

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Борисова Т. Л., Власукова Л. А., Нятикшис В. В., Норейка Д. П.,  
Пятраускас М. Б., Станев Н., Утенко В. И., Хитько В. И.

Исследовано влияние высокотемпературной термообработки (ВТО) на рекомбинационные и структурные свойства полупроводящего GaAs, выращенного методом Чохральского и легированного Cr или Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено, что времена жизни носителей заряда  $\tau_R$  коррелируют с плотностью дислокаций, а увеличение значения  $\tau_R$  после ВТО может быть обусловлено уменьшением числа центров безызлучательной рекомбинации за счет геттерирования их дислокациями. Определена энергия активации отжига рекомбинационного центра —  $E_a = (0.1 \pm 0.02)$  эВ.

Совершенствование технологии получения высококачественных полупроводящих (ПИ) монокристаллов GaAs и на их основе — легированных или имплантированных слоев нуждается в детальном изучении процессов дефектообразования, происходящих во время высокотемпературных термообработок (ВТО), являющихся неотъемлемой частью технологии получения как слоев, так и монокристаллов [1, 2].

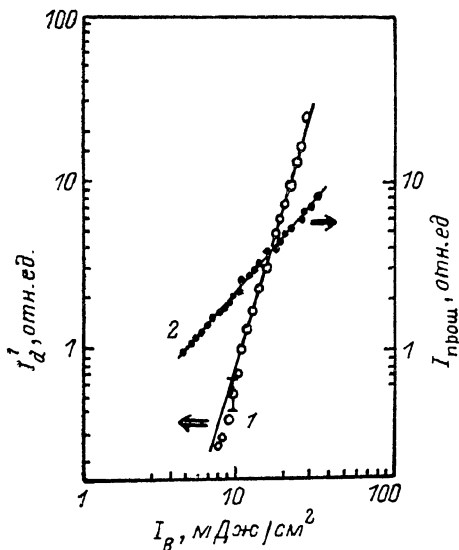
Решение задач по созданию быстродействующих (со скоростью переключения  $\sim 100$  пс) фотодетекторов, транзисторов, формирователей сверхкоротких электрических импульсов стимулировало поиск полупроводниковых структур и материалов с временами жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в пикосекундном временном диапазоне. Такими быстрыми излучательными и неизлучательными каналами рекомбинации в кристаллах GaAs могут служить собственные, примесные дефектообразования, дислокации и т. д. Таким образом, в настоящее время актуальными являются исследования перераспределения структурных дефектов в кристаллах GaAs во время ВТО и влияние этого процесса на рекомбинационные параметры ННЗ.

В данной работе исследовалось влияние ВТО на рекомбинационные и структурные свойства ПИ GaAs, выращенного методом Чохральского и легированного Cr или Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ВТО осуществлялась под защитной пленкой SiO<sub>2</sub> толщиной 0.2 мкм в атмосфере H<sub>2</sub>, в диапазоне температур 650–900 °C в течение 15 мин. В первой группе кристаллов GaAs, легированных Cr, средняя плотность дислокаций  $N_d = (6 \div 8) \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>. Во второй и третьей группах кристаллов GaAs, легированных Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, средние плотности дислокаций  $N_d$  равны  $(8 \div 10) \cdot 10^3$  и  $(6 \div 8) \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> соответственно, а концентрация атомов Cr не превышала  $5 \cdot 10^{-5}$  мас%. Определение средней плотности дислокаций, их распределения по площади пластины проводилось путем травления в расплаве KOH при температуре 400 °C. Анализ изменения дислокационной структуры после ВТО проводился с использованием травителя АВ [3].

Для измерения времени жизни ННЗ  $\tau_R$  использовалась методика пикосекундных динамических дифракционных решеток [4], суть которой состоит в следующем: интерференционным полем двух пересекающихся пучков света ( $\tau_L = 35$  пс,  $\lambda_L = 1.06$  мкм) в образце генерировалась плазма ННЗ, которая

в свою очередь создавала дифракционную решетку (ДР). Третий, оптически задержанный зондирующий пучок (с такими же параметрами, но с меньшей в 30 раз интенсивностью) считывал изменение амплитуды дифракционной решетки во времени.

Измерения показателя степени в зависимости интенсивности дифрагировавшего пучка света в ПИ кристаллах GaAs от интенсивности возбуждения ( $\gamma=3$ ) в интервале  $I_B=3\div 30$  мДж/см<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 1) указывают на то, что генерация ННЗ происходит из-за примесного поглощения света ( $\alpha\approx 10$  см<sup>-1</sup>). Линейная зависимость (показатель степени  $\gamma=1$ ) интенсивности зондирующего пучка,



прошедшего через дифракционную решетку, от  $I_B$  указывает на то, что при этих концентрациях носителей поглощения света на ННЗ не происходит (рис. 1, кривая 2).

Все измерения времен жизни проводились при одинаковых уровнях возбуждения. Концентрация ННЗ после окончания возбуждающего импульса составляла  $\Delta N\approx 4\cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Кинетики дифракционной эффективности решеток

Рис. 1. Зависимость интенсивности пробного излучения, дифрагировавшего в первый порядок (1), и пробного излучения, прошедшего через кристалл (2), от интенсивности возбуждения в ПИ кристаллах GaAs.

$\Delta t = 50$  пс;  $\gamma$ : 1 - 3, 2 - 1.

(рис. 2 и 3) близки к экспоненциальному процессу. Измеренные времена жизни носителей в каждом образце GaAs представлены в таблице.

Следует отметить, что дифракционная эффективность зависит от времени следующим образом:  $\eta(t) = \eta(\max) \exp(-2t/\tau_q)$ , где  $\tau_q$  — время стирания дифракционной решетки, равное  $1/\tau_q = 1/\tau_R + 1/\tau_D = 1/\tau_R + 4\pi^{-2}D_a/\Lambda^2$ ; здесь  $\tau_R$  — время жизни ННЗ,  $\tau_D$  — диффузионное время стирания ДР, которое зависит только от коэффициента амбиполярной диффузии  $D_a$  и периода решетки  $\Lambda$  (в данных измерениях  $\Lambda\approx 25$  мкм). По литературным данным, в полуизолирующем арсениде галлия  $D_a=17$  см<sup>2</sup>/с [5], и влиянием диффузии носителей между штрихами на кинетику дифракционной эффективности можно пренебречь, так

Значения времени жизни  $\tau_R$  в ПИ кристаллах GaAs, подвергнутых ВТО

Группа кристаллов	T, °C (ВТО)	$\tau_R$ , нс (до ВТО)	$\tau_R$ , нс (после ВТО)	Увеличение $\tau_R$ после ВТО (во сколько раз)
Первая (GaAs: Cr)	650	0.6±0.1	0.6±0.1	1±0.1
	750	0.7±0.1	0.7±0.1	1±0.1
	850	1.2±0.1	2.5±0.2	2.1±0.1
	900	0.7±0.1	1.3±0.1	2.2±0.2
Вторая (GaAs: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	650	1.2±0.1	1.4±0.1	1.2±0.1
	750	1.9±0.2	1.4±0.2	0.8±0.1
	850	2.7±0.2	2.1±0.2	0.8±0.1
	900	1.5±0.1	1.5±0.1	1.0±0.1
Третья (GaAs: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	650	0.6±0.1	0.9±0.1	1.5±0.1
	750	0.6±0.1	1.0±0.1	1.7±0.1
	850	0.7±0.1	1.1±0.1	1.6±0.1
	900	0.8±0.1	1.8±0.2	2.2±0.2

как  $\tau_D \approx 9$  нс. Эффективное время бимолекулярной рекомбинации (в начальной части кинетики)  $\tau_{G_2} \geq 6$  нс, а вклад поверхностной рекомбинации несуществен, так как для образцов толщиной  $d=0.4$  мм возбуждение было объемным. В кристаллах GaAs наиболее вероятной при данных концентрациях ННЗ является безызлучательная рекомбинация через глубокие уровни. Эффективное время жизни ННЗ, обусловленное безызлучательной рекомбинацией, имеет величину порядка  $\tau_R = 0.7 \div 3$  нс [4, 6].

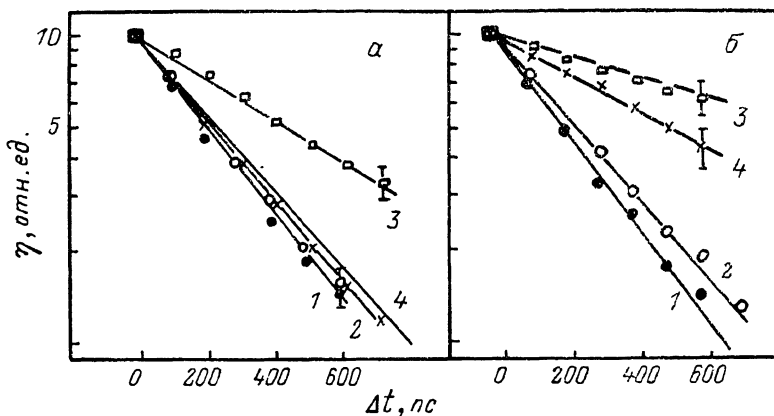


Рис. 2. Зависимость эффективности дифракционной решетки, созданной в объеме кристаллов GaAs : Cr (первой группы), от времени.

а) в исходных кристаллах; б) в отожженных кристаллах;  $T_{отж}$ , °С: 1 — 650, 2 — 750, 3 — 850, 4 — 900

На рис. 2 показаны зависимости дифракционной эффективности от времени в исходных кристаллах GaAs : Cr первой группы (а) и в этих же кристаллах после ВТО (б). Видно, что в неотожженных кристаллах время жизни ННЗ имеет величину  $\tau_R = 0.6 \div 1.2$  нс и наблюдается довольно незначительный разброс этого значения в различных образцах. После ВТО в образцах, отожжен-

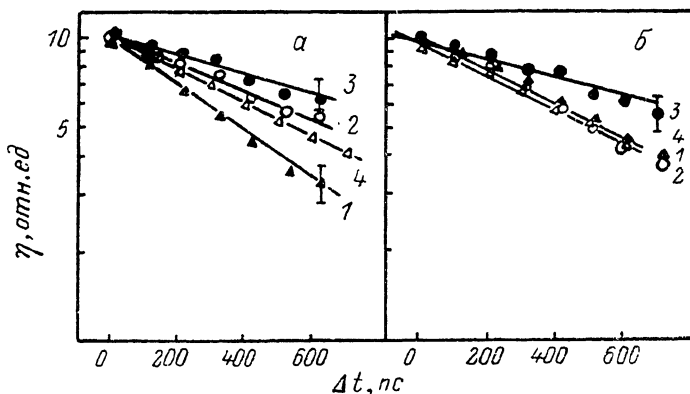


Рис. 3. Зависимость эффективности дифракционной решетки, созданной в объеме кристаллов GaAs : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (второй группы), от времени.

а) в исходных кристаллах; б) в отожженных кристаллах;  $T_{отж}$ , °С: 1 — 650, 2 — 750, 3 — 850, 4 — 900

ных при температурах 650 и 750 °С, изменений в значениях времени жизни ННЗ не наблюдается. Начиная с температуры  $T_{отж} > 850$  °С,  $\tau_R$  увеличивается более чем в 2 раза (см. таблицу). В исходных кристаллах второй группы (GaAs : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с наименьшей плотностью дислокаций) время жизни ННЗ  $1.2 \div 2.7$  нс. Кинетика дифракционной эффективности представлена на рис. 3. Видно, что

соотношение времен жизни до и после ВТО в пределах ошибок измерений не изменяется (см. таблицу). В исходных кристаллах третьей группы (GaAs:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с большей плотностью дислокаций) разброс значений  $\tau_R$  меньше, чем в других группах кристаллов, а абсолютное значение времени жизни в 2—3 раза меньше, чем во второй группе. ВТО этих кристаллов приводит к значительному росту  $\tau_R$  (в 1.5—2.3 раза) (см. таблицу). Таким образом, между результатами определения плотности дислокаций и временем жизни ННЗ наблюдается корреляция: уменьшение времени жизни ННЗ соответствует увеличению плотности дислокаций  $N_d$ . Разброс  $\tau_R$  в кристаллах второй группы от образца к образцу коррелирует с аналогичным разбросом значений  $N_d$ .

Анализ изменения картин проекционного травления в исследованных кристаллах показал, что в образцах первой и третьей групп после ВТО при  $T_{\text{отж}} = 800 \div 850$  °C исчезают следы «низкотемпературных» дислокаций, наблюдаемые в неотож-

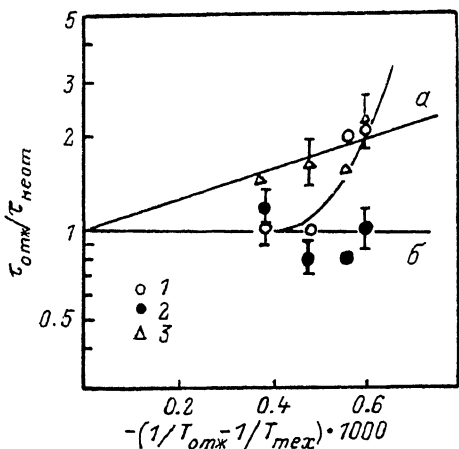


Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая зависимости соотношения времени жизни ННЗ в отожженных и неотожженных ПИ кристаллах GaAs от  $-(1/T_{\text{отж}} - 1/T_{\text{тех}})$  в образцах первой (1), второй (2) и третьей (3) групп.

Сплошные линии — теория;  $E_a$ , эВ: а — 0.1, б — 0.

женных образцах в центрах ячеек, образованных стенками «высокотемпературных» ростовых дислокаций. Одновременно на картинах травления вокруг высокотемпературных дислокаций выявляются области измененного состава, аналогичные областям, наблюдаемым в [7]. Эти эффекты можно связать с перераспределением точечных дефектов и изменением состояния матрицы в результате ВТО. Для кристаллов второй группы термообработка не привела к заметным изменениям картин проекционного травления.

Обсудим некоторые аспекты модели, позволяющей объяснить наблюдаемые эффекты. Известно, что в кристаллах GaAs рекомбинационными центрами являются различного рода структурные несовершенства (собственные, примесные точечные дефекты, дислокации и т. д.). В процессе ВТО происходят отжиг собственных дефектов и геттерирование примесных атомов (например, атомов Cr дислокационными линиями при температурах выше 800 °C [8, 9]), что, естественно, может повлиять на время жизни ННЗ. Этот процесс зависит от плотности дислокаций в исходных кристаллах, т. е. плотность дислокаций в интервале  $8 \cdot 10^3 \div 6 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> может быть критической для процесса геттерирования во время ВТО. Так как безызлучательная рекомбинация ННЗ происходит через глубокие энергетические уровни, время жизни ННЗ в таком случае зависит от концентрации структурных дефектов, создающих рекомбинационные центры,  $N_R = \tau_R = 1/(N_R \sigma v)$ , где  $\sigma$  — сечение захвата носителя заряда,  $v$  — тепловая скорость носителя заряда. В процессе ВТО концентрация  $N_R$  изменяется и зависит от температуры отжига следующим образом:  $N_R = N_0 \exp(E_a/kT_{\text{отж}})$ , где  $E_a$  — энергия активации отжига рекомбинационного центра,  $N_0$  — константа,  $T_{\text{отж}}$  — температура ВТО,  $k$  — константа Больцмана. Соотношение времен жизни ННЗ после и до ВТО

$$\frac{\tau_{R \text{отж}}}{\tau_{R \text{неот}}} = \frac{N_0 \exp(E_a/kT_{\text{тех}})}{N_0 \exp(E_a/kT_{\text{отж}})},$$

где  $T_{\text{тех}} = 400$  °C — температура технологического отжига, которому подвергались все исходные образцы,  $\tau_{R \text{неот}}$  — время жизни ННЗ перед ВТО,  $\tau_{R \text{отж}}$  — после ВТО. Из построенной зависимости  $\ln(\tau_{R \text{отж}}/\tau_{R \text{неот}}) = -(E_a/k)(1/T_{\text{отж}} -$

$-1/T_{\text{тех}})$  можно определить энергию активации отжига рекомбинационного центра. Из результатов, представленных на рис. 4, видно, что для кристаллов третьей группы процесс отжига рекомбинационных центров происходит монотонно в интервале температур  $650 \div 900$  °С с энергией активации  $E_a = 0.1 \pm \pm 0.02$  эВ. Для кристаллов первой группы процесс отжига невозможно подогнать под одну энергию активации: он имеет ступенчатый характер, т. е. начинается при  $T \geq 850$  °С. Это, по-видимому, связано с отжигом рекомбинационных центров, в состав которых входят атомы Сг. Для кристаллов второй группы с  $N_d \approx (8 \div 10) \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> в интервале температур  $650 \div 900$  °С процесса отжига не наблюдается.

Результаты, полученные в данной работе, позволяют заключить, что значение  $\tau_R$  коррелирует с плотностью дислокаций в исследованных образцах, а увеличение  $\tau_R$ , происходящее в процессе ВТО, может быть обусловлено уменьшением числа центров безызлучательной рекомбинации за счет геттерирования их дислокациями.

#### Список литературы

- [1] Актуальные проблемы материаловедения / Под ред. Э. Калдиса. М., 1983. 276 с.
- [2] Арсенид галлия в микроэлектронике / Под ред. Н. Айнспрука, У. Уиссмана. М., 1988. 555 с.
- [3] Шифрин С. С., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. // Кристаллография. 1982. Т. 27. В. 4. С. 712—721.
- [4] Балтрамеюнас Р., Нятикшис В., Пятраускас М., Жилинскас Э. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2223—2225.
- [5] Demokan N. S., Dzyazici M. S. // Int. J. Electron. 1983. V. 55. N 5. P. 699—724.
- [6] Вайткус Ю., Пятраускас М., Ярашюнас К. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 1013—1017.
- [7] Марков А. В., Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Шифрин С. С. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 465—470.
- [8] Удагава Т., Хигамура М., Наканиса Т. Полупрозрачные соединения А<sup>3</sup>В<sup>5</sup>. М., 1984. 255 с.
- [9] Magee T. I., Lee K. S., Ormond R., Blatner R. I., Evans C. A. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 37. N 5. P. 447—450.

Вильнюсский университет

Получена 26.02.1990  
Принята к печати 7.07.1990