

Электрофизические свойства ядерно-легированного фосфида индия

© Н.Г. Колин[¶], Д.И. Меркурисов, С.П. Соловьев*

Филиал ГНЦ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова",
249020 Обнинск, Россия,

* Институт атомной энергетики,
249020 Обнинск, Россия

(Получена 11 января 1999 г. Принята к печати 27 мая 1999 г.)

Приведены экспериментальные результаты изучения процесса ядерного легирования монокристаллов InP облучением нейтронами ядерного реактора; показана возможность их легирования оловом в широком диапазоне концентраций и получения концентрации свободных электронов до $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Исследованы электрофизические свойства материала и характер их изменения при облучении и в процессе последующих термообработок. Определены перспективы использования метода.

Метод ядерного легирования облучением тепловыми нейтронами реактора нашел широкое применение в современной полупроводниковой промышленности, особенно для кремния [1–3] и арсенида галлия [3–8]. К настоящему времени опубликовано большое количество работ по ядерному легированию других полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ — InAs [9,10], InSb [11–13], InP [14,15], в том числе цикл работ по трансмутационному легированию под действием заряженных частиц [16–18]. Однако информация по этим соединениям явно недостаточна, и почти полностью отсутствуют сведения о технологии ядерного легирования облучением нейтронами реактора.

Цель настоящей работы состоит в более глубоком изучении процесса ядерного легирования монокристаллов InP облучением нейтронами ядерного реактора, определении характера изменения электрофизических свойств материала при облучении и последующих термообработках для дальнейшей практической реализации метода применительно к этому соединению.

В качестве исходных образцов использовались выращенные методом Чохральского в направлении [111] монокристаллы InP диаметром до 40 мм, как нелегированные, так и легированные теллуром до концентраций $4 \cdot 10^{17} \div 3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Облучение проводилось при температуре не выше 70°C в вертикальных каналах активной зоны реактора ВВР-ц с плотностью потока тепловых нейтронов $\varphi_s = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и отношением плотностей потоков тепловых и быстрых (с энергией $E > 0.1 \text{ МэВ}$) нейтронов $\varphi_s/\varphi_f \approx 1$.

Основные ядерные реакции, протекающие в InP под действием тепловых нейтронов, представлены в табл. 1. Как видно, сечение поглощения тепловых нейтронов для основного изотопа ^{115}In ($\sigma = 145 \text{ барн}$) существенно больше, чем для атомов ^{31}P , что практически определяет конечные продукты легирования (^{116}Sn).

Большое сечение поглощения изотопа ^{115}In обуславливает сильное самоэкранирование образца InP в процессе облучения. Плотность потока тепловых нейтронов

уменьшается в e раз на расстоянии 1.4 мм. В связи с этим образцы для ядерного легирования изготавливались в виде пластин толщиной не более 2 мм. Влияние резонансного поглощения нейтронов ($E = 1.46 \text{ эВ}$, $\sigma = 2.2 \cdot 10^4 \text{ барн}$), эффективность проникновения которых в InP уменьшается в e раз на глубине порядка единиц микрометров, устранялось путем сошлифовывания с двух сторон облученного образца слоя толщиной $\sim 50 \text{ мкм}$.

Концентрацию примеси олова (N_{Sn}), вводимой в InP в результате ядерных реакций на тепловых нейтронах, рассчитывали во формуле

$$N_{\text{Sn}} = N_0 k \sigma F_s,$$

где N_0 — количество атомов вещества в единице объема, k — процентное содержание изотопа, σ — сечение поглощения тепловых нейтронов, F_s — флюенс тепловых нейтронов.

Время облучения выбиралось таким образом, чтобы концентрация введенной примеси олова варьировалась в диапазоне $2 \cdot 10^{18} \div 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Расчетные значения концентрации олова и значения, полученные по результатам химического спектрального анализа, приведены в табл. 2. Как видно, во всем диапазоне концентраций наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений.

Свойства кристаллов, облученных полным спектром реакторных нейтронов, определяются как введенными в результате ядерных превращений атомами легирующих примесей, так и образовавшимися под действием нейтронов радиационными дефектами (РД). При этом, естественно, сказывается влияние концентрации носителей заряда и ростовых дефектов в исходном материале.

Из-за высокой наведенной радиоактивности облученные образцы InP выдерживались в специальных боксах в течение 4 ÷ 24 месяцев в зависимости от флюенса нейтронов. После спада наведенной радиоактивности до допустимого уровня образцы подвергались дезактивации, отмывке, шлифовке и травлению в растворе $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$. Электрофизические параметры материала определялись из измерений методом Ван-дер-Пау при комнатной температуре. Отжиг образцов проводили

[¶] Факс: (08439) 63911
E-mail: FCI@meteoo.ru

Таблица 1. Продукты (n, γ)-ядерных реакций в фосфиде индия

Элемент	Изотоп	$k, \%$	σ , барн	$T_{1/2}$	n_{tr}/F_s	Продукты реакций (доля)	Суммарный продукт реакций
In	Естественный ^{113}In	4.23	190 ± 10 58 ± 12	50.1 дней	$5.14 \cdot 10^{-2}$	^{114}Sn (0.980) ^{114}Cd (0.010)	Олово (99.82%) Сера (0.1%) Кадмий (0.02%)
	^{115}In	95.77	145 ± 20	54 мин	2.91	^{116}Sn (1.000)	Другие элементы
P	^{31}P	100	0.2 ± 0.02	14.3 дней	$4.47 \cdot 10^{-3}$	^{32}S (1.000)	(0.06%)

Примечание. k — содержание изотопа, σ — сечение поглощения тепловых нейтронов, $T_{1/2}$ — период полураспада, n_{tr}/F_s — эффективность ядерного легирования.

Таблица 2. Свойства исходных и ядерно-легированных образцов фосфида индия

№ образца	Исходные образцы				F_s , 10^{18} см^{-2}	N^{th} , 10^{18} см^{-3}	$N_{\text{Sn}}^{\text{cha}}$, 10^{18} см^{-3}	После облучения и отжига 900°C/20 мин	
	n , 10^{17} см^{-3}	μ , $10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	ρ , $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	Примесь				n , 10^{18} см^{-3}	μ , $10^2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
1	0.18	4.20	80.00	—	0.97	2.87	2.90	2.90	15.80
2	0.18	4.20	80.00	—	6.57	19.45	17.40	9.10	11.00
3	0.18	4.20	80.00	—	21.00	62.16	72.50	14.90	8.40
4	0.35	3.76	—	—	0.30	0.89	—	—	—
5	4.00	2.80	5.60	Te	6.57	19.45	17.40	12.00	9.96
6	4.00	2.80	5.60	Te	21.00	62.16	72.50	17.90	7.10
7	39.00	1.90	0.85	Te	21.00	62.16	72.50	16.90	7.90

Примечание. n, μ — концентрация и подвижность носителей, ρ — удельное сопротивление. Исходные образцы имели n -тип проводимости. F_s — невозмущенный флюенс тепловых нейтронов. N^{th} — расчетная концентрация вводимой примеси, $N_{\text{Sn}}^{\text{cha}}$ — концентрация вводимой примеси Sn по данным химического спектрального анализа.

в вакууме в отпаянных кварцевых ампулах в течение 20 мин, в интервале температур $20 \div 900^\circ\text{C}$.

На рис. 1, 2 представлены зависимости концентрации (n) и подвижности (μ) носителей заряда, а также удельного электрического сопротивления (ρ) образцов InP от флюенса тепловых нейтронов (F_s) и температуры последующих термообработок (T). Как видно, с увеличением флюенса нейтронов до $F_s \simeq 10^{19} \text{ см}^{-2}$ происходит уменьшение концентрации и подвижности носителей заряда и, соответственно, увеличение ρ из-за роста концентрации вводимых РД, влияние которых на электрофизические свойства материала сильнее, чем введенной легирующей примеси. При флюенсах $F_s > 10^{19} \text{ см}^{-2}$ наблюдается увеличение концентрации носителей заряда и уменьшение ρ материала, что, по-видимому, связано, как и в случае GaAs [4], с перекрытием оболочек областей разупорядочения при сильном увеличении их концентрации и с проявлением механизма прыжковой проводимости. Уровень Ферми при этом стремится к предельному положению в сильно облученном материале $E_c - 0.25 \text{ эВ}$ [19]. В отличие от GaAs конверсия $n \rightarrow p$ типа проводимости в InP не наблюдается, а максимальные значения ρ достигают $\sim 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [4].

Как видно, характер изменения электрофизических свойств при отжиге кристаллов InP, облученных разными флюенсами нейтронов, качественно один и тот

же. Концентрация и подвижность носителей заряда увеличиваются с ростом температуры отжига, достигая различных значений насыщения в зависимости от флюенсов нейтронов. Наиболее интенсивное изменение параметров наблюдается при отжиге в интервале температур $T = 300 \div 600^\circ\text{C}$. Максимальное значение ρ ($\sim 500 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), достигаемое при облучении, уменьшается при повышении температуры отжига. При $T = 900^\circ\text{C}$ оно составляет $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, т.е. существенно ниже исходного значения до облучения и определяется концентрацией введенных легирующих примесей в результате ядерных превращений.

Как видно из рис 3, характер изменения и абсолютные значения n и ρ для образцов InP с различными концентрациями носителей заряда в исходном состоянии после облучения флюенсом тепловых нейтронов $F_s = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ во всем интервале температур отжига практически совпадают. Это свидетельствует о том, что после облучения большими флюенсами нейтронов свойства материала определяются в основном концентрацией вводимой в результате ядерных превращений примеси и РД. Наблюдаемый, как и в случае арсенида галлия [4], участок "отрицательного отжига" в интервале температур $100 \div 300^\circ\text{C}$, по-видимому, объясняется перестройкой точечных РД при больших их концентрациях с образованием более сложных дефектов, отжигающихся при более высоких температурах.

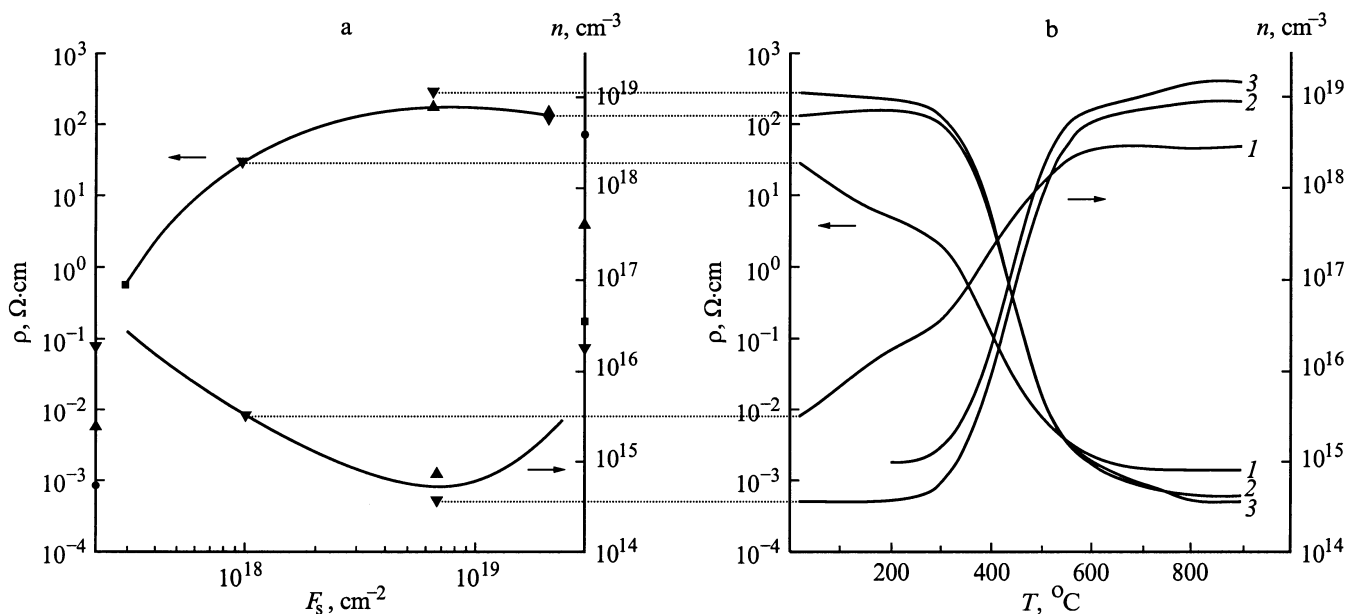


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей заряда (n) и удельного сопротивления (ρ): *a* — от флюенса тепловых нейтронов (F_s) для различных образцов InP (на осях приведены исходные значения); *b* — от температуры отжига (T) для образцов InP с исходной концентрацией $n = 1.8 \cdot 10^{16}$ см⁻³, облученных флюенсами тепловых нейтронов $F_s = 0.97 \cdot 10^{18}$ (1), $6.57 \cdot 10^{18}$ (2), $2.1 \cdot 10^{19}$ см⁻² (3).

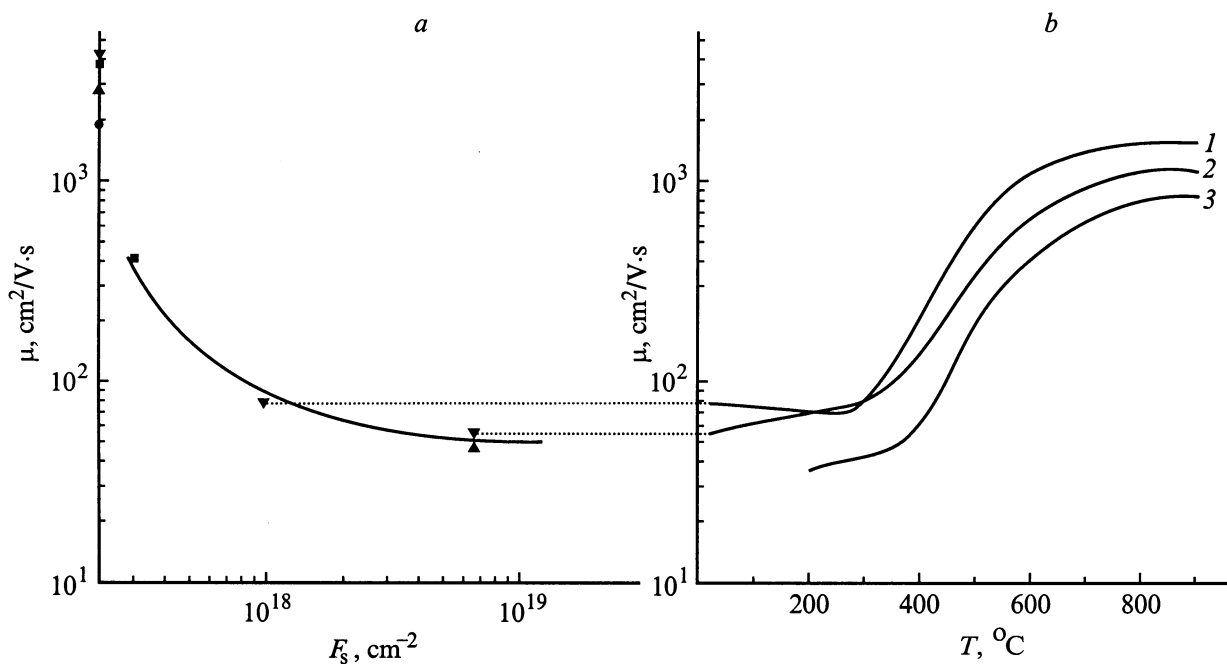


Рис. 2. Зависимость подвижности носителей заряда (μ): *a* — от флюенса тепловых нейтронов (F_s) для различных образцов InP (на оси приведены исходные значения); *b* — от температуры отжига для образцов InP с исходной концентрацией $n = 1.8 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и подвижностью $\mu = 4200$ см²/В·с, облученных флюенсами тепловых нейтронов $F_s = 0.97 \cdot 10^{18}$ (1), $6.57 \cdot 10^{18}$ (2), $2.1 \cdot 10^{19}$ см⁻² (3).

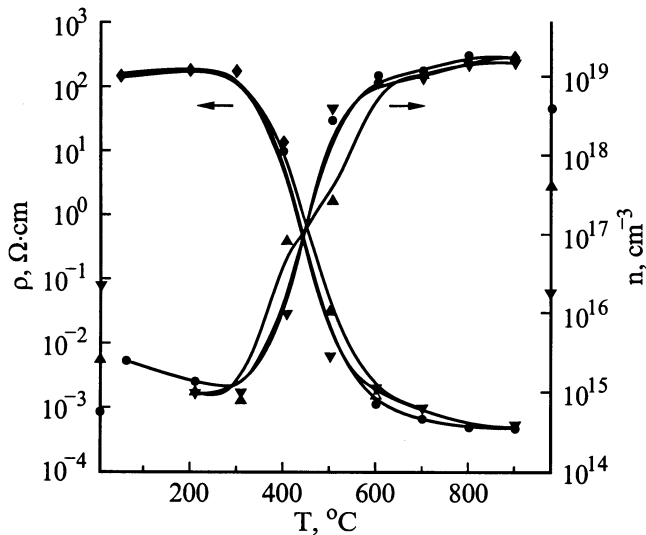


Рис. 3. Зависимости концентрации носителей заряда (n) и удельного сопротивления (ρ) от температуры отжига для образцов InP с различной исходной концентрацией носителей заряда (на осях приведены исходные значения), облученных флюенсом тепловых нейтронов: $F_s = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

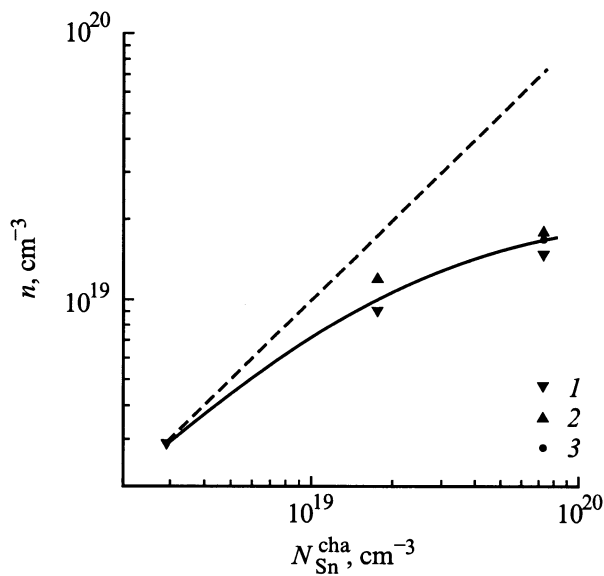


Рис. 4. Зависимость концентрации насыщения свободных электронов (n) после отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ от концентрации введенной примеси, определенной методом химического спектрального анализа, ($N_{\text{Sn}}^{\text{cha}}$) для образцов InP с исходной концентрацией носителей заряда n , 10^{17} см^{-3} : 1 — 0.18, 2 — 4.00, 3 — 39.00. Штриховая линия — теоретический расчет.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о существовании трех стадий отжига РД в облученных нейтронами образцах InP.

На I стадии, соответствующей интервалу температур $T = 100 \div 300^\circ\text{C}$, наблюдаются относительно небольшие

изменения электрофизических параметров материала, что, по-видимому, связано как с частичной аннигиляцией точечных дефектов (путем миграции к стокам и рекомбинации межузельных атомов и вакансий), так и с образованием более сложных дефектов.

II стадия соответствует интервалу температур $T = 300 \div 600^\circ\text{C}$. Для нее характерно резкое изменение электрофизических параметров материала, что, по-видимому, обусловлено отжигом разупорядоченных областей и сложных РД, образовавшихся преимущественно при более низких температурах, с последующей быстрой аннигиляцией точечных дефектов.

Характер изменения электрофизических свойств свидетельствует о существовании III стадии отжига при $T = 600 \div 900^\circ\text{C}$. Она характеризуется протеканием вторичных процессов с участием примесных атомов и собственных точечных дефектов решетки.

На рис. 4 представлены зависимости концентрации насыщения свободных электронов, получаемые после отжига облученных образцов InP при температуре 900°C , от концентрации примеси (Sn), вводимой в материал в результате ядерных превращений и измеренной методом химического спектрального анализа ($N_{\text{Sn}}^{\text{cha}}$). Как видно, после отжига образцов при 900°C хорошее совпадение концентрации введенной донорной примеси $N_{\text{Sn}}^{\text{cha}}$ с концентрацией свободных электронов n наблюдается только до значений $\sim 2.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При более высоких концентрациях введенных легирующих примесей значения n ниже, чем $N_{\text{Sn}}^{\text{cha}}$. Возможны две основные причины, вызывающие это явление: а) при высоких флюенсах нейтронов образуются более термостабильные дефекты, которые отжигаются при более высоких температурах; б) при достаточно высоких концентрациях легирующих примесей наблюдается известное явление политропии [20]. Следует заметить, что явление политропии в образцах InP, легированных металлургическим способом в процессе выращивания, наблюдается при более низких концентрациях примеси ($\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), чем в ядерно-легированных образцах, и это является одним из преимуществ метода ядерного легирования.

На основании полученных в работе результатов можно сделать следующие основные выводы:

- метод ядерного легирования может быть успешно применен для получения легированных оловом монокристаллов InP в широком диапазоне концентраций, при этом вплоть до концентраций $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вся вводимая примесь находится в материале в электрически активном состоянии;
- ввиду высокой наведенной радиоактивности при облучении тепловыми нейтронами, метод ядерного легирования наиболее перспективен для получения монокристаллов InP с низким или средним уровнем легирования, $\lesssim (1 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, или для легирования встроенных эпитаксиальных слоев в многослойных полупроводниковых структурах на разных этапах их изготовления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технической политики РФ в рамках ГНТП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения" (проект № 045) и Ассоциации промышленников США (USIC) в рамках субконтракта № 4616510 с Национальной лабораторией США им. Лоуренса (г. Беркли, Калифорния).

Список литературы

- [1] *Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников*, пер. с англ. под ред. В.Н. Мордюковича [*Новости физики твердого тела* (М., Мир, 1982) вып. 11, с. 264].
- [2] Л.С. Смирнов, С.П. Соловьев, В.Ф. Стась, В.А. Харченко. *Легирование полупроводников методом ядерных реакций* (Новосибирск, Наука, 1981).
- [3] Н.Г. Колин, С.П. Соловьев, А.А. Стук. Изв. вузов. Ядерная энергетика, № 2–3, 98 (1994).
- [4] Н.Г. Колин, Л.В. Куликова, В.Б. Освенский, С.П. Соловьев, В.А. Харченко. ФТП, **18**(12), 2187 (1984).
- [5] Л.Н. Колесник, Н.Г. Колин, А.М. Лошинский, В.Б. Освенский, В.В. Токаревский, В.А. Харченко. ФТП, **19**(7), 1211 (1985).
- [6] Ш.М. Мирианашвили, Д.И. Нанобашвили, З.Г. Размадзе. ФТГ, **7**(12), 3566 (1965).
- [7] Н.Г. Колин, Л.В. Куликова, В.Б. Освенский. ФТП, **22**(6), 1025 (1988).
- [8] В.Н. Брудный, Н.В. Каменская, Н.Г. Колин. В сб.: *Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках* (Павлодар, АН СССР, 1989) ч. 2, с. 140.
- [9] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Н.С. Рыгова, Е.С. Юрова. ФТП, **20**(5), 822 (1986).
- [10] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Е.С. Юрова, И.М. Юрьева. Физика и химия обраб. материалов, № 4, 4 (1987).
- [11] Н.Г. Колин, В.Т. Бублик, В.Б. Освенский, Н.И. Ярмолюк. Физика и химия обраб. материалов, № 3, 28 (1987).
- [12] В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, В.В. Пешев, В.А. Новиков, А.И. Нойфех. ФТП, **31**(7), 811 (1997).
- [13] В.Н. Брудный, Н.В. Каменская, Н.Г. Колин. Изв. вузов, № 7, 99 (1991).
- [14] V.N. Broudnyi, N.G. Kolin, V.A. Novikov, A.D. Pogrebnyak, Sh.M. Rusimov, V.A. Kharchenko. Phys. St. Sol. (a), **93**, 195 (1986).
- [15] V.N. Broudnyi, N.G. Kolin, V.A. Novikov. Phys. St. Sol. (a), **132**, 35 (1992).
- [16] L.F. Zakharenkov, V.V. Kozlovskii, B.A. Shustrov. Phys. St. Sol. (a), **117**, 85 (1990).
- [17] Б.В. Забродин, Л.Ф. Захаренков, В.В. Козловский, Б.А. Шустров. Атом. энергия, **68**(6), 432 (1990).
- [18] В.В. Козловский, Л.Ф. Захаренков, Б.А. Шустров. ФТП, **26**(1), 3 (1992).
- [19] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев. ФТП, **32**(3), 315 (1998).
- [20] В.И. Фистуль. *Сильно легированные полупроводники* (М., Наука, 1967).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical properties of nuclear doped indium phosphide

N.G. Kolin, D.I. Mercurisov, S.P. Solov'ev*

Branch State Research Centre
"Karpov Institute of Physical Chemistry",
249020 Obninsk, Russia
* Institute of Nuclear-Power Engineering,
249020 Obninsk, Russia

Abstract Experimental data on doping of InP single crystals using neutrons of a nuclear reactor are presented. It was shown that tin as doping impurity can be introduced in InP within the wide concentration range which gives rise to free electron concentration up to $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Electrophysical properties of the material as a result of irradiation and subsequent heat treatments have been studied and used as a basis for estimation of practical usefulness of the nuclear doping method.