

ЛЕГИРОВАНИЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ОБЛУЧЕНИЕМ НЕЙТРОНАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Колин Н. Г., Куликова Л. В., Освенский В. Б.

Исследованы свойства арсенида галлия, легированного облучением реакторными нейтронами при высоких температурах.

Показано, что состояние и свойства кристаллов арсенида галлия, облученных нейтронами при высокой температуре, не эквивалентны состоянию отожженных кристаллов после облучения при низкой температуре ($\leq 70^\circ\text{C}$). Для различных температур облучения характерны различные спектры простых и сложных дефектов с различной термической стабильностью.

Наличие в кристаллах, облученных при $T > 600^\circ\text{C}$, остаточных точечных радиационных дефектов (РД), отжигающихся практически полностью при $200\text{--}300^\circ\text{C}$, объясняется «самооблучением» (излучением самого материала), вызванным распадом нестабильных радиоактивных изотопов в процессе длительного хранения образцов. С ростом концентрации РД (при увеличении флюенса нейтронов) увеличивается вероятность образования сложных комплексов дефектов в процессе последующей термообработки при низких температурах. Последние отжигаются при более высоких температурах ($400\text{--}600^\circ\text{C}$).

Как известно, основные дефекты, вводимые в монокристаллы полупроводников облучением высокоэнергетическими частицами, устраняются в процессе последующих термообработок при высоких температурах [1-4]. В связи с этим представляют интерес процессы дефектообразования, происходящие в полупроводниках при одновременном воздействии на них облучения и температуры. Имеющиеся в литературе данные по этому вопросу [5] относятся к элементарным полупроводникам — кремнию и германию, а в качестве высокоэнергетических частиц использовались лишь электроны разных энергий.

Увеличение температуры облучения приводит к следующим основным эффектам: 1) уменьшению энергетического порога дефектообразования, что приводит к росту числа свободных вакансий и междоузельных атомов; 2) увеличению вероятности процессов аннигиляции на центрах и ухода компонентов пар Френкеля на стоки; 3) резкому изменению скоростей реакций из-за изменения зарядовых состояний реагирующих дефектов (ввиду перемещения уровня Ферми); 4) преимущественному введению более стабильных дефектов. В работе [6] сделан вывод, что облучение при температурах выше комнатной можно использовать не только как метод изучения природы и закономерностей дефектообразования путем изменения скоростей квазихимических реакций в ту или иную сторону, но и как способ направленного и стабильного изменения свойств кристаллов.

Данные о влиянии температуры облучения на свойства полупроводниковых соединений в литературе отсутствуют, если не считать работ [7, 8] по влиянию температуры облучения на электрическую активность примеси в ионно-легированном арсениде галлия.

Ранее нами были изучены закономерности образования и отжига радиационных дефектов в арсениде галлия, легированном облучением нейтронами при температуре $\leq 70^\circ\text{C}$ [1-3]. В настоящей работе исследовали свойства арсенида галлия, легированного облучением реакторными нейтронами при высоких температурах. В качестве исходного материала использовали высокоомный ($\rho \sim$

№ п. п.	Флюенс тепловых нейтронов $\Phi_T \cdot 10^{-17}$, см^{-2}	Температура облучения $T_{\text{обл}}$, $^{\circ}\text{C}$	Расчетная концентрация вводимой примеси $N \cdot 10^{-17}$, см^{-3}	Электрофизические параметры после облучения			Электрофизические параметры после отжига облученных образцов при 900°C (20 мин)		
				ρ , Ом·см	$n \cdot 10^{-11}$, см^{-3}	$\mu \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$n \cdot 10^{-17}$, см^{-3}	$\rho \cdot 10^3$, Ом·см	$\mu \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
1	7.0	400	1.1	10^8-10^9	—	—	1.2	1.5	3.40
2	7.0	650	1.1	10^3	—	—	1.1	1.6	3.96
3	7.0	800	1.1	$2 \cdot 10^2$	230	1.39	1.1	1.5	3.57
4	66.0	650	10.0	$2 \cdot 10^5$	1.6	0.48	9.6	0.3	2.00

$\sim 10^6-10^9$ Ом·см) нелегированный арсенид галлия электронного типа проводимости, полученный методом Чохральского.

Облучение нейтронами проводили в реакторе ВВР-ц при соотношении плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов $\varphi_T/\varphi_0=10$. Плотность потока тепловых нейтронов при этом составляла $\varphi_T=5 \cdot 10^{13}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Флюенсы тепловых нейтронов (Φ_T) варьировались таким образом, чтобы суммарная концентрация вводимых примесей (Ge и Se) в результате облучения находилась в интер-

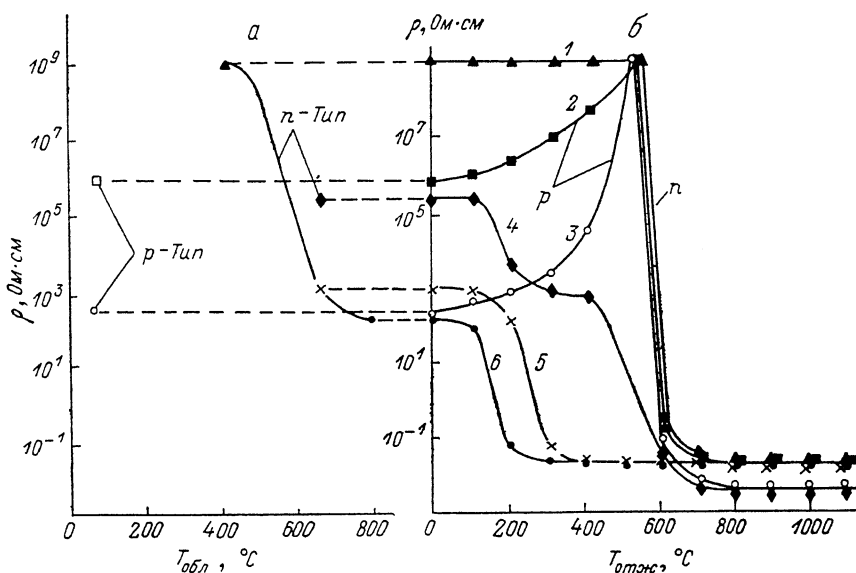


Рис. 1.

a — зависимость удельного сопротивления GaAs от температуры облучения; *б* — зависимость удельного сопротивления облученных образцов GaAs от температуры отжига. $\Phi_T \cdot 10^{-18}$, см^{-2} : 1, 2, 5, 6 — 0.7; 3, 4 — 6.6. $T_{\text{обл}}$, $^{\circ}\text{C}$: 1 — 400; 2, 3 — ≤ 70 ; 4, 5 — 650; 6 — 800.

вале $10^{17}-10^{18}$ см^{-3} [1]. Температуру облучения меняли в интервале $\leq 70-800^{\circ}\text{C}$, задавая различный набор массы облучаемых образцов.

Концентрацию n и подвижность μ носителей заряда в образцах GaAs определяли из измерений эффекта Холла и проводимости методом Ван-дер-Пау. Период решетки измеряли методом Бонда с использованием отражения четвертого порядка от плоскости (111) с точностью $\pm(1 \div 2) \cdot 10^{-5}$ Å [3].

Результаты электрофизических измерений после облучения и последующего отжига облученных образцов при 900°C в течение 20 мин представлены в таблице. Зависимость удельного сопротивления образцов от температуры облучения приведена на рис. 1, *a*. Как видно, даже при наличии составляющей быстрых нейтронов $\Phi_0 \sim 6.6 \cdot 10^{17}$ см^{-2} образцы после облучения сохраняют электронный тип проводимости. Известно [1], что при таких же флюенсах быстрых нейтронов в случае облучения при низкой температуре ($\leq 70^{\circ}\text{C}$) в GaAs наблюдается $n \rightarrow p$ -конверсия типа проводимости, а подвижность носителей

заряда настолько мала, что измерить ее по эффекту Холла в таких образцах без дополнительного отжига практически невозможно.

По-видимому, повышение температуры облучения реакторными нейтронами сильно меняет характер дефектообразования в GaAs. Одновременно с образованием первичных РД происходит распад различных комплексов, образованных первичными РД с участием ростовых дефектов и атомов примеси, с последующей их аннигиляцией на центрах и уходом вакансий и междоузельных атомов на стоки. Наличие аннигиляции и ее скорость сказываются прежде всего на общем количестве дефектов, остающихся после облучения. Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что с ростом температуры облучения до 800 °С вклад процесса аннигиляции РД становится все более существенным.

Полученные результаты не противоречат предположению [9] о том, что основным механизмом исчезновения первичных РД (вакансий V и междоузельных атомов I) в процессе высокотемпературного облучения является их аннигиляция на центрах. Согласно предложенной в [9] схеме квазихимических реакций, возрастание скорости аннигиляции с повышением температуры облучения обусловлено увеличением вероятности преодоления энергетического барьера реакции типа $VD + I \rightarrow D$, где D — дефект, выступающий в роли центра аннигиляции.

Наиболее резкое изменение σ в зависимости от температуры облучения наблюдается в интервале 400—650 °С. С дальнейшим увеличением температуры облучения удельное сопротивление образцов уменьшается относительно слабо. Это согласуется с полученными нами ранее [1] результатами, согласно которым отжиг РД в GaAs, облученном нейтронами при температуре ≤ 70 °С, наиболее интенсивно происходит в температурном интервале 300—600 °С. Тот факт, что удельное сопротивление кристаллов GaAs, облученных при 650 °С флюенсами тепловых нейтронов $7 \cdot 10^{17}$ и $6.6 \cdot 10^{18}$ см⁻², различается на 2 порядка, означает, что даже при столь высоких температурах определяющий вклад в изменение электрофизических свойств облученного материала вносят не термические эффекты, а радиационные, обусловленные величиной флюенса нейтронов.

Заметим, что отжиг при температуре ≥ 600 °С образцов, облученных указанными флюенсами нейтронов при $T \leq 70$ °С, практически нивелирует их электрофизические свойства: наблюдаемое различие определяется разными уровнями легирования (рис. 1, б). Это свидетельствует о том, что, как и в случае облучения германия [5], в GaAs различным температурам облучения соответствует набор типов комплексов дефектов, различающихся своей термостабильностью.

Изменения периода решетки образцов GaAs в результате облучения при 650 и 800 °С практически одинаковы ($\Delta a \sim 2 \cdot 10^{-4}$ Å) и незначительны по сравнению с полученными нами ранее величинами для образцов GaAs, облученных такими же флюенсами нейтронов при низких температурах (≤ 70 °С) [3]. Оценки, аналогичные сделанным в работе [3], показывают, что при одинаковом флюенсе быстрых нейтронов ($\Phi_b = 7 \cdot 10^{16}$ см⁻²) в образцах, облученных при температурах 650—800 °С, концентрация остаточных РД на несколько порядков ниже, чем в случае облучения при $T \leq 70$ °С.

Результаты исследования дефектов структуры в облученных нейтронами при высоких температурах (> 600 °С) образцах GaAs методами избирательного химического травления свидетельствуют об отсутствии в материале после облучения сложных дефектов типа разупорядоченных областей (РО), выявляемых в виде «зёрнистости» поверхности образцов, облученных нейтронами при низких температурах [2].

Изменения плотности и микротвердости облученных при высоких температурах образцов GaAs в пределах точности измерения не наблюдалось.

Полученные нами ранее результаты [1, 2] свидетельствуют о том, что отжиг РД в GaAs, облученном реакторными нейтронами при температуре не выше 70 °С, в основном происходит в интервале температур 300—600 °С и характеризуется развалом разупорядоченных областей и сложных дефектов, образовавшихся в результате вторичных процессов при более низких температурах. Повышение температуры отжига приводит к возникновению более термоста-

бильных ассоциатов с участием примесных атомов и собственных точечных дефектов решетки [2].

С целью выяснения закономерностей аннигиляции РД в кристаллах GaAs, облученных при высоких температурах, нами проводился изохронный отжиг в интервале температур 100—1100 °С образцов, легированных облучением до разных концентраций (10^{17} — 10^{18} см⁻³). Результаты измерения удельного сопротивления представлены на рис. 1, б. Там же для сравнения приведены соответствующие зависимости для образцов GaAs, легированных до таких же концентраций облучением нейтронами при низких температурах (≤ 70 °С). Отжиг проводился в течение 20 мин. При температурах выше 500 °С отжиг проводился в запаянных кварцевых ампулах при равновесном давлении паров мышьяка над GaAs.

Для образцов, облученных при 400 °С ($\Phi_T = 7 \cdot 10^{17}$ см²), отжиг до 500 °С не приводит к изменению удельного сопротивления материала (кривая 1). Отжиг основных РД в этом случае происходит при температурах 500—600 °С.

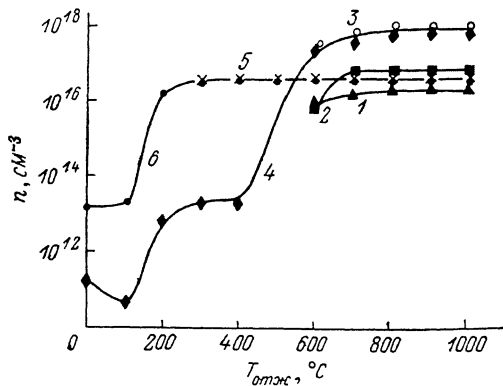


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей заряда облученных образцов GaAs от температуры отжига.

$\Phi_T \cdot 10^{-18}$, см⁻²: 1, 2, 5, 6 — 0.7; 3, 4 — 6.6. $T_{обл}$, °С: 1 — 400; 2, 3 — ≤ 70 ; 4, 5 — 650; 6 — 800.

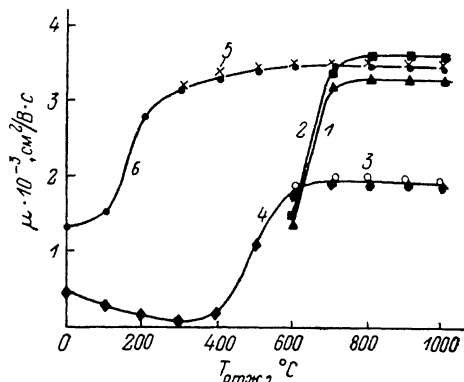


Рис. 3. Зависимость подвижности носителей заряда облученных образцов GaAs от температуры отжига.

$\Phi_T \cdot 10^{-18}$, см⁻²: 1, 2, 5, 6 — 0.7; 3, 4 — 6.6. $T_{обл}$, °С: 1 — 400; 2, 3 — ≤ 70 ; 04, 5 — 650; 6 — 800.

Увеличение температуры облучения до 650 °С (кривая 5) и 800 °С (кривая 6) приводит к значительным изменениям характера отжига РД. Отжиг РД происходит в основном в одну стадию в интервале температур 200—300 °С, причем чем выше температура облучения, тем ниже температура отжига. Дальнейшее повышение температуры термообработки до 1100 °С не приводит к значительным изменениям электрофизических свойств материала, хотя небольшое увеличение подвижности носителей заряда наблюдается вплоть до температуры отжига ~ 600 °С (рис. 3).

Увеличение флюенса нейтронов до $\Phi_T = 6.6 \cdot 10^{18}$ см⁻² ($T_{обл} = 650$ °С, рис. 1, кривая 4) приводит к появлению двух стадий отжига РД в интервалах температур 200—300 и 400—600 °С. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается небольшое изменение электрофизических свойств вплоть до температуры ~ 700 °С (рис. 2, 3).

Как видно из рис. 1, б, в кристаллах, облученных при $T \leq 70$ °С, при обоих значениях флюенса нейтронов отжиг РД также начинается при температурах 200 °С, хотя наиболее резкое изменение свойств происходит в интервале 500—600 °С.

Как видно из рис. 4, в кристаллах, облученных при температурах 650—800 °С, восстановление периода решетки необлученных образцов, легированных до таких же концентраций в процессе выращивания, происходит в интервале температур 300—500 °С. При этих же температурах восстанавливается период решетки кристаллов, легированных облучением нейтронами при $T \leq 70$ °С [3].

В заключение анализируем полученные в работе результаты. Очевидно, что состояние и свойства кристаллов арсенида галлия, облученных реактор-

ными нейтронами при высокой температуре, не эквивалентны состоянию отожженных кристаллов после облучения при низкой температуре. Совокупность процессов, происходящих в материале (возникновение первичных РД, их аннигиляция, взаимодействие между собой и с другими дефектами и примесями в кристалле с образованием различных более сложных комплексов, распад комплексов), каждый из которых обладает определенным энергетическим барьером и характеризуется соответствующей температурной зависимостью, приводит к тому, что для различных температур облучения характерны различные спектры простых и сложных дефектов. Эти дефекты могут обладать различной термической стабильностью, что и обуславливает их поведение при отжиге облученных кристаллов.

Как следует из полученных результатов, наибольшей устойчивостью (в том числе и по сравнению с низкотемпературным облучением) обладают комплексы

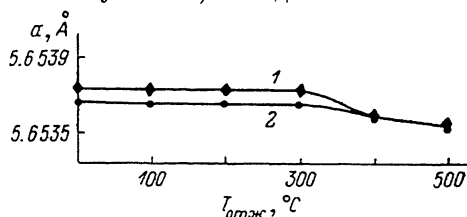


Рис. 4. Зависимость периода решетки облученных образцов GaAs от температуры отжига. $\Phi_{\text{ж}} \cdot 10^{-18}, \text{см}^{-2}$: 1 — 6.6; 2 — 0.7. $T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$: 1 — 650; 2 — 800.

дефектов, образующиеся в процессе облучения при температуре 400 °C. Эти дефекты отжигаются при температурах выше 600 °C. Такой результат согласуется с выводами работы [5]. Однако дефекты в кристаллах, облученных при более высоких температурах (≥ 650 °C), оказываются менее устойчивыми и практически полностью отжигаются при 200—300 °C (для $\Phi_0 = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). С увеличением флюенса нейтронов отжиг дефектов происходит в две стадии, подтверждая тот факт, что наряду с аннигиляцией простых РД при 200—300 °C происходит образование сложных комплексов, распадающихся при более высоких температурах (400—600 °C).

Наличие в кристаллах, облученных при $T > 600$ °C, остаточных РД, которые ответственны за высокое удельное сопротивление, несмотря на высокий уровень легирования, можно объяснить следующим образом. Поскольку количество таких дефектов слабо зависит от температуры облучения и сильно зависит от флюенса нейтронов (рис. 1, а), логично предположить, что причиной образования дефектов является «самооблучение», вызванное распадом нестабильных радиоактивных изотопов в процессе длительного хранения образцов после облучения. Чем больше флюенс нейтронов, тем выше наведенная радиоактивность материала и соответственно концентрация вводимых РД. Естественно предположить также, что в результате «самооблучения» в материале образуются преимущественно простые РД, которые легко аннигилируют на центрах при последующем нагреве до относительно невысоких температур. С ростом концентрации РД (при увеличении флюенса нейтронов) увеличивается вероятность образования сложных комплексов дефектов в процессе термообработки при низких температурах. Это требует более высоких температур отжига.

Л и т е р а т у р а

- [1] Колин Н. Г., Куликова Л. В., Освенский В. Б., Соловьев С. П., Харченко В. А. — ФТП, 1984, т. 18, в. 12, с. 2187—2192.
- [2] Марков А. В., Колин Н. Г., Освенский В. Б., Соловьев С. П., Харченко В. А. — Физ. и хим. обр. матер., 1985, № 1, с. 3—9.
- [3] Колин Н. Г., Бублик В. Т., Освенский В. Б., Ярмолюк Н. И. — Физ. и хим. обр. матер., 1987, № 3, с. 28—33.
- [4] Колин Н. Г., Освенский В. Б., Рытова Н. С., Юрова Е. С. — ФТП, 1987, т. 21, в. 3, с. 521—524.
- [5] Болотов В. В., Васильев А. В. — В кн.: Радиационные эффекты в полупроводниках / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1979, с. 61—77.
- [6] Болотов В. В., Васильев А. В., Капников Б. П., Смагулова С. А., Смирнов Л. С. — ФТП, 1976, т. 10, в. 1, с. 85—88.

- [7] Азиков Б. С., Брудный В. Н., Каменская Н. В., Кривов М. А., Широков Л. Л. — Изв. вузов СССР, Физика, 1979, № 3, с. 22—26.
- [8] Азиков Б. С., Брудный В. Н., Каменская Н. В., Кривов М. А. — Изв. вузов СССР, Физика, 1981, № 1, с. 40—44.
- [9] Болотов В. В., Васильев А. В., Рудинская Д. Е., Смагулова С. А., Смирнова Л. С. — ФТП, 1975, т. 9, в. 1, с. 186—187.

Филлал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова
Обнинск

Получена 15.04.1987
Принята к печати 5.11.1987