

УДК 621.315.592

Электрические свойства диарсенида цинка—олова (ZnSnAs_2), облученного ионами H^+

© В.Н. Брудный[¶], Т.В. ВедерниковаТомский государственный университет,
634050 Томск, Россия

(Получена 20 мая 2008 г. Принята к печати 10 июня 2008 г.)

Представлены результаты исследования электрофизических свойств и изохронного отжига p - ZnSnAs_2 , облученного ионами H^+ (энергия $E = 5$ МэВ, доза $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻²). Определены предельные электрофизические характеристики облученного материала: коэффициент Холла $R_{\text{H}}(D)_{\text{lim}} \approx -4 \cdot 10^3$ см³/Кл, проводимость $\sigma(D)_{\text{lim}} \approx 2.9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · см⁻¹ и положение уровня Ферми $F_{\text{lim}} \approx 0.58$ эВ выше потолка валентной зоны при 300 К. Вычислено энергетическое положение „нейтральной“ точки соединения ZnSnAs_2 .

PACS: 61.80.Jh, 73.61.Lc

Соединение ZnSnAs_2 (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 0.70$ эВ при 0 К) — один из представителей полупроводников группы II–IV–V₂, характерной особенностью которого является отсутствие тетрагонального сжатия кристаллической решетки. По этой причине в зависимости от скорости охлаждения расплава данный материал легко кристаллизуется не только в халькопиритной, но и в сфалеритной модификации, для которой характерно сильное разупорядочение („перемешивание“) атомов катионной подрешетки. Более того, халькопиритная кристаллохимическая фаза может содержать сфалеритные включения — домены [1]. Получаемый в настоящее время ZnSnAs_2 является материалом, содержащим, предположительно, вакансии летучих компонентов Zn и As, неконтролируемые химические примеси, а также дефекты разупорядочения в катионной подрешетке. Согласно термодинамическим оценкам в рамках формализма квазихимических реакций, такие кристаллы могут содержать дефекты разупорядочения в катионной подрешетке в концентрациях, превышающих 10^{19} см⁻³ [2]. Этим, в частности, объясняются устойчивый p -тип проводимости и высокая концентрация свободных дырок, $\sim (5 \cdot 10^{17} - 10^{20})$ см⁻³, для халькопиритных кристаллов ZnSnAs_2 . Все попытки получения материала n -типа проводимости путем отклонения состава расплава соединения от стехиометрического при выращивании, за счет легирования расплава химическими примесями или диффузией примесей в выращенный материал, а также с помощью последующей термообработки выращенного материала были безуспешны. В то же время показано, что облучение p^+ - ZnSnAs_2 халькопиритной модификации реакторными нейтронами приводит к уменьшению концентрации свободных дырок [3], а в экспериментах по облучению такого материала электронами (энергия $E \approx 2$ МэВ) были впервые получены образцы n -типа проводимости [4–7]. В настоящее время облучение высокоэнергетичными частицами является единственным способом получения объемных образцов n - ZnSnAs_2 [8].

Представленная работа является продолжением работ [4–7] по исследованию влияния радиационных дефектов (РД) на электрофизические свойства ZnSnAs_2 в условиях высокой плотности РД. Исследовались электрофизические свойства специально не легированных кристаллов p - ZnSnAs_2 халькопиритной модификации с концентрацией свободных дырок $p = (3.0 - 3.8) \cdot 10^{18}$ см⁻³, выращенных прямым синтезом из стехиометрического состава с последующим медленным охлаждением. Облучение образцов толщиной ~ 100 мкм, что меньше среднего проецированного пробега протонов с энергией $E = 5$ МэВ в $\text{ZnSnAs}_2 \sim 120$ мкм, проводилось при плотностях тока $j = 10^{-8} - 10^{-6}$ А/см², температурах не выше 320 К, интегральными потоками ионов H^+ до $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻².¹ После облучения образцы выдерживались от нескольких недель до 1–2 лет в зависимости от дозы облучения для спада наведенной активности.

Дозовые изменения коэффициента Холла R_{H} и проводимости σ при протонном облучении кристаллов p - ZnSnAs_2 представлены на рис. 1. Как и при электронном облучении ($E \approx 2$ МэВ), наблюдаются уменьшение концентрации свободных дырок p , переход материала в высокоомное состояние, близкое к собственной проводимости, с последующей конверсией типа проводимости исходного p - ZnSnAs_2 $p \rightarrow n$. При этом эффективность протонного облучения ($E = 5$ МэВ) более чем в 10^3 раз выше эффективности облучения материала электронами ($E = 2$ МэВ). В области больших доз протонов, $D \approx 2 \cdot 10^{16}$ см⁻², на кривых зависимостей $R_{\text{H}}(D)$ и $\sigma(D)$ наблюдаются участки насыщения, соответствующие предельным значениям $R_{\text{H}}(D)_{\text{lim}} \approx -4 \cdot 10^3$ см³/Кл и $\sigma(D)_{\text{lim}} \approx 2.9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ · см⁻¹ вблизи температуры $T = 300$ К. Уровень Ферми F в результате облучения смещается из своего начального положения вблизи потолка валентной зоны $E_v + 0.03$ эВ в верхнюю половину запрещенной зоны ZnSnAs_2 и закрепляется в „предель-

¹ Облучение осуществлялось на циклотроне Научно-исследовательского института ядерной физики при Томском политехническом университете (г. Томск).

[¶] E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

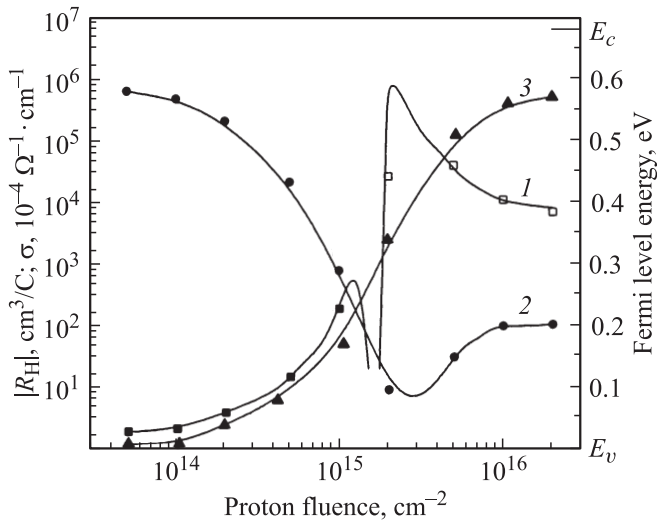


Рис. 1. Дозовые изменения постоянной Холла $|R_H|$ (1), электропроводности σ (2) и положения уровня Ферми (3) при протонном облучении p -ZnSnAs₂ ($p = 3.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\sigma = 6.7 \cdot 10^1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Температура измерений $T = 295 \text{ К}$.

ном" положении $F_{\text{lim}} \approx E_v + 0.58 \text{ эВ}$ вблизи комнатных температур (рис. 1).

Были проведены температурные измерения R_H в образцах ZnSnAs₂, облученных протонами. Характерная особенность кривых $R_H(T)$ для исходного p -ZnSnAs₂ — наличие максимума в области низких температур, который смещается в область комнатных температур по мере роста дозы протонного облучения. Этот максимум на кривых $R_H(T)$ связывают со сложным строением валентной зоны — наличием тяжелых и легких дырок (эффективные массы $m_p = 0.65m_0$ и $m_p = 0.065m_0$ соответственно) с учетом возможной величины кристаллического расщепления для этих зон $\sim 10^{-2} \text{ эВ}$ [9], либо с присутствием „примесной“ зоны вблизи потолка валентной зоны в специально не легированных образцах p -ZnSnAs₂ [10]. Эта особенность кривых $R_H(T)$ была изучена нами при исследовании кристаллов p -ZnSnAs₂, компенсированных с помощью электронного облучения [7]. При этом анализ модели „примесной“ зоны показал, что в исследованных исходных специально не легированных кристаллах p -ZnSnAs₂ имеется зона акцепторных состояний вблизи $E_v + 0.03 \text{ эВ}$ с плотностью $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и глубокие доноры в верхней половине запрещенной зоны в концентрациях до $\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. По-видимому, эти донорные и акцепторные состояния обусловлены присутствием собственных дефектов решетки в исходном специально не легированном p -ZnSnAs₂. В частности, зона акцепторных состояний в соответствии с термодинамическими расчетами для соединений II–IV–V₂ [2] может принадлежать антиструктурным дефектам катионной подрешетки. Очевидно также, что именно эти особенности исследуемого материала обуславливают его p -тип проводимости и нечувствительность к легированию химическими примесями.

Анализ изменения электрофизических параметров при протонном облучении был проведен на основе сопоставления полученных результатов с соответствующими данными для „перекрестных“ бинарных аналогов ZnSnAs₂ — соединений InAs и GaAs. Исходя из близости запрещенной зоны ZnSnAs₂ и его аналога InGaAs₂ можно оценить величину

$$E_g^*(\text{ZnSnAs}_2) \approx (1/2)[E_g(\text{InAs}) + E_g(\text{GaAs})] \approx 0.86 \text{ эВ}$$

и предельное положение уровня Ферми

$$F_{\text{lim}}^*(\text{ZnSnAs}_2) \approx (1/2)[F_{\text{lim}}(\text{InAs}) + F_{\text{lim}}(\text{GaAs})] \approx 0.56 \text{ эВ}.$$

Здесь были использованы значения $F_{\text{lim}}(\text{InAs}) = E_v + 0.52 \text{ эВ}$ и $F_{\text{lim}}(\text{GaAs}) = E_v + 0.6 \text{ эВ}$ [11]. Экспериментальное значение $F_{\text{lim}}(\text{ZnSnAs}_2) \approx E_v + 0.58 \text{ эВ}$ близко к оцененной величине $F_{\text{lim}}^*(\text{ZnSnAs}_2) \approx 0.56 \text{ эВ}$. Эти оценки предполагают также „близость“ электронной структуры собственных дефектов решетки, ответственных за закрепление уровня Ферми в соответствующих тройных и бинарных аналогах, что подтверждено расчетами для вакансий и антиструктурных дефектов на примере GaP и ZnGeP₂ [12].

Поскольку величина F_{lim} в облученных полупроводниках „проявляется“ как энергетическое положение точки ветвления комплексной зонной структуры („нейтральной“ точки) кристалла, были проведены расчеты ее значения для ZnSnAs₂ в модели амфотерного дефектного уровня E_{ADL} [11], а также с помощью оценки величины $\langle E_G \rangle / 2$, отождествляемой с точкой ветвления одномерного кристалла [13]. Здесь $\langle E_G \rangle$ — средний энергетический зазор между нижней зоной проводимости и верхней валентной зоной в пределах первой зоны Бриллюэна полупроводника. Значения E_{ADL} и $\langle E_G \rangle / 2$, вычисленные с использованием 10 спецточек в случае InAs, GaAs и 2 спецточек (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4) в случае ZnSnAs₂ [14], представлены в таблице. Как

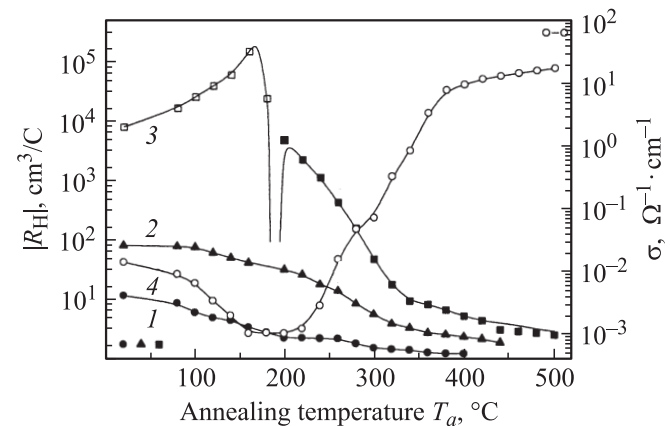


Рис. 2. Изменения при изохронном отжиге (10 мин) постоянной Холла R_H (1–3) и электропроводности σ (4) в кристаллах p -ZnSnAs₂ ($p = 3.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), облученных протонами (5 МэВ), интегральными потоками $D, 10^{15} \text{ см}^{-2}$: 1 — 1, 2 — 2, (3, 4) — 20. Температура измерений $T = 295 \text{ К}$.

Расчетные и экспериментальные (в скобках) значения минимальной запрещенной зоны E_g , расчетные значения E_{ADL} и $\langle E_G \rangle / 2$ в InAs, GaAs, ZnSnAs₂; оценочные значения E_g^* и F_{lim}^* в ZnSnAs₂; экспериментальные значения F_{lim} и тип проводимости в облученных полупроводниках.

Полупроводник	E_g	E_g^*	F_{lim}^*	E_{ADL}	$\langle E_G \rangle / 2$	F_{lim}^*	Тип проводимости
InAs	0.42(0.42)	—	—	0.51	0.50	0.52	n^+
GaAs	1.51(1.51)	—	—	0.63	0.70	0.60	$i-p$
ZnSnAs ₂	0.70(0.6–0.76)	0.86	0.56	0.54	0.68	0.58	n

Примечание. Энергетические величины приведены в эВ, энергии уровней отсчитаны от потолка валентной зоны.

следует из этих данных, положения предельного уровня Ферми F_{lim} и „нейтральной“ точки в моделях E_{ADL} и $\langle E_G \rangle / 2$ неплохо соответствуют друг другу.

Результаты исследования влияния кратковременного (10 мин) изохронного отжига на электрофизические параметры облученного протонами ZnSnAs₂ представлены на рис. 2. Восстановление R_H , σ и F протекает в широком температурном интервале $T_a = 20–500^\circ\text{C}$, при этом обратная смена знака типа проводимости $n \rightarrow p$ имеет место в области температур $T_a \approx 220^\circ\text{C}$. Следует отметить, что кривые „облучение–отжиг“ зеркально подобны друг другу.

Таким образом, показано, что в то время как ростовые дефекты всегда задают p -тип проводимости ZnSnAs₂ за счет закрепления уровня Ферми вблизи потолка валентной зоны кристалла, радиационные дефекты определяют его n -тип проводимости за счет смещения уровня Ферми в верхнюю половину запрещенной зоны в положение $F_{lim} \approx E_v + 0.58$ эВ. Можно отметить, что радиационные дефекты не только определяют n -тип проводимости ZnSnAs₂, но и фактически исчезают при кратковременном отжиге вблизи температуры $T_a \approx 500^\circ\text{C}$, в то время как ростовые дефекты данного соединения устойчивы к длительному отжигу при температурах, близких к температуре плавления 775°C данного соединения, что указывает на их сложную природу.

Список литературы

- [1] Ю.В. Рудь. Автореф. докт. дис. (Л., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1987).
- [2] О.В. Воеводина. Автореф. докт. дис. (Томск, СФТИ им. В.Д. Кузнецова при ТомГУ, 2002).
- [3] V. Popescu, O.J.A. Tienanen, T.O. Tuomi. Phys. Status Solidi A, **14**, 541 (1972).
- [4] М.А. Кривов, В.Г. Мелев, В.Н. Климов, А.С. Хлыстова. ФТП, **9**, 1211 (1975).
- [5] V.N. Brudnyi, D.L. Budnitskii, M.A. Krivov, V.G. Melev. Physica Status Solidi A, **35**, 425 (1976).
- [6] М.А. Кривов, В.Г. Мелев. Изв. вузов. Физика, **19**, 134 (1976).
- [7] V.N. Brudnyi, S.I. Borisenko, A.I. Potapov. Phys. Status Solidi A, **118**, 505 (1990).
- [8] В.Н. Брудный, М.А. Кривов, В.Г. Мелев, А.И. Потапов. А.с. № 871680 (СССР), 1981.

- [9] Полупроводники $A^2B^4C_5$, под ред. Н.А. Горюновой, Ю.А. Валова (М., Сов. радио, 1974).
- [10] S. Isomura, S. Tomioka. Memoirs of the Faculty of Engineering Ehime University, **10**, 67 (1983).
- [11] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B, **348**, 213 (2004).
- [12] В.Н. Брудный, В.Г. Воеводин, С.Н. Гриняев. ФТТ, **48**, 1949 (2006).
- [13] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B: Condens. Matter, **212**, 429 (1995).
- [14] В.Н. Брудный. Автореф. докт. дис. (Томск, ТомГУ, 1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrophysical properties of zinc–tin diarsenide (ZnSnAs₂) irradiated with H⁺ ions

V.N. Brudnyi, T.V. Vedernikova

Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract The electrophysical properties and isochronal annealing results for H⁺ ions irradiated (energy $E = 5$ MeV, dose $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) p -ZnSnAs₂ are presented. The limit electrophysical characteristics in the irradiated material have been estimated: Hall coefficient $R_H(D)_{lim} \approx -4 \cdot 10^3$ cm³/C, conductivity $\sigma(D)_{lim} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ Ω⁻¹ · cm⁻¹ and Fermi level position $F_{lim} \approx 0.58$ eV above the top of valence band. The energy of the „neutral“ point for ZnSnAs₂ has been calculated.