

Электрофизические и оптические свойства InAs, облученного электронами (~ 2 МэВ): энергетическая структура собственных точечных дефектов

© В.Н. Брудный[†], С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин^{*††}

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, 634034 Томск, Россия

^{*} Филиал ФГУП „Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова“, 249033 Обнинск, Россия

(Получена 13 мая 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований электрофизических, оптических свойств и особенностей отжига (до 800°C) радиационных дефектов в кристаллах InAs n - и p -типа проводимости, облученных электронами с энергией ~ 2 МэВ интегральными потоками до $D = 1 \cdot 10^{19}$ см⁻². Выполнены расчеты электронной структуры нерелаксированных дефектов V_{As} , V_{In} , As_{In} и In_{As} . Обсуждается связь электрофизических свойств и положения уровня Ферми в облученном InAs с электронной структурой собственных дефектов и особенностями зонного спектра полупроводника.

1. Введение

По особенностям изменения электрофизических свойств под воздействием высокоэнергетической радиации (электроны, ионы, нейтроны) InAs занимает особое положение среди полупроводников группы алмаза и бинарных соединений группы III–V. Для большинства полупроводниковых материалов характерна компенсация исходной проводимости и закрепление уровня Ферми в пределах запрещенной зоны кристалла в результате высокоэнергетического облучения [1]. В отличие от этого в InAs при исходных концентрациях свободных электронов менее 10^{18} см⁻³ всегда наблюдается увеличение концентрации и смещение уровня Ферми в область разрешенных энергий зоны проводимости при введении радиационных дефектов (РД). В течение многих лет исследований такое поведение InAs связывалось с особенностями формирования РД в этом соединении, а именно, с преимущественным накоплением водородоподобных дефектов донорного типа [2]. Только исследования сильно легированного n^+ -InAs (концентрация электронов $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³) показали, что в этом соединении при радиационном воздействии также вводятся и дефекты акцепторного типа [3]. Это позволило высказать предположение, что влияние доноров (или акцепторов), вводимых при облучении, на электрофизические свойства InAs, а возможно, и на эффективность формирования таких дефектов в сильной степени зависит от уровня легирования и типа проводимости исходного материала.

В настоящей работе проведены исследования электрофизических, оптических свойств и отжига РД в облученных электронами объемных образцах InAs, которые продолжают работы авторов по исследованию данного материала, облученного быстрыми нейтронами и протонами [3,4]. Впервые изучено влияние электронного

облучения на электрофизические параметры ядерно-легированного (ЯЛ) InAs, а также легированного изовалентной примесью Sb. Приведены результаты теоретических расчетов электронной структуры дефектов V_{As} , V_{In} , As_{In} и In_{As} , предположительно ответственных за наблюдаемые изменения свойств InAs при электронном облучении.

2. Методика эксперимента

Для исследований использованы выращенные методом Чохральского кристаллы n - и p -InAs, специально не легированные, легированные Te, Sn или Zn при выращивании, а также материал, легированный одновременно Sn и Sb. Как известно, изовалентные примеси используются для повышения электрической однородности и структурного качества полупроводников [5], и поэтому важно изучить влияние этих примесей на процесс образования радиационных дефектов. В качестве исходного материала для получения ЯЛ InAs использовался специально не легированный n -InAs (метод Чохральского) с исходной концентрацией электронов $n_0 = (1-2) \cdot 10^{16}$ см⁻³. Ядерное легирование InAs осуществлялось путем его облучения нейтронами в реакторе ВВР-ц ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г. Обнинск) с последующим отжигом при температурах $T_{ann} = 800-900^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Известно, что при облучении полным спектром реакторных нейтронов в In-содержащие полупроводники эффективно вводятся атомы Sn (основная реакция $^{115}\text{In} (n, \gamma), ^{116}\text{In} \rightarrow ^{116}\text{Sn}$), концентрация которых может быть оценена из соотношения $N_{Sn} \approx 2.9D_m$, здесь D_m — интегральный поток тепловых нейтронов [6,7]. Бомбардировка электронами проводилась на ускорителе ЭЛУ-4 при температурах вблизи 295 К при следующих условиях: энергия частиц $E_e \approx 2$ МэВ, плотность тока $\langle j \rangle \approx (5-9) \cdot 10^{-6}$ А/см², длительность импульса электронов $4.5 \cdot 10^{-6}$ с, частота следования

[†] E-mail: brubnyi@ic.tsu.ru

^{††} E-mail: fci@meteo.ru

Таблица 1. Электрофизические параметры образцов InAs до (0) и после облучения (D) электронами

Образец	Легирование	$R_H(0), \text{см}^3/\text{Кл}$	$R_H(D), \text{см}^3/\text{Кл}$	$\sigma(0), \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma(D), \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$F(0), \text{эВ}$	$F(D), \text{эВ}$
1	Нелегированный	-284	-2.5	88.8	1560	0.31	0.51
2	Sn	-312	-2.7	70.5	1425	0.31	0.51
3	Sn + Sb ($\sim 10^{18} \text{см}^{-3}$)	-78	-2.6	241	1311	0.34	0.51
4	Te	-56	-2.0	314	1350	0.36	0.52
5	Sn	-8.9	-2.6	1541	1307	0.46	0.51
6	Te	-6.1	-2.3	2017	1435	0.45	0.52
7	ЯЛ (800°C, 20°C)	-6.2	-2.0	1938	1525	0.45	0.53
8	ЯЛ (900°C, 20°C)	-5.2	-2.4	2283	1208	0.46	0.52
9	Te	-2.2	-2.4	4227	1237	0.53	0.52
10	Zn	+1.9	-3.9	63.2	718	0.03	0.49
11	Zn	+6.2	-2.5	22.6	1040	0.06	0.51
12	Zn	+80	-2.1	2.56	1050	0.12	0.53
13	Zn	+300	-2.3	0.83	1348	0.16	0.52

Примечание. Энергия электронов $E_e \approx 2 \text{ МэВ}$, интегральный поток $D = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, температура отжига $T_{\text{ann}} \approx 20^\circ \text{C}$, температура измерений $T = 295 \text{ К}$. Отсчет энергии уровня Ферми осуществляется относительно потолка валентной зоны (уровня Γ_{8v}). σ — проводимость.

импульсов 250 Гц. При этом максимальный интегральный поток облучения составлял $D = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, что почти на порядок превышает соответствующие величины в известных до настоящего времени экспериментах для InAs. Толщина образцов для электронного облучения составляла $\sim (0.6-0.8) \text{ мм}$. Для предотвращения разогрева образцы во время облучения продувались газообразным азотом. Перед измерениями облученный материал выдерживался от одной до нескольких недель. Изохронный отжиг (в течение 10 мин) материала при температурах до $T_{\text{ann}} = 400^\circ \text{C}$ проводился в вакууме, а при $T_{\text{ann}} > 450^\circ \text{C}$ при равновесном давлении паров As.

Расчет электрофизических параметров проводился в трехзонном приближении с учетом непараболичности зоны проводимости. При численных оценках использованы следующие параметры материала: ширина запрещенной зоны $E_g(T) = [0.426 - \gamma T^2 / (93 + T)] \text{ эВ}$, $\gamma = 3.158 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$, температура T входит в К, эффективные массы вблизи краев зон для электронов $m_n/m_0 = 0.0245$ и для дырок $m_p/m_0 = 0.6$, спин-орбитальное расщепление $\Delta_{s0} = 0.38 \text{ эВ}$ [8], отношение подвижности электронов и дырок $\mu_n/\mu_p = 80$.

3. Электрофизические измерения

На рис. 1 показано изменение постоянной Холла R_H (при температуре $T = 77 \text{ К}$) при электронном облучении ($E_e \approx 2 \text{ МэВ}$) для образцов InAs, представленных в табл. 1. Результаты этих исследований показывают, что электронная бомбардировка всегда приводит к формированию n^+ -InAs и к смещению уровня Ферми F в область разрешенных энергий зоны проводимости (рис. 1, табл. 1). Характер изменения температурных зависимостей R_H в образцах n - и p -типа проводимости в результате облучения также указывает на переход InAs в вырожденное состояние n^+ -типа проводимости

(рис. 2). При этом эффективность влияния радиационных дефектов донорного типа на электрофизические свойства InAs уменьшается как с ростом концентрации свободных электронов в исходном материале, так и по мере облучения материала. В условиях „сильного“ облучения InAs, когда концентрация РД превосходит концентрацию исходных легирующих химических примесей, достигаются предельные значения плотности свободных электронов $n_{\text{lim}} \approx (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и имеет место закрепление уровня Ферми вблизи предельно-

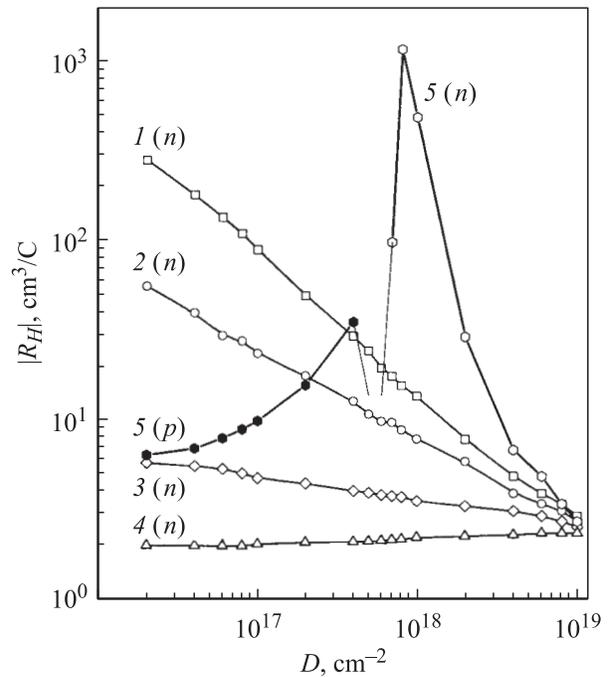


Рис. 1. Изменение коэффициента Холла $|R_H|$ в InAs при электронном облучении. Энергия электронов $\sim 2 \text{ МэВ}$, температура измерения $T = 77 \text{ К}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Указан тип проводимости.

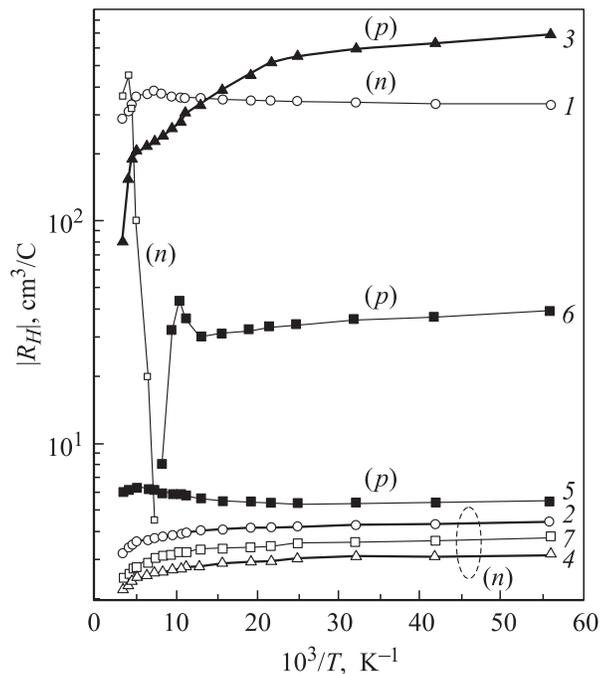


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла $|R_H|$ в образцах InAs: (1, 2) — образец 1; (3, 4) — образец 12; (5–7) — образец 11. (1, 3, 5) — до облучения; (2, 4, 6, 7) — после облучения электронами с энергией ~ 2 МэВ: 6 — $D = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, (2, 4, 7) — $D = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Указан тип проводимости.

го положения $F_{\text{lim}} \approx E_V + (0.52-0.55) \text{ эВ}$ для интервала температур $T = 77-295 \text{ К}$ во всех исследованных в работе материалах. Эти эксперименты показывают, что эффективности вводимых при облучении доноров и акцепторов определяются положением уровня Ферми исследуемого InAs относительно его предельного положения F_{lim} в облученном материале. В целом изменение электрофизических свойств InAs при электронном облучении качественно подобно соответствующим данным при его бомбардировке быстрыми нейтронами или протонами [3,4]. Это говорит о том, что электрофизические свойства облученного InAs инвариантны по отношению к типу радиационных нарушений кристаллической решетки, они близки как для точечных дефектов при бомбардировке электронами, так и для дефектов кластерного типа при облучении быстрыми нейтронами.

В условиях облучения кристаллов InAs до больших интегральных потоков электронов характерно существенное снижение холловской подвижности $\mu_H = |R_H| \sigma$ по сравнению с материалом, легированным водородоподобными примесями в расплаве до таких же значений концентрации свободных электронов. На рис. 3 представлены изменения μ_H при 77 и 295 К в специально не легированном материале (*n*-InAs, образец 1) с исходной степенью компенсации $K \approx (0.10-0.15)$ в зависимости от концентрации свободных электронов n , задаваемой путем бомбардировки кристалла высокоэнергетически-

ми электронами (здесь $n \propto D$). На рис. 3 (штриховые кривые) также представлены расчетные значения $\mu_H(n)$ для 295 и 77 К в случае рассеяния свободных электронов на примесях при отсутствии компенсации с учетом непараболичности зоны проводимости InAs [9]. Из этих данных следует, что в области больших доз, когда $n(D) > 10^{18} \text{ см}^{-3}$, наблюдается катастрофическое уменьшение $\mu_H(n)$ при незначительном изменении концентрации свободных электронов. При этом наиболее существенный эффект имеет место в области $n \approx n_{\text{lim}}$, когда концентрация свободных электронов при облучении уже практически не изменяется, а радиационные дефекты продолжают вводиться в решетку кристалла. На этом же рис. 3 представлены значения $\mu_H(n)$ для материала *n*-InAs (образец 1) в случае его облучения протонами (энергия 10 МэВ) до максимальных потоков $D_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, из которых следует качественно подобные, хотя и более сильные изменения $\mu_H(n)$ по сравнению с наблюдаемыми в случае электронной бомбардировки. Для максимальных интегральных потоков электронов ($D = 10^{19} \text{ см}^{-2}$) и протонов ($D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) величина μ_H уменьшается по сравнению с расчетными значениями в ~ 1.5 и ~ 3 раза соответственно, а сами значения μ_H близки к соответствующим величинам для InAs, легированного в процессе выращивания водородоподобными примесями до уровня ~ $(2-3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [6].

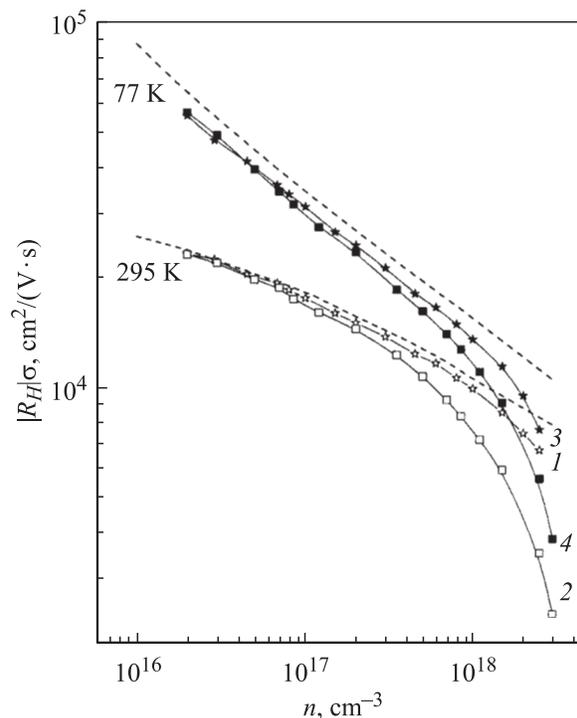


Рис. 3. Зависимость холловской подвижности электронов $\mu_H = |R_H| \sigma$ от их концентрации n ($n \propto D$) для исходного *n*-InAs (образец 1) при облучении электронами с энергией ~ 2 МэВ (1, 3) и протонами с энергией 10 МэВ (2, 4) для $T = 295$ и 77 К. Штриховые кривые — расчет $\mu_H(n)$ в случае рассеяния свободных электронов на ионах примеси в отсутствие компенсации [9].

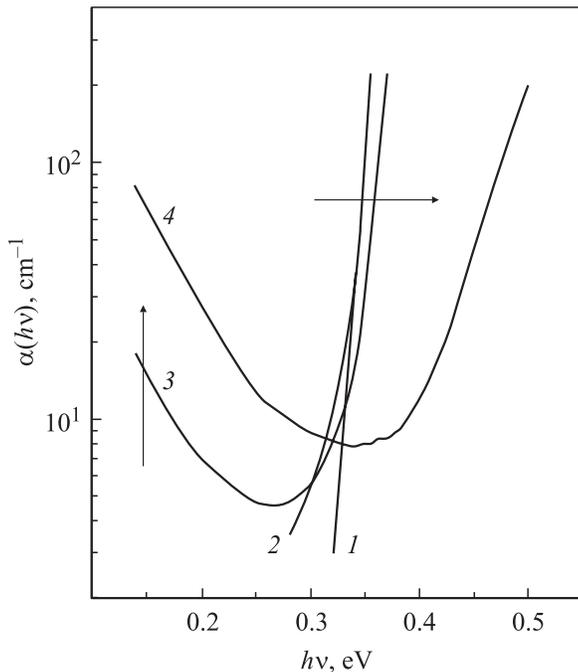


Рис. 4. Спектры коэффициента оптического поглощения n -InAs (образец 1), облученного электронами с энергией ~ 2 МэВ интегральными потоками $D, 10^{19} \text{ см}^{-2}$: 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.1, 4 — 1. Температура измерения 295 К.

4. Спектры оптического поглощения

На рис. 4 показано изменение спектров коэффициента оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ специально не легированного n -InAs (образец 1) при электронной бомбардировке. Основные особенности наблюдаемых изменений в оптическом спектре — появление на кривых $\alpha(h\nu)$ длинноволнового „примесного“ поглощения, сдвиг коротковолновой области спектра в сторону меньших длин волн (больших энергий фотонов $h\nu$) и изменение наклона кривых $\alpha(h\nu)$ в этой области по мере роста интегрального потока бомбардирующих электронов. Характер изменения спектров поглощения для длинноволновой и коротковолновой областей в результате электронного облучения показан стрелками на рис. 4. Эти эффекты обусловлены переходом исходного не легированного InAs в вырожденное n^+ -состояние при электронной бомбардировке, что в целом подтверждает данные электрофизических измерений. Оценка сечения оптического поглощения на свободных носителях при энергии фотонов $h\nu \approx 0.14$ эВ для образца, облученного интегральным потоком электронов $D = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, дает величину $S_n \approx 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, что близко к соответствующим значениям в материале, легированном „мелкими“ донорными примесями до концентрации свободных электронов $\sim (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В оптических спектрах облученных образцов не выявлено каких-либо особенностей на кривых $\alpha(h\nu)$, связанных с присутствием глубоких состояний РД.

5. Обсуждение экспериментальных данных

В отличие от других полупроводников группы III–V, в которых при радиационном воздействии уровень Ферми сдвигается в запрещенную зону, в облученном InAs уровень Ферми всегда закрепляется в области разрешенных энергий зоны проводимости. Поэтому данный материал выступал как тестовый для проверки соответствующих теоретических моделей закрепления уровня Ферми в дефектных полупроводниках. Согласно моделям закрепления уровня Ферми, предельное положение F_{lim} в облученном полупроводнике может быть отождествлено с положением „нейтральной“ точки кристалла (точки ветвления комплексной зонной структуры), вблизи которой происходит смена донорно-акцепторного характера дефектных (щелевых) состояний полупроводника. Эта точка рассчитывается как положение уровня зарядовой (локальной) нейтральности для дефектных состояний кристалла [10,11] либо как энергетическое положение наиболее локализованного (наиболее глубокого) дефектного состояния данного полупроводника в энергетическом интервале вблизи запрещенной зоны [12]. Модельные оценки этих величин для InAs, приведенные в работе [4], дают $E_V + (0.50-0.55)$ эВ, что в целом хорошо соответствует экспериментальным результатам настоящего исследования (табл. 1) и данным предыдущих работ для нейтронного и протонного облучения InAs [3,4].

В условиях закрепления уровня Ферми облученный полупроводник рассматривается как материал, в котором концентрация связанного на РД заряда существенно выше концентрации свободных носителей, т.е. как полупроводник с „низкой“ концентрацией свободных электронов (дырок). Это предположение выглядит обоснованным для материалов, в которых уровень Ферми после облучения стабилизируется глубоко в запрещенной зоне, прежде всего для полупроводников с „широкой“ запрещенной зоной — Si, GaAs, GaP, SiC и др., поскольку значения предельной концентрации носителей $n_{\text{lim}}(p_{\text{lim}})$ в этом случае по порядку величины близки к собственным значениям концентрации свободных электронов (дырок) n_i . В то же время предельная концентрация свободных электронов в InAs после облучения достигает величины $\sim (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что соответствует условию глубокого вырождения материала. Однако для InAs, как и для других полупроводников, соответствующие расчеты положения F_{lim} в теоретических моделях [10–12] хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это предполагает, что в облученном InAs в случае закрепления уровня Ферми в предельном положении, как и в других полупроводниках, концентрация РД также превышает величину n_{lim} , так что и InAs после облучения можно рассматривать как материал с „низкой“ концентрацией свободных электронов. Эти выводы подтверждаются соответствующими численными оценками. Так, принимая во внимание величину скорости

удаления дырок $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ при электронном облучении ($E_e \approx 2$ МэВ) p^+ -InAs (образцы 12, 13) равной скорости введения радиационных доноров и экстраполируя это значение к интегральному потоку $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, получаем концентрацию таких доноров $N_{RD} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Соответствующая оценка для радиационных акцепторов в InAs с $n^+ = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, облученном быстрыми нейтронами, дает при условии закрепления уровня Ферми $N_{RA} \approx 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3]. Отсюда следует, что в сильно облученном InAs концентрации радиационных доноров N_{RD}^+ и акцепторов N_{RA}^- превышают величину n_{lim} и близки друг к другу, так что такой материал имеет степень компенсации ~ 1 . В этом случае уравнение нейтральности

$$(n_{\text{lim}}^2 - n_i^2)/n_{\text{lim}} = N_{RD}^+ - N_{RA}^-$$

может быть заменено условием зарядовой нейтральности для радиационных дефектов

$$N_{RA}^- \approx N_{RD}^+,$$

как и в облученных полупроводниках с „широкой“ запрещенной зоной. Эти оценки показывают, что InAs после облучения проявляет свойства вырожденного полупроводника n^+ -типа проводимости, являясь при этом материалом, в котором выполняется условие $(N_{RD} - N_{RA})/N_{RD} \approx n_{\text{lim}}/N_{RD} \ll 1$.

Поскольку энтальпия образования собственных дефектов в полупроводнике зависит от их зарядового состояния и уменьшается с увеличением разности $|F - F_S|$ [13–16], то в случае облучения p^+ -InAs должны более эффективно формироваться дефекты донорного типа, а при облучении исходного n^+ -InAs — дефекты акцепторного типа. Здесь F — положение уровня Ферми в исходном кристалле, F_S — некоторое его характеристическое положение в полупроводнике, тождественное F_{lim} [17]. В условиях стабилизации уровня Ферми вблизи F_{lim} эффективности образования радиационных доноров и акцепторов должны быть близки друг к другу, что в целом подтверждается экспериментальными исследованиями.

6. Электронная структура собственных дефектов решетки в InAs

Высокая концентрация свободных электронов в InAs после облучения создает сложности в экспериментальных исследованиях спектра РД. Поэтому какие-либо достоверные данные в этой области до настоящего времени отсутствуют и относительно природы этих дефектов могут быть высказаны только общие предположения.

Очевидно, что за закрепление уровня Ферми в облученных полупроводниках ответственны дефекты типа оборванных связей, простейшими среди которых в InAs являются антиструктурные дефекты (АСД) As_{In} и In_{As} , вакансии V_{As} и V_{In} , комплексы $(\text{As}_{\text{In}} - \text{In}_{\text{As}})$, $(\text{As}_{\text{In}} - V_{\text{As}})$,

а также $(\text{In}_{\text{As}} - V_{\text{In}})$. С учетом высокой подвижности межузельных атомов их обычно не принимают во внимание. Наиболее вероятные дефекты в бинарных полупроводниках при комнатных температурах — это АСД, которые имеют малую энтальпию образования и высокую термическую стабильность. Кроме того, в бинарных полупроводниках возможно присутствие вакансий, поскольку сложная решетка соединения способствует их стабилизации. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные, полученные из измерений электронного парамагнитного резонанса в некоторых полупроводниках группы III–V после их облучения вблизи 295 К, подтверждают наличие как АСД, так и (предположительно) вакансий [18–20]. При этом исследование показывает, что эффективность накопления РД в InAs при 295 К всего лишь в 1.8 раза ниже, чем при 20 К [21], т.е. большая часть РД в этом соединении заморожена вблизи 295 К.

Исходя из этого, в качестве основных дефектов электронного облучения в InAs мы рассмотрели нерелаксированные вакансии (V_{As} , V_{In}) и АСД (In_{As} , As_{In}), расчет уровней которых проводился методами псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) ($8 \times 8 \times 8$) подобно [22]. Поскольку энергии глубоких уровней в кристаллах с узкой запрещенной зоной особенно чувствительны к деталям зонной структуры, для их расчета использовались более точные модельные нелокальные псевдопотенциалы, учитывающие спин-орбитальное взаимодействие [23]. Блоховские функции идеального кристалла InAs находились в базе из ~ 70 плоских волн. В силу „мягкого“ характера модельных псевдопотенциалов увеличение числа плоских волн слабо влияет на спектры идеального и дефектного кристаллов. Для уменьшения объема вычислений при расчете глубоких уровней дефектов дополнительные волны по теории возмущений Левдина здесь, в отличие от [23], не учитывались, а параметры псевдопотенциалов были несколько изменены, чтобы получить лучшее согласие с экспериментальными оптическими спектрами. Найденные параметры ионных псевдопотенциалов для локальной части (V_0 , R_m), поправок от d -нелокальности (A_d), энергетической зависимости (β) и спин-орбитального взаимодействия (λ) равны (в атомных единицах $\hbar = m = e = 1$): $V_0(\text{In}) = -0.6$, $R_m(\text{In}) = 3.5$, $\beta(\text{In}) = 40$, $A_d(\text{In}) = 0.5$, $\lambda(\text{In}) = 3.0$, $V_0(\text{As}) = -3.15$, $R_m(\text{As}) = 3.34$, $\beta(\text{As}) = 12$, $A_d(\text{As}) = 4$, $\lambda(\text{As}) = 3.2$. С этими параметрами вычисленные наименьшие энергии межзонных переходов почти совпадают с экспериментальными значениями при низких температурах (даны в скобках): $E_0(\Gamma_{6c} - \Gamma_{8v}) = 0.42$ (0.42) эВ, $\Delta_{so}(\gamma_{8v} - \Gamma_{7v}) = 0.38$ (0.38) эВ, $E_{\Gamma X}(X_{6c} - \Gamma_{8v}) = 1.86$ (1.87) эВ, $E_{\Gamma L}(L_{6c} - \Gamma_{8v}) = 1.55$ эВ.

Волновые функции дефектного кристалла представлялись в виде суперпозиции из симметризованных комбинаций, построенных из 30–50 нижних блоховских состояний идеального кристалла, чтобы обеспечить удовлетворительную сходимость (~ 0.1 эВ) энергий глубоких

Таблица 2. Энергии уровней собственных нейтральных дефектов

V_{In} (3)	V_{As} (1)	In_{As} (4)	As_{In} (2)
$\sim \Gamma_{15V} (T_2)R$	0.57 (T_2)R	0.20 (T_2)	0.82 (A_1)R
$\leq \Gamma_{8V} (E', G')R$	0.56 (E')R, 0.57 (G')R	-0.08 (E')R, 0.15 (G')	0.69 (E')R
-2.84 (A_1)R	-6.54 (A_1)	-2.83 (A_1)R	0.50 (A_1)
-2.97 (E')R	-6.67 (E')	-2.96 (E')R	0.37 (E')
		-6.90 (A_1)	-9.39 (A_1)
		-7.03 (E')	-9.52 (E')
			-13.55 (A_1)
			-13.68 (E')

Примечание. Энергии отсчитаны относительно уровня Γ_{15V} (Γ_{8V}) в идеальном кристалле InAs и приведены в эВ. В скобках рядом с обозначением типа дефекта указано количество электронов на уровнях; в верхнем ряду даны результаты расчета без учета спин-орбитального взаимодействия, а в нижнем — с его учетом. R — резонансные состояния.

уровней. Потенциалы нейтральных точечных дефектов строились из локальных частей псевдопотенциалов аналогично [24,25], при этом для АСД они выбирались в виде разности локальных псевдопотенциалов замещающих ионов, экранированных валентными электронами в модели Томаса–Ферми с поправками на обмен, с плотностью, равной плотности электронов в идеальном кристалле. Потенциалы более „сильных“ дефектов — вакансий брались равными с обратным знаком псевдопотенциала удаляемых атомов, экранированных электронами с локальной плотностью $(Z_v - Z_d)/\Omega_0$, где $Z_v = 8$, Z_d — число валентных электронов атома вакансии, Ω_0 — объем элементарной ячейки идеального кристалла. Такой выбор потенциалов дефектов дает результаты, близкие к данным самосогласованных расчетов. Далее, как и в [24,25], по теории возмущений с учетом ~ 30 ближайших к глубокому уровням состояний дефектного кристалла было учтено спин-орбитальное взаимодействие с остоными p -состояниями атомов и дефектов, находящихся в РЭЯ. Локализованные и резонансные состояния дефектов отождествлялись с зонными состояниями сверхрешетки для волнового вектора $\mathbf{k} = 0$ из анализа электронной плотности. Волновые функции глубоких уровней локализованы вблизи дефектов в основном в пределах сферы с радиусом, равным расстоянию между ближайшими соседями $R = (\sqrt{3}/4)a_0$ (a_0 — постоянная решетки). Поэтому для описания зарядовых состояний глубоких центров к гамилтониану дефектного кристалла добавлялся дополнительный потенциал, создаваемый однородно заряженным шаром с радиусом R и экранированный электронным газом в модели Томаса–Ферми.

Вычисленные энергии глубоких уровней нейтральных дефектов V_{As} , V_{In} , In_{As} и As_{In} приведены в табл. 2. Поскольку большинство теоретических расчетов уровней дефектов в соединениях III–V до сих пор выполнялось без учета спин-орбитального взаимодействия, для сравнения приведены значения уровней дефектов как с учетом, так и без учета спин-орбитального взаимодействия. Состояния E' и G' преобразуются по двузначным

представлениям точечной группы тетраэдра, E' — двукратно вырожденное состояние, G' — четырехкратно вырожденное состояние. Рассмотрим сначала результаты расчета для нейтральных состояний перечисленных дефектов. Из расчета следует, что потенциал отталкивания наиболее сильного собственного дефекта V_{As} без учета спин-орбитального взаимодействия создает донорное резонансное состояние T_2 в зоне проводимости, при этом волновая функция этого состояния сильно локализована вблизи дефекта. Потенциал спин-орбитального взаимодействия V_{so} локализован в области атомных остовов. Поскольку для вакансии этот потенциал равен нулю, то при учете спин-орбитального взаимодействия уровень T_2 расщепляется слабо (~ 0.006 эВ) на уровни E' и G' за счет небольшого перекрытия волновой функции дефекта с потенциалами V_{so} ближайших к дефекту атомов. На нижнем уровне E' находится 1 электрон, верхний уровень G' — пустой; кроме того, в щели валентной зоны V_{As} создает локализованное состояние E' . Вакансии индия отвечает более слабый потенциал отталкивания, который создает резонансные состояния вблизи потолка валентной зоны. Дефект In_{As} выталкивает в запрещенную зону глубокий уровень T_2 , который происходит в основном из состояний Γ_{15V} , поэтому при учете спин-орбитального взаимодействия его расщепление (0.23 эВ) близко к расщеплению вершины валентной зоны Δ_{so} . В результате расщепления нижнее состояние с симметрией E' становится резонансным, находящимся в континууме валентной зоны, а верхнее состояние с симметрией G' расположено в запрещенной зоне и заполнено наполовину двумя электронами. Поэтому дефект In_{As} выступает двухзарядным акцептором; помимо этого он создает резонансное и локализованное состояния в валентной зоне с симметрией E' . Дефекту As_{In} отвечает потенциал притяжения, который выталкивает из зоны проводимости один полностью заполненный электронами глубокий уровень E' с энергией 0.37 эВ (относительно уровня Γ_{8V}), а сам дефект As_{In} выступает двухзарядным донором. Кроме этого дефект As_{In} создает два локализованных состояния в валентной зоне и один

незаполненный электронами резонансный уровень E' в зоне проводимости. Вычисленные энергии уровней собственных нейтральных дефектов в InAs в основном согласуются с результатами, полученными по методу сильной связи [26,27].

Результаты численных расчетов глубоких уровней нейтральных точечных дефектов в InAs, уровни которых локализованы в зоне проводимости и в пределах запрещенной зоны, представлены на рис. 5. Эти данные показывают, что нейтральные вакансии не формируют локализованных состояний в запрещенной зоне InAs, в то время как АСД образуют донорные (As_{In}) и акцепторные (In_{As}) состояния. При этом особенностью InAs является то, что точечные дефекты формируют состояния резонансного типа в области разрешенных энергий зон проводимости и валентной. Состояния такого типа достаточно часто наблюдаются в полупроводниках с узкой запрещенной зоной, например в полупроводниковых соединениях группы IV–VI [28].

Поскольку зарядовое состояние дефектов зависит от взаимного расположения их уровней и уровня Ферми и может изменяться в процессе облучения, были также рассчитаны уровни заряженных состояний вакансий и АСД для энергетического интервала вблизи запрещенной зоны InAs (рис. 5). Ранее для InAs были выполнены лишь полуэмпирические оценки энергий этих состояний для АСД [27,29], при этом результаты данных работ сильно различаются. Полученные в [29] сдвиги глубоких уровней для отрицательно заряженных состояний дефекта In_{As} близки к нашему расчету.

Для V_{In} лишь отрицательно заряженное состояние (G')⁻⁻⁻, заполненное 4 электронами (полностью

заполненное электронами состояние), выталкивается из валентной зоны и становится локализованным состоянием с энергией $E = E_V + 0.02$ эВ, в то время как нейтральное состояние, однократно и двукратно отрицательно заряженные состояния образуют резонансы в валентной зоне. Напротив, для V_{As} нейтральное резонансное состояние после ионизации становится локализованным состоянием в запрещенной зоне с энергией $E = E_V + 0.34$ эВ.

Большинство заряженных состояний дефекта As_{In} расположено в запрещенной зоне, в то время как для дефекта In_{As} двукратно отрицательно заряженное полностью заполненное электронами состояние (G')⁻⁻⁻ выталкивается в зону проводимости ($E = E_V + 0.65$ эВ) и становится резонансным. Из рассчитанных одноэлектронных энергий состояний точечных дефектов уровню F_{lim} могут быть сопоставлены прежде всего энергии $E(-/-) = 0.51$ эВ дефекта In_{As} и энергии $E(-/-) = 0.46$ эВ вакансии мышьяка V_{As} . В целом это согласуется с выводами [29,30] об особой роли глубоких уровней дефектов анионной подрешетки в соединениях III–V в явлении закрепления уровня Ферми. Подобная связь не случайна, поскольку данным дефектам отвечают сильные потенциалы возмущения и наиболее локализованные волновые функции. Таким образом, состояния таких дефектов являются наиболее глубокими в полупроводнике и, как показано в [12,22], их энергетические уровни наиболее устойчивы по отношению к разупорядочению кристаллической решетки. В терминах параметров метода сильной связи подобная особенность данных дефектов связана с тем, что положение уровней In_{As} и V_{As} отличается лишь за счет межатомного матричного элемента, который слабо изменяется в группе соединений III–V. Накапливаясь в процессе облучения, дефекты такого типа могут стать доминирующими среди дефектов, ответственных за закрепление уровня Ферми в облученных полупроводниках. Таким образом, в развитие дефектной модели [31] в работе показано, что положение уровня Ферми в облученном электроном кристалле InAs в пределах разрешенных энергий зоны проводимости сильно коррелирует с состояниями собственных одиночных дефектов анионной подрешетки V_{As} и антиструктурных дефектов In_{As} . Близкие предположения были сделаны в работах [32,33], в которых образование каналов n^+ -проводимости на сколотой или термообработанной поверхности InAs связывалось с присутствием резонансных состояний V_{As} .

В заключение данного раздела можно отметить, что облученный электронами кристалл InAs является материалом n^+ -типа проводимости, в котором уровень Ферми закрепляется над дном зоны проводимости. Такое закрепление уровня Ферми является результатом взаимной компенсации всего ансамбля донорных и акцепторных состояний РД, при котором уровень F_{lim} расположен посередине между уровнями доминирующих по концентрации РД.

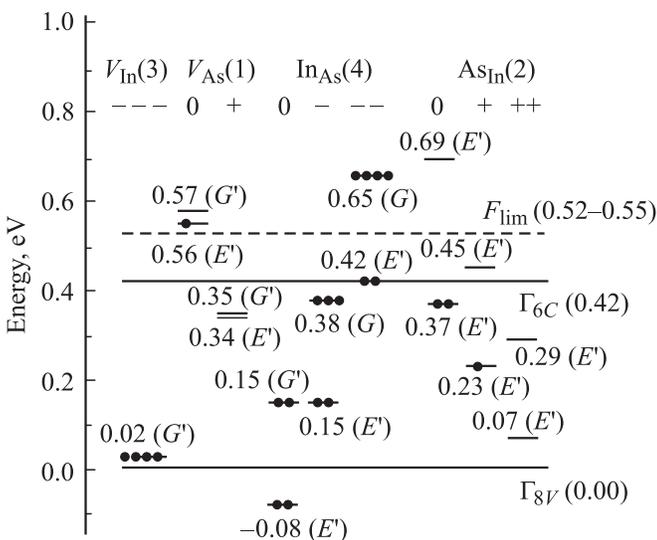


Рис. 5. Энергетический спектр нерелаксированных дефектов V_{As} , V_{In} , As_{In} и In_{As} в InAs, рассчитанный с учетом спин-орбитального расщепления. Показано положение уровней нейтральных и заряженных дефектов в запрещенной зоне и вблизи нее. Отсчет энергии осуществляется от уровня Γ_{8V} , указаны значения энергии в эВ при $T \approx 0$ К.

7. Отжиг радиационных дефектов

На рис. 6, 7 представлены результаты исследования изохронного отжига облученных электронами кристаллов InAs. Нагрев исходных образцов при температурах выше 450°C приводит к образованию термодоноров, что особенно заметно для слабо легированного материала. Это явление хорошо известно для InAs [4,34], поэтому отжиг РД в нашей работе был ограничен температурой 800°C . В облученных электронами исходных образцах *n*-типа проводимости отжиг РД протекает в широком температурном интервале, от 80 и до 800°C , что указывает на уменьшение концентрации радиационных дефектов донорного типа (рис. 6). Кроме того, из исследования аннигиляции позитронов следует, что при повышении температуры кроме отжига в облученных кристаллах InAs идут процессы кластеризации РД. Так, при нагреве образцов в температурном интервале $150\text{--}300^\circ\text{C}$ отмечается увеличение интенсивности захвата позитронов в области малых углов $N(\theta \approx 0)$, что указывает на формирование скоплений дефектов вакансионного типа (рис. 6). Такие явления характерны при отжиге полупроводников группы III–V с высокой плотностью РД — см., например, [35]. Последующий распад дефектных кластеров в InAs имеет место при темпера-

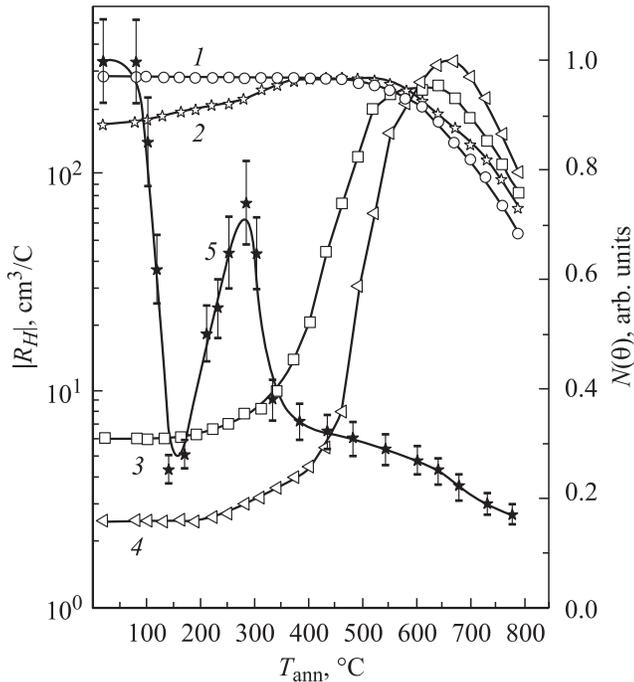


Рис. 6. Зависимость коэффициента Холла $|R_H|$ от температуры изохронного отжига (10 мин) для *n*-InAs (образец 1), облученного электронами с энергией ~ 2 МэВ интегральными потоками $D, 10^{19} \text{ см}^{-2}$: 1 — 0, 2 — 0.04, 3 — 0.5, 4 — 1. 5 — изменение скорости счета аннигиляционных γ -квантов в области малых углов $N(\theta \approx 0)$ при изохронном отжиге (10 мин) образца 1 после облучения электронами дозой $D = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Температура измерений $T = 295 \text{ K}$.

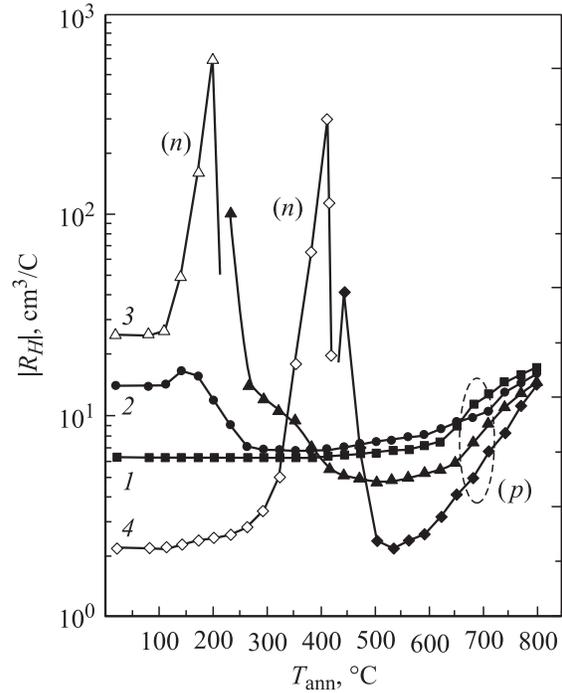


Рис. 7. Зависимость коэффициента Холла $|R_H|$ от температуры изохронного отжига (10 мин) для *p*-InAs (образец 11), облученного электронами с энергией ~ 2 МэВ интегральными потоками $D, 10^{19} \text{ см}^{-2}$: 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.3, 4 — 1. Температура измерений $T = 295 \text{ K}$. Указан тип проводимости.

турах отжига выше 300°C , однако и при $T_{\text{ann}} \approx 800^\circ\text{C}$ в таком материале наблюдаются остаточные дефекты.

Характер восстановления R_H в исходных образцах *p*-типа проводимости представлен на рис. 7 на примере исходного сильно легированного образца (образец 11). В слабо облученном материале отмечено наличие стадии „обратного“ отжига при температурах $\sim (100\text{--}150)^\circ\text{C}$ — отжиг радиационных акцепторов либо формирование дефектов донорного типа. Для сильно облученных кристаллов наблюдается „переотжиг“ величины R_H , что указывает на наличие остаточных акцепторов в таком материале, которые не устраняются даже при температурах отжига вблизи 600°C . Как и в исходных образцах *n*-типа проводимости эффективность отжига РД в *p*-InAs понижается как с увеличением интегрального потока электронов, так и с уменьшением исходного уровня легирования материала.

8. Заключение

Независимо от вида облучения (электроны, протоны, быстрые нейтроны), параметров и предистории исходного InAs, кривые $F(D)$ всегда имеют тенденцию к насыщению вблизи $E_V + (0.51\text{--}0.55) \text{ эВ}$ при $T = 77\text{--}295 \text{ K}$, что соответствует предельной концентрации свободных электронов $n_{\text{lim}} \approx (2\text{--}3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этом „необычные“ свойства облученного InAs обусловлены не осо-

бенностями формирования РД в данном соединении, а задаются характером энергетического спектра идеального кристалла. Именно „низкое“ расположение уровня Γ_{6C} в диэлектрической щели InAs по сравнению с другими полупроводниками группы алмаза и соединениями группы III–V приводит к тому, что часть РД (V_{As} , In_{As}) формирует состояния резонансного типа в области разрешенных энергий зоны проводимости, которые определяют электрические свойства облученного InAs.

В InAs, как и в других полупроводниках группы алмаза и соединений III–V, при облучении вводятся радиационные дефекты как донорного, так и акцепторного типов, эффективность влияния которых на электрофизические свойства InAs зависит от уровня легирования и типа проводимости исходного материала. При $n > n_{lim} \approx (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ более эффективны радиационные акцепторы, а при $n < n_{lim} \approx (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — радиационные доноры. В целом реакция InAs на высокоэнергетическое воздействие, как и в других полупроводниках, может рассматриваться как явление радиационной „самокомпенсации“ (компенсации электрической активности исходного материала) и переход полупроводника в состояние, соответствующее $K \approx 1$. При этом не обнаружено каких-либо особенностей в изменении электрофизических свойств ЯЛ InAs и InAs(Sb) при электронном облучении по сравнению с кристаллами InAs, легированными водородоподобными примесями в процессе выращивания.

В облученном InAs положение F_{lim} близко к положению уровня Ферми на границе металл/InAs и в поверхностном n^+ -слое, который всегда формируется на сколотой поверхности при естественном хранении этого материала. Данное положение уровня Ферми является „каноническим“ для InAs, инвариантным по отношению к типу собственных дефектов решетки и, следовательно, к условиям облучения. Эти данные, как и в случае других полупроводников групп IV и III–V, еще раз подтверждают фундаментальный характер параметра F_{lim} и указывают на единый механизм закрепления уровня Ферми в объемном дефектном InAs после облучения, на поверхности InAs и на границе металл/InAs.

Работа выполнена при поддержке проекта № 1630 МНТЦ „Высокостабильные радиационно-стойкие полупроводники“, гранта № E02-3.4-365 программы Министерства образования и науки РФ по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук на 2003–2004 гг., Научной программы „Университеты России“ на 2004–2005 гг. (грант № УР 01.01.055).

Список литературы

- [1] В.Н. Брудный. Изв. вузов. Физика, **29** (8), 84 (1986).
- [2] M. Soukiassian, J.K. Albany, M. Vandevyver. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, N 31 (1977) p. 395.

- [3] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Н.С. Рыгова, Е.С. Юрова. ФТП, **21** (3), 521 (1987).
- [4] В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, А.И. Потапов. ФТП, **37** (4), 408 (2003).
- [5] В.В. Каратаев, Е.С. Юрова, М.Г. Мильвидский, Б.С. Фридштандт, Г.А. Немцова. Неорг. матер., **21** (10), 1631 (1985).
- [6] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Н.С. Рыгова, Е.С. Юрова. ФТП, **20** (5), 822 (1987).
- [7] Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **46** (6), 12 (2003).
- [8] Yang June Jung, Byund Ho Kim, Hyang Jae Lee. *Phys. Rev. B*, **26** (6), 3151 (1982).
- [9] В.В. Каратаев, М.Г. Мильвидский, Н.С. Рыгова, В.И. Фиштуль. ФТП, **11** (9), 1718 (1977).
- [10] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев. ФТП, **32** (3), 315 (1998).
- [11] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. *Physica B*, **212**, 429 (1995).
- [12] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. *Материаловедение*, **3** (72), 17 (2003).
- [13] T.W. Dobson, J.F. Wager. *J. Appl. Phys.*, **66** (6), 1997 (1989).
- [14] W. Walukiewicz. *Appl. Phys. Lett.*, **54** (21), 2094 (1989).
- [15] Н.В. Агринская, Т.В. Машовец. ФТП, **28** (9), 1505 (1994).
- [16] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (6), 1232 (2000).
- [17] В.Н. Брудный. Автореф. докт. дис. (Томск, ТомГУ, 1993).
- [18] H.J. Bardeleben. *Sol. St. Commun.*, **57** (2), 137 (1986).
- [19] N.D. Wilsey, T.A. Kennedy. *Microscop. Identif. Electron. Defects Semicond. Symp.* (San Francisco, 1985) (Pittsburg, Pa, 1985) p. 309.
- [20] R.C. Newman. *13th Int. Conf. Def. in Semicond.* (Coronado, 1984) (Warendale, Pa, 1985) p. 84.
- [21] M.T. Ladjemi. *These doct. ing. sci. mater.* (Univ. Paris-Sud, 1982).
- [22] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. ФТП, **37** (5), 557 (2003).
- [23] В.А. Чалдышев, С.Н. Гриняев. Изв. вузов. Физика, **26** (3), 38 (1983).
- [24] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика, **39** (8), 13 (1996).
- [25] С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев. ФТП, **31** (5), 545 (1997).
- [26] S. Das Sarma, A. Madhukar. *Phys. Rev. B*, **24** (4), 2051 (1981).
- [27] W. Kuhn, R. Strehlow, M. Hanke. *Phys. Status. Solidi A*, **141** (2), 541 (1987).
- [28] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145** (1), 52 (1985).
- [29] M.S. Daw, D.L. Smith. *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (5), 1028 (1980).
- [30] W. Potz, D.K. Ferry. *Phys. Rev. B*, **31** (2), 968 (1985).
- [31] W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, I. Lindau. *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1422 (1979).
- [32] М.А. Бунин, Ю.А. Матвеев. ФТП, **19** (11), 2018 (1985).
- [33] В.В. Каратаев, М.И. Резников, В.И. Тальянский. *Поверхность. Физика, химия, механика*, N 4, 57 (1986).
- [34] В.В. Каратаев, Г.А. Немцова, Н.С. Рыгова, Т.Г. Югова. ФТП, **11** (9), 1670 (1977).
- [35] V.N. Brudnyi, S.A. Verobiev, A.A. Tsoi. *Phys. Status. Solidi A*, **72** (2), 529 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrophysical and optical properties in electron (~ 2 MeV) irradiated InAs: energetic structure of the intrinsic point defects

V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin*

V.D. Kuznetsov Physicotechnical Institute
at Tomsk State University,
634034 Tomsk, Russia

* Obninsk Branch of the Federal State Unitary
Enterprise „Karpov Institute of Physical Chemistry“,
249033 Obninsk, Russia

Abstract The results of studying electrical and optical properties as well as the post-irradiated annealing up to 800°C for n - and p -type conductivity of InAs crystals irradiated with ~ 2 MeV electrons at a dose of $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ are presented. The numerical calculation of the electronic structure for unrelaxed V_{As} , V_{In} , As_{In} and In_{As} are fulfilled. The connection inter relationship of electrical properties and the Fermi level limit position in irradiated InAs, the intrinsic defect electronic structures and the peculiarities of the semiconductor energy spectrum are discussed.