

ВВЕДЕНИЕ АКЦЕПТОРНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ФОТОЯДЕРНОМ ЛЕГИРОВАНИИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

© Н.И.Акулович, В.А.Быковский, Л.М.Карпович,
В.В.Петренко,* В.И.Утенко, В.Ф.Шох

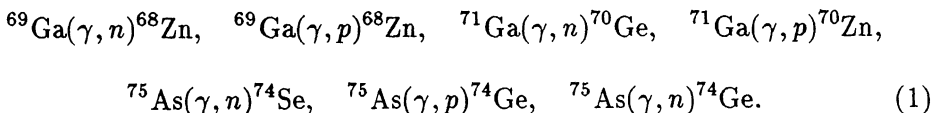
Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов,
220115 Минск, Республика Беларусь

*Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова,
123182 Москва, Россия

(Получена 7 июля 1994 г. Принята к печати 18 апреля 1995 г.)

Исследовались электрофизические свойства и фотолюминесценция эпитаксиальных слоев GaAs, легированных примесями Se, Ge, Zn методом фотоядерных реакций при облучении тормозными γ -квантами. Установлено, что отжиг радиационных дефектов, стабилизация электрофизических параметров и интенсивности рекомбинационного излучения происходят при $T \geq 500^\circ\text{C}$. Показано, что в процессе фотоядерного легирования происходит компенсация арсенида галлия. Анализ спектров фотолюминесценции позволил обнаружить компенсирующие акцепторы Zn. Обсуждается участие остаточной технологической примеси С в процессах радиационного дефектообразования и радиационно стимулированной диффузии.

Основные закономерности введения трансмутационных примесей при фотоядерном легировании (ФЯЛ) арсенида галлия и ряда других полупроводниковых материалов были теоретически рассмотрены в [1]. Согласно [1], при энергиях γ -квантов 15–30 МэВ доминируют ядерные реакции с эмиссией u только одного нуклона (протона или нейтрона), и образуются новые ядра с массовыми числами на единицу меньше исходных. Зарядовые числа новых ядер могут быть как на единицу меньше, так и на единицу больше исходных. Сечения реакций с большими изменениями зарядовых и массовых чисел по крайней мере на порядок меньше. При облучении арсенида галлия высокоэнергетическими γ -квантами могут протекать следующие фотоядерные реакции с участием атомов матрицы основного вещества:



Примеси Zn и Se проявляют себя в арсениде галлия как акцепторы и доноры соответственно, независимо от способа получения и легирования материала [2]. Примесные атомы Ge могут проявлять себя как доноры или акцепторы в зависимости от того, в какую (галлиевую или мышьяковую) подрешетку они будут встраиваться. Согласно реакциям (1), атомы Se в процессе ФЯЛ образуются как из атомов Ga, так и из атомов As. Помимо этого, тип примесного центра (донор или акцептор) будет также зависеть от того, останется ли трансмутационный атом Ge в исходном узле или выйдет в междоузлие. В первом случае атомы Ge, образовавшиеся в узлах Ga, будут донорами, тогда как другая часть, образовавшаяся в узлах As, соответственно, акцепторами. Если же трансмутационные атомы Ge выходят в междоузлие, что является вероятным, поскольку энергия отдачи воспринимается тяжелыми частицами (n, p), то картина усложняется, и пространственная локализация введенной примеси германия после отжига будет также зависеть от вида и концентрации сопутствующих радиационных дефектов (РД). В связи с этим вывод о преимущественном введении донорных примесей при ФЯЛ GaAs, сделанный в [1] без анализа возможной пространственной локализации трансмутационных атомов, требует экспериментальной проверки. Так, например, оценка соответствия расчетных и экспериментально наблюдаемых концентраций электрически активных примеси в нейтронно легированном GaAs является предметом дискуссий [3,4].

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию электрической и рекомбинационных свойств ФЯЛ арсенида галлия. Исходным материалом для легирования являлись высокочистые эпитаксиальные слои (ЭС) GaAs толщиной 7–12 мкм, выращенные методом хлоридной эпитаксии на полуизолирующих и высоколегированных (n^+) подложках. Концентрация электронов составляла $n = (1-2) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а подвижность $\mu = (6-13) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $T = 77 \text{ К}$. Облучение образцов осуществлялось тормозными γ -квантами быстрых электронов с максимальной энергией $E = 30 \text{ МэВ}$. Суммарная экспозиционная доза на входе кремниевого фильтра, за которым располагались образцы, составляла $D = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Изохромный ($t = 15 \text{ мин}$) отжиг осуществлялся в потоке водорода в диапазоне температура $T = 100-500 \text{ }^\circ\text{C}$. В процессе отжига исследовались электропроводность, эффект Холла при 300 и 77 К, низкотемпературная ($T = 4.2 \text{ К}$) фотолюминесценция (ФЛ).

На рис. 1 приведены характерные зависимости удельного сопротивления и подвижности электронов от температуры изохронного отжига для одного из исследованных образцов. Анализ кривых отжига показывает, что в процессе ФЯЛ в GaAs вводятся преимущественно простые РД, о чем свидетельствует отжиг, проходящий в одну стадию при $T = 200-400 \text{ }^\circ\text{C}$. При температурах отжига $T \geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ электрические параметры образцов стабилизируются. Поскольку при ФЯЛ GaAs могут образовываться как доноры, так и акцепторы, рассчитываемая из холловских измерений величина эффективной концентрации электронов $n = N_D - N_A$ не может объективно отражать процесс введения примесей. В то же время подвижность электронов, измеряемая при $T = 77 \text{ К}$, когда влияние фононов на процессы рассеяния носителей в значительной степени ослаблено, сильно зависит от суммар-

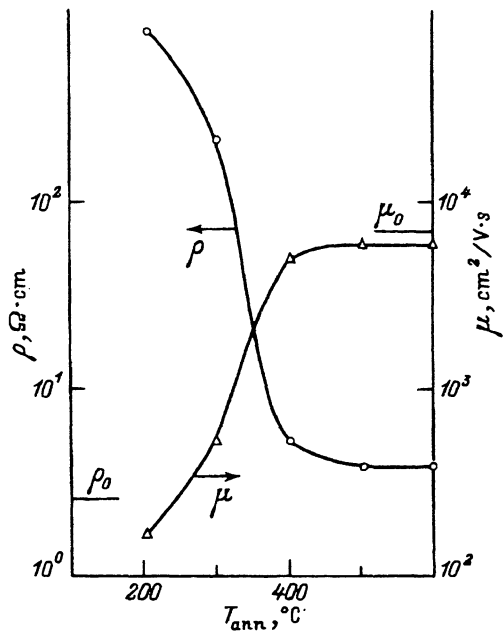


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления (ρ) и холловской подвижности электронов (μ) от температуры изохронного отжига фотоядерно-легированных эпитаксиальных слоев GaAs. Горизонтальными линиями обозначены уровни значений ρ_0 и μ_0 в исходных образцах до облучения.

ной концентрации ионизованных примесей $N = N_D + N_A$ [5]. Оценки суммарной концентрации ионизованных примесей в исходных и ФЯЛ образцах, проведенные на основании [5], показали увеличение N от $1.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $3.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, сопровождающееся ростом степени компенсации $K = N_D/N_A$ от 0.7 до 0.85. Приведенные результаты показывают, что в процессе ФЯЛ в материал вводятся как доноры, так и акцепторы, что сопровождается ростом степени компенсации. Установить химическую природу компенсирующей примеси позволило изучение спектров фотолюминесценции.

Для спектров фотолюминесценции исходных ЭС, выращенных на полуизолирующих подложках (рис. 2,а), характерна структура интенсивной высокоэнергетической полосы, обусловленная поляритонами X и экситонами, связанными на донорах и акцепторах — D^0, X ; D^+, X ; A^0, X . В более низкоэнергетической области 1.470–1.495 эВ наблюдается менее интенсивная полоса межпримесных излучательных переходов с участием мелких доноров и акцепторов углерода $D^0 - A^0(C)$ [6]. Для ЭС, выращенных на n^+ -подложках, также характерна экситонная структура с основной линией D^+, X и очень слабые полосы примесных $e - A^0(C)$ и межпримесных $D^0 - A^0(C)$ излучательных переходов с участием остаточных акцепторов С (рис. 2,д). Исследованные слои слабо компенсированы мелкими остаточными технологическими примесями, поэтому в спектрах ФЛ проявляется слабая линия остаточной примеси кислорода 1.4889 эВ (рис. 2,а,д).

Облучение γ -квантами приводит к исчезновению экситонного излучения вследствие введения РД, и основной в спектрах ФЛ становится полоса межпримесных переходов с участием акцепторов углерода (рис. 2,б,е). Восстановление экситонного излучения наблюдается после отжига при $T = 300\text{--}350^\circ\text{C}$ и соответствует резкому изменению

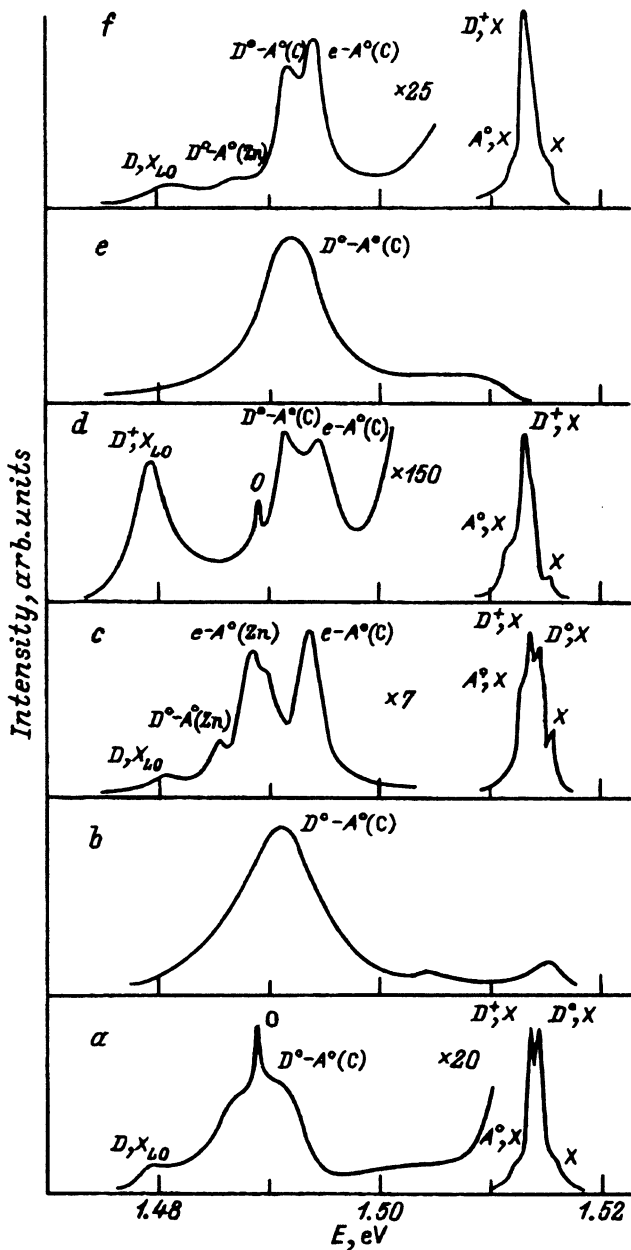


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ($T = 4.2$ K) фотоядерно-легированных эпитаксиальных слоев GaAs. Исходные ЭС: a — на полужолирующей подложке, d — на сильно легированной n^+ -подложке. Фотоядерно-легированные ЭС: Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$: b, e — 100, c, f — 400.

электрических параметров образцов. Структура экситонного излучения восстанавливается во всех деталях, интенсивность излучения (а значит, и излучательное время жизни носителей) достигает стационарных значений при $T = 500^\circ\text{C}$.

Существенная особенность для ФЯЛ ЭС на полуизолирующих подложках состоит в появлении новых полос примесных и межпримесных излучательных переходов с участием трансмутационных акцепторов цинка $e - A^0(\text{Zn})$, $D^0 - A^0(\text{Zn})$ (рис. 2, c). В отличие от исходных ЭС в спектрах ФЛ облученных и отожженных образцов отчетливо проявляются примесные переходы с участием акцепторов углерода $e - A^0(\text{C})$ (рис. 2, a, c). В ряде образцов этой серии полосы излучения с участием акцепторов Zn доминируют по интенсивности под полосами углерода, что связано с различной концентрацией остаточного углерода в исходных ЭС.

В спектрах фотолюминесценции ФЯЛ ЭС на n^+ -подложках полосы излучения с участием трансмутационных акцепторов Zn проявляются как слабые перегибы на фоне доминирующих полос примесных и межпримесных переходов с участием акцепторов углерода $e - A^0(\text{C})$, $D^0 - A^0(\text{C})$ (рис. 2, f). При этом, как отмечалось выше, в исходных ЭС наблюдались лишь слабые полосы примесных переходов с участием остаточных акцепторов углерода (рис. 2, d). Объяснить данный результат можно радиационно стимулированной диффузией остаточных технологических акцепторов углерода из подложечного материала в эпитаксиальный слой в процессе облучения [7]. Необходимо отметить, что для сильно легированных монокристаллов GaAs требования к концентрации остаточного углерода значительно менее критичны, чем для полуизолирующих, где концентрация углерода составляет менее $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [2]. В работе [8] исследованиями спектров оптического поглощения было установлено участие примесных атомов углерода в процессах дефектообразования в облученных высокоэнергетическими электронами кристаллах GaAs. Нами при исследовании нейтронно легированного GaAs было показано [9], что остаточные акцепторы углерода входят в состав центров безызлучательной рекомбинации с участием РД. Таким образом, участие углерода в процессах дефектообразования в облученном GaAs дает основания предполагать его радиационно стимулированную диффузию на макроскопические расстояния из подложки в эпитаксиальный слой.

Проанализируем результаты электрических измерений и спектров ФЛ с точки зрения введения трансмутационных примесей и возможностей легирования кристаллов GaAs. Детальная информация о сечениях фотоядерных реакций в полупроводниковых материалах со сложным изотопным составом отсутствует, а в работе [1] приведены относительные значения коэффициентов трансмутации, полученные усреднением сечений реакций по спектру тормозного γ -излучения высокоэнергетических электронов. Для ФЯЛ кристаллов GaAs, согласно приведенным в [1] оценкам, концентрация трансмутационных донорных примесей Se, Ge более чем в 2 раза превосходит концентрацию акцепторов Zn, а легируемый материал должен обладать проводимостью n -типа. Результаты исследования электрических свойств указывают, что исходные эпитаксиальные слои GaAs n -типа проводимости после

фотоядерного легирования компенсируются. В спектрах ФЛ наблюдается остаточный технологический акцептор углерода, а из возможных трансмутационно вводимых акцепторных примесей (Zn Ge) отчетливо проявляется только цинк. Вместе с тем, как отмечалось выше, акцепторная локализация трансмутационных атомов Ge вполне вероятна. Анализ спектров низкотемпературной ФЛ позволяет установить акцепторную локализацию мелкой амфотерной примеси Ge в кристаллах GaAs. Так, например, в спектрах ФЛ нейтронно легированного GaAs отчетливо проявляются акцепторы трансмутационной примеси Ge, хотя их концентрация значительно меньше концентрации вводимых донорных примесей Se, Ge [9]. Однако обнаружить в спектрах ФЛ фотоядерно легированных эпитаксиальных слоев GaAs полосу излучения с участием акцепторов Ge не удастся вследствие их низкой концентрации и присутствия в спектральной области 1.474–1.479 эВ, где проявляются переходы $D^0 - A^0(\text{Ge})$, интенсивного фоновое повторения экситонных линий D, X . Из этого результата следует, что вводимые при фотоядерных реакциях трансмутации атомы Ge в кристаллах GaAs в основном проявляют донорные свойства. Установить тип трансмутационных донорных примесей (Se, Ge) из обычных спектров ФЛ крайне сложно и для этого необходимы магнитооптические исследования с высоким спектральным разрешением (лучше 0.1 мэВ) [10] или метод фототермической ионизационной спектроскопии (PTIS) [3,11]. Таким образом, из всех вводимых методом фотоядерного легирования примесей (Se, Ge, Zn) за компенсацию эпитаксиальных слоев GaAs ответственны трансмутационные акцепторы Zn. Вместе с тем остаточные технологические акцепторы углерода, присутствующие в материалах подложек, также участвуют в компенсации ФЯЛ эпитаксиальных слоев вследствие процессов радиационно стимулированной диффузии. Для установления роли каждой из этих примесей в компенсации ФЯЛ GaAs необходимо использовать дозы облучения, при которых концентрация трансмутационно вводимых примесей будет существенно превышать общую концентрацию $N = N_D + N_A$ мелких остаточных донорных и акцепторных примесей в исходных кристаллах, как, например, в случае ФЯЛ кристаллов кремния [12,13]. В этом случае могут быть получены значения фотоядерных реакций и оценена перспективность метода ФЯЛ для кристаллов GaAs.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] В.В. Заблочкий, Н.А. Иванов, В.Ф. Космач, Н.Н. Леонов, В.М. Остроумов. ФТП, **20**, 625 (1986).
- [2] Л. Холлан, Дж. Холлейс, Дж. Брайс. В сб.: *Актуальные проблемы материаловедения* (М., 1983) вып. 2.
- [3] T.S. Low, M.H. Kim, B. Kee, B.J. Skromme, T.R. Lepkowski, G.E. Stillman. *J. Electron. Mater.*, **14**, 477 (1985).
- [4] J. Garrido, J.I. Gastano, L. Pioqueras, V. Alcodor. *J. Appl. Phys.*, **57**, 2186 (1985).
- [5] W. Walukiewicz, J. Lagowski, H.C. Gatos. *J. Appl. Phys.*, **53**, 759 (1982).
- [6] D.J. Ashen, P.J. Dean, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, A.M. White, P.D. Greene. *J. Phys. Cnem. Sol.*, **36**, 1041 (1975).

- [7] В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.З. Вязова. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках* (М., 1981).
- [8] J.D. Collkins, G.A. Gledhill, R. Murray, P.S. Wanlra, R.C. Neuman. *Phys. St. Sol. (b)*, **151**, 459 (1989).
- [9] В.А. Быковский, В.А. Гирий, Ф.П. Коршунов, В.И. Утенко. *ФТП*, **23**, 79 (1989).
- [10] D.C. Reynolds, K.K. Bajaj, C.M. Litton. *Sol. St. Commun.*, **53**, 1061 (1985).
- [11] G.E. Stillman, T.S. Low, B. Lee. *Sol. St. Commun.*, **53**, 1041 (1985).
- [12] D.J.S. Findlay, D.H.J. Totterdell. *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 388 (1988).
- [13] N.I. Akulovich, V.A. Bykovskii, V.V. Petrenko, L.M. Karpovich, V.I. Utenko. *ФТП*, **24**, 294 (1990).

Редактор В.В. Чалдышев

Introduction of acceptor impurities under the photonuclear doping of gallium arsenide

N.I.Akulovich, V.A.Bykovskii, L.M.Karpovich, V.V.Petrenko, V.I.Utenko, V.F.Shokh*

Minsk Scientific-Research Institute of Radio Materials, 220115 Minsk, Belarus
 *I.V.Kurchatov Institute of Atomic Energy, 123182 Moscow, Russia

A study has been made of electrophysical properties and photoluminescence of GaAs epitaxial layers doped with Ge, Ge, and Zn by photonuclear reactions under braking γ -quantum irradiation. It was found that the radiation-induces defects annealing as well as stabilization of electrical parameters and radiative recombination intensity take place at $T > 500^\circ\text{C}$. Compensation of GaAs was shown to occur in the process of the photonuclear doping. An analysis of the photoluminescence spectra made it possible to reveal compensating Zn-acceptors. The role of the residual grown-in C-impurity in the processes of defect formation and radiation-induced diffusion is discussed.