антиструктурных дефектов в образцах на основе взаимозамещения катионов.

Соединения $A^{II}B_2S_4^{III,VI}$ относятся к алмазоподобным полупроводникам, в которых четверть катионных мест пуста. Особый интерес среди этих материалов вызывают сульфиды ($A^{II}B_2S_4^{III,VI}$), обладающие широкой запрещенной зоной в сочетании с высокой фоточувствительностью и яркой люминесценцией. Выполненные ранее исследования показали, что излучательными и фотоэлектрическими свойствами сульфидов можно управлять в широких пределах путем изменения состава образцов при росте или термообработки (см ., напр., /1,2/). Такая возможность обусловлена широкой областью гомогенности материалов (для $CdGa_2S_4$, к примеру, область существования по разрезу $CdS - Ga_2S_3$ составляет 3 мол. % /3/). Гораздо сложнее однако управлять величиной и типом проводимости этих соединений.

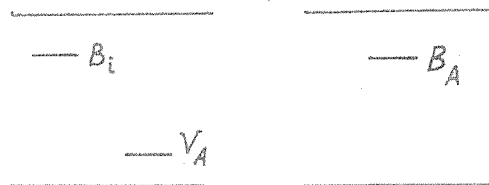
Цель данной работы состоит в выяснении причин, препятствующих получению инверсии типа проводимости в монокристаллах $A^{II}B_2S_4^{III,VI}$.

Известно, что широкозонным материалам свойственно стремление к самокомпенсации дефектов. Эта особенность ярко проявляется и в кристаллах $A^{II}B_2S_4^{III,VI}$. Кроме того, эти кристаллы, также как

и бинарные соединения ZnS и CdS , получаются при росте только с электронным типом проводимости. Отжигом в насыщенном паре серы не удается изменить тип проводимости таких кристаллов, что связано, по-видимому, как и в соединениях $A^{II}B^{IV}S_4$ /4/, с тем, что пар металлоида состоит в основном из молекул S_2 , слабо взаимодействующих с твердой фазой. Таким образом, электронный тип проводимости соединений $A^{II}B^{III}S_4^{VI}$ может быть обусловлен наличием в образцах вакансий серы, представляющих собой донорные центры.

Существует однако еще один фактор, препятствующий инверсии типа проводимости в соединениях $A^{II}B^{III}S_4^{VI}$. Этот фактор связан с наличием в решетках таких кристаллов двух типов катионов. Действительно, наличие двух катионов должно привести к образованию в кристаллах $A^{II}B^{III}S_4^{VI}$ антиструктурных дефектов V_B и V_A , которые, обладая разными свойствами (V_B - акцептор, V_A - донор), усиливают процесс самокомпенсации проводимости. Тот факт, что образование антиструктурных дефектов может стать принципиальной преградой для получения инверсии типа проводимости, виден из следующего наглядного примера.

Представим, что в кристалле $A^{II}B^{III}S_4^{VI}$, содержащем междузельный атом B_1 , появился акцепторный центр V_A (наличие центров B_1 может быть обусловлено тем, что B , в отличие от A и S , является нелетучим компонентом соединения $A^{II}B^{III}S_4^{VI}$). Очевидно, что центры V_A и B_1 могут аннигилировать с образованием одного антиструктурного дефекта V_A (рис. I). Следует отметить, что процессу аннигиляции будут способствовать как упругое взаимодействие между дефектами V_A и B_1 , так и электростатическое притяжение между их разноименными зарядами.



Р и с. I. Схемы уровней в кристалле типа $A^{II}B^{III}S_4^{VI}$ до и после аннигиляции дефектов V_A и B_1

Вероятность формирования антиструктурных дефектов зависит, по всей видимости, от близости характеристик двух взаимозаменяемых катионов. Характеристики катионов для некоторых материалов $A^{II,III,VI}B_2S_4$ показаны в табл. I. Видно, что в соединении $CdIn_2S_4$ катионы имеют одинаковые электроотрицательности и почти одинаковые ионные радиусы, в то время как в $CdGa_2S_4$ эти характеристики заметно отличаются. Соединение $ZnIn_2S_4$ занимает промежуточное положение по степени отличия катионных свойств. Исходя из приведенных данных следует ожидать большую вероятность образования антиструктурных дефектов в $CdIn_2S_4$ по сравнению с другими соединениями.

Таблица I.
 Параметры катионов некоторых соединений $A^{II,III,VI}B_2S_4$ (в скобках указаны заряды ионов).

Катион \ Параметр	Ионный радиус, Å	Электроотрицательность, эВ
Zn	0,83 (+ 2 e)	I,6
Cd	0,99 (+ 2 e)	I,7
Ga	0,62 (+ 3 e)	I,6
In	0,92 (+ 3 e)	I,7

Действительно, в соединении $CdIn_2S_4$ при повышении температуры выше 403 К имеет место переход порядок – беспорядок в катионной подрешетке, связанный со взаимозаменением катионов /5/. Кроме того, несмотря на все технологические усовершенствования (отжиг в разных условиях, ионное внедрение), нам не удалось получить инверсию типа проводимости в этом материале.

Наоборот, внедрение ионов неона в $CdGa_2S_4$ и $ZnIn_2S_4$ с последующим отжигом образцов в парах серы приводит, как показано в /6/, к получению слоев с дырочным типом проводимости. Это связано, судя по данным /6,7/, с резким увеличением в условиях радиационно стимулированной диффузии числа акцепторных центров

типа V_{Cd} и V_{Zn} . Ионным облучением удалось получить слои $CdGa_2S_4$ и $ZnIn_2S_4$ p-типа с удельным темновым сопротивлением $10^4 \pm 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($T = 300 \text{ K}$). Результаты по исследованию возможности получения инверсии типа проводимости в кристаллах $A_{II,III}^{VI}B_2S_4$ суммированы в табл. 2. Отметим, что отжиг кристаллов проводили в насыщенных парах серы при фиксированных температурах из интервала $500 \pm 750 \text{ }^\circ\text{C}$, а внедрение ионов Ne^+ с энергией 300 кэВ осуществляли при дозах $6 \cdot 10^{15}$, 10^{16} и $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Таблица 2.

Сведения о типе проводимости монокристаллов $A_{II,III}^{VI}B_2S_4$ после отжига или облучения ионами Ne^+ и о глубинах уровней акцепторных центров ($T = 300 \text{ K}$).

Соединение	E_g , эВ	Тип проводимости		Глубина уровней дефектов, эВ	
		после отжига	после ионного облучения	A_B	V_A
$CdIn_2S_4$	2,4	п	п	-	-
$ZnIn_2S_4$	2,9	п	р	2,5	2,25
$CdGa_2S_4$	3,7	п	р	3,1	2,7

В табл. 2 приведены также сведения о глубинах акцепторных центров в соединениях $A_{II,III}^{VI}B_2S_4$ по отношению к зоне проводимости, полученные из данных по исследованию фотопроводимости образцов при 300 K . Оказывается, что отношения глубины уровней V_{Cd} и V_{Zn} в $CdGa_2S_4$ и $ZnIn_2S_4$ к соответствующим значениям E_g для этих соединений примерно одинаковы, что подтверждает единую природу двух центров (тетраэдрическая пустота в подрешетке серы). Что касается антиструктурных дефектов A_B , то они дают более глубокие уровни в запрещенных зонах кристаллов $CdGa_2S_4$ и $ZnIn_2S_4$, чем вакансии кадмия или цинка.

Таким образом, возможность инверсии типа проводимости в монокристаллах $A_{II,III}^{VI}B_2S_4$ тесно связана с упорядоченным расположением катионов в решетке. Степень разупорядочения зависит от

близости характеристик двух типов катионов, формирующих кристалл, причем она наименьшая, по-видимому, в соединении CdGa_2S_4 .

В заключение отметим, что на структурное совершенство монокристаллов CdGa_2S_4 указывает и тот факт, что в данном материале были обнаружены и детально исследованы экситонные линии в оптических спектрах других соединениях типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2\text{S}_4^{\text{VI}}$ оказались тщетными, что связано, на наш взгляд, с большим содержанием в них антиструктурных дефектов на основе взаимозамещения катионов.

Авторы выражают благодарность З. П. Илюхиной, А. В. Спицкину и А. Н. Грузинцеву за содействие при выполнении работы.

Поступила в редакцию
6 июля 1983 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Георгобiani и др., Краткие сообщения по физике ФИАН № 12, 48 (1981).
2. А. Н. Георгобiani и др., Краткие сообщения по физике ФИАН № 8, 46 (1983).
3. С. И. Радауцан и др., ДАН СССР, 267, 673 (1982).
4. В. Н. Михаленко и др., Изв. вузов "Физика", № 8, 150 (1978).
5. W. Szaża, *Phys. kondens. Materie*, 10, 299 (1970).
6. А. Н. Георгобiani и др., Препринт ФИАН № 259, м., 1981 г.
7. А. Н. Георгобiani и др., ФТП, 16, 366 (1982).
8. А. Н. Георгобiani и др., ФТТ, 23, 2096 (1981).