

## ПОНИЖЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ $V_{As}Zn_{Ga}$ В GaAs ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Винник Е. В., Глинчук К. Д., Гуровцев В. И., Прохорович А. В.

На основе тщательного анализа индуцированных нейтронным воздействием изменений в спектрах люминесценции  $p$ -GaAs(Zn) показано, что облучение кристаллов арсенида галлия быстрыми нейтронами приводит к сдвигу реакции термического разрушения комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  на изолированные компоненты  $V_{As}$  и  $Zn_{Ga}$  в сторону более низких температур прогрева. Наблюдаемый эффект объясняется понижением термической стабильности комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  вследствие уменьшения энергии связи компонентов комплекса из-за ассоциации последними подвижных радиационных дефектов.

**Введение.** Одной из важнейших характеристик комплексов в полупроводниках (в частности, сформированных ближайшими соседями — вакансией мышьяка  $V_{As}$  и атомом цинка в галлиевой подрешетке  $Zn_{Ga}$  в GaAs) является их термическая стабильность [1]. Изучая влияние нейтронного облучения и последующих отжигов на люминесценцию  $p$ -GaAs, мы впервые обнаружили нетривиальный эффект понижения термической стабильности комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  при радиационном воздействии.<sup>1</sup> На радиационно-стимулированном распаде комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$ , а также на механизме, объясняющем указанное явление, мы и остановимся далее.

### 1. Методика

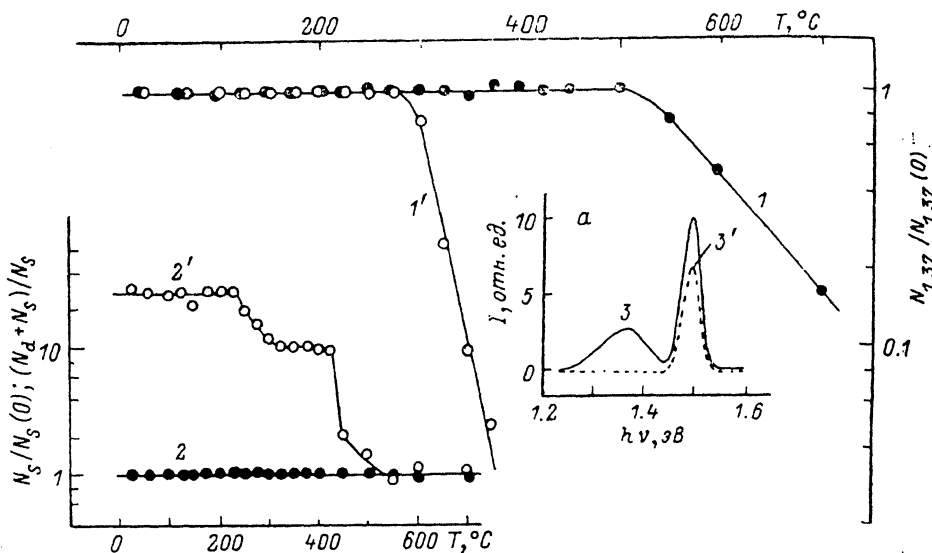
Исходными для опытов являлись легированные атомами цинка кристаллы  $p$ -GaAs. Концентрации атомов цинка в них  $N_{Zn} \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , равновесных дырок  $p_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \approx N_{Zn}$ , «ростовых» комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$   $N_{1.37}(0) \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $s$ -центров безызлучательной рекомбинации электронов и дырок  $N_s(0)$ ; коэффициент захвата электронов комплексами  $V_{As}Zn_{Ga}$   $c_{n1.37}$ , а  $s$ -центрами —  $c_{ns}$ ; в исходных кристаллах  $s$ -центры доминировали в процессе рекомбинации избыточных носителей тока.

Облучение быстрыми нейтронами проводилось при  $T \leq 60^\circ \text{C}$  (средняя энергия нейтронов  $E \approx 2 \text{ МэВ}$ , интегральная доза облучения  $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Средняя концентрация созданных нейтронным облучением точечных дефектов  $N_d(0) \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [ $N_d(0) \gg N_{1.37}(0)$ ], коэффициент захвата ими электронов  $c_{ns}$ .

Изохронный (длительностью 30 мин) отжиг облученных и контрольных необлученных кристаллов  $p$ -GaAs(Zn) проводился при  $T \leq 700^\circ \text{C}$  в условиях, исключающих проникновение в их объем различных загрязнений, в частности атомов меди. Концентрации комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$ ,  $s$ -центров и точечных радиационных дефектов в отожженных кристаллах обозначаются в дальнейшем  $N_{1.37}$ ,  $N_s$  и  $N_d$  соответственно. Облучение и последующий отжиг облученных, а также контрольных необлученных кристаллов  $p$ -GaAs мало изменяли величину  $p_0$  [ $N_d(0) \ll N_{Zn}$ ].

<sup>1</sup> Рекомбинация электронов через комплексы  $V_{As}Zn_{Ga}$  приводит к появлению полосы излучения с  $h\nu_{\text{max}}(77 \text{ K}) \approx 1.37 \text{ эВ}$ , поэтому комплексы  $V_{As}Zn_{Ga}$  легко идентифицируются по спектрам люминесценции  $p$ -GaAs (см. рисунок) [2].

Люминесценция  $p$ -GaAs(Zn) возбуждалась излучением He—Ne-лазера (интенсивность возбуждения  $L$ ). Изменение концентрации комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  при радиационно-термическом воздействии определялось из сравнения изменений при 77 К в области линейности рекомбинации электронов и дырок ( $I_{1.37} \sim L$ ) интенсивности «примесной» полосы излучения с  $h\nu_{max}$  (77 К)  $\approx 1.37$  эВ  $I_{1.37}$  ( $I_{1.37} \ll L$ ) и интенсивности «собственной» полосы излучения с  $h\nu_{max}$  (77 К)  $\approx 1.50$  эВ  $I_{1.50}$  ( $I_{1.50} \ll L$ ).<sup>2</sup>



Изменение нормированных концентраций комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$   $N_{1.37}/N_{1.37}(0)$  (1, 1'),  $s$ -центров  $N_s/N_s(0)$  (2), точечных радиационных дефектов и  $s$ -центров  $(N_d+N_s)/N_s$  (2') при изохронном (30 мин) отжиге необлученных (1, 2) и облученных нейтронами (1', 2') кристаллов  $p$ -GaAs(Zn). а — спектры люминесценции прогретых при 500 °С, 30 мин необлученного (3) и облученного нейтронами (3') кристаллов  $p$ -GaAs(Zn).

## 2. Результаты

Основные данные об изменении концентрации комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  в кристаллах  $p$ -GaAs при нейтронном облучении и последующих отжигах приведены на рисунке. В нем обращает на себя внимание индуцированное нейтронным облучением существенное понижение термической стабильности комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$ , вследствие чего в облученных кристаллах наблюдается сдвиг к более низким температурам прогрева области уменьшения концентрации комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$ . При этом заметно совпадение областей пониженной термостабильности комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  и аннигиляции точечных радиационных дефектов на стоках (см. рисунок).<sup>3</sup>

## 3. Обсуждение

Последующая интерпретация полученных результатов основывается на надежно установленных данных о типе и подвижности дефектов, вводимых нейтронным облучением в GaAs, а именно: а) быстрые нейтроны создают изолированные [их концентрация  $N_d^*(0) \approx (50 \text{ см}^{-2}) \Phi \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ] и сосредоточенные в кластерах [плотность кластеров  $N_c(0) \approx (0.22 \text{ см}^{-2}) \Phi \approx 2.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , их средний радиус  $R \approx 100 \text{ \AA}$ , число дефектов в кластере  $a \approx 10^3$ , концентрация дефектов в кластере  $N_{dc}(0) = a/(4/3) \pi R^3 \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , средняя концентрация

<sup>2</sup> Очевидно,  $I_{1.37} \sim c_{n1.37} N_{1.37} / (c_{ns} N_s + c_{nd} N_d) \sim N_{1.37} I_{1.50}$ , а  $I_{1.50} \sim 1 / (c_{ns} N_s + c_{nd} N_d)$  в облученных кристаллах и  $I_{1.37} \sim N_{1.37} / N_s$ , а  $I_{1.50} \sim 1 / N_s$  в необлученных кристаллах.

<sup>3</sup> При построении кривой 2' предполагалось, что  $c_{nd} \approx c_{ns}$ ; в этом случае  $I_{1.50}(0, T) / I_{1.50}(\Phi, T) \approx (N_d + N_s) / N_s$  [очевидно,  $N_s \approx N_s(0)$  в прогретых кристаллах; см. рисунок].

рассматриваемых дефектов  $N_a^{**}(0) = aN_c(0) \approx 2.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ] точечные дефекты — межузельные атомы мышьяка  $As_i$ , галлия  $Ga_i$  и вакансии мышьяка  $V_{As}$ , галлия  $V_{Ga}$  [значения  $N_a^*(0)$ ,  $N_c(0)$ ,  $N_a^{**}(0)$  приведены для потока быстрых нейтронов  $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; очевидно,  $N_a(0) = N_a^*(0) + N_a^{**}(0)$ ] [ $2^{-6}$ ]; б) концентрация изолированных точечных дефектов составляет лишь небольшую ( $\approx 10-25\%$ ) часть от полного числа дефектов, т. е. созданные нейтронным облучением радиационные дефекты в основном сосредоточены в кластерах [ $3, 4$ ]; в) кластеры радиационных дефектов устойчивы при  $T < 260^\circ \text{C}$  и постепенно распадаются при  $T \geq 260^\circ \text{C}$ : сначала (при  $T \geq 260^\circ \text{C}$ ) происходит эмиссия вакансий мышьяка  $V_{As}$  из них, а затем (при  $T \geq 460^\circ \text{C}$ ) — межузельных атомов  $As_i$ ,  $Ga_i$ , вакансий галлия  $V_{Ga}$  [ $4$ ]; г) изолированные межузельные атомы  $As_i$  и  $Ga_i$  подвижны при  $T \geq 20^\circ \text{C}$ , а изолированные вакансии  $V_{As}$  и  $V_{Ga}$  — при  $T \geq 200^\circ \text{C}$  [ $2^{-6}$ ]; д) эмиттируемые из кластеров вакансии мышьяка  $V_{As}$  подвижны при  $T \geq 260^\circ \text{C}$ , а межузельные атомы  $As_i$ ,  $Ga_i$ , вакансии галлия  $V_{Ga}$  — при  $T \geq 460^\circ \text{C}$  [ $4$ ].

Радиационно-стимулированное разрушение комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  может происходить, вообще говоря, вследствие двух механизмов. Первый из них связан с прямым взаимодействием созданных облучением межузельных атомов мышьяка  $As_i$  с вакансионным компонентом  $V_{As}$  комплекса  $V_{As}Zn_{Ga}$  (в результате реакции  $As_i + V_{As}Zn_{Ga} \rightarrow Zn_{Ga}$  комплексы  $V_{As}Zn_{Ga}$  преобразуются в изолированные атомы цинка  $Zn_{Ga}$ ). Второй механизм связан с радиационно-стимулированным понижением термической стабильности комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  вследствие уменьшения энергии связи между компонентами комплекса (облегчается процесс термической диссоциации комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  на изолированные компоненты  $V_{As}$  и  $Zn_{Ga}$  по реакции  $V_{As}Zn_{Ga} \rightarrow V_{As} + Zn_{Ga}$ ).

По-видимому, первый механизм радиационно-стимулированного разрушения комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  не является в условиях описанного эксперимента существенным, так как рассматриваемые комплексы, с одной стороны, стабильны в области высокой подвижности изолированных межузельных атомов мышьяка и, с другой, диссоциируют в области низкой подвижности сосредоточенных в кластерах межузельных атомов мышьяка. Указанное, очевидно, связано со следующим. При используемых в опытах умеренных потоках нейтронов, создающих относительно низкие концентрации изолированных межузельных атомов мышьяка  $As_i$ , вероятность взаимодействия последних с комплексами  $V_{As}Zn_{Ga}$  мала (как показывают оценки, комплексы  $V_{As}Zn_{Ga}$  могут являться эффективным стоком примерно лишь для 1% межузельных атомов мышьяка  $As_i$  [ $6$ ]).

Рассмотрим второй (как нам кажется, более вероятный) механизм радиационно-стимулированного разрушения комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$ .

Очевидно, термическая стабильность комплексов в полупроводниках определяется энергией связи входящих в их состав компонентов и подвижностью последних. Тогда, несомненно, обнаруженный эффект понижения термической стабильности комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  при нейтронном облучении обусловлен, с одной стороны, стимулированным облучением понижением энергии связи комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  и, с другой, повышением подвижности (если первоначально она недостаточно велика) одного (либо обоих) из компонентов комплекса  $V_{As}Zn_{Ga}$  вследствие возможных различных процессов радиационно-ускоренной диффузии [ $7, 8$ ].<sup>4</sup>

Указанное понижение энергии связи комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  ( $U \approx -e^2/\epsilon r$  [ $1$ ]) имеет место вследствие ослабления кулоновского взаимодействия между компонентами комплекса  $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$  и может быть обусловлено, вообще говоря, двумя эффектами: а) деформацией галлиевой и мышьяковой подрешеток  $p$ -GaAs при нейтронном облучении, т. е. увеличением расстояния  $r$  ( $r = r_0 + \Delta r$ ,  $r = r_0$  при  $\Phi = 0$ ) между компонентами комплекса  $V_{As}Zn_{Ga}$  (очевидно, это возможно,

<sup>4</sup> Далее предполагается, что скорости миграции вакансий мышьяка  $V_{As}$  (либо атомов цинка  $Zn_{Ga}$ ) не являются ограничивающими факторами в определении термической стабильности комплексов  $V_{As}Zn_{Ga}$  в облученных кристаллах  $p$ -GaAs, поскольку вакансии мышьяка  $V_{As}$  обладают, как отмечалось, достаточно высокой подвижностью при относительно низких температурах.

даже если концентрация радиационных дефектов ниже концентрации комплексов  $V_{As}ZnGa$  [3, 5, 9, 10]; б) появлением вблизи комплексов  $V_{As}ZnGa$  повышенной концентрации возникающих при нейтронном облучении  $p$ -GaAs(Zn) заряженных радиационных дефектов (очевидно, это возможно, если концентрация последних превышает концентрацию комплексов  $V_{As}ZnGa$ ), например вакансий  $V_{As}^+$ ,  $V_{Ga}$ , межузельных атомов  $Ga_i^+$ ; указанное имеет место вследствие миграции радиационных дефектов к комплексам  $V_{As}ZnGa$  (будучи подвижными, они притягиваются к полюсам комплексов  $V_{As}ZnGa$ ), так как при используемых относительно небольших потоках нейтронов прямая генерация радиационных дефектов вблизи комплексов  $V_{As}ZnGa$  маловероятна.

Несомненно, первый эффект играет второстепенную роль в наблюдаемом понижении энергии связи (термической стабильности) комплексов  $V_{As}ZnGa$ , так как даже достаточно высокие потоки нейтронов приводят к весьма слабой деформации решетки GaAs (как показывают оценки,  $\Delta r/r_0 \approx (10^{-21} \text{ см}^2) \Phi$  [3, 5, 9, 10]), а последующий отжиг облученных кристаллов вообще сопровождается ее значительным уменьшением и даже исчезновением ( $\Delta r \rightarrow 0$ ) [5]). Следовательно, наблюдаемое радиационно-стимулированное понижение энергии связи (термической стабильности) комплексов  $V_{As}ZnGa$  в основном определяется последним эффектом, так как наблюдается определенная корреляция изменений величин  $N_{1,37}$  и  $N_g$  с температурой отжига, а именно уменьшение концентрации комплексов  $V_{As}ZnGa$  происходит в области температур, в которой значительное число точечных дефектов уже аннигилировало на стоках, в частности на комплексах  $V_{As}ZnGa$  (см. рисунок). При этом для уменьшения энергии связи комплексов  $V_{As}ZnGa$  достаточен подход к ним созданных нейтронным облучением изолированных дефектов  $Ga_i$ ,  $V_{As}$ ,  $V_{Ga}$  и эмиттируемых из кластеров вакансий мышьяка  $V_{As}$ , так как пониженная термостабильность комплексов  $V_{As}ZnGa$  наблюдается в области температур, в которой еще не происходит эмиссия из кластеров радиационных дефектов  $As_i$ ,  $Ga_i$ ,  $V_{Ga}$ .

**Заключение.** Наблюдаемый индуцированный нейтронным облучением эффект понижения термической стабильности (энергии связи) комплексов  $V_{As}ZnGa$  в GaAs представляет значительный интерес для понимания физических процессов взаимодействия радиационных и первичных дефектов в полупроводниках [2-10]. Указанный эффект (наряду с иными эффектами [11]) может играть определенную роль в изменении характеристик полупроводниковых приборов при их облучении быстрыми частицами [9].

#### Список литературы

- [1] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 630 с.
- [2] Глинчук К. Д., Лукат К., Прохорович А. В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. Киев. 1982. № 1. С. 39-54.
- [3] Coates R., Mitchell E. W. J. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 5. P. 593-644.
- [4] Kolchenko T. I., Lomako V. M. // Rad. Eff. 1980. V. 46. N 1-2. P. 97-103.
- [5] Колин Н. Г., Бублик В. Т., Освенский В. Б., Ярмолюк Н. И. // Физ. и хим. обр. матер. 1987. № 3. С. 28-33.
- [6] Collins J. D., Gredhill G. A., Murray R., Nandhra P. S., Newman R. C. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 151. N 2. P. 469-477.
- [7] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [8] Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизм образования и миграции дефектов в полупроводниках. М., 1981. 368 с.
- [9] Вавилов В. С., Ухин Н. А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах М., 1969. 308 с.
- [10] Коршунов Ф. П., Курилович Н. Ф. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 7. С. 1438-1439.
- [11] Андреев В. М., Гусинский Г. М., Калиновский В. С. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 8. С. 1391-1395.