

©1994 г.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОМ ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

Г.И.Кольцов, С.Ю.Юрчук

Московский институт стали и сплавов,

117936, Москва, Россия

(Получена 16 июня 1993 г. Принята к печати 1 апреля 1994 г.)

При создании фоточувствительных $p^+ - n$ -структур из фосфида галлия методом ионной имплантации обнаружено наличие целого ряда глубоких уровней. Анализ влияния технологических операций на спектр глубоких уровней позволил сделать ряд предположений о возможной природе некоторых из них [1]. Цель данной работы — выяснить процессы формирования и распада дефектов при имплантации и последующем отжиге.

В качестве объекта исследования были выбраны эпитаксиальные пленки, легированные и не легированные азотом. Концентрация электронов в эпитаксиальных слоях находилась в пределах $6.2 \cdot 10^{16} - 3.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Фосфид галлия специально не легировали, поэтому концентрация электронов в них определялась концентрацией неконтролируемой примеси кремния, попадающего в эпитаксиальные слои из кварцевых частей установки для роста пленок. Присутствие азота, как было показано ранее [1], изменяет спектр глубоких уровней в фосфиде галлия и, следовательно, должно влиять на процессы отжига дефектов.

Процессы образования дефектов в GaP при ионной имплантации моделировали, облучая пластины быстрыми электронами с энергией $E = 6 \text{ мэВ}$ и потоками $5 \cdot 10^{15} - 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Термический отжиг (ТО) при температурах 373–1073 К в течение 15 мин проводили в атмосфере аргона, а импульсный (быстрый) термический отжиг (БТО) при температурах 873 и 1073 К в течение 1–90 с на установке УЛО ПСЭ-13-002. В обоих случаях при отжиге поверхность пластин защищали диэлектрической пленкой AlN, нанесенной методом магнетронного распыления.

Установка для измерения спектров методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) позволяла определить изменение емкости с точностью до 10^{-3} пФ в диапазоне температур от 77 до

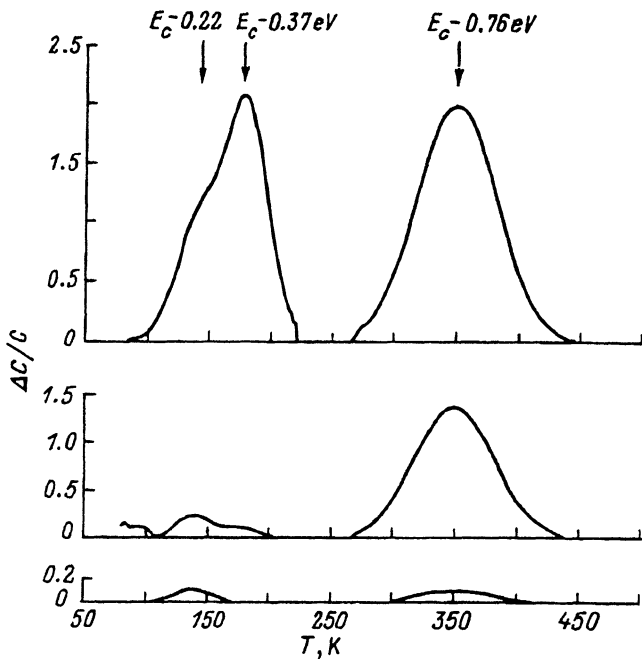


Рис. 1. Влияние термического отжига на спектры РСГУ GaP:N, облученного электронами. Концентрация свободных электронов в GaP $n = 7.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; поток и энергия электронов $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и 6 мэВ соответственно, время отжига $t_{\text{ann}} = 15$ мин; 1 — после облучения. Температура отжига T_{ann} , °C: 2 — 200, 3 — 600.

450 K, что давало возможность исследовать глубокие центры с энергией ионизации до ~ 0.9 эВ. Спектры РСГУ измеряли после электронной обработки и последующих отжигов. Расчет параметров глубоких центров проводился по методике, предложенной в [1].

Обнаружено, что в структурах, содержащих азот, после облучения присутствует центр с энергией ионизации $E_d - 0.76$ эВ и два близколежащих центра с энергиями $E_c - 0.22$ эВ и $E_c - 0.37$ эВ (рис. 1). Для образцов, не легированных азотом и выращенных при отклонении паровой фазы от стехиометрического состава в сторону преобладания фосфора, наряду с центром с $E_c - 0.76$ эВ обнаружен центр с $E_c - 0.6$ эВ (рис. 2), хотя до облучения он отсутствовал. Кроме того, установлено, что концентрация дефектов, введенных электронным облучением, значительно выше для материала, легированного азотом, чем не легированного им. Например, при приблизительно одинаковом уровне легирования $(6-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ концентрация центров с энергией ионизации $E_c - 0.76$ эВ в материале, содержащем азот, равна $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при потоке электронов $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, тогда как в безазотном материале она составляет $7.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при потоке $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Концентрация глубоких центров с энергиями ионизации $E_c - 0.76$ эВ и $E_c - 0.37$ эВ, введенных электронным облучением, уменьшается с увеличением исходной концентрации электронов в n -слое. Например, в безазотном материале при увеличении уровня легирования с $8.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $3.23 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ концентрация центров с энер-

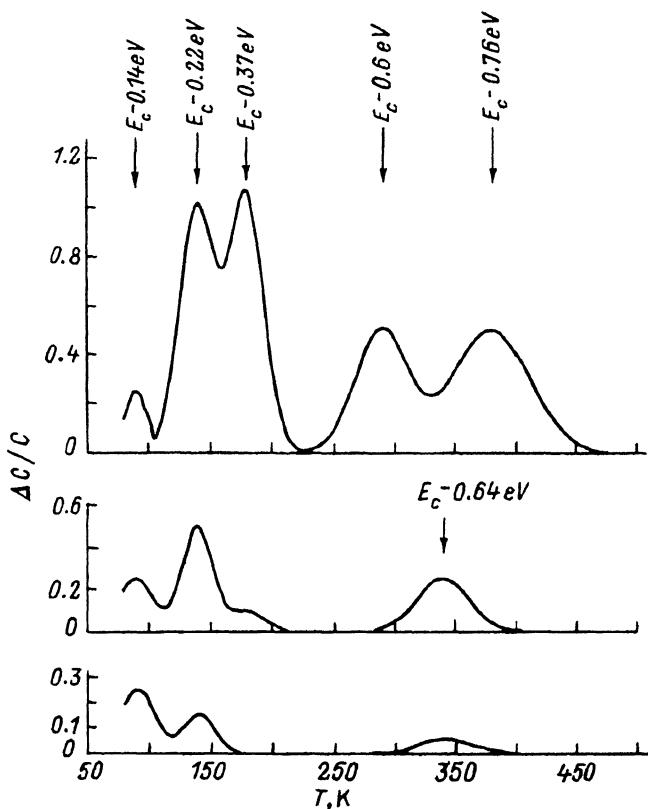


Рис. 2. Влияние термического отжига на спектры РСГУ GaP, облученного электронами.

$n = 3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\Phi = 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $t_{\text{ann}} = 15 \text{ мин}$;

1 — после облучения. Температура отжига T_{ann} , °C: 2 — 200, 3 — 400.

гней $E_c - 0.76 \text{ эВ}$ при потоке облучения $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ уменьшается от $7.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $4.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Если центр с энергией ионизации $E_c - 0.76 \text{ эВ}$ представляет собой комплекс, главной составной частью которого является антиструктурный дефект типа P_{Ga} [1], то присутствие кремния затрудняет образование такого дефекта. Кремний, так же как фосфор, занимает вакансии галлия, появившиеся в результате электронного облучения. Присутствие азота, напротив, способствует образованию антиструктурного дефекта, поскольку, во-первых, азот обычно располагается в подрешетке фосфора, оставляя фосфор в междоузлиях, а, во-вторых, присутствие в паровой фазе соединения NH_3 ведет к образованию вакансий типа V_{P} и V_{Ga} [1]. Все это способствует как образованию дефектов P_{Ga} , так и центров с энергиями $E_c - 0.22 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.37 \text{ эВ}$.

Обнаружено, что дефекты, введенные в GaP, легированный азотом, более стабильны при отжиге. При ТО безазотных образцов практически все центры исчезают уже при температуре 673 К, тогда как в образцах, легированных азотом, даже при 873 К остаются центры с энергией $E_c - 0.76 \text{ эВ}$ ($N_t = 8.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и $E_c - 0.22 \text{ эВ}$ ($N_t = 1.36 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Кро-

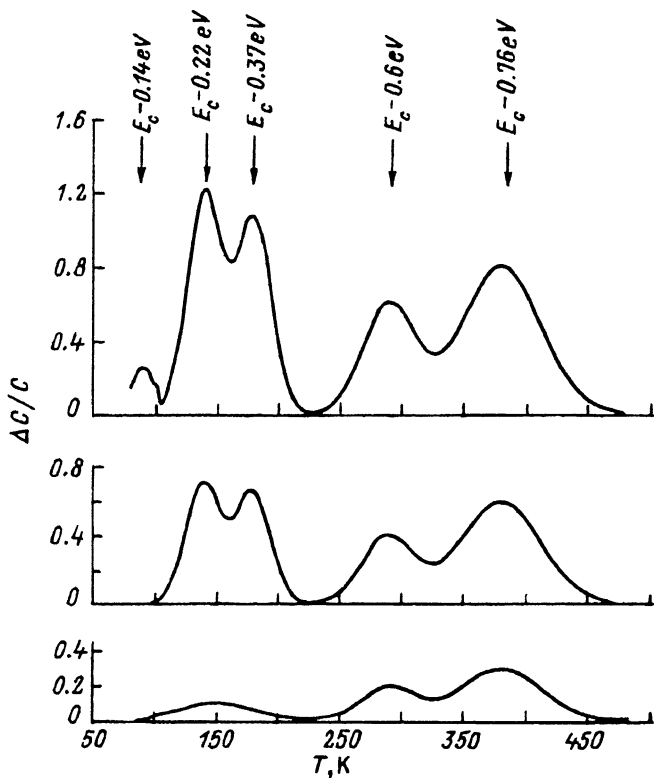


Рис. 3. Влияние быстрого термического отжига на спектры РСГУ GaP, облученного электронами.

$n = 8.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $\Phi = 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $T_{\text{ann}} = 873 \text{ K}$;

I — после облучения. Время отжига t_{ann} , с: 2 — 2, 3 — 10.

ме того, появляются новые центры с энергиями ионизации $E_c - 0.41 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.5 \text{ эВ}$. С увеличением температуры и времени отжига концентрация этих центров растет. При быстром термическом отжиге безазотных образцов ($T = 873 \text{ K}$) практически все центры отжигаются уже после времени отжига $t_{\text{ann}} = 10 \text{ с}$ (рис. 3). В образцах, легированных азотом, даже после 90 с отжига (рис. 4) некоторые центры еще наблюдаются. Аналогичная закономерность обнаружена и при более высоких температурах отжига (1073 K). Это можно объяснить тем, что при попадании азота в подрешетку фосфора возможно образование связей GaN, за счет чего формируются области сжатия, присутствие которых рядом с дефектом препятствует его взаимодействию с другими дефектами, а это делает дефект более стабильным. Наличие областей сжатия препятствует диффузии простых дефектов в кристалле, а значит, и отжигу комплексов. Наличие центра с энергией $E_c - 0.41 \text{ эВ}$ объясняется тем, что азот может встраиваться на место галлия (два атома азота, симметрично смещенные относительно вакансии галлия [2]). Причем с увеличением температуры и времени отжига концентрация этого центра растет.

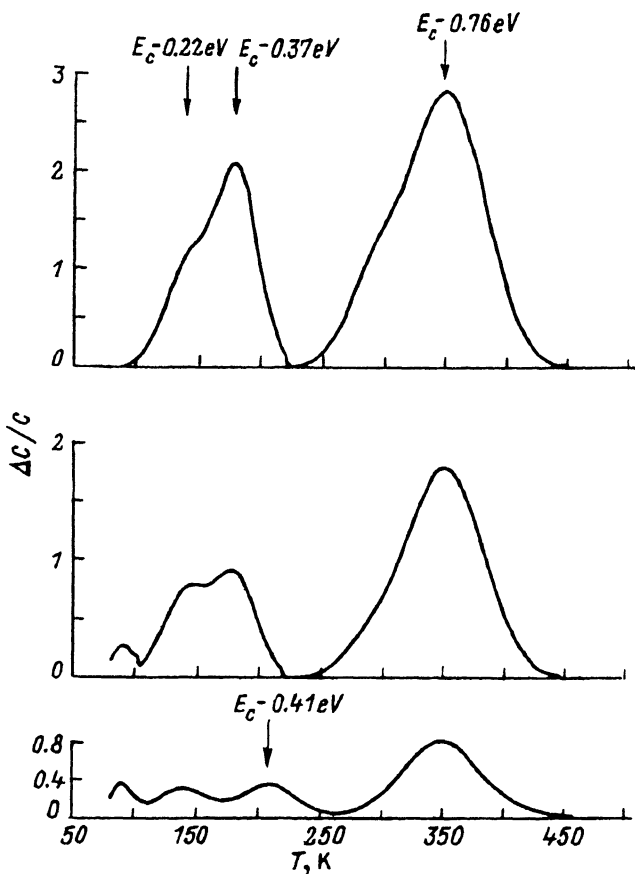


Рис. 4. Влияние быстрого термического отжига на спектры РСГУ GaP:N, облученного электронами.

$n = 7.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $T_{\text{ann}} = 873 \text{ К}$;

1 — после облучения. Время отжига t_{ann} , с: 2 — 5, 3 — 90.

Центры с энергиями $E_c - 0.6 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.76 \text{ эВ}$ отжигаются с одинаковой скоростью, и можно полагать, что механизмы отжига этих центров подобны. Это означает, что в структуре этих центров имеются те же составляющие. Если принять, что глубокий центр с $E_c - 0.76 \text{ эВ}$ представляет собой сложный комплекс с присутствием в нем антиструктурного дефекта P_{Ga} [1], то и центр с $E_c - 0.6 \text{ эВ}$ имеет в своей основе тот же дефект. В работе [1] сделано предположение о структуре центра с $E_c - 0.76 \text{ эВ}$, состоящее в том, что он является комплексом типа $P_{\text{Ga}} - V_{\text{P}} - V_{\text{Ga}}$. В качестве структуры центра с $E_c - 0.6 \text{ эВ}$ можно предложить комплекс дефектов P_{Ga} и P_i (межузельный фосфор), так как он появляется в образцах, выращенных при избытке фосфора в паровой фазе. Отсутствие этого центра в образцах, легированных азотом, объясняется более высокой концентрацией вакансий [1] и поэтому введенный при облучении P_i не успевает взаимодействовать с P_{Ga} , аннигилирует с V_{P} .

На основании принятых моделей могут быть рассмотрены возможные механизмы отжига центров с энергиями ионизации $E_c-0.76$ эВ и $E_c-0.6$ эВ. При разрушении менее устойчивого центра с $E_c-0.6$ эВ и взаимодействии P_i с V_P на месте дефекта с $E_c-0.76$ эВ образуется новый центр $P_{Ga}-V_{Ga}$ с энергией $E_c-0.64$ эВ (рис. 2). Можно предположить, что имеет место и взаимодействие P_i с вакансиями фосфора из комплексов с энергиями $E_c-0.22$ эВ и $E_c-0.37$ эВ, и тогда центр с $E_c-0.76$ эВ перестраивается в комплекс $P_{Ga}-V_P-V_{Ga}-P_i$, как предложено в [3].

При температуре БТО 873 К с увеличением времени отжига концентрация центров с $E_c-0.6$ эВ и $E_c-0.76$ эВ уменьшается с равной скоростью и центра с $E_c-0.64$ эВ не образуется (рис. 3). Этот факт свидетельствует о том, что межзельный фосфор в центре с $E_c-0.6$ эВ взаимодействует с вакансиями более мелких центров, что и наблюдается при ТО. При БТО вакансии не успевают взаимодействовать с P_i и отжиг центра с $E_c-0.6$ эВ идет достаточно медленно, т.е. скорость отжига сложных дефектных комплексов ограничена диффузией простых дефектов. Наличие смещения P_i из узла к V_{Ga} с образованием $P_{Ga}-V_P-V_{Ga}-P_i$, как предложено в [3], вероятно, имеет место для центра с $E_c-0.76$ эВ уже при достаточно высокой температуре (1073 К) и длительном отжиге (90 с).

При температуре БТО 1073 К скорость отжига центра с $E_c-0.37$ эВ значительно выше, чем центра с $E_c-0.22$ эВ, так же как и при ТО (рис. 2). Как утверждается в работе [4], эти центры не могут быть разными зарядовыми состояниями одного и того же дефекта. Более вероятно структура, предложенная в [1]: $Si_{Ga}-V_P$ ($E_c-0.22$ эВ) и V_P-V_{Ga} ($E_c-0.37$ эВ), так как комплекс $V_{Ga}-V_P$ менее стабилен [5].

Исходя из экспериментальных результатов, можно сделать следующие выводы.

1. Установлено влияние легирующих примесей на процессы дефектообразования при электронном облучении. Донорная примесь (кремний) конкурирует с фосфором за место в подрешетке галлия, снижая концентрацию глубокого центра, содержащего P_{Ga} ($E_c-0.76$ эВ). Наличие примеси азота в эпитаксиальной пленке приводит к увеличению концентрации глубоких центров с $E_c-0.22$ эВ, $E_c-0.37$ эВ и $E_c-0.76$ эВ, введенных электронным облучением.

2. Скорость удаления радиационных дефектов в фосфиде галлия ограничивается процессами диффузии простых дефектов. Длительный отжиг более эффективен для удаления радиационных дефектов. Присутствие азота в фосфиде галлия ограничивает процессы диффузии дефектов, поэтому глубокие центры, введенные электронным облучением в GaP(N), более стабильны.

3. Анализ полученных результатов дает возможность предложить возможную структуру некоторых глубоких центров: центр $Si_{Ga}-V_P$ с энергией ионизации $E_c-0.22$ эВ, центр $V_{Ga}-V_P$ с энергией $E_c-0.37$ эВ, центр $P_{Ga}-P_i$ с энергией $E_c-0.6$ эВ и центр $P_{Ga}-V_P-V_{Ga}$ с энергией $E_c-0.76$ эВ.

Список литературы

- [1] Г.И. Кольцов, С.Ю. Юрчук, В.Д. Алешин, Ю.И. Кунакин. ФТП, **24**, 782 (1990).
- [2] G. Ferenczi, T. Pavelka, M. Somogyi. Physica B, **116**, 436 (1983).
- [3] S.-K. Min, E.K. Kim, H.Y. Cho. J. Appl. Phys., **63**, 4422 (1988).
- [4] D.V. Lang, L.C. Kimerling. Appl. Phys. Lett., **28**, 248 (1976).
- [5] J.C. Bourgoin, H.J. von Bardeleben, D. Stievenard. J. Appl. Phys., **64**, R65 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

Study of Nature of Deep-level Centers in Ion-implanted Gallium Phosphide

G.I. Koltsov, and S.Yu. Yurchuk

Institute of Steel and Alloys, 117936, Moscow, Russia

Spectra of deep levels in undoped and doped with nitrogen GaP after electron irradiation (6 MeV) and following thermal and fast thermal annealing were studied. The effect of impurities on the defect formation processes at the electron irradiation and on the rate of the deep-level centers annealing has been established. A possible structure of some deep-level centers has been proposed.
