

ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ С ГЛУБОКИМИ УРОВНЯМИ В n -InP

Кольченко Т. И., Ломако В. М., Мороз С. Е.

Методом емкостной спектроскопии (НЕСГУ) исследован отжиг радиационных дефектов с глубокими уровнями в верхней половине запрещенной зоны n -InP ($T_{\text{отж}} \leq 315^\circ\text{C}$). Показано, что основные стадии восстановления концентрации электронов (120 и 210 — 250°C) коррелируют с отжигом центра $E2$ (0.2 эВ) и конфигурационно-бистабильного M -центра соответственно. Установлено, что кинетика отжига $E2$ близка к экспоненциальной, а скорость реакции зависит от зарядового состояния центра. Отжиг M -центра не описывается простой экспоненциальной зависимостью. Сделано заключение, что характер отжига M -центра определяется эффективностью его взаимодействия с присутствующими в образцах термодинамически неравновесными технологическими дефектами.

Термический отжиг радиационных дефектов (РД), созданных различными видами облучения в p - и n -InP при комнатной температуре, изучался рядом авторов [1-7]. Установлено, что при энергии бомбардирующих электронов $E \leq 4$ МэВ основное восстановление электрических [4, 5] и оптических (фотолюминесцентных) [6, 7] свойств облученного n -InP происходит в интервале температур 120 — 300°C .¹ Исследования отжига радиационных дефектов с глубокими уровнями в n -InP, проведенные с помощью метода емкостной спектроскопии (DLTS), показали уменьшение концентрации ряда уровней при температурах 100 — 200°C [1, 2]. Однако в этих работах отсутствовала количественная информация о параметрах отжига РД, корреляция между изменениями концентрации ловушек и восстановлением электрических свойств материала, а также зависимости процесса отжига от условий выращивания кристаллов.

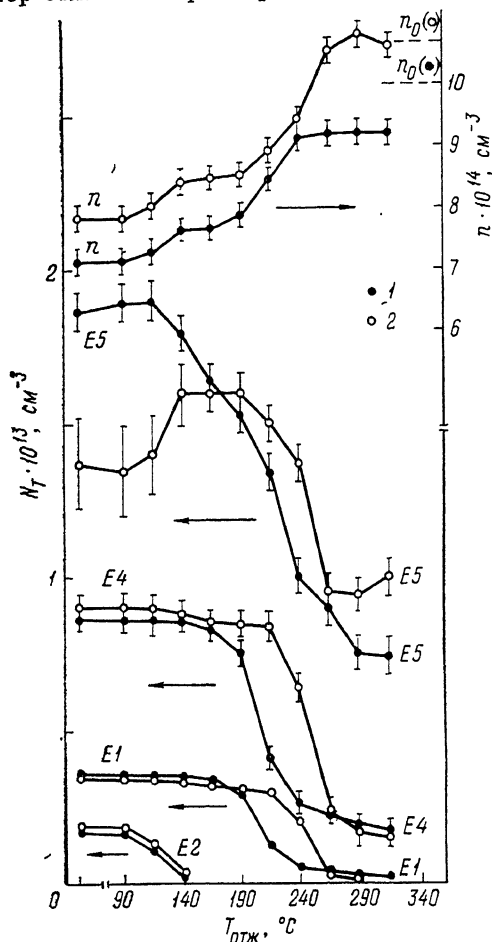
В настоящей работе представлены результаты исследований изохронного и изотермического отжига электронных ловушек, создаваемых в n -InP в результате облучения γ -квантами ^{60}Co . Концентрации ловушек определялись методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ), а концентрация носителей заряда (n) — C — V -методом при 78 К. Для измерений использовались структуры с барьером Шоттки на основе эпитаксиальных слоев InP толщиной ~ 10 мкм, выращенных хлоридно-гидридным методом на низкоомных подложках [8]. Отжиг структур, облученных интегральными потоками γ -квантов $\Phi \leq 2 \cdot 10^{18}$ см⁻², проводился на воздухе в температурном интервале 90 — 315°C .

Для облучения и отжига использовались как обычные структуры, так и структуры, прошедшие перед облучением контрольную предварительную термообработку (ПТО) при 280°C в течение 30 мин. В результате ПТО наблюдалось небольшое (около 10 %) уменьшение концентрации носителей заряда в слоях.

Спектр НЕСГУ обоих типов облученных структур был одинаков и при $\Phi > 2 \cdot 10^{17}$ см⁻² включал в себя пять основных пиков $E1$ — $E5$, характеризующихся энергиями активации эмиссии электронов $0.20, 0.2, 0.32, 0.4, 0.60$ эВ [9]. Ранее было показано [9-12], что уровни $E1$, $E3$ и $E4$ соответствуют переходам между различными зарядовыми состояниями конфигурационно-бистабильного дефекта в InP, называемого M -центром.

¹ Отжиг некоторых рекомбинационных центров протекает по меньшей мере до 600°C [6].

Результаты изохронного ($\Delta t=10$ мин) отжига облученного n -InP представлены на рис. 1. Видно, что сразу после облучения концентрации всех глубоких центров, за исключением $E5$, одинаковы в обоих типах структур. В обычных (нетермообработанных) структурах восстановление концентрации электронов в слоях при отжиге происходит в интервале температур $90-250$ °C и имеет две основные стадии — около 120 и 240 °C. Первая стадия восстановления n в обоих случаях согласуется с отжигом ловушки $E2$, а вторая — коррелирует с отжигом ловушек $E1, E4$, соответствующих A -конфигурации M -центра в InP. Характер отжига в термообработанных структурах имеет одно существенное отличие



по сравнению с обычными — заметный (примерно на 40 °C) сдвиг второй стадии отжига в высокотемпературную область. Установлено, что величина этого сдвига зависит от условий выращивания образцов и изменяется в пределах $30-70$ °C. Тот факт, что вторая стадия восстановления n в термообработанных структурах затянута в сторону повышенных температур и совпадает со стадией отжига ловушек $E1, E4$, а также количественное соответствие изменения n на этой стадии в обоих типах структур суммарному изменению концентрации $E1$ и $E4$ указывают на преимущественно акцепторный характер многозарядного M -центра в InP.

Предварительная термообработка оказывает влияние и на отжиг доминирующего центра $E5$. В обычных структурах концентрация $E5$, как правило, умень-

Рис. 1. Изменение концентрации введенных облучением глубоких центров $E1-E5$ (N_T) и концентрации носителей заряда (n) в процессе изохронного отжига n -InP.

$\Phi=1 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$. 1 — нетермообработанные структуры, 2 — структуры, прошедшие предварительную термообработку при 280 °C.

шается более чем в 2 раза в температурном интервале $130-290$ °C и при дальнейшем повышении температуры практически не изменяется. В термообработанных образцах частичный отжиг $E5$ происходит при более высокой температуре, при этом типичное изменение концентрации $E5$ по отношению к начальному значению составляет около 30 %.

Рассмотрим теперь кинетику отжига отдельных центров. Исследования изотермического отжига центра $E2$ показали, что этот процесс описывается простой экспоненциальной зависимостью, характерной для реакции первого порядка. Из зависимости постоянной времени τ от обратной температуры были определены энергия активации и характерная частота процесса (рис. 2, кривая 1)

$$\tau^{-1} = 6 \cdot 10^{13} \exp(-1.46 \text{ эВ}/kT), \text{ с}^{-1}. \quad (1)$$

В результате исследования образцов, выращенных в различных технологических режимах, было обнаружено, что скорость отжига центра $E2$ зависит только от концентрации электронов в исследуемых слоях (рис. 3). Изменению n_0 в пределах $3 \cdot 10^{14}-10^{16}$ см $^{-3}$ при $T_{отж}=115$ °C соответствует изменение положения

уровня Ферми от $E_c - 0.27$ до $E_c - 0.15$ эВ. Поскольку глубина залегания уровня $E2$ составляет около 0.2 эВ, можно предположить, что уменьшение скорости отжига центра $E2$ при увеличении n_0 обусловлено изменением его зарядового состояния. Пусть N — концентрация центров $E2$, f — доля центров, заполненных электронами, α_1 и α_2 — константы скорости отжига центров в двух зарядовых состояниях. Тогда для изменения концентрации $E2$ в процессе отжига можно записать

$$-\frac{dN}{dt} = \alpha_1 N f + \alpha_2 N (1 - f) \approx N \left(\alpha_1 \frac{n_0}{n_0 + n_1} + \alpha_2 \frac{n_1}{n_0 + n_1} \right) = \frac{N}{\tau_{эфф}}, \quad (2)$$

где $n_1 = N_c \exp(-E/kT)$, N_c — плотность состояний в зоне проводимости, E — глубина залегания уровня $E2$. Из (2) следует, что

$$N(t) = N(0) \exp(-t/\tau_{эфф}), \quad (3)$$

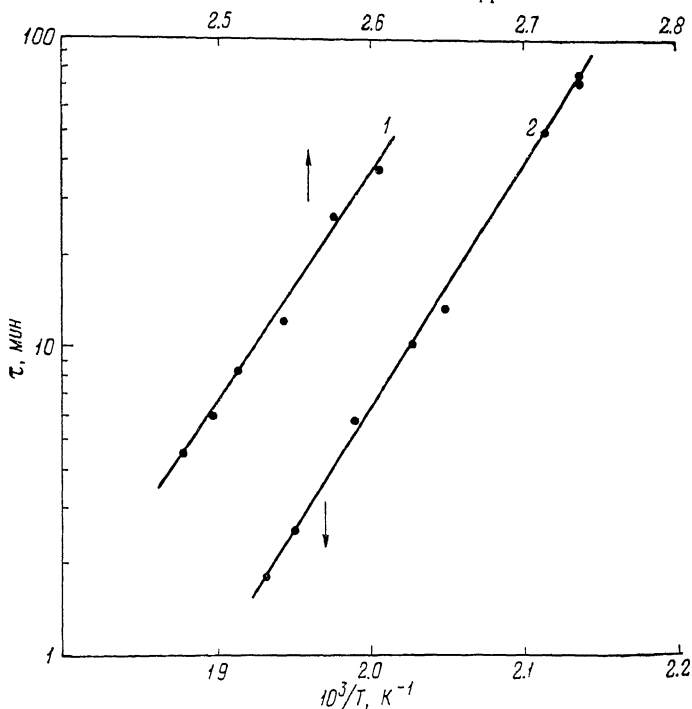


Рис. 2. Температурные зависимости постоянных времени отжига.

1 — для центра $E2$ в образцах с $n_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, 2 — для М-центра.

где

$$\tau_{эфф} = \frac{n_0 + n_1}{\alpha_1 n_0 + \alpha_2 n_1}. \quad (4)$$

Расчетная зависимость $\tau_{эфф}(n_0)$ хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 3) при $n_1 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\alpha_1 = 3.2 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_2 = 9.3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При $T_{отж} = 115^\circ \text{C}$ значение $n_1 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответствует глубине залегания уровня $E_c - 0.22$ эВ, что в пределах погрешности измерений совпадает с энергией активации термоэмиссии электронов центром $E2$. Отсюда можно заключить, что в зарядовом состоянии без электрона на уровне $E_c - 0.2$ эВ при $T = 115^\circ \text{C}$ константа скорости отжига дефекта $E2$ существенно (примерно в 30 раз) выше, чем в заполненном состоянии.

Независимость скорости отжига центра $E2$ от совершенства исходных образцов, простая кинетика процесса, соответствующая реакции первого порядка, а также значение предэкспоненциального множителя $10^{15} - 10^{16} \text{ с}^{-1}$ в выражении (4), характерное, согласно [13], для локально протекающей реакции, свидетельствуют в пользу того, что отжиг дефекта $E2$ происходит в результате одного-двух атомных прыжков. Это может быть, например, аннигиляция

компонент комплекса или его диссоциация с быстрым уходом составляющих к стокам.

Как видно из рис. 4, отжиг ловушки $E1$ (M -центра) носит более сложный характер и не следует кинетике реакции первого порядка. Временная зависи-

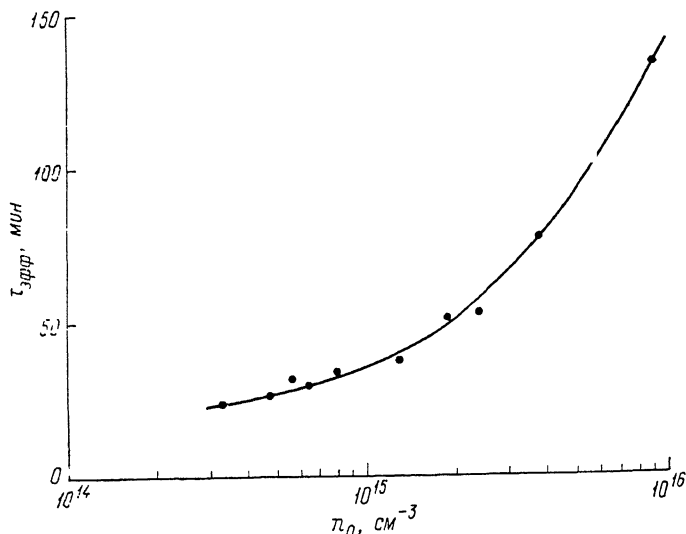


Рис. 3. Зависимость постоянной времени отжига центра $E2$ при $T_{\text{отж}}=115^\circ\text{C}$ от концентрации электронов в слоях.

Сплошная кривая — расчет в соответствии с (4).

мость концентрации $E1$ близка к экспоненциальной лишь на начальном этапе отжига. При увеличении времени выдержки скорость изменения M/M_0 уменьшается, и при $t \rightarrow \infty$ концентрация дефекта приближается к постоянному значению, равному M_∞ . Кроме того, характеристики отжига M -центра на ста-

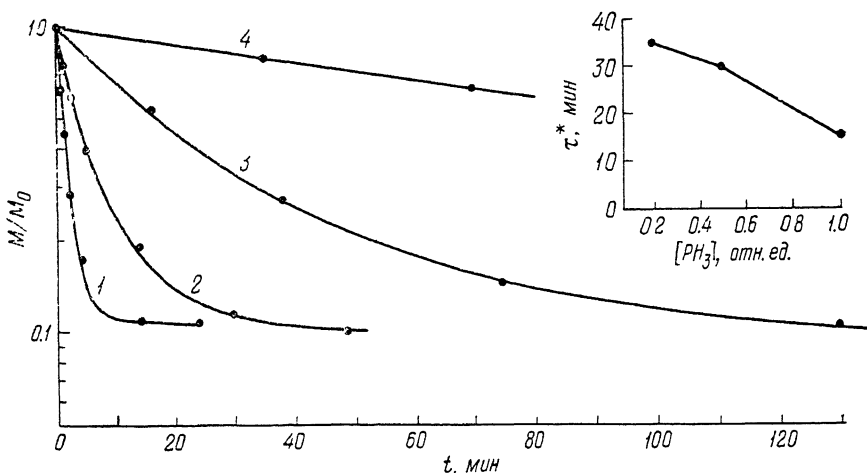


Рис. 4. Изменение концентрации M -центра в процессе изотермического отжига.

Сплошные кривые — расчет в соответствии с (7). $T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$: 1 — 240, 2 — 220, 3 — 200, 4 — 180. На вставке зависимость постоянной времени отжига τ^* при $T_{\text{отж}}=220^\circ\text{C}$ от концентрации фосфина (PH_3) при выращивании слоев.

дни 210°C существенно зависят от условий выращивания (см. вставку на рис. 4) и предварительной термообработки исходных образцов (рис. 1). Эти данные указывают на то, что отжиг M -центра определяется его взаимодействием с дефектами технологического происхождения, присутствующими в исходных образцах. Как видно из рис. 1, ПТО приводит к существенному уменьшению

скорости отжига M -центра по крайней мере при $T=180-260$ °С. Это может означать, что ПТО исходных образцов устраняет большую часть дефектов, способных принять участие в отжиге M -центра при $T < 260$ °С. Проведенный эксперимент свидетельствует, таким образом, о присутствии в исходных эпитаксиальных слоях InP при используемых температурах термодинамически неравновесных дефектов, которые, вероятно, образуются в процессе выращивания и последующего охлаждения структур от температуры роста до комнатной. В том случае, когда часть таких дефектов устраняется с помощью ПТО при 280 °С, отжиг M -центра происходит при повышенных температурах ($T > 220$ °С) и носит сложный характер.

Отжиг M -центра может происходить в результате его миграции как целого к стокам или же посредством рекомбинации с подвижными при данной температуре более простыми дефектами. Возможность перемещения M -центра по кристаллу как целого при температурах ~ 200 °С представляется маловероятной с учетом сложной структуры этого конфигурационно-бистабильного дефекта [14]. Более предпочтительным, по нашему мнению, является предположение об обусловленности стадии отжига M -центра при $T=210$ °С миграцией технологических дефектов. В пользу этого механизма отжига M -центра свидетельствует то, что ПТО влияет на характер частичного отжига центра $E5$, не связанного с M -центром. Так, в образцах, прошедших ПТО, обычно наблюдалось уменьшение доли центров $E5$, отжигающихся при $T < 300$ °С (рис. 1).

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что при температурах выше 150 °С в нетермообработанных ранее эпитаксиальных слоях InP присутствуют подвижные дефекты решетки InP (T -дефекты), концентрация и поведение которых существенно зависят от технологии выращивания образцов. По-видимому, эти дефекты мигрируют на значительные расстояния, часть их способна рекомбинировать с относительно малоподвижными радиационными дефектами, изменяя концентрацию соответствующих глубоких уровней ($E1$, $E4$, $E5$), часть их в ходе отжига оседает на стоках (дислокациях, границах раздела и т. д.).

Тогда, используя общепринятый подход, для изменения концентрации M -центра можно записать

$$dM/dt = -\alpha M(t) N(t), \quad (5)$$

где $N(t)$ — концентрация подвижных T -дефектов, рекомбинирующих с M -центром, α — вероятность взаимодействия M -центра с T -дефектом. Рассмотрим наиболее простой случай, когда технологические дефекты исчезают главным образом путем диффузии к фиксированному стоку, считая при этом концентрацию M -центра слишком малой, для того чтобы пускаться на кинетику исчезновения T -дефектов. Тогда можно ожидать, что уменьшение концентрации T -дефектов описывается простой экспонентой

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6)$$

где N_0 — начальная концентрация T -дефектов, τ — характерное время их исчезновения. Решая совместно (5), (6) с учетом начального условия $M(t=0) = M_0$, получаем

$$\ln \frac{M(t)}{M_0} = -\alpha N_0 \tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right], \quad (7)$$

$$\frac{M(t)}{M_0} = \exp\left\{-\alpha N_0 \tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]\right\}. \quad (7')$$

При $t \rightarrow 0$

$$\frac{M(t)}{M_0} \approx \exp(-\alpha N_0 t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right), \quad (8)$$

где $\tau^* = (\alpha N_0)^{-1}$.

При $t \rightarrow \infty$

$$\frac{M(t)}{M_0} \approx \exp(-aN_0\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau^*}\right). \quad (9)$$

Из рис. 4 следует, что экспериментальные данные хорошо описываются с помощью выражения (7). В соответствии с (7) кинетику отжига M -центра можно охарактеризовать двумя постоянными времени — τ^* и τ . Первая из них обратно пропорциональна начальной концентрации неравновесных T -дефектов, вторая — числу стоков для них. Из анализа полученных экспериментальных данных с использованием выражения (7) была определена температурная зависимость $\tau(T)$ (рис. 2, кривая 2), которая может быть аппроксимирована выражением

$$\tau^{-1} = 1.4 \cdot 10^{13} \exp(-1.56 \text{ эВ}/kT), \text{ с}^{-1}. \quad (10)$$

Приведенное выражение для времени жизни T -дефекта, по-видимому, описывает его миграцию на большие расстояния, поскольку величина τ существенно зависит от совершенства исходных образцов.

Дополнительная информация о возможной природе T -дефектов была получена из экспериментов по отжигу M -центра в образцах различного стехиометрического состава. Было обнаружено (см. вставку на рис. 4), что в пленках, выращенных при повышенных значениях отношения P/In в газовой фазе, начальная скорость отжига M -центра наиболее высока (величина τ^* минимальна). Это означает, что содержание T -дефектов в них выше. Известно [15], что повышение давления паров фосфора при росте кристаллов InP приводит к увеличению содержания в них вакансий индия и междоузельных атомов фосфора. Учитывая результаты исследования аннигиляции позитронов в облученном $n-InP$ [5], указывающие на отжиг дефектов вакансионного типа около 200°C , можно предположить, что T -дефекты, скорее, связаны с вакансиями индия, нежели с междоузельными атомами фосфора. В пользу этого предположения свидетельствует также количественное совпадение энергий активации процессов в [5] ($E \approx 1.6$ эВ) и в нашем случае ($E \approx 1.56$ эВ).

Список литературы

- [1] Levinson M., Benton J. L., Temkin H., Kimerling L. C. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. N 11. P. 990—992.
- [2] Tapster P. R. // J. Cryst. Growth. 1983. V. 64. N 1. P. 200—205.
- [3] Sibille A., Suski J., Gilleron M. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 2. P. 595—601.
- [4] Brailovskii E. Yu., Karapetyan F. K., Megela I. G., Tartachnik V. P. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 71. N 2. P. 563—568.
- [5] Brudnyi V. N., Vorobiev S. A., Tsoi A. A. // Appl. Phys. A. 1982. V. 29. N 4. P. 219—223.
- [6] Sibille A., Rao E. V. K. // J. Cryst. Growth. 1983. V. 64. N 1. P. 194—199.
- [7] Constant A., Wessels B. W. // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 10-12. N 3. P. 1027—1032.
- [8] Попов В. П., Цыпленков И. Н., Первушина Р. К. // Электрон. техн. Материалы. 1979. № 8. С. 59—64.
- [9] Кольченко Т. П., Ломако В. М., Мороз С. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1075—1078.
- [10] Stavola M., Levinson M., Benton J. L., Kimerling L. C. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 2. P. 832—839.
- [11] Кольченко Т. П., Ломако В. М., Мороз С. Е. // ЖПС. 1989. Т. 50. В. 1. С. 136—138.
- [12] Suski J., Sibille A., Bourgojn J. // Sol. St. Commun. 1984. V. 49. N 9. P. 875—878.
- [13] Sibille A. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 8. P. 3929—3936.
- [14] Wager J. F., Van Vechten J. A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 8. P. 5251—5258.
- [15] Морозов А. Н., Бублик В. Т., Григорьева Т. П. // Кристаллография. 1984. Т. 29. В. 4. С. 757—763.

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко БГУ им. В. И. Ленина
Минск

Получена 23.05.1990
Принята к печати 6.07.1990