

На правах рукописи

Новиков Владимир Александрович

**РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В БИНАРНЫХ (InP, GaP) И ТРОЙНЫХ
(CdSnP₂, ZnGeP₂) ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОСФИДАХ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук**

Томск – 2007

Работа выполнена в ГОУ ВПО "Томский государственный университет" и
ОСП "Сибирский физико-технический институт Томского государственного
университета"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Брудный Валентин Натанович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Коханенко Андрей Павлович,
ГОУ ВПО "Томский государственный университет"

доктор технических наук,
профессор Ремнев Геннадий Ефимович,
ГОУ ВПО Томский политехнический университет
НИИ высоких напряжений

Ведущая организация: Институт мониторинга климатических и
экологических систем СО РАН (г. Томск)

Защита диссертации состоится " 14 " ноября 2007 г. в "16" час. 00 мин.
на заседании диссертационного совета Д212.269.02 при ГОУ ВПО "Томский
политехнический университет": 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета (634034, г. Томск, ул. Белинского, 55)

Автореферат разослан " 10 " октября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д212.269.02
доктор физико-математических наук

М.В. Коровкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полупроводниковые фосфиды InP, GaP используются в производстве приборов опто- и микроэлектроники, а их прямые изоэлектронные аналоги CdSnP₂ и ZnGeP₂ находят применение в качестве материалов СВЧ-техники и оптических излучателей (CdSnP₂), параметрических преобразователей и смесителей оптического излучения (ZnGeP₂). Это предъявляет высокие требования к структурному совершенству материала и отсутствию в полупроводнике собственных дефектов решетки (СДР). Для сложных соединений характерно наличие высокой концентрации СДР вследствие отклонения состава расплава от стехиометрического при выращивании. Это влияет на свойства материала, а в случае соединений группы II-IV-V₂ СДР зачастую определяют его параметры. Поэтому исследование СДР в соединениях является одним из важнейших направлений материаловедения полупроводников. При этом бомбардировка полупроводников высокоэнергетическими частицами - наиболее простой и эффективный метод формирования СДР с целью их последующего исследования. Это также открывает возможности управления параметрами материала - концентрацией свободных носителей заряда, удельным электросопротивлением, типом проводимости, оптической прозрачностью и т.п., что используется в радиационной технологии, включая ионное и трансмутационное легирование. Кроме того, использование полупроводников в условиях высокоэнергетических воздействий также предъявляет особые требования к их радиационной устойчивости, что является предметом самостоятельных исследований.

Выбор "родственных" соединений и их облучение высокоэнергетическими частицами в идентичных условиях позволяют проанализировать общие закономерности радиационного модифицирования группы "родственных" материалов и прогнозировать характер изменения параметров тройных соединений на основе исследований их более простых бинарных аналогов.

К началу выполнения данной работы объем исследований радиационных

дефектов (РД) в InP и GaP насчитывал десятки публикаций. При этом выполненные работы относились к условиям невысоких доз облучения, когда плотность РД была сравнима с уровнем легирования материала примесями. Отсутствовали экспериментальные данные по "предельным" характеристикам InP и GaP, облученных высокими интегральными потоками частиц, когда свойства материала полностью определяются РД. Для тройных соединений CdSnP₂ и ZnGeP₂ такие исследования были единичны. По этой причине проблема изучения РД в данных соединениях остается актуальной.

Цель работы. Целью работы является экспериментальное исследование, анализ и выявление общих закономерностей изменения свойств полупроводниковых фосфидов - изоэлектронных аналогов групп III-V (InP, GaP) и II-IV-V₂ (CdSnP₂, ZnGeP₂) в условиях высокодозового облучения электронами, протонами и нейтронами и последующего изохронного отжига.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Исследование электрофизических свойств InP, GaP, CdSnP₂ и ZnGeP₂ при облучении электронами, ионами Н⁺ и нейтронами в широком интервале интегральных потоков частиц, определение "предельных" электрофизических характеристик облученных материалов;
- Оценка параметров РД и численный анализ дозовых зависимостей электрофизических характеристик материалов на основе использования уравнения электронейтральности, экспериментально наблюдаемого спектра уровней РД и литературных данных;
- Исследование спектров оптического поглощения фосфидов, выявление природы "примесного" поглощения в исходных и облученных материалах, сопоставление полученных данных с результатами изучения электрофизических характеристик материалов;
- Исследование электрофизических свойств кристаллов в условиях всестороннего сжатия в зависимости от положения уровня Ферми в запрещенной зоне облученного материала, оценка барических коэффициентов изотермического сдвига уровней РД;

- Исследование термической стабильности РД в бинарных (InP, GaP) и тройных (CdSnP₂, ZnGeP₂) фосфидах в зависимости от вида облучения и величины интегрального потока высокоэнергетических частиц.

Объект и методы исследований. Объектом исследований являются объемные кристаллы InP и GaP n, p, i- типа проводимости, выращенные методом Чохральского, n-CdSnP₂ и p-ZnGeP₂, выращенные методом Бриджмена, облученные электронами интегральными потоками до 10¹⁹ см⁻², ионами Н⁺ - до 1,7х10¹⁶ см⁻² и быстрыми нейтронами - до 10¹⁹ см⁻². В качестве методов исследования использовались: измерение электрофизических свойств и спектров оптического пропускания; метод нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ); измерение удельного сопротивления образцов при всестороннем сжатии; измерение углового распределения аннигиляционных гамма - квантов; изохронный отжиг.

Научная новизна работы.

- Оценены "предельные" электрофизические параметры и "предельное" положение уровня Ферми F_{lim} в облученных InP, GaP, CdSnP₂, ZnGeP₂.
- Выявлено подобие в изменении электрофизических свойств бинарных (InP, GaP) и тройных (CdSnP₂, ZnGeP₂) аналогов при высокоэнергетическом радиационном воздействии и последующем изохронном отжиге.
- Показано, что асимметрия в скоростях удаления свободных носителей заряда в n- и p-InP и "закрепление" уровня Ферми в верхней половине запрещенной зоны при облучении обусловлены образованием состояний радиационных дефектов в области разрешенных энергий зоны проводимости InP.
- Из измерения спектров оптического поглощения выявлена высокая скорость образования "глубоких" радиационных дефектов в запрещенной зоне облученного GaP.
- Предложена модель оптического "просветления" кристаллов p-ZnGeP₂ при облучении и последующем отжиге.

- Установлены области высокой и низкой чувствительности электросопротивления к всестороннему сжатию в облученных соединениях InP, GaP, CdSnP₂ и ZnGeP₂.
- Определены температурные интервалы восстановления параметров сильнооблученных электронами, протонами и нейтронами InP, GaP, CdSnP₂, ZnGeP₂ и обнаружено образование вакансионных кластеров при отжиге облученных InP и ZnGeP₂.

Практическая значимость работы. Результаты, использованные при написании диссертации, получены при выполнении г/б НИР по заказ-нарядам Министерства образования РФ, хоздоговоров с предприятиями Министерства химической промышленности, грантов Министерства образования РФ (Фундаментальные исследования в области ядерной техники и физики пучков ионизирующих излучений "Ионные пучки и научно-технологические основы их применения", 1994-1995, 1996-1997 гг.), программы "Университеты России" (1995-1996 гг.), проекта МНТЦ №1630 "Высокостабильные радиационно-стойкие полупроводники", 2003-2005 гг.).

Совокупность экспериментальных данных позволяют прогнозировать и целенаправленно изменять тип проводимости, номинал удельного сопротивления, оптическую прозрачность, чувствительность к давлению InP, GaP, CdSnP₂, ZnGeP₂ путем высокоэнергетического облучения и последующего отжига, что может найти применение в радиационной технологии и оценках радиационной устойчивости данных соединений.

Исследование электрофизических свойств облученного InP в условиях гидростатического сжатия показало, что кристаллы с "предельными" электрофизическими параметрами обладают высокой чувствительностью к давлению, что позволило предложить техническое решение на способ изготовления полупроводниковых датчиков давления (А/С № 1127467(СССР).-1984).

Эффект оптического "просветления" кристаллов p-ZnGeP₂ в области "примесного" поглощения при высокоэнергетическом облучении и выявленная

зависимость величины этого эффекта от дозы и температуры последующего отжига позволили предложить техническое решение на способ оптического "просветления" p-ZnGeP₂ (А/С № 1304665(СССР), (доп. к А/С № 1032937).- 1986).

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Значения "предельных" электрофизических параметров n_{lim} , ρ_{lim} и положение уровня Ферми F_{lim} в облученных электронами, протонами и быстрыми нейтронами соединениях InP, GaP, CdSnP₂, ZnGeP₂ не зависят от предыстории материала и условий облучения. Смещение F_{lim} из верхней половины запрещенной зоны для InP, CdSnP₂ в середину запрещенной зоны для GaP, ZnGeP₂ обусловлены особенностями электронных спектров данных соединений.
2. Модель оптического "просветления" кристаллов p-ZnGeP₂ в "примесной" области спектра при высокоэнергетическом облучении и последующем изохронном отжиге, основанная на перезарядке основного по концентрации ростового дефекта материала ($E_v+(0,5-0,6)$ эВ), за счет движения уровня Ферми при введении радиационных дефектов и их отжиге.
3. Высокая чувствительность электросопротивления к всестороннему сжатию $(0,6-3,2) \times 10^{-4}$ бар⁻¹ облученных фосфидов с уровнем Ферми, расположенным в области ($E_c > F > E_g/2$), и низкая - $(0,1-0,4) \times 10^{-4}$ бар⁻¹ в области ($E_g/2 > F > E_v$) в данных материалах обусловлены "закреплением" энергетических уровней локализованных состояний радиационных дефектов относительно потолка валентной зоны.
4. Температурные интервалы восстановления электрофизических и оптических свойств сильнооблученных электронами и протонами кристаллов InP, CdSnP₂ – до (500-600) °С и GaP, ZnGeP₂ – до (600-700) °С при изохронном отжиге и эффект кластеризации радиационных дефектов при температурах (100-450)°С в InP и ZnGeP₂.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы доложены на IX и XII Республиканских семинарах "Радиационная физика твердого тела" (Киев 1983,1986 гг.), XI,XII,XIII,XIV Всесоюзных семинарах "Радиационная физика полупроводников" (Новосибирск 1984,1985,1987,1989,1991 гг.), 34 Всесоюзном Совещании по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра (Алма-Ата 1984 г.), Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово 1998 г.), 8-й Российской конференции "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V" (Томск 2002 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 14 работах, в том числе: 11 статей в рецензируемых журналах, 2 авторских свидетельства на изобретения.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом многолетних исследований автора, проводившихся совместно с сотрудниками отдела физики полупроводников СФТИ им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета. Участие в работе сотрудников отражено в совместных публикациях, докладах и научно-технических отчетах. Автором совместно с научным руководителем обсуждались цели работы и пути их достижения. Личный вклад автора включает выбор методов решения задач, подготовку образцов, их измерение, проведение численных расчетов, анализ и интерпретацию полученных данных. Автору принадлежит существенная часть результатов, опубликованных в совместных с другими исследователями работах, которые касаются анализа и выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Объем работы составляет 135 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков и список литературы из 175 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по исследованию влияния высокоэнергетического облучения на электрофизические и оптические свойства исследуемых материалов. Проанализированы результаты экспериментальных исследований характеристик РД, полученных из измерений нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ), термостимулированных токов (ТСТ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), проведено сопоставление полученных разными авторами данных в зависимости от предыстории материала и условий облучения. Представлены данные по термической стабильности РД, главным образом в образцах, облученных малыми потоками высокоэнергетических частиц. На основе проведенного анализа литературы можно отметить следующее:

спектр РД в InP и GaP плохо воспроизводим в работах разных авторов и сильно зависит от параметров исходного материала и условий облучения. Наблюдается малая суммарная скорость введения РД, которая не обеспечивает экспериментально наблюдаемых изменений свойств данных материалов при облучении. Не выявлена причина значительной асимметрии в скоростях удаления носителей заряда при облучении n- и p-InP. При этом данные по исследованию РД в тройных фосфидах крайне ограничены и представлены в единичных работах;

отсутствуют количественные оценки "предельных" электрофизических параметров и "предельного" положения уровня Ферми F_{lim} в бинарных и тройных фосфидах в условиях высокодозового облучения. Не выявлены особенности отжига РД в бинарных и тройных фосфидах, облученных большими интегральными потоками электронов, протонов и нейтронов, что важно для успешного применения методов радиационной технологии для управления параметрами материалов и приборов на их основе. Отсутствуют

данные по проблеме сравнительного исследования радиационных нарушений в "родственных" полупроводниках в идентичных условиях облучения и последующего отжига;

ограниченными являются данные по исследованию оптических свойств облученных фосфидов, не выявлено соответствия между спектрами оптического поглощения облученных кристаллов и спектром уровней РД. Недостаточно данных о природе оптического поглощения в "примесной" области спектра исходных кристаллов $p\text{-ZnGeP}_2$ и эффекту оптического "просветления" данного материала при облучении;

отсутствуют данные по исследованию влияния всестороннего сжатия на параметры облученных материалов, которые позволяют получить информацию об особенностях формирования локализованных состояний РД.

В заключение главы сформулированы **цель работы** и основные решаемые задачи.

Во второй главе изложены результаты исследования электрофизических, оптических, тензоэлектрических свойств и аннигиляции позитронов в кристаллах InP (Te, Sn, Zn, Cu, Fe) n, p, i-типа проводимости ($n_0=(2 \times 10^{16} - 4 \times 10^{18}$, $p_0=3 \times 10^{16} - 1 \times 10^{18}) \text{ см}^{-3}$ - при облучении электронами ($E \cong 1; 2,2 \text{ МэВ}$), ионами H^+ ($E \cong 5; 10 \text{ МэВ}$)-($T_{\text{обл}} \cong 300 \text{ К}$), быстрыми нейтронами ($E > 0,1 \text{ МэВ}$, $T_{\text{обл}} \cong 70 \text{ }^\circ\text{C}$) и последующем отжиге. Особое внимание уделено изучению "предельных" электрофизических параметров облученных материалов.

Показано, что при всех видах облучения во всех исследованных образцах InP при больших интегральных потоках частиц всегда достигаются "предельные" значения электрофизических параметров, соответствующие материалу n-типа проводимости: $|R_H|_{\text{lim}} \cong (1,5 - 2,5) \times 10^6 \text{ см}^3/\text{А с}$, $\rho \cong (3 - 4) \times 10^3 \text{ Ом см}$ (300К), что соответствует "закреплению" уровня Ферми вблизи $F_{\text{lim}} \cong E_v + 1,04 \text{ эВ}$. В исходных образцах p-InP наблюдается p-n-конверсия типа проводимости. Характерные зависимости $|R_H|$ в облученных протонами и быстрыми нейтронами кристаллах InP приведены на рис.1, 2.

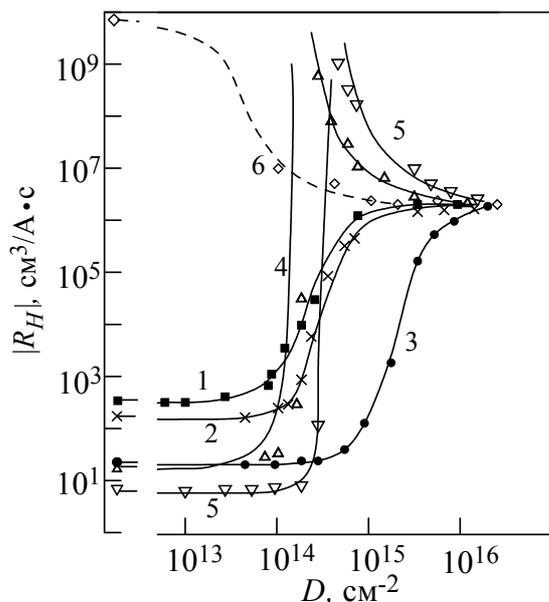


Рис.1. Изменение постоянной Холла $|R_H|$ в InP при облучении ионами H^+ ($E=5$ МэВ). $T=300$ К. n_0 : 1- 2×10^{16} $см^{-3}$; 2- 5×10^{16} $см^{-3}$; 3- 3×10^{17} $см^{-3}$. p_0 : 4- 5×10^{17} $см^{-3}$; 5- 1×10^{18} $см^{-3}$. 6-i-InP(Fe), $\sigma_0=3 \times 10^{-7}$ (Ом см) $^{-1}$. Сплошные кривые - расчет на основе уравнения электронейтральности.

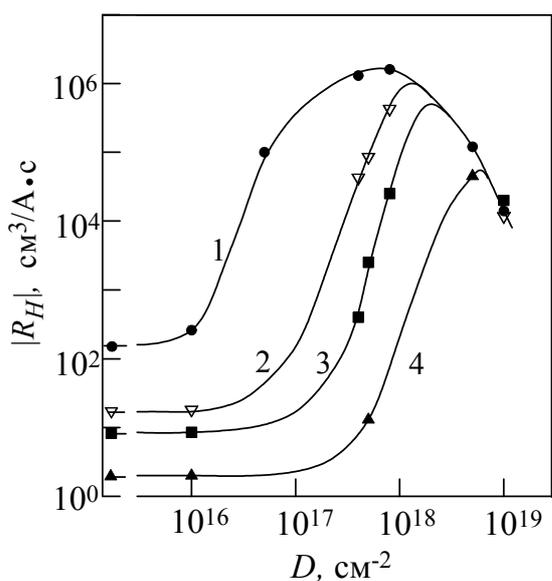


Рис. 2. Дозовые зависимости постоянной Холла в n-InP при облучении быстрыми нейтронами ($E > 0,1$ МэВ). $T=300$ К. 1- $n_0=(2-4) \times 10^{16}$ $см^{-3}$, 2- $n_0=4 \times 10^{17}$ $см^{-3}$, 3- $n_0=7 \times 10^{17}$ $см^{-3}$, 4- $n_0=(3-3,9) \times 10^{18}$ $см^{-3}$.

$D=10^{19}$ $см^{-2}$ достигнуты значения $|R_H| \approx 1,4 \times 10^4$ $см^3/A \cdot c$ и $\rho \approx 7 \times 10^2$ Ом см, что обусловлено возникновением "прыжковой" проводимости по локальным состояниям РД. Высокая плотность состояний РД в запрещенной зоне InP, облученного большими потоками нейтронов ($D=1 \times 10^{19}$ $см^{-2}$), подтверждается

Установлено, что скорости удаления свободных носителей заряда (v) при увеличении энергии электронов от 1 МэВ до 2,2 МэВ возрастают от (0,14-0,2) $см^{-1}$ до (0,4-0,8) $см^{-1}$. Для образцов p-типа проводимости значения v более чем на порядок превышают соответствующие значения для n-InP, при этом облучение ионами H^+ в (500-1000) раз более эффективно по сравнению с электронным. Значение холловской подвижности ($\mu_H = |R_H| \times \sigma$) в сильнооблученных электронами и

протонами образцах составляет (300-500) $см^2/V \cdot c$. Показано, что концентрация центров рассеяния в сильнооблученных электронами образцах достигает $N_i \approx (1-1,5) \times 10^{18}$ $см^{-3}$, что соответствует скоростям введения РД (0,1-0,15) $см^{-1}$, близким значениям v для свободных носителей заряда.

В облученных быстрыми нейтронами образцах InP выявлены области "аномального" уменьшения $|R_H|$ с ростом D (рис.2) по сравнению с $|R_H|_{max}$ и при

измерениями спектров оптического поглощения. Величина коэффициента поглощения в таких кристаллах превышает десятки обратных сантиметров при энергиях фотонов $0,1 \text{ эВ} < h\nu < E_g$, а спектральные зависимости $\alpha(h\nu)$ не имеют каких-либо особенностей, обусловленных фотоионизацией глубоких уровней РД, и характерны для неупорядоченных полупроводников.

Анализ температурных зависимостей электрофизических параметров облученных электронами, протонами и быстрыми нейтронами образцов InP выявил образование в запрещенной зоне уровней РД: $E_c-(0,14-0,17) \text{ эВ}$, $E_c-(0,33-0,4) \text{ эВ}$, $E_v+0,3 \text{ эВ}$. Исследование спектров НЕСГУ показало, что после облучения электронами в запрещенной зоне InP обнаруживаются ловушки: E1 ($E_c-0,2 \text{ эВ}$), E2 ($E_c-0,19 \text{ эВ}$), E3 ($E_c-0,32 \text{ эВ}$), E5 ($E_c-0,62 \text{ эВ}$), E6 ($E_c-0,7 \text{ эВ}$), скорости введения которых составляют $(0,02-0,03) \text{ см}^{-1}$ для E1; $0,005 \text{ см}^{-1}$ для E2; $0,02 \text{ см}^{-1}$ для E3; $0,04 \text{ см}^{-1}$ для E5; $0,01 \text{ см}^{-1}$ для E6.

Численное описание зависимостей $R_H(D)$ в кристаллах InP, облученных электронами и ионами H^+ , было выполнено с использованием уравнения электронейтральности и спектра уровней РД, основанного на результатах измерений электрофизических свойств, спектров НЕСГУ и литературных данных. Модель включала следующие уровни: $E_c-0,09 \text{ эВ}$; $E_c-0,16 \text{ эВ}$; $E_c-0,22 \text{ эВ}$; $E_c-0,36 \text{ эВ}$; $E_c-0,7 \text{ эВ}$; $E_c-0,82 \text{ эВ}$; $E_c-0,98 \text{ эВ}$; $E_c-1,03 \text{ эВ}$; $E_c-1,23 \text{ эВ}$. Проведенный анализ (пример расчетных зависимостей $R_H(D)$ в облученных ионами H^+ образцах InP приведен на рис.1) показал, что часть основных по концентрации уровней РД донорного типа попадает в область разрешенных энергий зоны проводимости. Такое предположение позволяет объяснить большую асимметрию в значениях ν при облучении n- и p-InP и описать изменение $R_H(D)$ в этих материалах в рамках единого спектра уровней РД. Более того, малые скорости введения РД, сильная зависимость спектра дефектов от условий облучения и примесного состава материала указывают на то, что большинство наблюдаемых в запрещенной зоне InP РД относятся к так называемым вторичным дефектам типа РД - примесь, либо малые кластеры РД.

Отмечено, что "предельное" значение $F_{lim} \cong E_v+1,04 \text{ эВ}$ в InP после облучения

близко положению уровня Ферми на поверхности InP ($E_v+(0,9-1,0)$ эВ) и на границе раздела металл/InP ($E_v+(0,95\pm 0,05)$ эВ) [1], что указывает на общую природу закрепления уровня Ферми в объемных дефектных кристаллах InP и на границах раздела. Это позволяет отождествить положение F_{lim} в облученном InP с уровнем зарядовой нейтральности, модели которого были развиты в ряде работ [2-4].

В облученных электронами и протонами кристаллах InP обнаружены области высокой чувствительности ($E_c < F < E_g/2$) - $\alpha_{\rho max} \cong 3,2 \times 10^{-4}$ бар $^{-1}$ и области

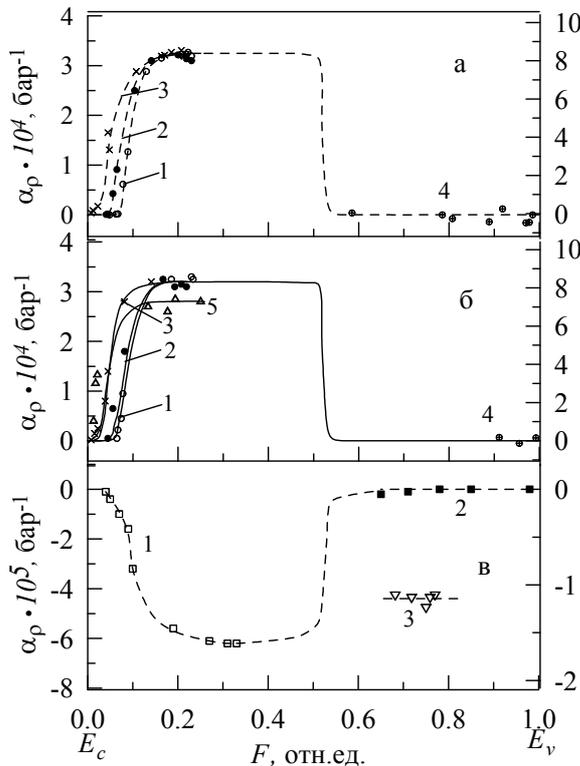


Рис. 3. Зависимость барического коэффициента удельного сопротивления (α_ρ) от положения уровня Ферми в запрещенной зоне облученных электронами (2,2 МэВ) (а, в) и ионами H^+ (5 МэВ) (б) кристаллов InP, CdSnP₂, GaP, ZnGeP₂. $T=300$ К. InP (а, б): 1- $n_0=2 \times 10^{16}$ см $^{-3}$; 2- $n_0=5 \times 10^{16}$ см $^{-3}$; 3- $n_0=3 \times 10^{17}$ см $^{-3}$; 4- $p_0=1 \times 10^{18}$ см $^{-3}$. CdSnP₂ (б): 5- $n_0=(1-2) \times 10^{17}$ см $^{-3}$. Кривые на рис. (б)- расчетные зависимости. GaP (в): 1- $n_0=3,3 \times 10^{17}$ см $^{-3}$; 2- $p_0=1,5 \times 10^{18}$ см $^{-3}$, ZnGeP₂ (в): 3- $\sigma_0=(2-5) \times 10^{-7}$ (Ом см) $^{-1}$.

низкой чувствительности ($E_g/2 > F > E_v$) - $\alpha_\rho < 3 \times 10^{-5}$ бар $^{-1}$ электросопротивления к всестороннему сжатию (рис.3). Анализ полученных результатов проводился на основе выражения

$$\alpha_\rho \cong \frac{\gamma_n / kT}{1 + p / nb} + \frac{\gamma_p / kT}{1 + nb / p},$$

с учетом расчетной зависимости $|R_H|(D)$ в рамках единой модели уровней РД. Здесь: $\gamma_n = d(E_c - F)dP$, $\gamma_p = d(F - E_v) / dP$, $b = \mu_n / \mu_p$, P - давление. Полученные данные указывают на то, что РД являются "глубокими" уровнями, в формировании которых участвуют энергетические состояния всей зоны Бриллюэна кристалла, "закрепленными" относительно вершины валентной зоны.

Выявлены температурные интервалы восстановления электрофизических свойств в облученных электронами, протонами и нейтронами кристаллах InP: (1) - (80-160) °С - отжиг дефектов вакансионного типа; 2 - (270-450) °С - наряду

с отжигом РД наблюдается формирование вторичных РД - вакансионных кластеров, эффективных центров захвата позитронов; 3 - (430-600) °С - отжиг дефектных кластеров. Для полного восстановления исходных свойств облученных большими потоками электронов и ионов H^+ кристаллов InP необходимы $T_{отж} > (500-600) ^\circ C$, а в облученных нейтронами образцах - $T_{отж} > (700-800) ^\circ C$.

В третьей главе изложены результаты исследования электрофизических, оптических и тензоэлектрических свойств в кристаллов GaP (Te, Zn, Cr) n, p, i-типа проводимости ($n_0 = 3,3 \times 10^{17}$, $p_0 = 1,5 \times 10^{18}$) cm^{-3} при облучении электронами ($E \approx 2,2$ МэВ), ионами H^+ ($E \approx 5$ МэВ) - ($T_{обл} \approx 300$ К) и последующем изохронном отжиге. Особое внимание уделено изучению "предельных" электрофизических параметров облученного материала.

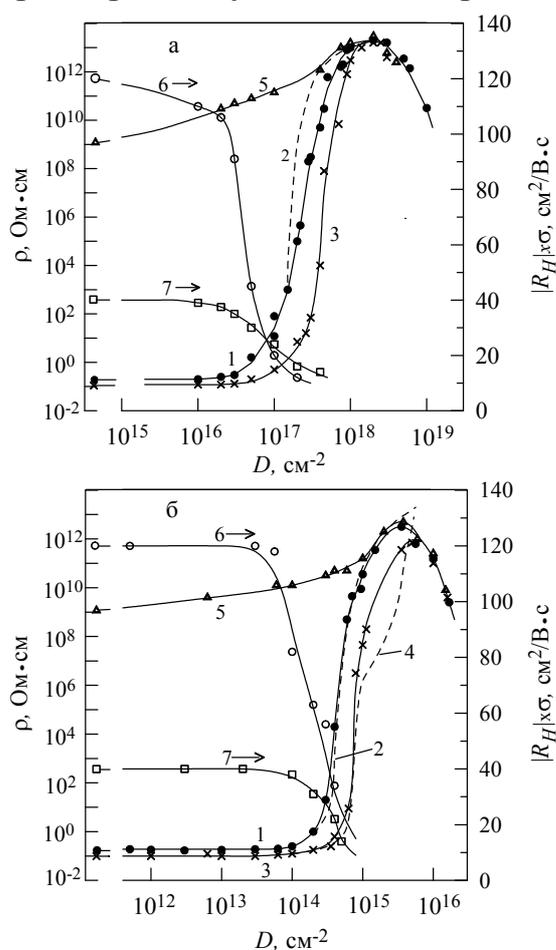


Рис.4. Электрофизические параметры GaP при облучении электронами ($E=2,2$ МэВ) (а) и ионами H^+ ($E=5$ МэВ) (б). $T_{изм} = 300$ К. 1,2,6-GaP(Te), $n_0 = 3,3 \times 10^{17} cm^{-3}$; 3,4,7-GaP(Zn), $p_0 = 1,5 \times 10^{18} cm^{-3}$; 5-i-GaP(Cr); 2,4- расчетные кривые.

Показано, что облучение приводит к увеличению ρ во всех кристаллах GaP независимо от типа проводимости исходного материала и условий облучения, и при больших D величина ρ достигает максимального значения $\rho_{max} \geq (1-1,5) \times 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (при 300К) (рис.4), а уровень Ферми достигает положения $E_c - F \geq 0,9$ эВ для n-и i-GaP и $E_v + F \geq 0,9$ эВ для p-GaP. При дальнейшем облучении уровень Ферми продолжает смещаться к своему "предельному" положению $F_{lim} \approx E_g/2$ для всех исследованных кристаллов, что подтверждается измерениями спектров оптического поглощения облученных образцов n, p и i-GaP. Значение ν при

электронном облучении (7-8) см^{-1} для p-GaP превышает соответствующую величину для n-GaP (3-5) см^{-1} , а облучение ионами H^+ в (200-400) раз эффективнее электронного. Холловская подвижность свободных носителей заряда ($\mu_H = |R_H|/x\sigma$) в облученных кристаллах GaP уменьшается до значений $\mu_H \cong (10-20) \text{см}^2/\text{В с}$ при 300 К.

Наблюдающиеся на зависимостях $\rho(D)$ участки "аномального" уменьшения ρ по сравнению с $\rho_{max} \cong 1,5 \times 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ в области больших интегральных потоков частиц обусловлены "прыжковой" проводимостью носителей заряда по локализованным состояниям РД в запрещенной зоне.

Предложен спектр уровней РД, основанный на литературных данных и включающий следующие уровни: $E_c-0,19 \text{ эВ}$; $E_c-0,23 \text{ эВ}$; $E_c-0,31 \text{ эВ}$; $E_c-0,52 \text{ эВ}$; $E_c-0,6 \text{ эВ}$; $E_c-0,68 \text{ эВ}$; $E_c-0,81 \text{ эВ}$; $E_c-1,24 \text{ эВ}$; $E_c-1,74 \text{ эВ}$, который описывает зависимости $R_H(D)$ в облученных кристаллах GaP. При этом расчетное значение F_{lim} соответствует $\sim E_v+1,1 \text{ эВ}$. Таким образом, уровень Ферми в GaP при облучении смещается вглубь запрещенной зоны в положение $F_{lim} \cong E_g/2$ независимо от предыстории материала и вида облучения. Как и в InP стабилизация уровня Ферми при облучении GaP наблюдается вблизи уровня зарядовой нейтральности E_B ($E_v+1,1 \text{ эВ}$) [4].

В облученных электронами кристаллах GaP обнаружены области высокой чувствительности электросопротивления ($E_c < F < E_g/2$) к всестороннему сжатию ($\alpha_\rho)_{max} \cong |-6 \times 10^{-5}| \text{ бар}^{-1}$ и области низкой чувствительности ($E_g/2 > F > E_v$) – $\alpha_\rho \leq |-1 \times 10^{-5}| \text{ бар}^{-1}$ (рис.3), что имеет место и в InP. Таким образом, уровни РД в облученных кристаллах GaP, как и в InP, являются "глубокими" состояниями, "закрепленными" относительно потолка валентной зоны.

Экспериментально обнаружена развитая структура кривых $\alpha(h\nu)$ и изменение их спектральной формы по мере движения уровня Ферми к F_{lim} в результате облучения электронами (рис.5,6), что указывает на наличие локальных состояний РД в запрещенной зоне GaP. Выявлен ряд полос оптического поглощения и оценены скорости введения РД, ответственных за эти полосы

при электронном облучении: $h\nu_{max} \cong (1,0-1,2)$ эВ - $(2-3)$ см⁻¹; $h\nu_{max} \cong (1,3-1,5)$ эВ - $(1-2)$ см⁻¹; $h\nu_{max} \cong (2,1-2,3)$ эВ - $(2-4)$ см⁻¹. Эти данные показывают, что в GaP при облучении вводятся глубокие уровни, суммарная скорость введения которых составляет $(5-9)$ см⁻¹, что хорошо согласуется с результатами исследования электрофизических свойств. Показана идентичность спектров $\alpha(h\nu)$ для всех

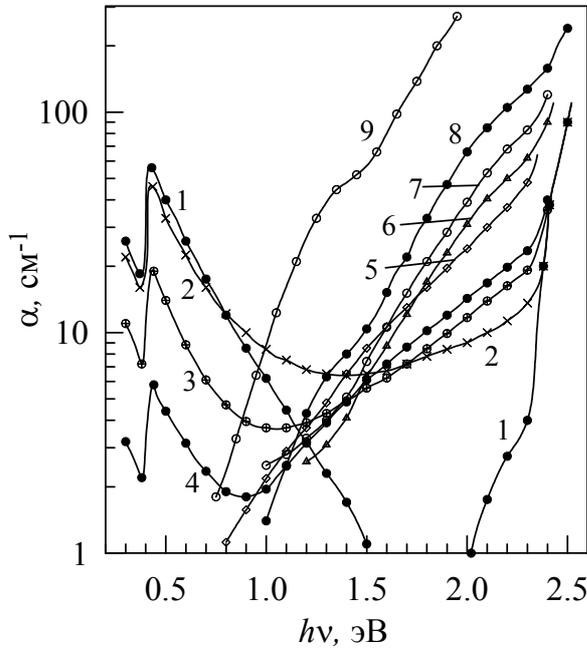


Рис.5. Спектры оптического поглощения облученного электронами ($E=2,2$ МэВ) n-GaP(Te). $T_{uzm}=100$ К. D , см⁻²: 1- 0; 2- 1×10^{16} ; 3- 3×10^{16} ; 4- 5×10^{16} ; 5- 1×10^{17} ; 6- 2×10^{17} ; 7- 4×10^{17} ; 8- 8×10^{17} ; 9- 3×10^{18} .

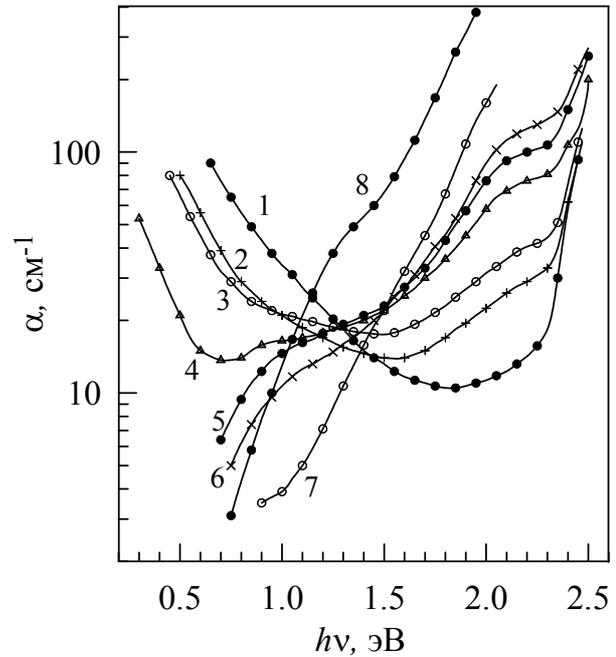


Рис.6. Спектры оптического поглощения облученного электронами ($E=2,2$ МэВ) p-GaP(Zn). $T_{uzm}=100$ К. D , см⁻²: 1- 0, 1×10^{16} ; 2- 3×10^{16} ; 3- 5×10^{16} ; 4- 1×10^{17} ; 5- 2×10^{17} ; 6- 4×10^{17} ; 7- 8×10^{17} ; 8- 3×10^{18} .

сильнооблученных образцов GaP, что указывает на достижение уровнем Ферми своего "предельного" положения F_{lim} .

Определены температурные интервалы восстановления электрофизических $(200-450)$ °С, $(300-450)$ °С, $(550-650)$ °С и оптических $(140-180)$ °С, $(230-280)$ °С, $(300-400)$ °С, $(550-650)$ °С свойств в облученных электронами и ионами Н⁺ образцах GaP. Радиационные дефекты, проявляемые как "ступеньки" поглощения вблизи $(1,3-1,4)$ эВ, $(1,7-1,8)$ эВ, $(1,9-2,1)$ эВ "удерживают" уровень Ферми вблизи $E_g/2$ в сильнооблученных кристаллах GaP вплоть до $T_{отж} \cong (500-600)$ °С. Для полного устранения РД в сильнооблученном электронами и ионами Н⁺ GaP необходимы $T_{отж} > 700$ °С.

В четвертой главе изложены результаты экспериментальных исследований электрофизических, оптических, тензоэлектрических свойств и аннигиляции позитронов в кристаллах CdSnP_2 ($n_0=(1-2)\times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и ZnGeP_2 ($p_0=(5-10)\times 10^{10} \text{ см}^{-3}$) при облучении электронами ($E\cong 2,2 \text{ МэВ}$) и ионами H^+ ($E\cong 5 \text{ МэВ}$) ($T_{\text{обл}}\cong 300\text{К}$) интегральными потоками частиц до $D=1\times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $D=1,7\times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответственно, и последующем отжиге. В начале данного раздела рассматриваются исходные электрофизические и оптические свойства кристаллов ZnGeP_2 и анализируются имеющиеся литературные данные.

Численный анализ температурных зависимостей проводимости исходных кристаллов $p\text{-ZnGeP}_2$, исследованных в работе, а также литературных данных показал, что электрофизические свойства исходного $p\text{-ZnGeP}_2$ хорошо описываются с учетом одного акцепторного уровня с глубиной залегания $E_v+(0,5-0,6) \text{ эВ}$ и концентрацией $(4\times 10^{17}-1\times 10^{19}) \text{ см}^{-3}$. Анализ спектральных зависимостей $\alpha(h\nu)$ в исходном материале на основе модели Копылова-Пихтина [5] показал, что характерное для ZnGeP_2 "примесное" поглощение в области $h\nu\cong 0,6 \text{ эВ}$ связано с электронными переходами валентная зона-

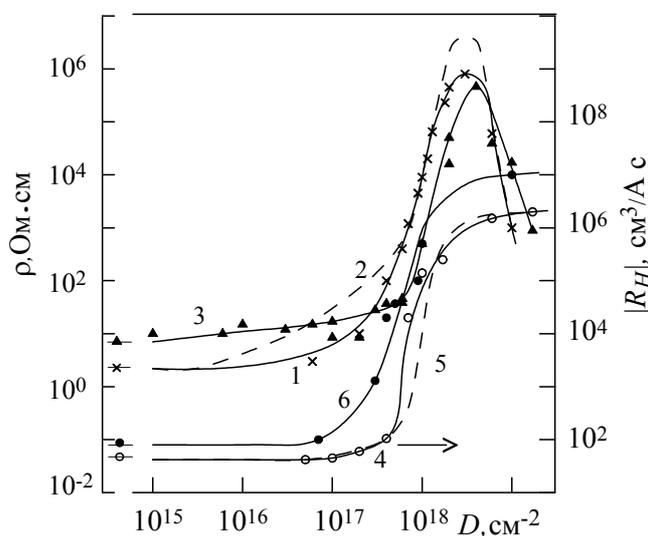


Рис.7. Изменения удельного сопротивления (ρ) и постоянной Холла (R_H) в $n\text{-CdSnP}_2$ и $p\text{-ZnGeP}_2$ при облучении электронами ($E=2,2\text{МэВ}$) и ионами H^+ ($E=5\text{МэВ}$). $T_{\text{изм}}=300 \text{ К}$. 1,2,6-электроны, 3,4,5-ионы H^+ ($D\times 10^3$), 1,2,3- ZnGeP_2 : $\rho(D)\times 10^{-6}$; 4,5,6- CdSnP_2 ; 2,5-расчетные зависимости.

глубокий уровень ростового дефекта с оптической энергией ионизации $0,66 \text{ эВ}$.

Показано, что облучение кристаллов CdSnP_2 и ZnGeP_2 электронами и ионами H^+ (рис.7) приводит к компенсации исходной проводимости образцов, что обусловлено образованием в запрещенной зоне уровней РД донорного и акцепторного типов, а при больших интегральных потоках частиц параметры CdSnP_2

достигают "предельных" значений $n_{lim} \cong 2,3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $\rho \cong (1-2) \times 10^4 \text{ Ом см}$ и $F_{lim} \cong E_v + 0,87 \text{ эВ}$, близкому к $F_{lim} \cong E_v + 1,04 \text{ эВ}$ для InP. В кристаллах ZnGeP_2 удельное сопротивление возрастает до максимального значения $\rho_{max} \cong (0,5-1) \times 10^{12} \text{ Ом см}$, а уровень Ферми достигает значения $F_{max} \geq E_v + 0,8 \text{ эВ}$, близкому к соответствующей величине F_{lim} в GaP. Характер изменения $\rho(D)$, $F(D)$ и $R_H(D)$ в образцах CdSnP_2 и ZnGeP_2 подобен соответствующим кривым для InP и GaP (рис.1, 4). При этом положение F_{lim} в сильнооблученных кристаллах CdSnP_2 и ZnGeP_2 оказывается близким к расчетным значениям уровня зарядовой нейтральности $E_B \cong E_v + 0,96 \text{ эВ}$ и $E_B \cong E_v + 0,8 \text{ эВ}$ материалов соответственно [4].

В облученных большими потоками электронов и ионов H^+ кристаллах ZnGeP_2 , как и в случае облученного GaP, обнаружено "аномальное" уменьшение удельного сопротивления образцов с ростом D до $\rho \cong 10^9 \text{ Ом см}$, что обусловлено "прыжковой" проводимостью по состояниям радиационных дефектов.

Из исследований температурных зависимостей электрофизических параметров облученных образцов выявлены уровни РД в CdSnP_2 ($E_c - 0,07 \text{ эВ}$, $E_c - 0,21 \text{ эВ}$, $E_c - 0,5 \text{ эВ}$) и ZnGeP_2 ($E_v + 1,2 \text{ эВ}$), на основе которых проведено описание дозовых зависимостей $\rho(D)$ и $R_H(D)$ (рис.7).

Обнаружено, что при облучении p- ZnGeP_2 электронами наблюдается уменьшение оптического поглощения в области спектра (0,6-1,6) эВ (эффект "просветления") и увеличение поглощения в околосредней области (рис.8). При этом эффект оптического "просветления" при облучении наблюдается только в определенном интервале потоков электронов. Полученные результаты указывают на то, что оптическое "просветление" кристаллов в "примесной" области спектра при облучении обусловлено заполнением ростового акцепторного центра (N_1) и уменьшением интенсивности оптических переходов валентная зона $\rightarrow N_1$ по мере смещения уровня Ферми в направлении $E_g/2$. Показана обратимость эффекта оптического "просветления" при последующем отжиге (рис.9).

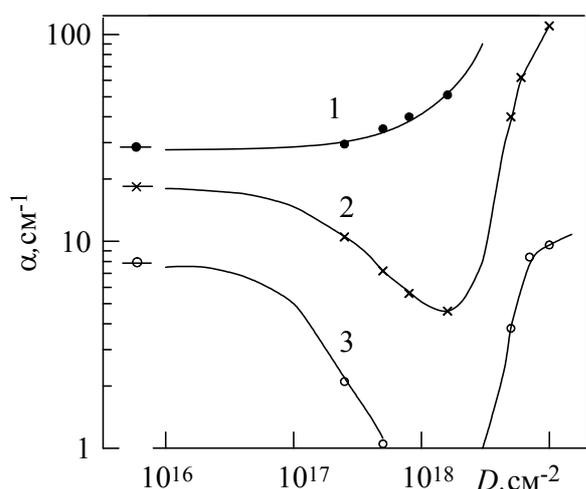


Рис.8. Оптическое поглощение в p-ZnGeP₂ при электронном ($E=2,2$ МэВ) облучении. $T_{изм}=300$ К. Длина волны λ , мкм: 1-0,69; 2-1,06; 3-1,6.

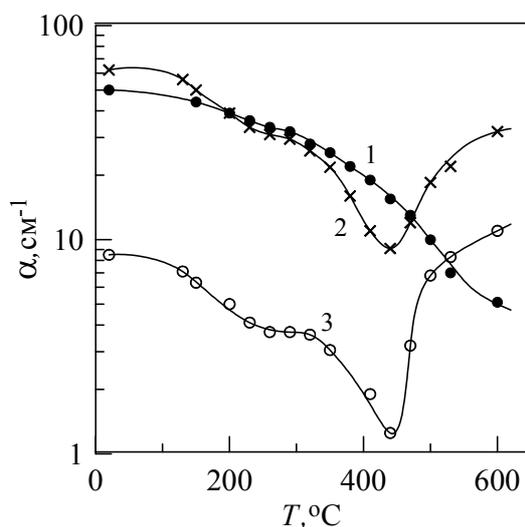


Рис.9. Изменение коэффициента оптического поглощения в облученном электронами ($E=2,2$ МэВ, $D=6,3 \times 10^{18}$ см⁻²) p-ZnGeP₂ от температуры изохронного отжига ($\Delta t=10$ мин). $T_{изм}=300$ К. λ , мкм: 1-0,69; 2-1,06; 3-1,6.

Обнаружена аналогия в изменении электрических свойств в условиях гидростатического сжатия ($\alpha_p(F)$) облученных кристаллов CdSnP₂ - InP, ZnGeP₂ - GaP соответственно. В облученных кристаллах n-CdSnP₂ выявлена высокая чувствительность электросопротивления к всестороннему сжатию $(\alpha_p)_{max} \approx 2,8 \times 10^{-4}$ бар⁻¹, близкая к соответствующему значению в InP, а в p-ZnGeP₂ - низкая чувствительность $\alpha_p \leq (4-5) \times 10^{-5}$ бар⁻¹ (рис.3) и ее независимость

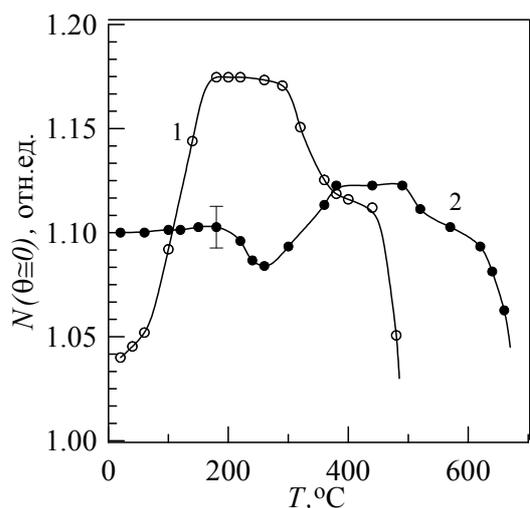


Рис.10. Зависимость скорости счета аннигиляционных γ -квантов в облученном электронами ($E=2,2$ МэВ) p-ZnGeP₂ от температуры изохронного ($\Delta t=10$ мин) отжига. 1- $D=1 \times 10^{18}$ см⁻², 2- $D=1 \times 10^{19}$ см⁻².

от D , характерная для облученных фосфидов p-типа проводимости.

Выявлены температурные интервалы восстановления исходных электрических и оптических свойств облученных кристаллов CdSnP₂ - (100-150) °C, (200-280) °C, (350-400) °C и ZnGeP₂ - (130-160) °C, (210-280) °C, (280-500) °C, близкие соответствующим интервалам

восстановления свойств облученных InP и GaP соответственно. В облученных электронами образцах p-ZnGeP₂ при температурах отжига (100-350) °C выявлено образование вакансионных

кластеров - эффективных центров захвата позитронов (рис.10), стабильных до $T_{отж} > (300-600)^\circ\text{C}$. Для полного отжига РД в облученных большими потоками частиц кристаллах CdSnP_2 и ZnGeP_2 необходимы температуры $T_{отж} > (300-450)^\circ\text{C}$ и $T_{отж} > (500-700)^\circ\text{C}$ соответственно.

В заключение сформулированы основные результаты, полученные в диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Определены значения "предельных" электрофизических параметров (при $T \cong 300\text{K}$) облученных электронами, протонами и нейтронами материалов (InP - n-тип проводимости, $n_{lim} \cong (2.5-4) \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $F_{lim} \cong E_v + 1,04 \text{ эВ}$; CdSnP_2 - n-тип проводимости, $n_{lim} \cong 2,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $F_{lim} \cong E_v + 0,87 \text{ эВ}$; GaP - полуизолятор, $\rho_{max} \cong 1,5 \times 10^{13} \text{ Ом см}$, $F_{lim} \cong E_g/2$; ZnGeP_2 - полуизолятор, $\rho_{max} \cong 10^{12} \text{ Ом см}$, $F_{lim} \cong E_g/2$) и выявлена независимость этих параметров от предыстории материала и условий облучения. Отмечено, что с ростом E_g в ряду CdSnP_2 - InP - ZnGeP_2 - GaP наблюдается смещение положения F_{lim} из верхней половины запрещенной зоны в сторону середины запрещенной зоны.

2. При больших потоках электронов, протонов и нейтронов в InP , GaP , ZnGeP_2 обнаружено "аномальное" уменьшение ρ с ростом интегрального потока частиц, обусловленное возникновением "прыжковой" проводимости носителей заряда по локализованным состояниям "глубоких" радиационных дефектов, расположенных вблизи F_{lim} , высокая плотность которых выявлена также из измерений спектров оптического поглощения облученных материалов.

3. Численный анализ дозовых зависимостей электрофизических параметров, значительная асимметрия скоростей удаления электронов и дырок при облучении кристаллов n- и p- InP и закрепление уровня Ферми в верхней половине запрещенной зоны указывают на формирование состояний радиационных дефектов донорного типа в области разрешенных энергий зоны проводимости InP .

4. Выявленные полосы оптического поглощения (1-1,2) эВ, (1,3-1,5) эВ, (2,1-2,3) эВ в облученном электронами ($E=2,2$ МэВ) GaP обусловлены формированием в запрещенной зоне GaP "глубоких" радиационных дефектов с суммарной скоростью введения $(5-9)$ см⁻¹. Идентичность спектров поглощения в образцах n-GaP(Те), p-GaP(Zn), i-GaP(Cr), облученных большими потоками электронов ($D \geq 3 \times 10^{18}$ см⁻²), подтверждает достижение уровнем Ферми своего "предельного" положения F_{lim} в GaP.

5. Предложена модель оптического "просветления" p-ZnGeP₂ в области $h\nu < E_g$ при облучении, основанная на перезарядке ростового дефекта с энергетическим уровнем вблизи ($E_v + (0,5-0,6)$ эВ) за счет смещения уровня Ферми в направлении $E_g/2$ при облучении. Обнаружена обратимость данного эффекта: (1) исходный оптический спектр → "просветление" при облучении → рост поглощения при дальнейшем облучении; (2) оптическое "просветление" → восстановление исходного спектра при последующем отжиге материала. Проведенные исследования послужили основой для разработки способа изготовления параметрического преобразователя оптического излучения (А/С N 1304665).

6. Исследования электрофизических свойств облученных бинарных (InP, GaP) и тройных (CdSnP₂, ZnGeP₂) фосфидов при всестороннем сжатии выявили области высокой чувствительности электросопротивления ($3,2 \times 10^{-4}$ бар⁻¹ в InP, $-6,0 \times 10^{-5}$ бар⁻¹ в GaP, $2,8 \times 10^{-4}$ бар⁻¹ в CdSnP₂) в кристаллах n-типа проводимости ($E_c > F > E_g/2$) и низкой чувствительности электросопротивления (менее 3×10^{-5} бар⁻¹ в InP, около -1×10^{-5} бар⁻¹ в GaP, $(4-5) \times 10^{-5}$ бар⁻¹ в ZnGeP₂) в кристаллах p-типа проводимости ($E_g/2 > F > E_v$) к давлению. Показано, что в условиях всестороннего сжатия уровни радиационных дефектов в исследованных материалах "следят" за положением $F_{lim} (\equiv \langle E_G \rangle / 2)$ и "закреплены" относительно потолка валентной зоны. Результаты исследований послужили основой для разработки способа изготовления датчика давления на основе облученного InP (А/С N 1127467).

7. Для полного восстановления электрических и оптических свойств

облученных большими интегральными потоками электронов и протонов кристаллов необходимы $T_{отж} > (500-600) ^\circ\text{C}$ для InP-CdSnP₂ и $T_{отж} > (600-700) ^\circ\text{C}$ для GaP-ZnGeP₂. Из исследования угловых кривых аннигиляционных γ -квантов показано, что при нагреве облученных InP и ZnGeP₂ в интервале температур (100-450) $^\circ\text{C}$ происходит формирование кластеров радиационных дефектов вакансионного типа - эффективных центров захвата позитронов, стабильных до $T_{отж} > (300-600) ^\circ\text{C}$.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Брудный В.Н., Колин Н.Г., Меркурисов Д.И., **Новиков В.А.** Электрофизические и оптические свойства InP, облученного большими интегральными потоками нейтронов// Физика и Техника Полупроводников. - 2005. - Т.39, В.5. - С. 528-534.
2. Брудный В.Н., **Новиков В.А.** Электрофизические свойства и чувствительность к всестороннему сжатию облученного электронами GaP // Материалы восьмой Российской конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V». - Томск, 1-4 октября 2002. - Томск: Томский госуниверситет, 2002. - С. 241-243.
3. Брудный В.Н., **Новиков В.А.** Электрофизические свойства и чувствительность к всестороннему сжатию облученного электронами GaP // Известия вузов. Физика. - 1998. - Т.41, №6. - С. 124-126.
4. **Новиков В.А.** Электрические, оптические свойства и стабилизация уровня Ферми в кристаллах GaP, облученных электронами и ионами H⁺ // Известия вузов. Физика. - 1994. - Т.37, №12. - С. 37-42.
5. Brudnyi V.N., Kolin N.G., **Novikov V.A.**, Transmutation doping and fermi-level stabilization in neutron-irradiated InP// Physica Status Solidi (a). - 1992. - V.132, №1. - P. 35-42.
6. Брудный В.Н., **Новиков В.А.** Электрические свойства облученного ионами H⁺ p-ZnGeP₂// Известия вузов. Физика. - 1991. - Т.34, №10. - С. 91-93.

7. Брудный В.Н., Дробот П.Н., **Новиков В.А.** Исследование радиационных дефектов в облученных ионами H^+ фосфидах: InP, CdSnP₂// Известия вузов. Физика. - Томск, 1987. - Деп. в ВИНТИ N6854 - В87. - 24С.
8. А/С 1304665(СССР). Способ изготовления параметрического преобразователя оптического излучения (доп. к А/С 1032937)/ Брудный В.Н., **Новиков В.А.** - 1986.
9. Брудный В.Н., **Новиков В.А.**, Попова Е.А. Электрические и оптические свойства ZnGeP₂, облученного электронами// Известия вузов. Физика. - 1986. - Т.29, №8. - С. 122-130.
10. Brudnyi V.N., Charchenko V.A., Kolin N.G., **Novikov V.A.**, Pogrebnyak A.D., and Ruzimov Sh.M. Electrical properties and positron annihilation in neutron-irradiated n-InP// Physica Status Solidi (a). - 1986. - V.93, №1. - P. 195-200.
11. Брудный В.Н., **Новиков В.А.** "Предельные" электрические параметры GaP, облученного электронами// Физика и Техника Полупроводников. - 1985. - Т.19, №4. - С. 747-749.
12. Brudnyi V.N., Pogrebnyak A.D., **Novikov V.A.**, Surov Yu.P. Positron annihilation in electron irradiated p-ZnGeP₂ compounds// Physica Status Solidi (a). - 1984. - V.83, №1. - К. 35-К38.
13. Брудный В.Н., **Новиков В.А.** О "предельных" электрических параметрах облученного InP// Физика и Техника Полупроводников. - 1982. - Т.16, №10. - С. 1880-1882.
14. А/С 1127467(СССР). Способ изготовления полупроводниковых датчиков давления/ Брудный В.Н., Гаман В.И., **Новиков В.А.** - 1984.

Список цитируемой литературы

1. Sugamo T. InP MISFETS technology// Symp.Defects and Qual.Semicond., Tokyo, 1984/ Ed.by Chikawa J., Sumino K., and Wada K. - KTK Sci.Publishers, Tokyo, 1987. - ISBN 90 – 277 - 2352- 4JP. - P. 99-110.
2. Tersoff J. Recent models of Schottky barrier formation// J.Vac.Sci.Techn.B. - 1985. - V.3, №4. - P. 1157-1161.

3. Brudnyi V.N., Grinyaev S.N., Stepanov V.E. Local neutrality conception: Fermi level pinning in defective semiconductors// *Physica B.: Condens. Matter.* - 1995. - V.212. - P. 429-435.
4. Брудный В.Н. Радиационная модификация и дефекты некоторых алмазоподобных полупроводников сложного состава. - Томск, 1993. - 40с. (Автореферат докт. дисс.).
5. Копылов А.А., Пихтин А.Н. Форма спектров поглощения и люминесценции на глубоких центрах в полупроводниках (кислород в фосфиде галлия)// *Физика и Техника Полупроводников.* - 1974. - Т.8, №12. - С. 2398-2404.