

Электрофизические свойства облученного протонами ZnSiAs_2

© В.Н. Брудный[¶], Т.В. Ведерникова

Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

(Получена 22 марта 2006 г. Принята к печати 7 апреля 2006 г.)

Исследованы электрофизические свойства $p\text{-ZnSiAs}_2$, облученного протонами (энергия $E = 5 \text{ МэВ}$, доза $D \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Из экспериментальных и расчетных данных оценено положение предельного уровня Ферми в облученном материале (середина запрещенной зоны $E_g/2$). В интервале температур 20–610°С проанализирована термическая стабильность радиационных дефектов.

PACS: 61,80.Jh, 73.61.Le

Полупроводниковое соединение ZnSiAs_2 — „перекрестный“ аналог GaAs и AlAs, ширина запрещенной зоны которого по данным разных измерений оценивается на уровне $E_g = 1.8\text{--}2.1 \text{ эВ}$ [1], — в настоящее время является одним из наименее изученных материалов среди арсенидов группы II–IV–V₂. Однофазные образцы этого соединения получают только в виде кристаллов p -типа проводимости с плотностью дырок от 10^{13} до 10^{18} см^{-3} . При этом изменение условий кристаллизации, легирование расплава различными химическими примесями или последующая диффузия примесей в выращенный материал, а также термообработка материала после выращивания в парах входящих в его состав компонент приводят к незначительному изменению свойств данного полупроводника, сохраняя его p -тип проводимости. Это связывается с высокой дефектностью материала из-за нарушения стехиометрического состава, наличия разупорядочения в катионной подрешетке, амфотерного поведения Si, в частности с образованием антиструктурных дефектов типа Si_{As} . Предполагается, что такие электрически активные дефекты могут сильно влиять на структурно-чувствительные параметры материала, задавая его p -тип проводимости. Поэтому одна из задач физики и химии данного соединения — исследование собственных дефектов решетки ZnSiAs_2 и поиск способов управления его электрофизическими характеристиками.

Данная работа является продолжением исследований радиационных дефектов (РД) в ZnSiAs_2 [2] в области больших интегральных потоков протонов. В работе изучаются закономерности изменения электрофизических свойств в данном полупроводнике при протонном облучении и обсуждается проблема закрепления уровня Ферми при высокой плотности РД. Такие исследования важны для выяснения роли собственных дефектов решетки при определении свойств выращиваемого материала, а также при использовании методов радиационной технологии для управления параметрами данного соединения.

В работе исследовались кристаллы $p\text{-ZnSiAs}_2$ с плотностью свободных дырок $p = 9.5 \cdot 10^{14}\text{--}1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением $\rho = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{--}1.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

вблизи 300 К, выращенные кристаллизацией расплава стехиометрического состава. Образцы для измерений имели произвольную ориентацию и толщину до 100 мкм при расчетном среднем проецированном пробеге протонов с энергией $E = 5 \text{ МэВ}$ около 150 мкм для ZnSiAs_2 . Облучение образцов проводилось на циклотроне ИЯФ Томского политехнического университета (г. Томск) при плотности тока $j = (1\text{--}5) \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$ интегральными потоками протонов от $D = 1 \cdot 10^{12}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и при температурах около 320 К. После облучения в зависимости от интегральной дозы протонов образцы выдерживались от нескольких недель до нескольких месяцев для спада наведенной радиоактивности и затем поступали на измерения.

Обнаружено, что бомбардировка протонами приводит к уменьшению плотности свободных дырок от исходных значений до величин $\sim 10^6 \text{ см}^{-3}$ и к увеличению удельного сопротивления кристаллов $p\text{-ZnSiAs}_2$ до значений $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 К (рис. 1), что указывает на преимущественную эффективность РД донорного типа для исходного материала p -типа проводимости. На рис. 1 также показано изменение ρ для одного из аналогов данного тройного соединения — GaAs при облучении протонами ($E = 5 \text{ МэВ}$). В этом случае в качестве исходного материала для исследований использованы кристаллы $p\text{-GaAs}(\text{Zn})$ ($p = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Известно, что в случае GaAs протонное облучение формирует полуизолирующий материал с $\rho \approx (10^8\text{--}10^9) \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и предельным положением уровня Ферми $F_{\text{lim}} \approx E_v + 0.6 \text{ эВ}$ [3]. Принимая значения эффективной массы электронов $m_n \approx 0.07m_0$ и дырок $m_p \approx 0.5m_0$ для ZnSiAs_2 , как и в GaAs, можно оценить предельное положение уровня Ферми в ZnSiAs_2 , достигнутое при протонном облучении: $F_{\text{lim}} \approx E_v + 0.8 \text{ эВ}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Эту величину можно оценить из дозовых зависимостей энергии активации удельного сопротивления $E_a(D)$, используя выражение $\rho(D) \propto \exp[E_a(D)/kT]$ для температур вблизи комнатных (рис. 1). Из этих данных следует, что максимальная величина составляет $E_a(D)_{\text{max}} \approx E_v + (0.8\text{--}0.9) \text{ эВ}$ для ZnSiAs_2 , облученного протонами.

В области больших интегральных потоков, протонов более $(1\text{--}5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, для ZnSiAs_2 отмечено

[¶] E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

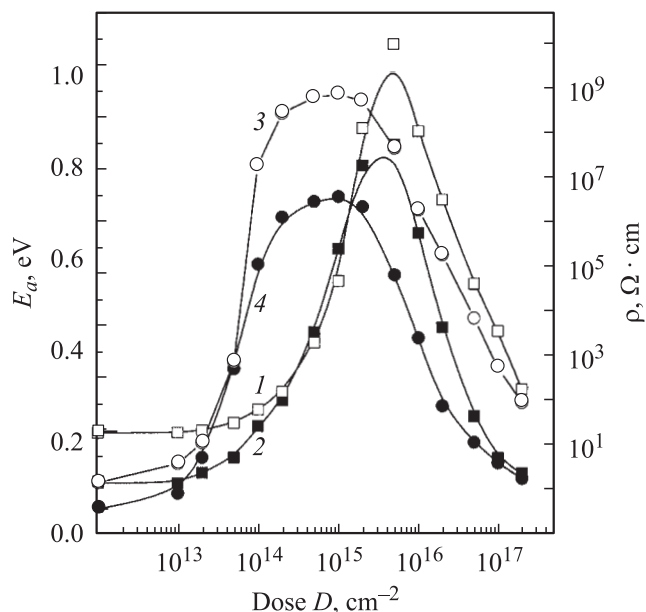


Рис. 1. Дозовые изменения удельного сопротивления $\rho(D)$ (1, 3) и энергии активации сопротивления $E_a(D)$ (2, 4) вблизи комнатной температуры для кристаллов p -ZnSiAs₂ (1, 2) и p -GaAs (3, 4), облученных протонами. $E = 5$ МэВ, температура облучения 320 К, температура измерения 300 К.

уменьшение величины $\rho(T)$ и значений $E_a(D)$ во всей исследованной температурной области, что является характерным свойством „переоблученных“ широкозонных полупроводников (рис. 1, 2). Это явление хорошо исследовано в GaAs, облученном протонами ($E = 5$ МэВ), и связывается с появлением прыжковой проводимости носителей по состояниям РД [3]. В областях больших доз температурные зависимости удельного сопротивления тройного соединения ZnSiAs₂ могут быть описаны выражениями вида $\rho(T) \propto \exp[E(T)/kT]$. Здесь величина $E_a(T)$ уменьшается с ростом дозы облучения и с уменьшением температуры от $E_a(T)_{\max} \approx 0.8$ эВ для $D \approx (2-5) \cdot 10^{15}$ см⁻² до $E(T) \approx 0.12$ эВ при $D \approx 2 \cdot 10^7$ см⁻² вблизи комнатных температур. С увеличением интегрального потока протонов участок „прыжковой“ проводимости расширяется и в высокотемпературную область.

Можно отметить характерные особенности изменения кривых $\rho(T)$ и $E_a(D)$, представленные на рис. 1 для кристаллов GaAs и ZnSiAs₂. Для более чистого p -GaAs параметры $\rho(T)$ и $E_a(D)$ достаточно быстро изменяются с ростом интегрального потока протонов, но при том кривые имеют „затянутый“ вид в области своих максимальных значений. В то же время для p -ZnSiAs₂ кривые $\rho(T)$ и $E_a(D)$ „затянуты“ на начальных этапах облучения, что обусловлено высокой степенью дефектности и компенсации исходного материала, на что также указывают низкие значения подвижности свободных дырок $\sim (10-50)$ см²/В·с при 300 К в исследованном

материале. В то же время в области больших потоков протонов соответствующие кривые $\rho(D)$ и $E_a(D)$ для GaAs и ZnSiAs₂ качественно подобны, поскольку свойства материала в данном случае целиком определяются радиационными дефектами.

Поскольку величина F_{lim} в облученных полупроводниках „проявляется“ как энергетическое положение уровня зарядовой электронейтральности CNL („нейтральной“ точки) кристалла [4], были проведены расчеты значения CNL для ZnSiAs₂. В таблице представлены значения CNL в (Al,Ga)As и в ZnSiAs₂, отождествленные с положением уровня локальной электронейтральности E_{nl} и величиной $\langle E_G \rangle / 2$. Здесь $\langle E_G \rangle$ — средний энергетический зазор между нижней зоной проводимости и верхней валентной зоной в пределах первой зоны Бриллюэна кристалла. Значения E_{nl} и $\langle E_G \rangle / 2$ вычислялись с использованием спектров общего вида (10 спектров в случае GaAs и AlAs [5] и 2 спектра (1/4, 1/4, 1/4) и (3/4, 1/4, 1/4) в случае ZnSiAs₂ [6]). Как и в бинарных полупроводниках (Al,Ga)As, в тройном соединении ZnSiAs₂ имеется хорошее соответствие между экспериментальными величинами F_{lim} для облученных образцов и расчетными значениями E_{nl} и $\langle E_G \rangle / 2$. Можно также отметить, что в качестве первого приближения для прогнозной оценки величины F_{lim} в ZnSiAs₂ возможно использование концепции структурно-химических бинарных и тройных аналогов. Действительно, хотя в тройных полупроводниках за счет понижения симметрии решетки имеет место расщепление вырожденных в бинарных соединениях локальных уровней дефектов, их усредненные значения в тройных полупроводниках

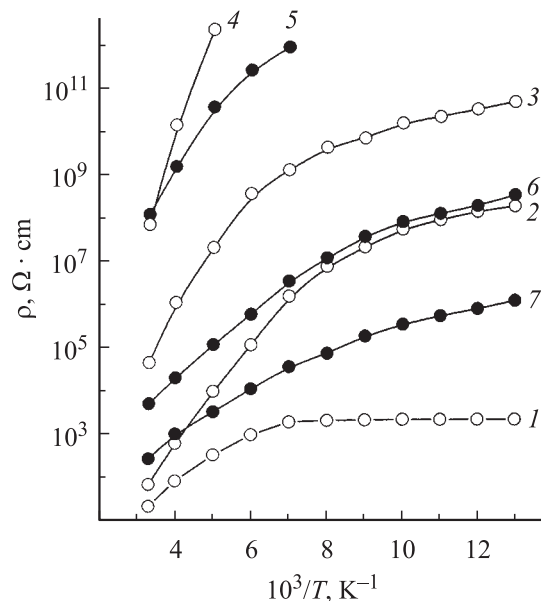


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления p -ZnSiAs₂, облученного протонами в дозах D , 10^{14} см⁻²: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 100, 6 — 1000, 7 — 2000. (5-7) — „переоблученные“ образцы. $E = 5$ МэВ, температура облучения 320 К, температура измерения 300 К.

Значения F_{lim} , E_g , E_{inl} , $\langle E_G \rangle / 2$ в соединениях AlAs, GaAs и ZnSiAs₂

Полупроводник	E_g	F_{lim} (эксперимент)	F_{lim} (оценка)	E_{inl}	$\langle E_G \rangle / 2$
AlAs	2.23	0.96–1.04	0.96–1.04	0.88	1.07
GaAs	1.51	0.6	0.6	0.63	0.70
ZnSiAs ₂	1.8–2.1	0.8–0.9	0.78–0.82	0.75	0.84

Примечание. Все энергии приведены в эВ. Отсчет от потолка валентной зоны.

должны находиться в близком соответствии с уровнями дефектов в бинарных аналогах. Поскольку положение F_{lim} определяется всем набором радиационных дефектов, с учетом близости значений запрещенных зон в соответствующих бинарных и тройных полупроводниках можно также ожидать и близких значений F_{lim} в соответствии с приближенным соотношением

$$F_{lim}(ZnSiAs_2) \approx F_{lim}(GaAlAs)/2 = [F_{lim}(GaAs) + F_{lim}(AlAs)]/2. \quad (1)$$

Это подтверждается данными таблицы, где экспериментальные значения $F_{lim}(GaAs)$ и $F_{lim}(AlAs)$ взяты из работы [4], а оценочные значения $F_{lim}(ZnSiAs_2)$ получены в соответствии с выражением (1). Такая оценка для ZnSiAs₂, несмотря на свою простоту, дает неплохое соответствие между экспериментальной величиной F_{lim} и расчетными значениями CNL.

Исследована термическая стабильность РД в слоях ZnSiAs₂, облученных протонами (рис. 3). Изохронный отжиг в течение времени $\Delta t = 10$ мин при тем-

пературах до $T_a = 350^\circ C$ проводился в вакууме, а для более высоких температур при избыточном давлении паров мышьяка. В слабо облученных кристаллах ($D < (1-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) восстановление электрических свойств материала протекает в несколько стадий. В образцах, облученных электронами (рис. 3, кривая 5), можно выделить основные стадии восстановления ρ вблизи $100-200^\circ C$ и $280-400^\circ C$. В то же время для слабо облученных протонами кристаллов p -ZnSiAs₂ имеет место появление стадии „отрицательного“ отжига в области температур $T_a \approx (180-250)^\circ C$, предположительно связанной с уменьшением плотности РД акцепторного типа (рис. 3, кривые 1 и 2). В „переоблученных“ протонами кристаллах p -ZnSiAs₂ ($D > (1-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) также появляется стадия „отрицательного“ отжига в области $T_a \approx (330-420)^\circ C$. Однако в данном случае ее появление обусловлено уменьшением вклада прыжкового механизма проводимости в электропроводность материала вследствие уменьшения плотности РД с ростом температуры отжига. Это явление хорошо исследовано для „переоблученного“ протонами GaAs [3]. При этом в отличие от GaAs, (кривая 6 на рис. 3) для ZnSiAs₂ кривые $\rho(T_a)$ не „повторяют“ кривых $\rho(D)$. Для полного устранения РД в ZnSiAs₂ требуются температуры нагрева выше $600^\circ C$, что близко к соответствующим данным для GaAs с учетом близости температур плавления данных материалов: $1038^\circ C$ для ZnSiAs₂ и $1236^\circ C$ для GaAs.

Таким образом, облучение кристаллов p -ZnSiAs₂ протонами приводит к увеличению их удельного сопротивления до значений $\sim 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ вблизи 300 К, что позволяет в широких пределах изменять электрические свойства этого материала. При этом расчетные и экспериментальные данные показывают, что наблюдаемые изменения электрофизических свойств ZnSiAs₂ возникают вследствие смещения уровня Ферми в глубь запрещенной зоны кристалла и его закрепления вблизи середины запрещенной зоны ($E_g/2$), что близко к положению уровня зарядовой нейтральности CNL в данном полупроводнике. Эти данные могут быть использованы при изготовлении полуизолирующих слоев на основе ZnSiAs₂ методами радиационной технологии, а также для оптического „просветления“ исходных сильно легированных кристаллов p -ZnSiAs₂. При этом термическая стабильность таких полуизолирующих слоев может быть повышена за счет частичного отжига „переоблученного“ протонами материала.

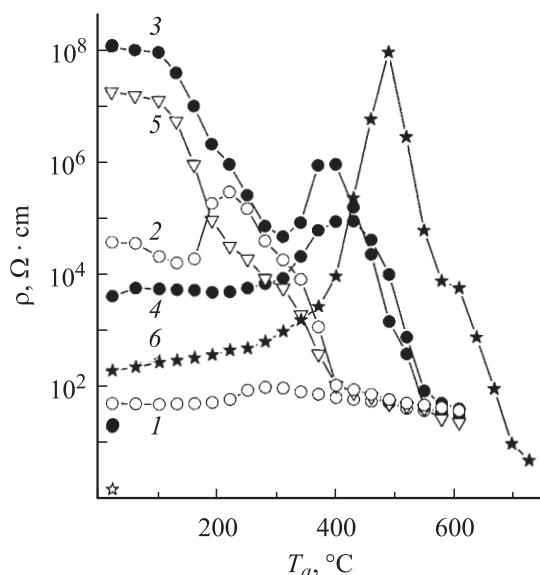


Рис. 3. Изохронный отжиг ($\Delta t = 10$ мин) образцов p -ZnSiAs₂, облученных протонами в дозах $D, 10^{14} \text{ см}^{-2}$: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 100, 4 — 1000. 5 — образец p -ZnSiAs₂, облучение электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$, $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). 6 — образец p = GaAs, облучение протонами ($E = 5 \text{ МэВ}$, $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). 3, 4 — „переоблученные“ образцы. Температура измерения 300 К.

Подводя итог проведенным исследования, можно отметить, что наличие собственных точечных дефектов в решетке ZnSiAs_2 должно приводить к низкой плотности свободных дырок. Поэтому наблюдаемая высокая плотность свободных дырок в исходных кристаллах данного соединения, возможно, обусловлена его загрязнением химическими примесями, нарушением стехиометрического состава или присутствием в решетке более сложных ростовых дефектов.

Список литературы

- [1] А.С. Борщевский, А.А. Вайполин, Ю.А. Валов и др. В кн.: *Полупроводники $A^2B^4C_6$* , под ред. Н.А. Горюновой, Ю.А. Валова (Л., Сов. радио, 1974).
- [2] V.N. Brudnyi, M.A. Krivov, A.I. Potapov, A. Mamedov, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud. Rad. Eff., **59** (3/4), 211 (1982).
- [3] В.Н. Брудный, А.И. Потапов. ФТП, **35** (12), 1423 (2001).
- [4] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B: Condens. Matter, **348** (1–4), 213 (2004).
- [5] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev., **8** (12), 5747 (1973).
- [6] P.J. Lin-Chung. Phys. Status Solidi B, **85** (2), 743 (1978).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrophysical properties of a proton irradiated ZnSiAs_2

V.N. Brudnyi, T.V. Vedernikova

Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract The electrophysical properties of a proton irradiated ($E = 5 \text{ MeV}$, $D \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) $p\text{-ZnSiAs}_2$ are investigated. From the experimental and the numerical (calculated) data the Fermi level boundary position is estimated $\sim E_g/2$ in the irradiated ZnSiAs_2 . In the temperature interval from 20°C up to 610°C the temperature stability of radiation-induced defects has been analyzed.