

Электронные свойства и закрепление уровня Ферми в облученных полупроводниках II-IV-V_2

© В.Н. Брудный[†]

Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

(Получена 17 февраля 2009 г. Принята к печати 23 февраля 2009 г.)

Представлены экспериментальные данные по электронным свойствам полупроводников группы II-IV-V_2 , облученных высокоэнергетическими частицами — электронами, протонами и нейтронами. Проведена оценка предельных электрических характеристик облученных тройных полупроводников сравнительно с соответствующими данными для их бинарных аналогов III-V . Особое внимание уделено оценке предельного положения уровня Ферми F_{lim} в облученных соединениях II-IV-V_2 , представлены данные расчетов энергетического положения собственного уровня локальной зарядовой нейтральности.

PACS: 72.80.Ey, 72.80.Jc, 81.40.Wx

1. Введение

Соединения группы II-IV-V_2 являются ближайшими структурно-химическими аналогами полупроводников группы III-IV , получаемых из них методом „прямых“ или „перекрестных“ замещений химических элементов III группы в катионной подрешетке тройного соединения элементами II и IV групп таблицы Д.И. Менделеева. Начало исследований тройных полупроводников II-IV-V_2 было положено О.Г. Фолбертом, открывшим этот класс материалов. Среди пионеров исследований данных соединений можно назвать Ч. Гудмена, Н.А. Горюнову, В.Д. Прочухана, Л.И. Бергера, С.И. Радауцана, Ю.В. Рудя, В.А. Чалдышева и других. В большинстве опубликованных работ общность кристаллической и химической структуры бинарных (III-V) и тройных (II-IV-V_2) соединений распространяется на многие свойства этих материалов, включая их зонную структуру, преимущественно ковалентный характер химической связи, величину эффективной массы свободных носителей заряда и их подвижности, механизмы рассеяния носителей заряда и т.п. [1]. При этом вследствие сжатия решетки в структуре халькопирита вдоль тетрагональной оси c большинство тройных соединений II-IV-V_2 обладают естественным двулучепреломлением, что обуславливает их использование в качестве материалов для изготовления поляризационно-чувствительных фотоприемников, источников и смесителей оптического излучения [2]. Однако тройные соединения плохо подчиняются простым правилам химического легирования и часто имеют устойчивый тип проводимости. Предполагается, что такие особенности тройных соединений обусловлены тем, что собственные структурные нарушения в этих материалах играют роль фактора, в значительной степени определяющего свойства материала.

Одна из особенностей соединений II-IV-V_2 состоит в том, что они образованы двумя летучими (II, V) и одним амфотерным (IV) химическими элементами,

что создает богатые возможности для формирования собственных решеточных дефектов в этих материалах. Кроме того, сдвиг химического состава при выращивании тройных соединений может способствовать образованию вакансий в катионной и анионной подрешетках, а также антиструктурному разупорядочению, прежде всего в катионной подрешетке тройного соединения. Термодинамические расчеты показывают, что энтальпия образования антиструктурных дефектов II_{IV} и IV_{II} при этом на порядок меньше соответствующих значений для других типов антиструктурных дефектов, и особенно вакансий в тройных полупроводниках [3]. Поэтому считается, что именно дефекты разупорядочения катионной подрешетки определяют процессы „псевдолегирования“ тройных соединений и играют роль фактора, от которого в сильной степени зависят свойства ростового материала. При этом не исключается возможность образования других типов дефектов, которые могут проявлять себя как центры донорного или акцепторного типа. Поэтому проблеме исследования собственных дефектов структуры в соединениях II-IV-V_2 и их влияния на свойства данных полупроводников уделяется особое внимание.

2. Результаты экспериментальных исследований

Известно, что модифицирование свойств полупроводников путем высокоэнергетического облучения — электронного, ионного или нейтронного является в настоящее время одним из способов управления характеристиками материалов — типом проводимости, оптической прозрачностью, временем жизни и концентрацией свободных носителей заряда и т.п. Такое воздействие также широко используется для генерации собственных дефектов структуры в материалах с целью их последующего изучения. В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных исследований радиационных дефектов в соединениях II-IV-V_2 за период с 1965 по 2009 г. При этом предпринята попытка

[†] E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

описать всю совокупность полученных к настоящему времени экспериментальных данных для тройных полупроводников, опираясь на соответствующие исследования „родственных“ им бинарных соединений III–V, принимая во внимание только самые общие соображения о кристалло-химической близости данных групп материалов. В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований энергетического положения предельного уровня Ферми F_{lim} в облученных полупроводниках II–IV–V₂ сравнительно с их бинарными аналогами — соединениями III–V.

Первая работа по свойствам соединений II–IV–V₂, облученных высокоэнергетическими частицами, была посвящена изучению теплопроводности облученных реакторными нейтронами CdSnAs₂ и ZnSnAs₂ [4]. Однако систематические исследования радиационных эффектов в тройных полупроводниках II–IV–V₂ были развернуты только в начале 80-х годов в СФТИ им. акад. В.Д. Кузнецова (г. Томск), при этом экспериментальные работы, выполненные до 1986 г., обобщены в [5]. Значительное число синтезированных к настоящему времени материалов группы II–IV–V₂ потребовало поиска общих закономерностей при описании изменений их электрофизических параметров под воздействием жесткой радиации. В основу поиска этих закономерностей был положен принцип физико-химических аналогий, который широко используется при анализе различных свойств полупроводников — температуры плавления, ширины запрещенной зоны, кинетических параметров и т. п. для материалов с „родственным“ типом химических связей [6]. При этом ожидалось, что электрофизические параметры бинарных и тройных соединений после облучения должны быть достаточно близки с учетом „близости“ зонных спектров соответствующих аналогов, что в свою очередь предполагает подобие электронной структуры собственных дефектов решетки для данных групп материалов. При этом учитывалось, что понижение симметрии решетки в структуре халькопирита по сравнению со структурой ZnS приводит к снятию вырождения состояний примесей и дефектов в тройных полупроводниках [7]. Действительно, теоретические расчеты на примере „прямых“ аналогов GaP и ZnFeP₂ показали, что энергетическое положение уровней точечных дефектов в GaP близко средним значениям от расщепленных энергетических уровней соответствующих дефектов в ZnGeP₂ [8]. Такой подход к проблеме собственных дефектов в тройных соединениях позволяет не только целенаправленно проводить экспериментальные исследования, но и часто предвычислять ожидаемые результаты для тройных полупроводников на основе соответствующих экспериментальных данных для их более изученных бинарных аналогов. Основное внимание при исследованиях уделялось изменению электрофизических свойств материала, изучению эволюции электронного химического потенциала (уровня Ферми F) и его „закреплению“ в предельном положении F_{lim} при высокоэнергетическом облучении.

Некоторые из этих важнейших экспериментальных результатов кратко суммированы далее для каждого исследованного тройного полупроводника на основе (Cd, Zn)–(Sn, Ge, Si)–As₂, (Cd, Zn)–(Sn, Ge, Si)–P₂ и ZnSnSb₂.

Соединение CdSnAs₂

CdSnAs₂ — „прямой“ аналог InAs, в настоящее время выращивают в виде халькопиритных кристаллов $n(n^+)$ -типа проводимости, а для получения образцов p -CdSnAs₂ используют перекомпенсацию ростового материала акцепторными химическими примесями [3]. В результате электронного и протонного облучения была осуществлена p – n -конверсия типа проводимости исходного p -CdSnAs₂, а при длительном облучении получены образцы n^+ -типа проводимости с $n_{\text{lim}} \approx (3–5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при (78–300 К) независимо от параметров исходного материала [5,9]. Показано, что CdSnAs₂ при облучении ведет себя подобно своему бинарному аналогу InAs [10], т. е. переходит в вырожденное n^+ -состояние с уровнем Ферми, закрепленным в области разрешенных энергий зоны проводимости.

Соединение ZnSnAs₂

ZnSnAs₂ — „перекрестный“ аналог InGaAs₂, вследствие отсутствия тетрагонального сжатия решетки кристаллизуется в сфалеритной и халькопиритной модификациях. Объемные образцы ZnSnAs₂ халькопиритной модификации имеют устойчивый p -типа проводимости, $p \approx (10^{17}–10^{19}) \text{ см}^{-3}$, при этом все попытки получения n -ZnSnAs₂ путем легирования расплава или последующей диффузией химических примесей и термообработкой были безуспешны, что приписывается разупорядочению катионной подрешетки. Обнаружено, что облучение быстрыми нейтронами уменьшает плотность дырок в p -ZnSnAs₂ [11], а p – n -конверсия типа проводимости p -ZnSnAs₂ была осуществлена путем облучения данного материала электронами и протонами [5,12,13]. В настоящее время жесткое радиационное воздействие является единственным способом получения объемных кристаллов ZnSnAs₂ n -типа проводимости [14].

Соединение CdGeAs₂

CdGeAs₂ — „перекрестный“ аналог InAlAs₂, перспективный для использования в нелинейной оптике в качестве конвертора оптического излучения, но для этого необходимы кристаллы высокого оптического качества. Между тем в настоящее время CdGeAs₂ является сильно дефектным материалом с высокой степенью компенсации. При этом ростовый материал всегда получают в виде кристаллов n -типа проводимости, а образцы p -типа путем перекомпенсации ростового n -CdGeAs₂ примесями акцепторного типа [10]. Высокоэнергети-

ческое облучение *n*- и *p*-CdGeAs₂ формирует материал *n*-типа проводимости с „предельными“ электрофизическими параметрами около $n \cong 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $|R_H| \cdot \sigma \cong (400-760) \text{ см}^2/\text{Вс}$ при 295 К [5,15].

Соединение ZnGeAs₂

ZnGeAs₂ — „прямой“ аналог GaAs, является одним из наименее изученных материалов среди представителей подгруппы (Zn, Cd)–(Si, Ge, Sn)–As₂. В настоящее время ZnGeAs₂ получен в виде поликристаллов или крупноблочных слитков *p*-типа проводимости, $p = (10^{18}-5 \cdot 10^{19}) \text{ см}^{-3}$ и $\rho = (10^{-1}-10^{-2}) \text{ Ом} \cdot \text{см}$ вблизи 295 К. Все попытки широкого регулирования электрофизических свойств материала путем легирования или термообработки были безуспешны. В результате облучения ростового материала электронами и протонами были впервые получены высокоомные образцы с $\rho \approx 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (295 К) и $\rho \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (78 К), что соответствует смещению уровня Ферми в глубь запрещенной зоны соединения [5,15], подобно тому, что имеет место при облучении его бинарного аналога GaAs.

Соединение CdSiAs₂

CdSiAs₂ — „перекрестный“ аналог InAlAs₂, относится к потенциальным материалам оптоэлектроники. В настоящее время соединение CdSiAs₂ получено только в виде кристаллов *p*-типа проводимости с плотностью свободных дырок от 10^{13} до 10^{18} см^{-3} , которую можно незначительно снизить за счет отжига ростового материала в парах As. Показано, что жесткое облучение приводит к сильному уменьшению плотности свободных дырок и к увеличению удельного сопротивления исходного материала до $\rho \approx 10^9 \text{ Ом}^1 \cdot \text{см}^1$ (295 К), что указывает на смещение уровня Ферми в направлении середины запрещенной зоны CdSiAs₂ [5,15,16].

Соединение ZnSiAs₂

ZnSiAs₂ — „перекрестный“ аналог GaAlAs₂, является одним из малоизученных соединений среди тройных арсенидов. Однофазные образцы ZnSiAs₂ получают в виде кристаллов *p*-типа проводимости с плотностью дырок от 10^{13} до 10^{18} см^{-3} и высокой степенью компенсации. Жесткое облучение такого материала приводит к уменьшению концентрации свободных дырок $\sim 10^6 \text{ см}^{-3}$ и к увеличению удельного сопротивления кристаллов ZnSiAs₂ до значений около $2 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (295 К) [5,15,17], что соответствует смещению уровня Ферми в направлении $\sim E_g/2$ как и в бинарных аналогах данного соединения — полупроводниках GaAs и AlAs [4].

Соединение CdSnP₂

CdSnP₂ — „прямой“ аналог соединения InP, в настоящее время получен в виде халькопиритных

кристаллов *n*-типа проводимости с концентрацией свободных электронов около 10^{17} см^{-3} . Легирование CdSnP₂ акцепторными примесями позволяет понизить плотность электронов до $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Жесткое облучение приводит к компенсации исходной проводимости ростового материала и формированию высокоомного *n*-CdSnP₂ с $n = (2-3) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $\rho = (1-2) \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (при 295 К) [5,18]. Количественно электрофизические параметры облученного CdSnP₂ близки соответствующим данным для его бинарного аналога InP.

Соединение ZnSnP₂

ZnSnP₂ — „перекрестный“ аналог GaInP₂, получен в настоящее время в виде кристаллов *p*-типа проводимости с концентрацией дырок $\sim (10^{17}-10^{18}) \text{ см}^{-3}$. Легирование ZnSnP₂ различными химическими примесями не изменяет тип проводимости материала, незначительно понижая плотность свободных дырок. И только жесткое облучение приводит к увеличению удельного сопротивления ростового материала до значений $\sim 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (при 295 К), что соответствует смещению уровня Ферми в направлении $E_g/2$ в данном материале [5,18].

Соединение CdGeP₂

CdGeP₂ — „перекрестный“ аналог GaInP₂, получен в виде материала как *n*-, так и *p*-типа проводимости с низкой концентрацией свободных носителей заряда. Облучение ростового материала как *n*-, так и *p*-типа проводимости приводит к уменьшению концентрации свободных носителей заряда. В результате получены полужолирующие образцы CdGeP₂ с удельным сопротивлением $\rho \approx (2-4) \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и положением уровня Ферми вблизи $E_g/2$ (при 295 К) [5,18].

Соединение ZnGeP₂

ZnGeP₂ — „прямой“ аналог GaP, в настоящее время является наиболее востребованным материалом в нелинейной оптике среди полупроводников группы II–IV–V₂. Отмечен значительный прогресс в технологии выращивания данного соединения, достигнутый в последние годы [19]. Ростовые кристаллы ZnGeP₂ халькопиритной модификации имеют высокое удельное сопротивление и *p*-тип проводимости. В результате жесткого облучения получен высокоомный материал с $\rho_{\text{max}} \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (при 295 К), что соответствует смещению уровня Ферми в середину запрещенной зоны данного соединения [5,18]. Количественные электрофизические характеристики облученного ZnGeP₂ близки соответствующим данным для GaP.

Соединение ZnSnSb₂

ZnSnSb₂ — „перекрестный“ аналог GaInSb₂, является наиболее „тяжелым“ соединением среди синтезированных полупроводников II–IV–V₂. В настоящее

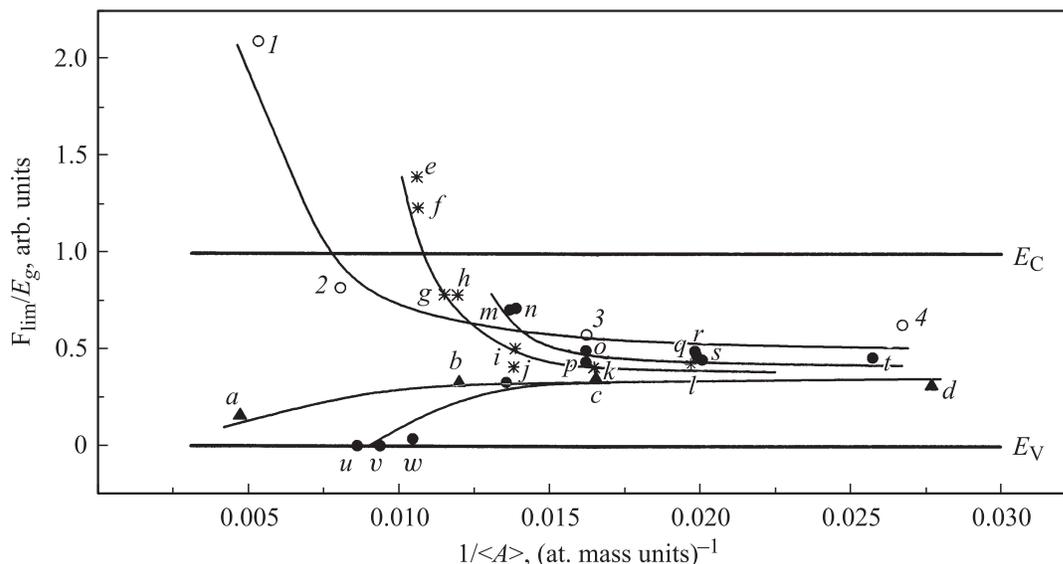


Рис. 1. Зависимость предельного положения уровня Ферми F_{lim} (в отн. ед.) в облученных полупроводниках от величины $1/\langle A \rangle$ (для Si, Ge, $3c\text{SiC}$, алмаза, InN^* , GaN^* , AlN^* , BN^* от величины $(1/\langle A \rangle)/3$). Здесь $\langle A \rangle$ — средний атомный вес полупроводника. Для всех полупроводников значения минимальной запрещенной зоны нормированы на единицу. Материалы: 1 — InN^* , 2 — GaN^* , 3 — AlN^* , 4 — BN^* , a — Ge, b — Si, c — $3c\text{SiC}$, d — алмаз, e — CdSnAs_2 , f — InAs , g — CdGeAs_2 , h — ZnSnAs_2 , i — GaAs , j — CdSiAs_2 , k — ZnSiAs_2 , l — AlAs , m — InP , n — CdSnP_2 , o — ZnSnP_2 , p — CdGeP_2 , q — GaP , r — CdSiP_2 , s — ZnGeP_2 , t — ZnSiP_2 , u — InSb , v — ZnSnSb_2 , w — GaSb , x — AlSb .

время ZnSnSb_2 получен в виде поликристаллов сфалеритной модификации с плотностью свободных дырок $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при (78–295) К. В результате облучения электронами и протонами до высоких интегральных потоков, $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ соответственно, наблюдалось лишь незначительное уменьшение плотности дырок, что не позволило оценить F_{lim} в ZnSnSb_2 . Однако, исходя из соответствующих данных InSb и GaSb это значение было принято вблизи потолка валентной зоны.

В целом экспериментальные исследования выявляют качественную и количественную аналогию в изменении электрофизических свойств бинарных III–V и тройных полупроводников II–IV–V₂ при воздействии жесткой радиации. Это открывает широкие возможности для использования методов радиационного модифицирования при регулировании номинала удельного сопротивления и типа проводимости тройных соединений группы II–IV–V₂. Так, с помощью облучения электронами и протонами были впервые получены образцы ZnSnAs_2 *n*-типа проводимости, полуизолирующие образцы CdSiAs_2 , ZnSiAs_2 , ZnGeAs_2 , осуществлено оптическое „просветление“ кристаллов ZnGeP_2 , ZnSnAs_2 , ZnSiAs_2 [20].

Можно отметить, что в ряде тройных соединений ростовые и радиационные дефекты одинаково влияют на электронные свойства материала, определяя его *n*-тип проводимости в случае CdSnAs_2 , CdGeAs_2 , CdSnP_2 или *p*-типа проводимости в ZnSnSb_2 . И наоборот, ростовые дефекты определяют *p*-тип проводимости в ZnGeAs_2 , ZnSnAs_2 , ZnSiAs_2 , CdSiAs_2 , ZnSiP_2 , ZnSnP_2 , ZnGeP_2 ,

CdSiP_2 , ZnSiP_2 , в то время как радиационные дефекты переводят данные материалы в высокоомное состояние, а в случае ZnSnAs_2 — в материал *n*-типа проводимости.

3. Анализ экспериментальных данных

Экспериментальные исследования предельного положения уровня Ферми F_{lim} в облученных полупроводниках суммированы в табл. 1 и обобщены на рис. 1 в виде эмпирических закономерностей, связывающих положение F_{lim} с химической формулой соединения и соответственно с особенностями его энергетического зонного спектра в гомологических рядах „родственных“ полупроводников групп III–V и II–IV–V₂ с общими анионами [21,22]. Так, представленные на рис. 1 экспериментальные зависимости $F_{\text{lim}}(1/\langle A \rangle)$ выявляют корреляцию между значениями F_{lim} и величиной $1/\langle A \rangle$ в рядах полупроводников III–V и II–IV–V₂ на основе анионов N, As, P, Sb. Здесь $\langle A \rangle$ — средний атомный вес материала: $\langle A \rangle = A(\text{IV})$ в полупроводниках группы алмаза, $\langle A \rangle = [A(\text{III}) + A(\text{V})]/2$ в соединениях III–V, $\langle A \rangle = [A(\text{II}) + A(\text{IV}) + 2A(\text{V})]/4$ в тройных полупроводниках. Можно отметить, что, поскольку $(1/\langle A \rangle) \propto E_g$, где E_g — минимальное значение ширины запрещенной зоны полупроводника, из данных рис. 1 следует, что в результате облучения „узкозонные“ полупроводники приобретают *n*-тип проводимости в случае арсенидов, фосфидов и нитридов и *p*-тип проводимости в случае антимионидов. При этом все „широкозонные“ ($E_g > 1 \text{ эВ}$)

Таблица 1. Экспериментальные F_{lim} , F_{bs} , расчетные E_g , E_{int} , $\langle E_G \rangle / 2$ и оценочные F_{lim}^* , $I_{\text{ph}}^{(1)}$, EA значения в некоторых полупроводниках (эВ); для F_{lim} , F_{lim}^* , F_{bs} , E_{int} , $\langle E_G \rangle / 2$ и $I_{\text{ph}}^{(1)}$ отсчет значений от потолка валентной зоны⁽²⁾

Полупроводник	E_g	F_{lim}	F_{bs}	F_{lim}^*	E_{int}	$\langle E_G \rangle / 2$	$I_{\text{ph}}^{(1)}$	EA
C	5.45	—	1.71	—	1.96	2.22	6.81	1.36
Si	1.20	0.39	0.32–0.48	—	0.39	0.37	5.09	3.79
Ge	0.78	0.13	0.07–0.18	—	0.18	0.09	4.83	4.05
3c-SiC	2.55	—	1.0–1.05	—	1.40	1.10	5.75	3.20
BN*	7.86	—	3.10	—	3.35	3.85	7.80	–0.06
AlN*	6.04	—	3.4–3.55	—	3.33	3.51	8.17	2.13
AlP	2.5	—	1.0	—	1.20	1.31	5.70	3.20
AlAs	2.23	—	0.96–1.04	—	0.88	1.07	5.70	3.47
AlSb	1.68	0.5	0.55–0.60	—	0.47	0.45	5.2	3.52
GaN*	3.53	2.66	2.5	—	2.73	2.64	7.36	3.83
GaP	2.35	~ 1.0	0.94–1.27	—	1.00	1.03	5.70	3.35
GaAs	1.51	0.63	0.52–0.82	—	0.63	0.70	5.33	3.82
GaSb	0.81	0.02	0.07–0.10	—	0.14	0.00	4.72	3.91
InN*	1.17	1.6	1.64–1.83	—	1.65	1.84	6.30	5.13
InP	1.41	1.04	0.76–0.98	—	0.89	0.90	5.74	4.33
InAs	0.42	0.52	0.42–0.47	—	0.50	0.50	5.22	4.80
InSb	0.24	0.00	0.0–0.20	—	0.15	0.05	4.70	4.56
ZnSiP ₂	2.1	—	—	~ 1.0	0.93	0.99	5.70	3.6
ZnSiAs ₂	2.00	0.85	—	0.8	0.75	0.84	5.55	3.55
ZnGeP ₂	2.2	~ 1.0	—	~ 1.0	0.80	0.95	5.70	3.5
ZnGeAs ₂	1.07	0.4	—	0.6	0.60	0.70	5.10	4.03
ZnSnP ₂	1.66	0.8	—	~ 1.02	0.89	1.16	5.72	4.06
ZnSnAs ₂	0.76	0.63	—	0.56	0.54	0.73	5.33	4.54
ZnSnSb ₂	0.3	~ 0.0	—	~ 0.01	0.21	0.45	4.70	4.4
CdSiP ₂	1.95	—	—	~ 1.0	0.84	1.10	5.70	3.75
CdSiAs ₂	1.64	0.8	—	0.75	0.53	0.88	5.50	3.86
CdGeP ₂	1.64	0.8	—	~ 1.02	0.90	0.91	5.72	3.86
CdGeAs ₂	0.66	0.52	—	0.56	0.60	0.68	5.32	4.66
CdSnP ₂	1.21	0.9	—	1.04	0.96	1.18	5.60	4.39
CdSnAs ₂	0.32	0.45	—	0.52	0.56	0.87	5.15	4.83

Примечание. (1) Соединения BN*, AlN*, GaN* и InN* — вюрцитной структуры. В столбце F_{bs} представлены данные по значениям высоты барьера Шоттки, за исключением AlN*, где положение уровня Ферми оценено из разрыва зон для структуры GaN/AlN, и соединения InN*, где представлено положение уровня Ферми на поверхности материала [23]. (2) При расчете значений E_{int} и $\langle E_G \rangle / 2$ с использованием 2 спецточек наибольшая ошибка имеет место в узкозонных соединениях CdSnAs₂ и ZnSnSb₂, которые к тому же имеют значительное спин-орбитальное расщепление валентных зон ~ 0.5 и ~ 0.64 эВ соответственно.

полупроводники независимо от их химического состава в результате облучения становятся высокоомными. Выявленные эмпирические закономерности рис. 1 и данные табл. 1 позволяют оценить электрофизические свойства и других облученных тройных материалов на основе анионов N, P, As и Sb, для которых в настоящее время отсутствуют соответствующие экспериментальные данные.

4. Модельные оценки

Для численной оценки F_{lim} необходим энергетический спектр радиационных дефектов, однако такие данные в настоящее время отсутствуют даже в большинстве атомарных и бинарных полупроводников. Поэтому при оценке величины F_{lim} в тройных полупроводниках использованы подходы, которые не требуют знания электронного спектра собственных дефектов структуры.

В качестве первого приближения при оценке величины F_{lim} и при прогнозировании электрофизических свойств облученных тройных соединений было использовано предположение о том, что

$F_{\text{lim}}(\text{II-IV-V}_2)^* \approx F_{\text{lim}}(\text{III-V})$ в случае „прямых“ аналогов и

$F_{\text{lim}}(\text{II-IV-V}_2)^* \approx [F_{\text{lim}}(\text{III-V})(A) + F_{\text{lim}}(\text{III-V})(B)] / 2$ в случае „перекрестных“ аналогов.

Здесь учитывалось, что для бинарных и тройных полупроводников выполняются соотношения

$E_g(\text{II-IV-V}_2) \approx E_g(\text{III-V})$ в случае „прямых“ аналогов и

$E_g(\text{II-IV-V}_2) \approx E_g(\text{III-V}) \approx [E_g(\text{III-V})(A) + E_g(\text{III-V})(B)] / 2$ в случае „перекрестных“ аналогов.

Здесь A и B — полупроводники группы III–V. Полученные таким образом оценочные значения

$F_{\text{lim}}(\text{II-IV-V}_2)^*$ для группы тройных полупроводников представлены в табл. 1.

Ранее было показано для элементарных и бинарных полупроводников, что параметр F_{lim} может быть отождествлен с собственным уровнем локальной зарядовой нейтральности („нейтральной“ точкой) кристалла, энергетическое положение которого в зонном спектре полупроводника в настоящее время рассчитывается из различных эвристических моделей [24]. В настоящей работе данная точка отождествляется с положением $\langle E_G \rangle / 2$, здесь $\langle E_G \rangle$ — средний энергетический интервал между зоной проводимости и валентной зоной в пределах первой зоны Бриллюэна, близкий диэлектрической щели кристалла [20], и с энергетическим положением модельного амфотерного локального щелевого состояния кристалла [25] (табл. 1). При этих расчетах для бинарных полупроводников были использованы 10 спецточек [26], а в тройных соединениях — 2 спецточки [27]. Точность расчетных данных для соединений II-IV-V₂ оценить сложно, поскольку в настоящее время нет „хороших“ зонных спектров данных материалов, верифицированных на основе достаточного объема экспериментальных данных. Поэтому точность расчетов с использованием 2 спецточек в структуре халькопирита сопоставлена с аналогичными расчетами на примере GaAs. Так, для 10 спецточек и решетки сфалерита в GaAs получено значение $E_{\text{int}} = E_v + 0.63$ эВ, а для 2 спецточек и учетверенной элементарной ячейки в GaAs величина $E_{\text{int}} = E_v + 0.73$ эВ. Эти оценки были приняты за основу при „улучшении“ расчетных значений E_{int} и $\langle E_G \rangle / 2$ в тройных полупроводниках II-IV-V₂. Полученные таким образом „улучшенные“ значения E_{int} и $\langle E_G \rangle / 2$ в тройных соединениях представлены в табл. 1. Хотя соответствие между расчетными (E_{int} , $\langle E_G \rangle / 2$) и экспериментальными (F_{int}) величинами для тройных соединений хуже, чем для их бинарных аналогов, полученные значения E_{int} , $\langle E_G \rangle / 2$ могут быть использованы в качестве первого приближения при оценках величины F_{lim} в соединениях группы II-IV-V₂.

Ранее было показано для элементарных и бинарных полупроводников, что среднее значение F_{lim} в абсолютной шкале энергий равно $\langle F_{\text{lim}} \rangle^{\text{abs}} = (4.7 \pm 0.2)$ эВ [28]. Принимая это единое значение электронного химического потенциала $\langle F_{\text{lim}} \rangle^{\text{abs}}$ и для тройных соединений II-IV-V₂, можно показать положение краев минимальных запрещенных зон в исследованных бинарных и тройных полупроводниках относительно $\langle F_{\text{lim}} \rangle^{\text{abs}}$, как это представлено на примере арсенидов (рис. 2). Здесь при оценке $\langle F_{\text{lim}} \rangle^{\text{abs}}$ в бинарных полупроводниках использованы первые потенциалы ионизации из [29]. Из этого рисунка следует, что в InAs и его прямом аналоге CdSnAs₂ уровень F_{lim} попадает в область разрешенных энергий зоны проводимости, что обуславливает их n^+ -тип проводимости после облучения. В соединениях CdGeAs₂, ZnSnAs₂ и CdSnP₂ уровень Ферми в результате облучения закрепляется в верхней половине запрещенной зоны, что определяет n -тип проводимости

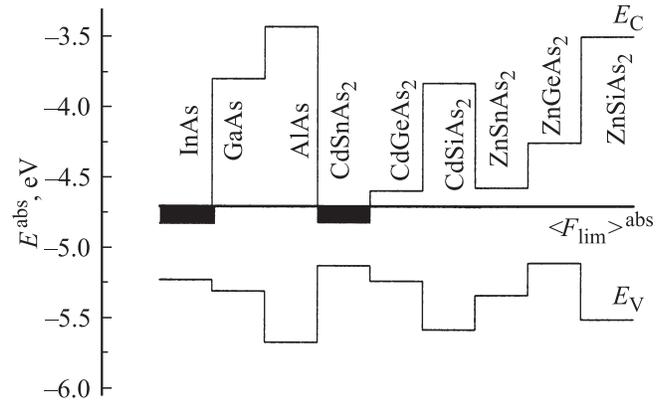


Рис. 2. Энергетическое положение краев зон проводимости (E_c) и валентной (E_v) относительно единого предельного уровня Ферми $\langle F_{\text{lim}} \rangle^{\text{abs}} = 4.7$ эВ в соединениях (Al, Ga, In)–As и (Zn, Cd) (Si, Ge, Sb)–As₂.

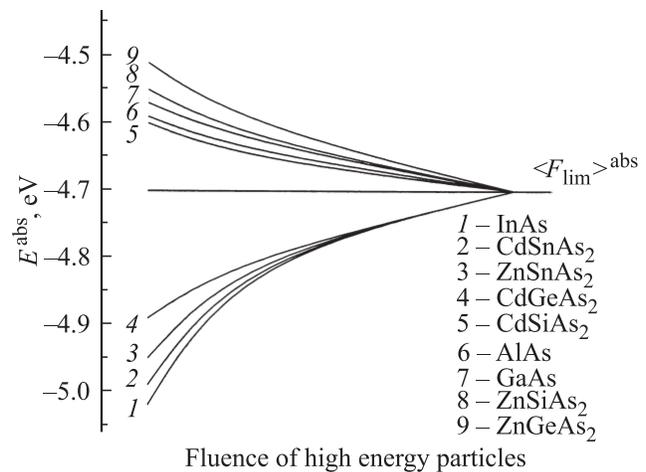


Рис. 3. Дозовые изменения энергетического положения уровня Ферми F относительно его предельного значения $\langle F \rangle^{\text{abs}} = 4.7$ эВ в соединениях (Al, Ga, In)–As и (Zn, Cd) (Si, Ge, Sn)–As₂. В качестве исходных образцов выбраны собственные полупроводники с $F_0 \approx E_g/2$.

данных материалов. В то же время в соединениях ZnSiAs₂, ZnGeAs₂, ZnSiAs₂ и CdSiAs₂ уровень Ферми в результате облучения стабилизируется глубоко в запрещенной зоне, что обуславливает их высокое удельное сопротивление после жесткого облучения. Таким образом, тип проводимости облученного материала определяется особенностями его энергетического спектра, т.е. положением краев минимальной запрещенной зоны относительно энергии $F_{\text{lim}} (\equiv E_{\text{int}}, \langle E_G \rangle / 2)$, что в свою очередь зависит от химической формулы соединения. Так, наличие тяжелых катионов Cd, Sn, In в соединениях InAs, CdSnAs₂, CdGeAs₂ и ZnSnAs₂ обуславливает их „узкую“ запрещенную зону вследствие „низкого“ положения дна зоны проводимости в зонном спектре материала и соответственно n -тип проводимости материала при его насыщении собственными дефектами вследствие

Таблица 2. Оценочные значения высоты барьера Шоттки F_{bs} в полупроводниках II–IV–V₂ и III–V и разрывов валентных зон ΔE_v для некоторых гетеропар (II–IV–V₂)/(III–V) (эВ). Значения F_{lim} , E_{lnl} и $\langle E_G \rangle/2$ для полупроводников III–V и II–IV–V₂ взяты из табл. 1.

Гетеропара		$F_{bs} = F_{lim}/E_{lnl}/(\langle E_G \rangle/2)$		ΔE_v
II–IV–V ₂	III–V	II–IV–V ₂	III–V	III–V/II–IV–V ₂
ZnSiP ₂	GaP	1.0/0.93/0.99	1.0/1.10/1.03	0.00/0.17/0.04
ZnSnP ₂	GaAs	0.8/0.89/1.16	0.6/0.63/0.70	0.20/0.26/0.46
ZnSnAs ₂	InP	0.63/0.54/0.73	1.04/0.89/0.90	0.41/0.35/0.17
CdSnP ₂	InP	0.9/0.96/1.18	1.04/0.89/0.90	0.14/0.07/0.28
CdSnAs ₂	GaSb	0.45/0.56/0.87	0.023/0.14/0.00	0.22/0.42/0.87
CdSnAs ₂	InAs	0.45/0.56/0.87	0.52/0.50/0.50	0.07/0.06/0.37
ZnGeP ₂	GaP	1.0/0.80/0.95	1.0/1.00/1.03	0.00/0.20/0.08

Примечание. Оценка разрывов зон выполнена без учета механических напряжений на границе.

близкого расположения дна зоны проводимости относительно F_{lim} . В свою очередь наличие тяжелого аниона Sb в InSb, GaSb и ZnSnSb₂ приводит к значительному спин-орбитальному расщеплению валентной зоны, что обуславливает *p*-тип проводимости антимонидов. При этом во всех исследованных материалах уровень F_{lim} расположен вблизи середины энергетической щели $\langle E_G \rangle$ кристалла.

На рис. 3 на примере арсенидов качественно представлены дозовые изменения энергетического положения уровня Ферми относительно энергии $\langle F_{lim} \rangle^{abs} = 4.7$ эВ. Здесь в качестве исходных материалов выбраны собственные полупроводники, для которых начальное положение уровня Ферми $F_0 \approx E_g/2$. При таком выборе исходного материала уровень F_0 оказывается ниже $\langle F_{lim} \rangle^{abs}$ в InAs, CdSnAs₂, CdGeAs₂ и ZnSnAs₂, при облучении уровень Ферми „поднимается“ в верхнюю половину запрещенной зоны в CdGeAs₂ и ZnSnAs₂ и в область разрешенных энергий зоны проводимости в InAs и CdSnAs₂. Наоборот, в соединениях GaAs, AlAs, ZnGeAs₂, CdSiAs₂, ZnSiAs₂ уровень F_0 оказывается выше $\langle F_{lim} \rangle^{abs}$ и при облучении уровень Ферми „опускается“, что приводит к формированию материала *p*-типа проводимости. При этом уровень $\langle F_{lim} \rangle^{abs}$ является асимптотической точкой, в которую сходятся химические потенциалы всех представленных в данной работе материалов при воздействии жесткого облучения.

Данные исследований F_{lim} в облученных тройных полупроводниках позволяют также оценить такие фундаментальные параметры для тройных соединений II–IV–V₂, как первый потенциал ионизации $I_{ph}^{(1)}$ из выражения $I_{ph}^{(1)} = (\langle F_{lim} \rangle^{abs} + F_{lim})$ и величину электронного сродства $EA = (I_{ph}^{(1)} - E_g)$ (табл. 1).

5. Границы раздела

Особый интерес представляют структуры типа барьер Шоттки, полупроводниковая гетеропара на основе

соединений группы II–IV–V₂, которые находят использование в качестве поляризационно-чувствительных фотодетекторов и источников излучения. Как показано для элементарных и бинарных полупроводников [30], значение F_{lim} близко высоте барьера металл/полупроводник F_{bs} , что указывает на единую природу закрепления уровня Ферми в объемном дефектном полупроводнике и на границе раздела. Это позволяет оценить высоту барьера Шоттки с использованием данных табл. 1 в предположении, что $F_{bs} \approx F_{lim}$, E_{lnl} , $\langle E_G \rangle/2$. Эти же данные позволяют оценить разрывы энергетических зон на границе полупроводниковой гетеропары из условия „сшивания“ уровней F_{lim} , E_{lnl} , $\langle E_G \rangle/2$ для разных материалов. Оценочные данные, полученные с использованием результатов табл. 1, представлены для некоторых гетеропар с малыми коэффициентами несоответствия (*K*) параметров решеток (табл. 2). Для возможных гетеропар учтены условия кристаллографического соответствия и показаны ГП, для которых коэффициенты несоответствия $K_{(100)}/2a - \mathbf{b}/(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ для $\mathbf{c} \perp$ плоскости (100) и $K_{(100)} = 2/2a - \mathbf{c}/(2a + \mathbf{c})$ — в другом случае, $K_{(111)} = 2(2a\sqrt{2} - \sqrt{4b^2 + c^2})/(2a\sqrt{2} + \sqrt{4b^2 + c^2})$ меньше 1.0, за исключением ГП на основе ZnSnP₂/GaAs, для которой $K_{(111)} = 12$ [31]. Здесь \mathbf{a} — постоянная решетки для соединений III–V, \mathbf{b} и \mathbf{c} — для решетки халькопирита. Соответствующие оценки E_{lnl} для ZnGeP₂ и GaP с использованием 12 спецточек тетрагональной структуры дают $F_{bs}(\text{ZnGeP}_2) = 1.19$ эВ и $F_{bs}(\text{GaP}) = 1.29$ эВ, что соответствует $\Delta E_v(\text{ZnGeP}_2/\text{GaP}) = 0.06$ эВ [8] и близко данным табл. 2. Все оценки выполнены без учета механических напряжений на границе раздела. Таким образом, данные табл. 1 могут быть использованы в качестве первого приближения при выборе полупроводниковых материалов группы II–IV–V₂ при создании диодов с барьером Шоттки, а также полупроводниковых гетеропар с участием тройных соединений II–IV–V₂ и III–V.

6. Заключение

Проведенные исследования выявили, что жесткое радиационное облучение полупроводников группы II–IV–V₂ приводит к закреплению уровня Ферми в стационарном положении F_{lim} , близком тому, что имеет место в их бинарных аналогах — соединениях III–V. Это значение F_{lim} является собственным (репрезентативным) параметром кристалла, не зависящим от предыстории материала или условий облучения. Выявлены химические тенденции в изменении величины F_{lim} с изменением среднего атомного веса (минимальной ширины запрещенной зоны) в рядах бинарных и тройных аналогов с общими анионами. Для группы соединений II–IV–V₂ рассчитаны значения E_{int} и $\langle E_G \rangle > 2$, отождествляемые с предельным положением уровня Ферми в дефектном кристалле, которые показали неплохое соответствие с экспериментальными величинами F_{lim} . Эти оценки позволяют априори рассчитать электронные свойства соединения II–IV–V₂, насыщенного собственными дефектами решетки за счет жесткого облучения или глубокой пластической деформации, а также оценить высоту барьера Шоттки и разрыв энергетических зон в гетеропарах с участием соединений группы II–IV–V₂.

Список литературы

- [1] Полупроводники A^{II}–B^{IV}–C, под ред. Н.А. Горюновой, Ю.А. Рудь, Ю.А. Валова (М., Сов. радио, 1974); J.L. Shay, J.H. Wernick. *Chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications* (N.Y., Pergamon Press, 1975); Г.А. Медведкин, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, № 1185 (1987); В.Г. Воеводин, О.В. Воеводина. *Диарсенид кадмия–олова* (Томск, ТГУ, 1988).
- [2] Ю.В. Рудь. Автореф. докт. дис. (Л., ФТИ РАН, 1987).
- [3] О.В. Воеводина. Автореф. докт. дис. (Томск, ТГУ, 2002).
- [4] P. Leroux-Hugon, G. Weil. *Rad. Damage in Semicond.* (Paris-Royamont, Dunod Press, 1965).
- [5] В.Н. Брудный. Изв. вузов. Физика, **29** (8), 84 (1986).
- [6] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1968).
- [7] А.И. Губанов. ФТП, **27** (9), 2724 (1985).
- [8] В.Н. Брудный, В.Г. Воеводин, С.Н. Гриняев. ФТП, **48** (11), 1949 (2006).
- [9] В.Н. Брудный, Т.В. Ведерникова. ФТП, **42** (1), 36 (2008).
- [10] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. ФТП, **39** (7), 814 (2005).
- [11] M. Popescu, O.J.A. Tiainen, T.O. Tuomi. *Phys. Status Solidi A*, **14** (12), 541 (1972).
- [12] V.N. Brudnyi, S.I. Borisenko, A.I. Potapov. *Phys. Status Solidi A*, **118** (2), 505 (1990).
- [13] В.Н. Брудный, Т.В. Ведерникова. ФТП, **43** (4), 433 (2009).
- [14] В.Н. Брудный, М.А. Кривов, В.Г. Мелев, А.И. Потапов. А.С. СССР № 871680 (1981).
- [15] Т.В. Ведерникова. Автореф. канд. дис. (Томск, ТГУ, 2008).
- [16] В.Н. Брудный, Т.В. Ведерникова. Изв. вузов. Физика, **50** (8), 12 (2007).
- [17] В.Н. Брудный, Т.В. Ведерникова. ФТП, **41** (1), 13 (2007).

- [18] В.А. Новиков. Автореф. канд. дис. (Томск, ТГУ, 2007).
- [19] В.Г. Воеводин. Автореф. докт. дис. (Томск, ТГУ, 2003).
- [20] В.Н. Брудный. Автореф. докт. дис. (Томск, ТГУ, 1993).
- [21] В.Н. Брудный, В.Г. Воеводин, О.В. Воеводина. Изв. вузов. Физика, **41** (8), 26 (1998).
- [22] В.Н. Брудный. Вестн. ТГУ, № 285, 95 (2005).
- [23] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. **5** (1), 68 (2008).
- [24] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. *Physica B: Condens Matter*, **348** (1–4), 213 (2004).
- [25] В.Е. Степанов. В сб.: *Новые материалы электронной техники* (Новосибирск, Наука, 1990) с. 26.
- [26] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev.*, **8** (12), 5747 (1973).
- [27] P.J. Lin-Chang. *Phys. Status Solidi B*, **85** (2), 743 (1978).
- [28] В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, Л.С. Смирнов. ФТП, **41** (9), 1031 (2007).
- [29] Ying-Chao Ruan, W.Y. Ching. *J. Appl. Phys.*, **62** (7), 2885 (1987).
- [30] W. Walukiewicz. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5** (4), 1062 (1987).
- [31] А.В. Аншоп, И.А. Карпович, А.А. Сафонов. Изв. вузов. Физика, **29** (8), 112 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

Electronic properties and Fermi level pinning in irradiated semiconductors II–IV–V₂

V.N. Brudnyi

Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract Experimental data on the electronic of semiconductors of group II–IV–V₂ irradiated with high-energy particles — by electrons, protons and neutrons are submitted. The estimation of limiting electric characteristics of the irradiated ternary semiconductors compared with the corresponding data for their binary analogues III–V is carried out. The special attention is given to an estimation of the limiting Fermi level position F_{lim} in irradiated compounds II–IV–V₂, the data of the numerical calculations of the intrinsic local charge neutrality level are submitted.