

индекс 3624



ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Препринт ЕФИ-845(72)-85

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԾ ԻՆՍՏԻՏՈՒ  
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

С.К.НИКОГОСЯН, В.А.СААКЯН

ВЛИЯНИЕ НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ НА  
КОНЦЕНТРАЦИЮ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА  
В  $JnAs$  ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

ЦНИИатоминформ

ЕРЕВАН-1985

Известно, что в  $\text{JnAs}$  длительный высокотемпературный отжиг с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры приводит к увеличению концентрации свободных электронов. Образцы  $p$ -типа конвертируют в  $n$ -тип [1]. Аналогичный эффект наблюдается и при облучении этого материала высокоэнергетичными частицами (электронами, нейтронами и т.д.) [2-4].

В литературе для первого случая наблюдаемый эффект приписывается наличию в образцах неконтролируемых примесей (медь). Они находятся на дислокациях и электрически неактивны. При нагревании атомы меди освобождаются от связей и входят в решетку, где становятся донорами. Быстрая закалка "замораживает" это состояние.

Предполагается, что в случае облучения увеличение концентрации свободных электронов в  $\text{JnAs}$  обусловлено возникновением дефектов донорного и акцепторного типов, причем доноры двукратно ионизованы, а акцепторы - однократно [5].

В работе [2] только вскользь отмечается, что этот эффект, по-видимому, можно объяснить наличием примесей в облученных образцах.

В том, что такие примеси существуют в полупроводниковых соединениях  $A_{III}B_{V}$  нет сомнения, так как получить их в чистом виде сейчас технологически невозможно. В специально нелегированных образцах  $GaP$ ,  $ZnAs$ ,  $ZnS$  и т.д. как правило концентрация свободных носителей тока при комнатной температуре порядка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  и больше, в то время как их собственная концентрация намного меньше. Если получают образцы с меньшей концентрацией, то они бывают сильно компенсированными.

Дислокации являются линейными дефектами и обычно каким-то образом ориентированы. Следовательно, изменение концентрации свободных электронов должно зависеть от направления облучения по отношению к кристаллографическим осям монокристалла. Насколько нам известно в литературе такой эффект не описан. Кроме того, в случае высокотемпературного отжига необлученных образцов во всех работах предполагается, что атомы меди до нагрева связаны на дислокациях, однако ни в одной работе не исследована зависимость числа термоэлектронов от плотности самих дислокаций. Если действительно атомы меди сидят на дислокациях, то с уменьшением их концентрации уменьшалось бы и число электронов, созданных высокотемпературным нагревом.

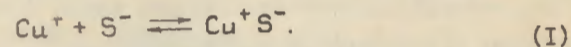
Еще один экспериментальный факт, который отмечен в работе [6] — уменьшение теплопроводности  $ZnAs$  при азотных температурах при больших дозах облучающих электронов с энергией 50 МэВ — небольшое. Создается впечатление, что в решетке  $ZnAs$  уже существует довольно большое количество примесных центров, которые и до облучения сильно рассеивают фононы. Поэтому и теплопроводность сравнительно мало изменяется после

облучения.

В настоящей работе исходя из имеющихся и собственных экспериментальных данных и оценок эффект увеличения концентрации свободных электронов при облучении (так же, как и при высокотемпературном нагреве необлученных образцов) объясняется присутствием в монокристаллах  $ZnAs$  неконтролируемых примесей в виде несложных комплексов.

I. Сначала обсудим вопрос увеличения концентрации свободных электронов в  $ZnAs$  после длительного высокотемпературного нагрева с последующим быстрым охлаждением на примере данных работы [1]. На рисунке воспроизведена экспериментальная зависимость добавочной концентрации электронов от времени высокотемпературного нагрева с последующей закалкой образцов  $n-ZnAs$  [1]. Там же для сравнения приведены и расчетные значения этой концентрации ( $\Delta n$ ). Для вычисления  $\Delta n$  мы выбрали модель комплекса в виде близрасположенных ионных пар типа  $Cu^+O^-$  и  $Cu^+S^-$  и т.д. При низких температурах эти пары связаны в комплексы, с повышением температуры все заметнее становится вероятность их диссоциации на атомы  $Cu$  и  $O$  (или  $Cu$  и  $S$ ).

Для расчета  $\Delta n$  удобно рассматривать обратный процесс, т.е. процесс связывания пар в комплексы, например, следующего типа:



Заметим, что находясь на большом расстоянии друг от друга медь и сера необязательно должны быть ионами. Время релак-

саяии процесса образования ионных пар определяется как

$$\frac{1}{K} = \tau, \quad (2)$$

где  $K$  - константа скорости реакции (1). Полагая, что концентрации ионов равны, каждый положительный ион в конце концов соединится в пару с его ближайшим отрицательным соседом, скорость захвата можно представить в следующем виде [7]:

$$-\frac{dN_F}{dt} = 4\pi N^2 R D = \kappa N_F, \quad (3)$$

где  $N_F$  - концентрация незахваченных ионов,  $N$  - первоначальная концентрация ионов (до реакции),  $R$  - радиус сферы вокруг каждого неподвижного иона, в которую должен попасть подвижный ион (или сближаться друг с другом в случае, если оба иона подвижны), чтобы быть захваченным;  $D$  - коэффициент диффузии более подвижного иона. Если положить  $R = \frac{q^2}{\epsilon K T}$ , тогда для  $\tau$  получим:

$$\tau \approx \frac{\epsilon K T N_F}{4\pi q^2 N^2 D} \quad (4)$$

Зная  $\tau$ ,  $N$  и  $T$  из формулы (4), можно определить коэффициент диффузии подвижного иона  $D$ :

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta W}{K T}} \quad (5)$$

$D_0$  - постоянная,  $\Delta W$  - энергия активации диффузии подвижного иона, который захвачен неподвижным ионом (атомом); в нашем случае  $\Delta W$  - означает энергию распада комплекса.

Используя данные работы [1] (определяя  $N$  путем экстраполяции  $\approx 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), мы вычислили коэффициент диффузии

$D$  подвижного иона для нескольких температур отжига:  $T_1 = 723 \text{ К}$ ,  $T_2 = 923 \text{ К}$  и  $T_3 = 1123 \text{ К}$ . Из формулы (5), считая  $D_0$  не зависящей от температуры постоянной, для усредненного значения  $\Delta W$  получается  $\approx 0,53 \text{ эВ}$ . С помощью  $\Delta W$  можно сделать самосогласованный расчет, т.е. вычислять концентрацию добавочных носителей тока ( $\Delta n$ ) после любого, заранее заданного времени нагрева.

Действительно,  $\Delta W$  это глубина потенциальной ямы, в которой находится ион; чтобы он мог выйти оттуда, ему надо сообщить энергию, равную  $\Delta W$ . Но при умеренных температурах средняя тепловая энергия атома в твердом теле порядка 0,1 эВ, следовательно, для преодоления энергетического барьера  $\Delta W$  необходима большая фликтуация энергии. При обычных тепловых колебаниях относительно положения равновесия атом (ион)  $\nu$  раз в секунду "ударяется" о потенциальный барьер. Большую часть времени энергия атома слишком мала для преодоления барьера, но иногда фликтуация повышает энергию атома до  $\Delta W$ , и он переходит через барьер. Интервал времени, в течение которого атом обладает энергией, достаточной для преодоления высоты барьера, порядка  $\exp(-\frac{\Delta W}{K T})$ . Поэтому частота прыжков атома в ближайшие междоузлия (или вакансии) решетки будет:

$$f_m = z \nu e^{-\frac{\Delta W}{K T}}, \quad (6)$$

где  $z$  - число ближайших междоузлий решетки. Для ГЦК решетки  $z = 12$ ;  $\nu$  - частота порядка дебаевской  $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

Чтобы и  $\nu$  частоты прыжков перейти в концентрации добавочных носителей (считая, что каждый перешедший через барьер ион или

атом отдает один электрон в зону проводимости), надо формулу (6) умножить на время нагрева ( $\tau$ ), на концентрацию комплексов ( $N$ ), а также на вероятность образования флюктуации энергии, равную  $\Delta W$ , и вероятность того, что такая флюктуация возникает именно на комплексах. Точный вид этих вероятностей нам не известен, поэтому  $\Delta n$  мы представили в следующем виде:

$$\Delta n = c f_m \tau \quad (7)$$

Здесь  $c$  - подгоночный параметр, который мы определили путем совмещения  $\Delta n$  с экспериментальным результатом работы [1] при температуре нагрева  $T = 723$  К. Для  $c$  получили значение  $\approx 1$ .

Таким образом, для  $\Delta n$  окончательно получили:

$$\Delta n = z \nu e^{-\frac{\Delta W}{kT}} \tau = 1,210^{14} e^{-\frac{0,53}{kT}} \tau \quad (7')$$

Как видно из рисунка, согласие расчета по формуле (7') с экспериментальными данными работы [1] довольно хорошее.

Из проведенного анализа можно заключить, что действительно в кристаллах  $JnAs$  во время выращивания образуются небольшие комплексы посторонних атомов, которые при высокотемпературном отжиге распадаются, создавая дополнительные свободные электроны.

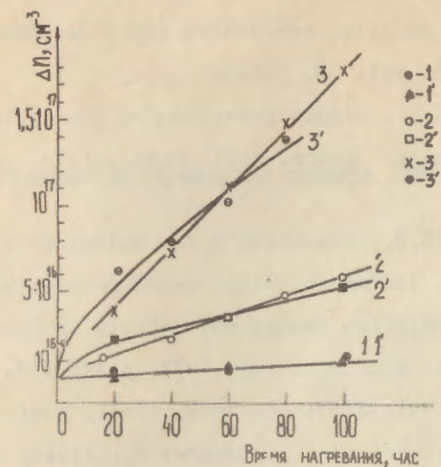
2. Перейдем к рассмотрению влияния изохронного отжига на изменение концентрации свободных электронов в облученных образцах  $n - JnAs$ . Влияние облучения быстрыми частицами на электрические свойства  $n$ - и  $p - JnAs$  изучено в несколь-

ких работах [2-4,6]. Однако здесь мы остановимся только на одной работе [4], так как в ней проведено комплексное измерение электрических характеристик различных образцов  $n - JnAs$  как непосредственно после облучения быстрыми электронами (с энергией 3 МэВ), а также после соответствующей термообработки в интервале температур  $0 - 500^\circ C$ . При отжиге облученных образцов концентрация свободных электронов сперва уменьшается, а потом, начиная с некоторой температуры отжига (тем более высокая, чем доза облучения большая) - увеличивается. Авторы это объясняют введением термодоноров при отжиге. Причем, как показывает эксперимент, введение термодоноров эффективнее при облучении слаболегированных образцов сравнительно малой дозой быстрых электронов. Отжиг слаболегированных необлученных образцов тоже приводит к увеличению концентрации свободных электронов, но намного слабее, чем в облученных [4].

С точки зрения изложенного выше подхода о наличии в образцах  $JnAs$  небольших комплексов неконтролируемых примесей можно предложить следующую интерпретацию этих результатов. При большой дозе облучения существующие в образце примесные комплексы распадаются, из них отделяются атомы, которые входят в решетку (в узел или междоузлие), становятся донорами. Кристалл в целом теперь находится в возбужденном (метастабильном) состоянии. Следовательно, если кристалл оставить самому себе (при сравнительно низких температурах), в нем должны идти обратные процессы - коагуляция частей исходного комплекса. Это приводит к уменьшению концентрации свободных носителей тока.

Именно такое явление наблюдается в [4] в сильнооблученных образцах при изохронном отжиге в интервале температур 200–400°C. В этом интервале температур нагрев облегчает выход примесного атома из решетки и последующую коагуляцию его с составной частью комплекса. Конечно, происходят и обратные процессы, но их интенсивность мала. При еще более высоких температурах отжига интенсивность процессов распада комплексов становится преобладающей и концентрация свободных электронов снова увеличивается. Таков, по нашему мнению, механизм "обратного" отжига концентрации свободных электронов в сильнооблученных образцах  $n - \text{InAs}$ .

Что же касается сильного увеличения концентрации свободных электронов в зависимости от температуры отжига слабооблученных образцов чистого  $n - \text{InAs}$  по сравнению с необлученными, здесь возможна следующая интерпретация. При облучении часть комплексов распадается полностью, а другие - переходят в возбужденное состояние, т.е. расстояние между составляющими комплекса атомами увеличивается, но электрон еще остается связанным с ним. В этом состоянии комплекс скорее напоминает близкорасположенную пару Френкеля, состоящую из разных атомов (а не междоузельного атома и вакансии). Судя по экспериментальным результатам, эти возбужденные состояния при сравнительно низких температурах медленно релаксируют. При повышении температуры часть из них релаксирует к равновесному состоянию, а остальные распадаются на отдельные ионы или атомы, отдавая при этом электрон в зону проводимости.



Зависимость добавочной концентрации свободных электронов  $n - \text{InAs}$  от времени нагрева

$T_1 = 723 \text{ K}$	● - I расчетное значение
	▲ - I' эксперимент
$T_2 = 923 \text{ K}$	○ - 2 расчет
	■ - 2' эксперимент
$T_3 = 1123 \text{ K}$	× - 3 расчет
	⊖ - 3' эксперимент

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dixon J.R., Enright D.P., Role of impurities in the heat treatment effects observed in Indium Arsenide, Journ Appl. Phys. 1959, vol. 30, p.1462.
2. Aukerman L.W., Radiation-Produced Energy Levels in Compound Semiconductor. Journ. Appl. Phys., 1959, vol.30, p.1239.
3. Kekelidze N.P., Kekelidze G.P. Radiation effects in Indium Phosphide, Indium Arsenide Compounds and their Solid Solutions. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, 1972, (Inst. Conf. Ser. 16), 1973, p.387-393,; Radiation Defects in Semiconductors, 1976, (Inst. Conf. Ser. 31), 1977 p.387-394.
4. Bedjemi M., Leloup J., Djerassi H., Albany J.H., Donor centers induced by electron irradiation at 0°C and by heat treatment in n-type In-As.

в кн. "Международная конференция по радиационной физике полупроводников и родственных материалов" Тбилиси, 1980, с.634-40.

5. Маделунг С. Физика полупроводниковых соединений элементов III и IV групп. Москва, 1967, с.29.
6. Амагуни К.М., Айрапетян С.А., Никогосян С.К., Саакян В.А. Влияние электронного облучения на тепло- и электрофизические свойства  $n$  -  $\text{InAs}$ , Изв.АН АрмССР, Физика, 1979, т.14, с.134-137.

7. Reiss H., Fuller C.S. and Morin F.J., Chemical Interactions Among Defects in Germanium and Silicon, Bell System Tech. Journ., 1956, vol.35, p.535-636.

Рукопись поступила 18 октября 1985 г.

С.Н.НИКОГОСЯН, В.А.СААКЯН

ВЛИЯНИЕ НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В  $\text{InAs}$  ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Редактор Л.П.Мукаян

Технический редактор А.С.Абрамян

---

Подписано в печать 5/ХП-85г. ВФ-09Г70 Формат 60x84/16  
Офсетная печать. Уч. изд. л. 0,5 Тираж 299 экз. Ц. 8 к.  
Зак. тип. № 572 Индекс 3624

---

Отпечатано в Ереванском физическом институте  
Ереван 36, Маркаряна 2