

МЕХАНИЗМЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ЯДЕРНО ЛЕГИРОВАННОМ АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Быковский В. А., Гирий В. А., Коршунов Ф. П., Утенко В. И.

Исследовалась фотолюминесценция (ФЛ) монокристаллов и эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированного методом ядерных реакций при облучении тепловыми нейтронами. Анализ спектров ФЛ в процессе отжига слабо легированных материалов ($n < 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) показал, что рекомбинация обусловлена межзонными и межпримесными переходами с участием остаточных акцепторов углерода и образовавшихся при ядерных трансмутациях акцепторов германия. В сильно легированных материалах ($n > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) наблюдается сдвиг краевой полосы ФЛ в высокоэнергетическую сторону при отжиге, что связывается с переходами на перестраивающуюся полосу акцепторных состояний. Установлено, что часть атомов германия, образовавшихся при ядерных трансмутациях, замещает атомы мышьяка и проявляет свойства акцепторов. Остаточные технологические акцепторы углерода способны к взаимодействию с радиационными дефектами.

В последнее время интенсивно исследуется возможность получения высококачественных монокристаллов и структур GaAs путем легирования методом ядерных реакций при облучении тепловыми нейтронами [1-3]. С помощью электрических измерений [2, 3], емкостной спектроскопии [4], люминесценции [3, 5, 6] исследуются процессы отжига радиационных дефектов и получения ядерно легированного арсенида галлия (ЯЛАГ) с требуемыми параметрами.

Под действием тепловых нейтронов в ядерных реакциях типа (n, γ) из атомов основного вещества Ga и As образуются элементы Ge и Se [1]. Если не происходит их выхода из подрешеток Ga и As, то они должны проявлять свойства мелких доноров, а материал должен обладать проводимостью n -типа. Однако из результатов электрофизических измерений видно, что материал является компенсированным [7]. В настоящей работе на основе анализа спектров фотолюминесценции в процессе отжига ЯЛАГ исследуются механизмы излучательной рекомбинации и природа компенсирующих акцепторных центров.

Методика. Исходными материалами для ядерного легирования были эпитаксиальные слои и объемные монокристаллы GaAs. Эпитаксиальные слои получены методом жидкостной эпитаксии с концентрацией электронов 1.8×10^{14} и $1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Объемные полуизолирующие кристаллы n -типа [$\rho = 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $\mu = (4 \div 6) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$] выращивались методом Чохральского под слоем флюенса $\text{В}_2\text{О}_3$ и легировались $\text{Сг}_2\text{О}_3$. Исследовались также специально не легированные объемные монокристаллы GaAs с n , $p < 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Облучение образцов в ядерном реакторе осуществлялось при отношении числа тепловых нейтронов к быстрым 50 потоками нейтронов до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Изохронный 15-минутный отжиг проводился при равновесном давлении паров мышьяка до $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед измерениями с объемных образцов шлифовкой и химической полировкой удалялся слой толщиной $\sim 100 \text{ мкм}$. В процессе отжига проводились измерения электрофизических параметров образцов.

Спектры ФЛ при $T = 4.2, 77, 300 \text{ К}$ исследовались в диапазоне $1.6 - 0.3 \text{ эВ}$ на дифракционном спектрометре с дисперсией $2.5 - 10 \text{ нм/мм}$. Приемниками излучения служили охлаждаемый фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62 и фотосопротивления типа Ge(Cu) и PbS. Возбуждение образцов осуществлялось излучением аргонового лазера или ксеноновой лампы ДКсШ-1000 при плотности мощности не более 10 Вт/см^2 .

Экспериментальные результаты. Слабо легированные эпитаксиальные слои. Спектры ФЛ исходных эпитаксиальных пленок представлены на рис. 1, а, б, г. Наиболее интенсивная высокоэнергетическая полоса А (1.512—1.514 эВ) обусловлена рекомбинацией экситонов, связанных на остаточных донорах или акцепторах [8]. В низкоэнергетической области наблюдаются полосы примесных и межпримесных переходов. В слабо легированной пленке основными являются акцепторы углерода и кремния (полосы В, С), а в более легированной — акцепторы углерода (полоса В) [8]. Эти пленки были облучены

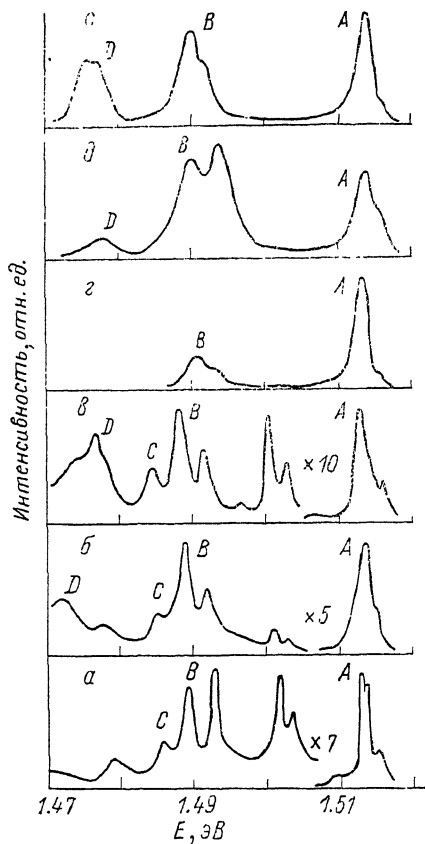


Рис. 1. Спектры ФЛ ядерно легированных эпитаксиальных слоев GaAs при $T=4.2$ К.

а, г — исходные пленки; концентрация электронов $n \cdot 10^{18}$, см^{-3} : а — 0.18, б — 1.6. Доза облучения $\cdot 10^{15}$, $\text{н}/\text{см}^2$: б, в — 1, д, е — 10. Температура отжига, °С: б, д — 75, в, е — 400. Спектральное разрешение лучше 0.5 мэВ.

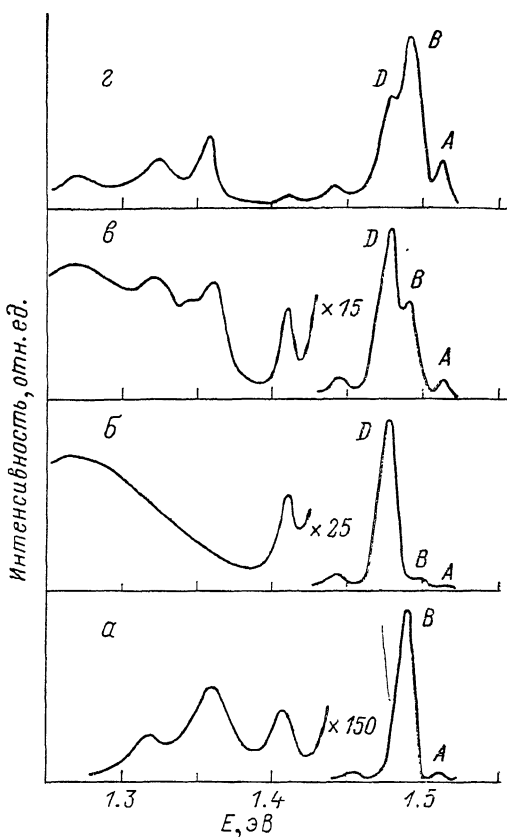


Рис. 2. Спектры ФЛ ядерно легированных кристаллов GaAs при $T=4.2$ К.

Доза облучения $7 \cdot 10^{17}$ $\text{н}/\text{см}^2$; а — исходный материал. Температура отжига, °С: а, б — 750, в — 800, г — 850.

соответственно потоками нейтронов $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} , чтобы увеличить концентрацию электронов в ~ 2 раза. Отметим, что после облучения образцов удается регистрировать спектры ФЛ с достаточной интенсивностью полос рекомбинационного излучения (рис. 1, б, д). В процессе отжига пленок интенсивности полос достигают стационарных значений уже при $T_{\text{отж}}=400$ °С (рис. 1, в, е). При этих же температурах (300—400 °С), как показало исследование электрофизических параметров, наблюдались отжиг радиационных дефектов и выход концентрации электронов на уровень легирования, близкий к расчетному. Наиболее существенный результат исследования спектров ФЛ ядерно легированных эпитаксиальных пленок — обнаружение интенсивной полосы D примесных и межпримесных переходов с участием более глубокого ионизации акцептора германия $E_a=40.4$ мэВ [8]. В процессе отжига максимум

полосы D сдвигался в высокоэнергетическую сторону на 2—4 мэВ, что соответствует поведению полосы межпримесных переходов с увеличением уровня легирования.

Слабо легированные объемные материалы ($n < 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Исходными материалами являлись высокоомные n -типа проводимости кристаллы, легированные Cr_2O_3 , а также специально не легированные с концентрацией носителей заряда $n, p < 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Спектр ФЛ исходного высокоомного и отожженного при 750 °С образца представлен на рис. 2, а. Основной по интенсивности является полоса B , обусловленная остаточными акцепторами углерода, поскольку рост кристаллов осуществлялся в тиглях из нитрида бора. Трансформация спектров ФЛ образцов в процессе отжига после облучения потоком нейтронов $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ представлена на рис. 2, б—г.

Следует отметить, что рекомбинационное излучение удается наблюдать только с $T_{\text{отж}} \geq 600 \text{ °C}$. В спектрах ФЛ при $T = 4.2 \text{ К}$ наблюдается слабая полоса A или перегиб при энергиях 1.514—1.517 эВ. При $T = 77 \text{ К}$ она является основной по интенсивности с максимумом 1.514 эВ и полушириной $\sim 10 \text{ мэВ}$ при всех температурах отжига $T_{\text{отж}} > 600 \text{ °C}$. Энергетическое положение полосы A и уровень легирования кристаллов ($n < 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) позволяют связать ее с переходами между зоной проводимости или размытой зоной донорных состояний, сливающейся с дном s -зоны, и валентной зоной. Полоса межпримесных переходов в процессе отжига перестраивается, и проявляется структура из двух полос B, D (рис. 2, б—г). Максимум полосы D при отжиге сдвигается в высокоэнергетическую область (1.478—1.482 эВ), а положение полосы B соответствует наблюдавшемуся в исходном материале и связывается также с остаточными акцепторами углерода ($E_a = 26 \text{ мэВ}$). Энергетическое положение полосы D и наличие в кристаллах в результате ядерных трансмутаций атомов германия позволяют связать ее, как и в случае эпитаксиальных слоев, с межпримесными переходами с участием акцепторов Ge, локализованных в узлах As.

Существенные изменения происходят и в спектрах ФЛ в диапазоне 0.3—1.1 эВ при ядерном легировании высокоомного GaAs(Cr). Интенсивность полосы излучения 0.8 эВ, связываемой с ионами Cr^{2+} [9], в исходных кристаллах чрезвычайно слабая. Однако в спектрах ФЛ облученного потоком нейтронов $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженного ЯЛАГ проявляются интенсивные электронно-колебательные полосы с бесфоновыми линиями, характерными для примесей Cr (0.839 эВ) и Fe (структура в области 0.370 эВ) [9]. Кроме того, обнаружены новые линии 0.837, 0.585 и 0.374 эВ (рис. 3, а). Ранее при исследовании поглощения и люминесценции переходных металлов в GaP и GaAs наблюдались для примеси никеля центры, представляющие собой пары Ni_{Ga} —мелкая примесь [10]. Мы полагаем, что обнаруженные в ЯЛАГ центры являются парами Cr_{Ga} — Ge_{As} и Fe_{Ga} — Ge_{As} . Роль мелких трансмутационных доноров Se, Ge [1-3] заключается в реализации определенного зарядового состояния примесей Cr, Fe, а акцепторы Ge являются составной частью пар. При специальном исследовании кристаллов GaAs, легированных амфотерной примесью Si, после диффузии железа мы также обнаружили аналогичную новую линию 0.378 эВ. Изложенные результаты еще раз подтверждают предположение о существовании атомов германия в подрешетке As с проявлением акцепторных свойств.

В спектрах ФЛ кристаллов ЯЛАГ, облученных потоком нейтронов более $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, рекомбинационного излучения, характерного для ионов Cr^{2+} ,

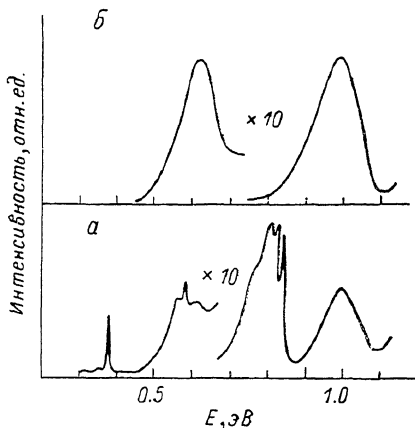


Рис. 3. Спектры ФЛ ядерно легированных кристаллов GaAs(Cr) при $T = 4.2 \text{ К}$.

Доза облучения $\cdot 10^{-17}$, и/см²: а — 0.7, б — 7. Температура отжига 800 °С.

¹ Железо является сопутствующей примесью при легировании GaAs хромом.

Fe^{2+} , не обнаружено, что, вероятно, связано с переходом этих примесей в иное зарядовое состояние с увеличением уровня легирования донорами. Характерная особенность этих спектров состоит в появлении интенсивной полосы 1.0 эВ при всех температурах отжига (рис. 3, б). Эта полоса наблюдается в спектрах ФЛ кристаллов с большой концентрацией вакансий As [11] и, возможно, связана с наличием антиструктурных дефектов [12].

Сильно легированные материалы ($n > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Исходные материалы этой группы образцов представляли собой как высокоомный GaAs (Cr), так и специально не легированные кристаллы *n*- и *p*-типа проводимости ($n, p < 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Рекомбинационное излучение в этих образцах наблюдается при $T_{отж} \geq 550 \text{ }^\circ\text{C}$. В спектрах ФЛ сильно легированного ЯЛАГ при $T=4.2, 77 \text{ K}$ основной является полоса В (рис. 4, а, б). Максимум полосы В монотонно сдвигается в область высоких энергий с ростом температуры отжига. Харак-

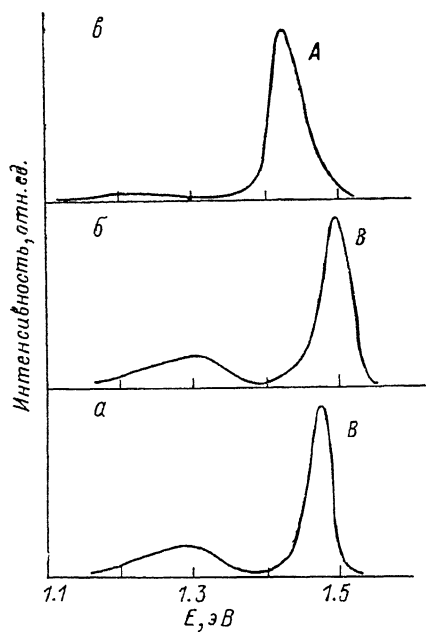


Рис. 4. Спектры ФЛ ядерно легированных кристаллов GaAs.

Доза облучения $4 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$. Температура отжига $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура измерений, К: а — 4.2, б — 77, в — 300.

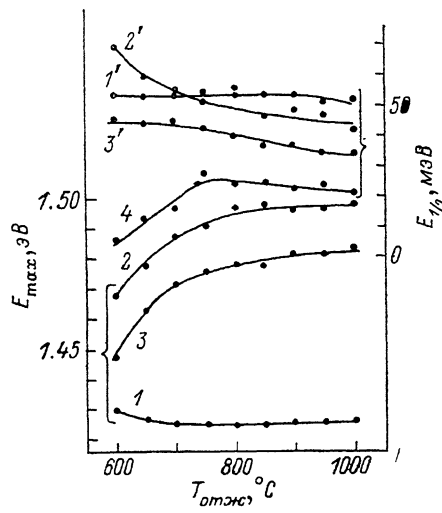


Рис. 5. Зависимость энергетического положения максимума, полуширины краевой полосы ФЛ и уровня Ферми в ЯЛАГ.

Доза облучения $4 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$. Энергетическое положение полос: 1 — А, 2, 3 — В. Полуширина полос: 1' — А, 2', 3' — В. Температура измерений, К: 1, 1' — 300, 2, 2' — 77, 3, 3' — 4.2. 4 — положение уровня Ферми при $T=77 \text{ K}$.

терно, что при $T=77 \text{ K}$ он смещен в область высоких энергий на 11—15 мэВ, а полуширина полосы на 8—10 мэВ больше, чем при $T=4.2 \text{ K}$ (рис. 5, кривые 2, 3, 2', 3'). Полоса А наблюдается в спектрах ФЛ при $T=300 \text{ K}$ (рис. 4, в), а положение ее максимума и полуширина не зависят от температуры отжига (рис. 5, кривые 1, 1').

В легированных и компенсированных материалах, каким является ЯЛАГ [7], флуктуации примесного потенциала приводят к образованию хвостов плотности состояний *s*- и *v*-зон, размытию энергетических уровней акцепторов и сужению запрещенной зоны [13]. В материале *n*-типа распределение неравновесных дырок по состояниям хвоста *v*-зоны и размытым акцепторным уровням нельзя описать введением квазиуровня Ферми, оно определяется кинетикой генерационно-рекомбинационных процессов [14]. Следствием этого является то, что излучательная рекомбинация в легированном и компенсированном материале определяется переходами *s*-зона—*v*-зона (*ВВ*-переход), *s*-зона—хвост *v*-зоны (*ВТ*-переход) и *s*-зона—примесь (*ВІ*-переход) [14].

Очевидно, наблюдающуюся при $T=300 \text{ K}$ в сильно легированном ЯЛАГ полосу А можно соотнести с переходами *ВВ* или *ВТ*, а полосу В — с *ВІ*-пере-

ходами с участием акцепторных состояний. Тот факт, что в спектрах ФЛ при $T=300$ К основной является полоса A , а при $T=77, 4.2$ К — полоса B , свидетельствует о термоактивационном характере захвата дырок, когда наряду с их захватом на акцепторные состояния происходит обратный тепловой выброс в v -зону. При $T=77, 4.2$ К средней тепловой энергии недостаточно для выброса дырок, и основной по интенсивности в спектрах ФЛ является полоса B . Смещение полосы B при $T=77$ К для этих образцов в область высоких энергий на 11—15 мэВ и большая полуширина по сравнению с $T=4.2$ К (рис. 5) объясняются тем, что при легировании акцепторные уровни размываются в примесную зону, а интервал энергий, занятых неравновесными дырками, определяется средней тепловой энергией kT .

На рис. 1—4 приведены полосы, которые не обсуждались, поскольку ряд из них известен, а для выяснения происхождения других необходимы дополнительные исследования.

Обсуждение результатов. Полученные результаты указывают на то, что в спектрах люминесценции ЯЛАГ в зависимости от температуры измерений (4.2, 77, 300 К), дозы облучения (уровня легирования) и температуры отжига могут наблюдаться полосы A, B, C, D , причем характер поведения энергетического положения максимумов и интенсивности их при отжиге различен. Это следует учитывать при сравнении полученных результатов с данными исследования спектров ФЛ при $T=77$ К в работе [5], посвященной в основном эффективности рекомбинационного излучения ЯЛАГ независимо от механизмов рекомбинации.

Механизмы рекомбинации в ЯЛАГ были рассмотрены при изложении результатов. Остановимся на природе акцепторных состояний в материале. Трансмутационный характер введения донорных примесей Ge и Se при ядерном легировании GaAs предполагает получение качественных легированных кристаллов, как и при ядерном легировании кремния [1, 2]. Однако экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что ЯЛАГ является в значительной степени компенсированным материалом, содержащим акцепторные центры [7]. Полученные в настоящей работе результаты предполагают по крайней мере две причины компенсации: амфотерность свойств примеси германия вследствие возможного распределения ее между подрешетками Ga и As; возможность образования при облучении и последующей термообработке комплексов легирующих и остаточных технологических примесей с радиационными дефектами, проявляющих свойства компенсирующих акцепторов.

Амфотерный характер поведения трансмутированного германия в ЯЛАГ вполне возможен. В результате эффектов отдачи при ядерных реакциях (γ , β -распад), происходящих с выделением энергии, превышающей пороговую энергию смещения атомов из узлов кристаллической решетки, возможен выход трансмутировавших атомов Ge из Ga-подрешетки [1]. Кроме того, при нейтронном облучении кристалл насыщен вакансиями Ga и As. Последующая локализация вышедших из галлиевых узлов атомов Ge неоднозначна, и возможно вхождение их в обе подрешетки с проявлением донорных и акцепторных свойств. Это вполне понятно, так как даже при выращивании кристаллов GaAs из расплава, и особенно при жидкостной эпитаксии, можно изменять соотношение доноров и акцепторов германия [15, 16]. Очевидно, вследствие эффекта отдачи и значительного числа вакансий невозможно избежать локализации атомов Ge в узлах As. Экспериментально это подтверждается присутствием полосы излучения акцепторов Ge в эпитаксиальных слоях и в слабо легированном ЯЛАГ сразу после облучения. Аналогичный результат получен для эпитаксиальных слоев даже при отношении числа тепловых нейтронов к быстрым $5 \cdot 10^5$ [3].

Остаточные технологические примеси, взаимодействуя с радиационными дефектами, могут образовывать примесно-дефектные комплексы. Это хорошо установлено для таких материалов, как кремний, германий [17]. Из спектров ФЛ слабо легированного ЯЛАГ однозначно видно участие атомов углерода в комплексообразовании, проявляющееся в исчезновении полосы B излучения акцепторов углерода при облучении и восстановлении ее после высокотемпературного отжига при $T_{отж} > 800$ °С. Высокоэнергетический сдвиг полосы B

в сильно легированном ЯЛГА указывает на перестройку акцепторных состояний при отжиге. Это не может быть объяснено заполнением хвостов и самой s -зоны электронами. Положение максимума полосы B качественно соответствует изменению уровня Ферми при отжиге (рис. 5, кривые 2, 4). Однако, как видно из сопоставления спектров краевой люминесценции с электрофизическими параметрами в сильно легированном и компенсированном GaAs, максимум краевой полосы не вполне соответствует положению уровня Ферми [18]. Это связано с наличием широкого спектра неосновных акцепторных состояний. В случае сильно легированного ЯЛГА это видно из уменьшения полуширины полосы B в процессе отжига (рис. 5, кривые 2', 3'), обусловленного перестройкой акцепторных состояний. По-видимому, можно предположить, что, как и в случае слабо легированного ЯЛГА, остаточная примесь углерода взаимодействует с радиационными дефектами и, возможно, с легирующими примесями Ge, Se. Структура акцепторных состояний в выращенных и ядерно легированных кристаллах GaAs может быть различной, так как они формируются соответственно при росте и отжиге, а ЯЛГА во многом может служить модельным материалом для исследования процессов межпримесного и примесно-дефектного взаимодействия.

Л и т е р а т у р а

- [1] Легирование полупроводников методом ядерных реакций / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1981. 183 с.
- [2] Колин Н. Г., Куликова Л. В., Освенский В. Б., Соловьев С. П., Харченко В. А. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 12. С. 2189—2192.
- [3] Low T. S., Kim M. H., Lee B., Skromme B. J., Lepkowski T. R., Stillman G. E. // J. Electron. Matter. 1985. V. 14. N 5. P. 477—511.
- [4] Кольченко Т. И., Ломако В. М. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 11. С. 2088—2090.
- [5] Колесник Л. И., Колин Н. Г., Лошинский А. М., Освенский В. Б., Токаревский В. В., Харченко В. А. // ФТП. 1986. Т. 19. В. 7. С. 1211—1216.
- [6] Garrido J., Castano J. L., Piqueras L., Alcobar V. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 6. P. 2186—2190.
- [7] Колин Н. Г., Освенский В. Б., Токаревский В. В., Харченко В. А., Иевлев С. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 9. С. 1558—1565.
- [8] Берг А., Дин П. Светодиоды. М., 1979. 686 с.
- [9] Омельяновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 192 с.
- [10] Eppen H., Kaufman U., Schneider J. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. N 5. P. 355—357.
- [11] Глинчук К. Д., Лукат К., Прохорович А. В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. М., 1982. № 3. С. 39—54.
- [12] Георгблани А. Н., Тлгьяну И. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 3—15.
- [13] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [14] Леванюк А. П., Осипов В. В. // УФН. 1981. Т. 133. В. 3. С. 427—477.
- [15] Арсенид галлия. Получение, свойства и применение / Под ред. Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследова. М., 1973. 472 с.
- [16] Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов / Под ред. Ж. И. Алфёрова. М., 1975. 328 с.
- [17] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 296 с.
- [18] Вильюцкий В. А., Доманевский Д. С., Жоховец С. В., Красовский В. В., Прокопья М. В. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 9. С. 1660—1666.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Получена 6.06.1988
Принята к печати 26.07.1988