

# Электрофизические свойства облученного протонами CdSnAs<sub>2</sub>

© В.Н. Брудный<sup>¶</sup>, Т.В. Ведерникова

Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

(Получена 25 апреля 2007 г. Принята к печати 14 мая 2007 г.)

Представлены результаты исследования электрофизических свойств и изохронного отжига кристаллов *n*- и *p*-типа CdSnAs<sub>2</sub>, облученных ионами H<sup>+</sup> (5 МэВ,  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Определены предельные электрофизические характеристики облученного материала: постоянная Холла  $\langle R_H \rangle \approx -1.2$  см<sup>3</sup>/Кл, проводимость  $\langle \sigma \rangle \approx 1350$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>,  $\langle |R_H| \rangle \langle \sigma \rangle \approx 1500$  см<sup>2</sup>/В·с и положение уровня Ферми  $F_{\text{lim}} \approx 0.43-0.45$  эВ выше потолка валентной зоны. Вычислено энергетическое положение „нейтральной“ точки для соединения CdSnAs<sub>2</sub>.

PACS: 61.80.Jh, 72.20.Fr, 72.20.Mu, 72.80.Jc

Халькопиритное соединение CdSnAs<sub>2</sub> — „прямой“ аналог бинарного полупроводника InAs — является полупроводником с малой шириной запрещенной зоны,  $E_g \approx 0.26-0.30$  эВ, малой эффективной массой электронов  $m_n \approx (0.015-0.020)m_0$  и их высокой подвижностью, со значительным барическим коэффициентом ширины запрещенной зоны,  $\sim 13 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар, что предполагает возможность использования данного материала для изготовления генераторов Холла и датчиков давления. Соединение получают, как правило, путем непосредственного сплавления исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, с последующей перекристаллизацией материала. Характерной особенностью данного полупроводника является устойчивый *n*-тип проводимости специально не легированного материала. Так, концентрация электронов в выращиваемых образцах CdSnAs<sub>2</sub> составляет  $\sim 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> даже после многократной зонной очистки и перекристаллизации. Кристаллы *p*-типа проводимости получают только путем перекompенсации добавлением в расплав примесей Sb или Sb + Cu или последующей диффузией примеси Cu в выращенный материал. Эта особенность CdSnAs<sub>2</sub> приписывается преимущественному формированию собственных дефектов решетки донорного типа при выращивании данного полупроводника [1]. Поэтому проблеме исследования собственных дефектов и их влиянию на свойства данного соединения уделяется особое внимание.

Одним из способов формирования собственных дефектов в полупроводнике с целью их последующего изучения является его облучение высокоэнергетическими частицами — электронами, ионами, нейтронами. Первые работы по исследованию влияния радиационных дефектов на электрофизические свойства CdSnAs<sub>2</sub> были выполнены для кристаллов, облученных электронами с энергией  $E \approx 2$  МэВ [2–4], и было показано, что такое облучение приводит к формированию вырожденного материала *n*<sup>+</sup>-типа проводимости.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрофизических свойств CdSnAs<sub>2</sub> *n*- и *p*-типа проводимости, облученного ионами H<sup>+</sup> (5 МэВ). Протонное облучение позволяет создавать высокую плотность дефектов решетки и используется в технологии

изготовления проводящих дорожек, для элементной изоляции в микросхемах, при создании световодов и т.п. В эксперименте использован материал, полученный методом направленной кристаллизации из слитков, предварительно синтезированных и подвергнутых зонной очистке. Такой материал имел концентрацию свободных электронов в пределах  $3 \cdot 10^{17}-3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> с подвижностью электронов 1240–15 000 см<sup>2</sup>/В·с при 78 К. Образцы *p*-типа проводимости с концентрацией дырок  $p = 1.75 \cdot 10^{17}-2.7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и подвижностью 140–610 см<sup>2</sup>/В·с при 78 К были получены путем диффузионного насыщения примесью Cu выращенного материала при температурах 400–570°С. Электрофизические параметры исследованных материалов представлены в табл. 1. Облучение образцов толщиной до 100 мкм, что меньше среднего проецированного пробега протонов с энергией 5 МэВ ( $\sim 120$  мкм в CdSnAs<sub>2</sub>), проводилось при плотности тока  $j = 10^{-8}-10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> для температур не выше 320 К интегральными потоками ионов H<sup>+</sup> до  $D_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (облучение осуществлялось на циклотроне института ядерной физики при Томском политехническом университете). После облучения образцы выдерживались для спада наведенной активности от нескольких недель до 1–2 лет в зависимости от дозы облучения *D*.

Результаты исследования электрофизических свойств некоторых образцов представлены на рис. 1. Из этих данных следует, что в случае исходных кристаллов *n*-CdSnAs<sub>2</sub> наблюдается при облучении уменьшение холловской постоянной  $R_H$  для исходных образцов с концентрацией свободных электронов  $n_0 < 4.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и ее увеличение для  $n_0 > 4.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Для исходных кристаллов *p*-CdSnAs<sub>2</sub> в результате облучения имеет место смена типа проводимости *p* → *n*. При длительном протонном облучении во всех исходных материалах постоянная Холла  $R_H \rightarrow R_{H(\text{lim})} \approx -1.3$  см<sup>3</sup>/Кл при значениях холловской подвижности  $|R_{H(\text{lim})}| \langle \sigma \rangle \approx 1500$  см<sup>2</sup>/В·с для 78 К. Это соответствует закреплению уровня Ферми в облученном материале вблизи положения  $E_v + (0.43-0.45)$  эВ при 78 К (рис. 1). Важно при этом отметить, что в исходных кристаллах с  $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при облучении протонами концентра-

<sup>¶</sup> E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

**Таблица 1.** Значения  $R_H$ ,  $\sigma$  и  $|R_H|\sigma$  для исходных и облученных ионами  $H^+$  (5 МэВ) максимальными потоками  $D_{max} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  кристаллов CdSnAs<sub>2</sub>

Номер образца	Исходные образцы				Образцы после облучения $D_{max}$			
	Тип проводимости	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кл	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$ R_H \sigma$ , см <sup>2</sup> /В·с	Тип проводимости	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кл	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$ R_H \sigma$ , см <sup>2</sup> /В·с
1 (36)	<i>n</i>	0.2	6190	1240	<i>n</i>	0.9	1530	1377
2 (157)	<i>n</i>	1.8	3800	6800	<i>n</i>	1.3	1220	1586
3 (67)	<i>n</i>	8.0	1300	10400	<i>n</i>	1.2	1250	1500
4 (41)	<i>n</i>	16	940	15000	<i>n</i>	1.3	1380	1794
5 (15)	<i>n</i>	19	430	8200	<i>n</i>	0.8	1480	1184
6 (132)	<i>p</i>	35.8	17	610	<i>n</i>	1.2	1240	1488
7 (10)	<i>p</i>	7.7	22	170	<i>n</i>	1.1	1320	1452
8 (162)	<i>p</i>	5.4	26	140	<i>n</i>	0.9	1410	1269
9 (5)	<i>p</i>	2.3	62	140	<i>n</i>	1.4	1180	1652

Примечание. Температура измерения 78 К.

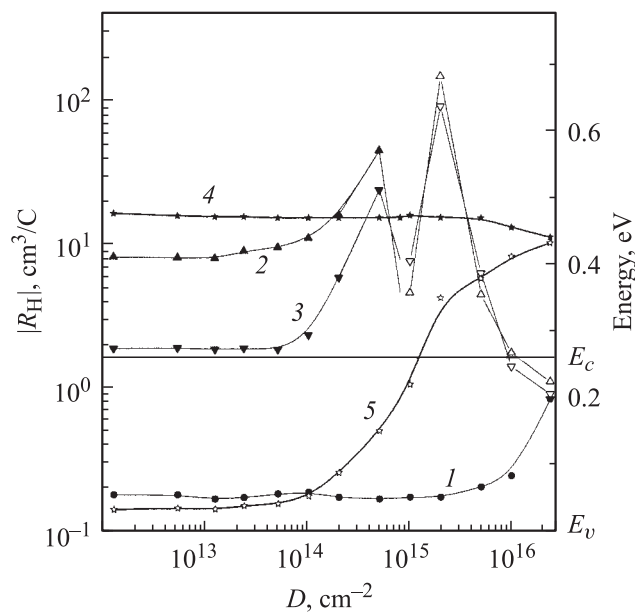
ция свободных электронов уменьшается, при этом постоянная Холла также стремится к предельному значению  $R_{H(lim)} \approx -1.3 \text{ см}^3/\text{Кл}$ , что указывает на формирование дефектов акцепторного типа при облучении сильно легированного  $n^+$ -CdSnAs<sub>2</sub>.

Дозовые зависимости изменения энергетического положения уровня Ферми при протонном облучении для двух исходных образцов CdSnAs<sub>2</sub> *n*- и *p*-типа проводимости представлены на рис. 1. Эти данные качественно подобны соответствующим результатам исследования кристаллов InAs, где также всегда наблюдается смещение уровня Ферми в область разрешенных энергий зоны проводимости при введении радиационных де-

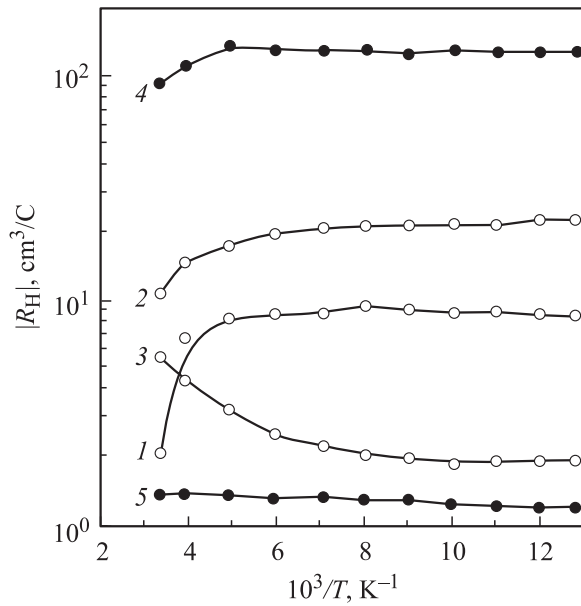
фектов [5]. Закрепление уровня Ферми в предельном положении  $F_{lim} \approx E_v + (0.43 - 0.45) \text{ эВ}$  для исходных образцов *n*- и *p*-CdSnAs<sub>2</sub> указывает на то, что в результате облучения происходит самокомпенсация CdSnAs<sub>2</sub> за счет преимущественного введения радиационных доноров для  $n_0 < 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и радиационных акцепторов для  $n_0 > 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В условиях закрепления уровня Ферми в облученном CdSnAs<sub>2</sub> плотности заряженных радиационных доноров и акцепторов должны быть близки. Это соответствует степени их взаимной компенсации, близкой к 1, как это имеет место и в облученном InAs [6]. Точность взаимной компенсации радиационных доноров и акцепторов будет тем выше, чем ниже исходный уровень легирования материала и выше доза протонного облучения.

Результаты температурных измерений  $R_H$ , представленные на рис. 2, также подтверждают конверсию типа проводимости в исходных кристаллах *p*-CdSnAs<sub>2</sub> и переход материала в вырожденное  $n^+$ -состояние при протонном облучении. Все это предполагает, что радиационные дефекты в CdSnAs<sub>2</sub> формируют дефектные состояния (глубокие резонансы) выше дна зоны проводимости, как и в его бинарном аналоге InAs [7]. По аналогии с InAs можно предположить, что такими состояниями могут быть вакансии мышьяка. Следует при этом отметить, что в зоне проводимости исходного CdSnAs<sub>2</sub> обнаруживаются состояния [8], которые иногда приписывают ее сложному строению, хотя это может быть обусловлено именно состояниями ростовых дефектов материала. В частности, положение одной из предположительных подзон зоны проводимости CdSnAs<sub>2</sub> соответствует концентрации свободных электронов  $\sim 3.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [9], что близко к  $n_{lim} \approx 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в облученных кристаллах CdSnAs<sub>2</sub>. Возможно, именно с данными дефектными состояниями связан наблюдаемый преимущественно *n*-тип проводимости выращиваемого материала.

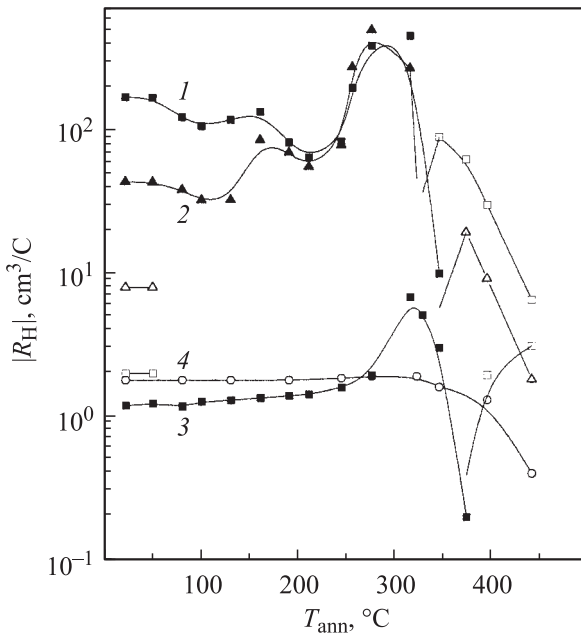
Поскольку величина  $F_{lim}$  в облученных полупроводниках „проявляется“ как энергетическое положение точки ветвления зонной структуры („нейтральной“ точки) кристалла [10], были проведены расчеты ее значения для



**Рис. 1.** Дозовые зависимости коэффициента Холла  $R_H$  (1–3) и энергетического положения уровня Ферми (4, 5) в образцах CdSnAs<sub>2</sub>, облученных ионами  $H^+$  (5 МэВ): (1, 4) — образец 1, (2, 3, 5) — образец 9. Температура измерения: (1, 3–5) — 300 К, 2 — 78 К.



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H$  для образца 7, не облученного (1) и облученного ионами  $H^+$  (5 МэВ) интегральными потоками  $D, \text{см}^{-2}$ : 2 —  $3 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{15}$ , 4 —  $2 \cdot 10^{15}$ , 5 —  $2 \cdot 10^{16}$ .



**Рис. 3.** Кривые изменения  $|R_H|$  при изохронном отжиге образцов  $\text{CdSnAs}_2$  9 (1–3) и 3 (4), облученных ионами  $H^+$  (5 МэВ) интегральными потоками  $D, \text{см}^{-2}$ : (1, 2) —  $2 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $2 \cdot 10^{16}$ , 4 — 0. Температура измерения: (1, 3, 4) — 300 К, 2 — 78 К.

$\text{CdSnAs}_2$  в двух моделях — модели уровня локальной зарядовой нейтральности  $F_{lim}$  и с помощью оценки величины  $\langle E_G \rangle / 2$ , отождествляемой с точкой ветвления одномерного кристалла [11]. Здесь  $\langle E_G \rangle$  — средний энергетический зазор между нижней зоной проводимости

и верхней валентной зоной в пределах первой зоны Бриллюэна полупроводника. Значения  $E_{lnl}$  и  $\langle E_G \rangle / 2$ , вычисленные с использованием 10 спецточек в случае  $\text{InAs}$  и 2 спецточек (1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4) в случае  $\text{CdSnAs}_2$ , представлены в табл. 2. Кроме того, в этой таблице также показано оценочное значение  $F_{lim}^*$  ( $\text{CdSnAs}_2$ ), полученное в предположении

$$F_{lim}^*(\text{CdSnAs}_2) \approx F_{lim}(\text{InAs}),$$

что предполагает „близость“ электронной структуры собственных дефектов, ответственных за закрепление уровня Ферми в тройных и бинарных аналогах, а также „близость“ значений ширины запрещенной зоны. Полученные оценочные и расчетные значения предельного положения уровня Ферми и „нейтральной“ точки неплохо соответствуют экспериментальному значению  $F_{lim}$  в  $\text{InAs}$  и несколько хуже в случае  $\text{CdSnAs}_2$ . Это обусловлено более низкой точностью расчетов  $E_g$ ,  $F_{lnl}$  и  $\langle E_G \rangle / 2$  в последнем случае, сопоставимой с современной точностью расчетов энергетических спектров тройных полупроводников.

**Таблица 2.** Расчетные значения  $E_g$ ,  $E_{lnl}$ ,  $\langle E_G \rangle / 2$ , оценочное значение  $F_{lim}^*$  ( $\text{CdSnAs}_2$ ) и экспериментальные значения  $F_{lim}$  для кристаллов  $\text{CdSnAs}_2$  и  $\text{InAs}$

Соединение	$E_g$	$F_{lim}$	$F_{lim}^*$ ( $\text{CdSnAs}_2$ )	$F_{lnl}$	$\langle E_G \rangle / 2$
$\text{CdSnAs}_2$	0.26	0.43–0.45	0.54	0.60	0.72
$\text{InAs}$	0.42	0.54	—	0.57	0.50

*Примечание.* Все значения приведены в эВ, отсчет от потолка валентной зоны.

Результаты исследования термической стабильности радиационных дефектов в облученном протонами исходном образце  $p\text{-CdSnAs}_2$  представлены на рис. 3. Можно отметить несколько стадий изохронного отжига на слабо облученных кристаллах. При температурах  $T_{ann} = 60\text{--}220^\circ\text{C}$  — отжиг дефектов акцепторного типа. При температурах выше  $\sim 220^\circ\text{C}$  идет преимущественный отжиг радиационных дефектов донорного типа, при этом конверсия  $n \rightarrow p$  типа проводимости облученного  $p\text{-CdSnAs}_2$  наблюдается при температурах отжига вблизи  $350^\circ\text{C}$ . „Возврат“ электрофизических свойств материала к исходному состоянию (до облучения) требует температур отжига вблизи  $500^\circ\text{C}$ . При отжиге исходного  $n\text{-CdSnAs}_2$  выше  $\sim 400^\circ\text{C}$  имеет место „переотжиг“ материала, предположительно обусловленный формированием термодоноров в области высоких температур, что наблюдается и для исходных кристаллов  $\text{InAs}$  при отжиге вблизи  $450^\circ\text{C}$  [7]. Более того, известно, что с помощью термической обработки удается осуществить конверсию  $p \rightarrow n$  типа проводимости для исходных кристаллов  $p\text{-CdSnAs}_2$  [1]. Таким образом, термодфекты и радиационные дефекты проявляют донорные свойства и качественно одинаково влияют на электрофизические характеристики соединения  $\text{CdSnAs}_2$ .

В заключение можно отметить, что CdSnAs<sub>2</sub> изменяет свои электрофизические свойства при воздействии высокоэнергетической радиации подобно бинарным полупроводникам группы III–V InAs и InN [5,6,11,12], поскольку уровень Ферми в этих соединениях смещается в зону проводимости при введении радиационных дефектов. Более того, для этих соединений также характерен *n*-тип проводимости специально не легированного выращиваемого материала, что указывает на эффективное формирование собственных дефектов донорного типа при кристаллизации соединений CdSnAs<sub>2</sub>, InAs и InN. По-видимому, это обусловлено тем, что „нейтральная“ точка для этих материалов расположена в области разрешенных энергий зоны проводимости — на 0.12, 0.18 и на 0.7 эВ выше дна зоны проводимости для InAs, CdSnAs<sub>2</sub> и InN соответственно. Это, согласно модели амфотерного собственного дефекта [13], предполагает высокую эффективность формирования донорных дефектов при положении уровня Ферми ниже „нейтральной“ точки полупроводника и дефектов акцепторного типа при положении уровня Ферми выше „нейтральной“ точки материала, как при радиационном воздействии, так и при пластической деформации или при формировании границ раздела в полупроводниках — барьеров Шоттки, полупроводниковых гетеропар. Это также обуславливает „легкость“ формирования собственных дефектов донорного типа при выращивании данных соединений, что обуславливает преимущественно *n*-тип проводимости специально не легированных кристаллов CdSnAs<sub>2</sub>, InAs и InN.

## Electrophysical properties of proton irradiated CdSnAs<sub>2</sub>

V.N. Brudnyi, T.V. Vedernikova

Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** The electrophysical properties and isochronal annealing results for proton irradiated (5 MeV,  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) CdSnAs<sub>2</sub> are presented. The limit electrophysical properties — Hall's constant  $\langle R_H \rangle \approx -1.3 \text{ cm}^3/\text{C}$ , conductivity  $\langle \sigma \rangle \approx 1350 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , Hall's mobility  $\langle |R_H| \rangle \langle \sigma \rangle \approx 1500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  and Fermi level position  $F_{\text{lim}} \approx 0.43-0.45 \text{ eV}$  above the top of valence band in the irradiated material have been estimated. The energetic position of the „neutral“ point for CdSnAs<sub>2</sub> is calculated.

## Список литературы

- [1] В.Г. Воеводин, О.В. Воеводина. *Диарсенид кадмия–олова* (Томск, ТомГУ, 1988).
- [2] В.Н. Брудный, О.В. Воеводина, М.А. Кривов. ФТП, **10** (7), 1311 (1976).
- [3] V.N. Brudnyi, V.G. Voevodin, O.V. Voevodina, M.A. Krivov. Phys. Status Solidi A, **62** (1), 155 (1980).
- [4] В.Н. Брудный. Изв. вузов. Физика, **29** (8), 84 (1986).
- [5] В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, А.И. Потапов. ФТП, **37** (4), 408 (2003).
- [6] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Н.С. Рытова, Е.С. Юрова. ФТП, **21** (3), 521 (1987).
- [7] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. ФТП, **39** (4), 409 (2005).
- [8] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Э. Рамазанова. Изв. вузов. Физика, **29** (8), 98 (1986).
- [9] J. Nakashima, C. Hamaguchi. J. Phys. Soc. Japan, **56** (9), 3248 (1987).
- [10] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyayev, V.E. Stepanov. Physica B: Condens. Matter, **212**, 429 (1995).
- [11] В.Н. Брудный. Автореф. докт. дис. (Томск, ТомГУ, 1988).
- [12] W. Walukiewicz, R.E. Jones, S.X. Li, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. J. Cryst. Growth, **288** (2), 278 (2005).
- [13] W. Walukiewicz. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **37** (9), 4760 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова