

Изменение спектров оптического поглощения ядерно-легированного GaAs при отжиге

© В.Н. Брудный[¶], Н.Г. Колин^{¶¶}, Д.И. Меркурисов*, В.А. Новиков

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова,
634050 Томск, Россия

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

(Получена 28 ноября 2000 г. Принята к печати 29 ноября 2000 г.)

Спектры оптического поглощения GaAs, облученного реакторными нейтронами (потоками до $D = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$) при температурах 70, 350–390, 850°C, исследованы при последующем изохронном отжиге до 1100°C. Показано, что свободные носители (в концентрации $n \gtrsim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в облученном материале появляются при температурах отжига вблизи 400–550°C. Оценено качество ядерно-легированного материала в зависимости от условий облучения и температуры последующего термического отжига.

1. Введение

Метод трансмутационного (ядерного) легирования полупроводников путем облучения тепловыми нейтронами привлекает внимание исследователей, поскольку он обеспечивает контролируемое введение химической примеси в кристалл путем вариации интегрального потока ядерного излучения и обеспечивает возможность получения материала с высокой степенью однородности электрофизических параметров. Основным недостатком метода — формирование в решетке полупроводника после ядерных воздействий значительных концентраций дефектов структуры, которые в большой степени определяют свойства материала непосредственно после облучения. Это вызывает необходимость устранения таких нарушений путем пострadiационного отжига или с помощью высокотемпературного облучения. Таким образом, высокотемпературная обработка материала является неотъемлемой составляющей метода ядерного легирования. Все эти вопросы достаточно хорошо изучены при трансмутационном легировании Si. Для полупроводников сложного состава, в частности GaAs, эти проблемы все еще находятся в стадии исследований.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по исследованию легирования GaAs при реакторном облучении. При этом в качестве основного метода исследования использованы спектры оптического поглощения материала как после облучения реакторными нейтронами, так и в процессе последующего изохронного отжига материала. До настоящего времени основные сведения о свойствах ядерно-легированного GaAs получены главным образом из электрофизических измерений и исследования спектров фотолюминесценции, в то время как данные по спектрам оптического поглощения такого материала отсутствуют.

2. Методика эксперимента

Исходные кристаллы *n*- и *p*-типа проводимости, выращенные методом Чохральского, параметры которых представлены в таблице, облучались полным спектром нейтронов на реакторе типа ВВР-Ц (Филиал ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск) при температурах $T_{\text{ит}} \approx 70, 350\text{--}390$ и 850°C при плотности потока тепловых нейтронов $(1\text{--}5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и кадмиевом числе 10 (энергия $E > 0.3 \text{ МэВ}$). Температура, при которой проводилось облучение, достигалась за счет "саморазогрева" образцов путем увеличения массы облучаемого материала. После спада наведенной активности облученные образцы поступали на измерения и последующий отжиг в интервале температур $T_{\text{анн}} = 20\text{--}1100^\circ\text{C}$. Отжиг проводился в течение 20 мин в вакууме при температурах до $T_{\text{анн}} = 50^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах термообработка облученного материала проводилась в кварцевых ампулах при равновесном давлении паров As. Для устранения поверхностных эффектов образцы после высокотемпературного отжига сошлифовывались с каждой стороны на 50–100 мкм.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Электрофизические свойства

Бомбардировка реакторными нейтронами приводит к накоплению в решетке GaAs химических элементов Ge (40%) и Se (60%) за счет ядерных превращений Ga и As соответственно, что используется для получения материала *n*-типа проводимости. При этом, главным образом за счет быстрых нейтронов, в решетке GaAs формируется высокая плотность радиационных дефектов (РД), для устранения которых и активации введенных при облучении химических примесей необходим высокотемпературный нагрев ядерно-легированного материала (или облучение при повышенных температурах). Выбор оптимальной температуры отжига (или темпе-

[¶] E-mail: brudnyi@ic.tsu.ru;
Fax: (3822) 233034

^{¶¶} E-mail: fci@meteo.ru;
Fax: (08439) 63911

Режимы облучения, отжига и параметры образцов GaAs при $T = 295$ К

Образцы	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	T_{irr} , °С	D , 10 ¹⁷ см ⁻²	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	n , см ⁻³	μ , см ² /В·с	n^* , см ⁻³	n , см ⁻³	μ , см ² /В·с	n^* , см ⁻³
	до облучения			после облучения	$T_{ann} = 900^\circ\text{C}$			$T_{ann} = 1100^\circ\text{C}$		
G1(<i>n</i>)	10 ⁻⁷	70	200	6.8 · 10 ⁻²	1.6 · 10 ¹⁸	1490	2.8 · 10 ¹⁸	1.7 · 10 ¹⁸	1840	3.0 · 10 ¹⁸
G2(<i>p</i>)	10 ¹	350–390	90	3.0 · 10 ⁻³	9.2 · 10 ¹⁷	2170	1.3 · 10 ¹⁸	1.0 · 10 ¹⁸	2030	1.4 · 10 ¹⁸
G5(<i>n</i>)	10 ⁻²	850	5	2.0 · 10 ⁻⁴	8.0 · 10 ¹⁶	4140	1.4 · 10 ¹⁷	4.8 · 10 ¹⁶	3650	1.0 · 10 ¹⁷

Примечание. Значения n^* оценены из спектров оптического поглощения с использованием данных [1].

ратуры облучения) приобретает особое значение для GaAs, поскольку это связано не только с термической стабильностью РД в данном соединении, но и с процессами образования акцепторов, характерными для арсенида галлия при высоких температурах.

Известно, что облучение GaAs реакторными нейтронами приводит к уменьшению электропроводности исходного материала до значений $\sigma \approx 10^{-9}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при температуре $T = 300$ К [2] вследствие захвата свободных носителей заряда глубокими ловушками радиационного происхождения, спектр которых исследован в ряде работ [3,4]. При этом уровень Ферми в таком материале стабилизируется вблизи $E_v + 0.6$ эВ. Это предельное (стационарное) положение уровня близко к расчетному положению уровня локальной электронейтральности в данном материале и сохраняется при дальнейшем облучении [5]. Последующее облучение ("переоблучение") такого материала нейтронами приводит к формированию низкоомных образцов вследствие появления прыжковой проводимости носителей заряда по локальным состояниям РД [2,6].

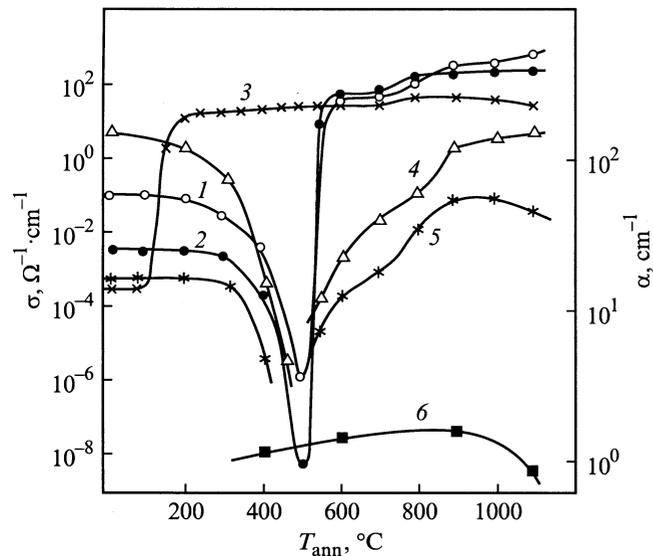


Рис. 1. Изменение проводимости σ (1–3) и коэффициента оптического поглощения α на длине волны 9 мкм (4–6) при изохронном отжиге (20 мин) образцов ядерно-легированного GaAs G1 (1, 4), G2 (2, 5) и G5 (3, 6). Температура измерения $T = 295$ К.

Электрофизические параметры исследованных материалов до облучения, а также облученных максимальными потоками (D) реакторных нейтронов и отожженных до температур $T_{ann} = 900$ и 1100°C представлены в таблице.

Изменение электропроводности облученных материалов при последующем изохронном отжиге в интервале температур $T_{ann} = 20$ – 1100°C показано на рис. 1. Можно отметить стадии изменения σ при температурах 200–300, 400–600 и вблизи 750–850 $^\circ\text{C}$, характерные для облученного нейтронами GaAs [6]. Связь выявленных стадий с отжигом глубоких радиационных дефектов обсуждается в ряде работ (см., например, [4]). При этом изменения вблизи $T_{ann} = 200$ – 300°C приписываются отжигу точечных радиационных дефектов, так называемых E - и H -ловушек — основных компенсирующих центров в арсениде галлия, облученном электронами или γ -квантами. Изменения вблизи $T_{ann} = 400$ – 600°C приписываются исчезновению более сложных дефектов (так называемых P -центров), а более высокотемпературные стадии восстановления электропроводности приписывают отжигу сложных дефектов неизвестной природы. Для кристаллов, облученных при высоких температурах (образец G5, $T_{irr} = 850^\circ\text{C}$), наблюдается основная стадия восстановления σ в области $T_{ann} = 150$ – 220°C , которая обусловлена отжигом точечных E - и H -дефектов, наведенных в образце при его хранении после реакторного облучения за счет "самооблучения" материала γ -квантами и β -частицами при распаде ^{70}Ge , ^{72}Ge и ^{76}As [7]. Отсутствие стадий высокотемпературного отжига электропроводности для образца G5 ($T_{irr} = 850^\circ\text{C}$) показывает, что накопления сложных дефектов в таком материале в процессе реакторного облучения не происходит.

Эти исследования выявляют, что отжиг при $T_{ann} > 900^\circ\text{C}$ облученного реакторными нейтронами материала не приводит к существенному изменению его электрофизических параметров.

3.2. Оптическое поглощение

В облученных реакторными нейтронами образцах наблюдается появление значительного оптического поглощения в "примесной" области спектра, при энергиях фотонов меньше ширины запрещенной зоны ($h\nu < E_g$)

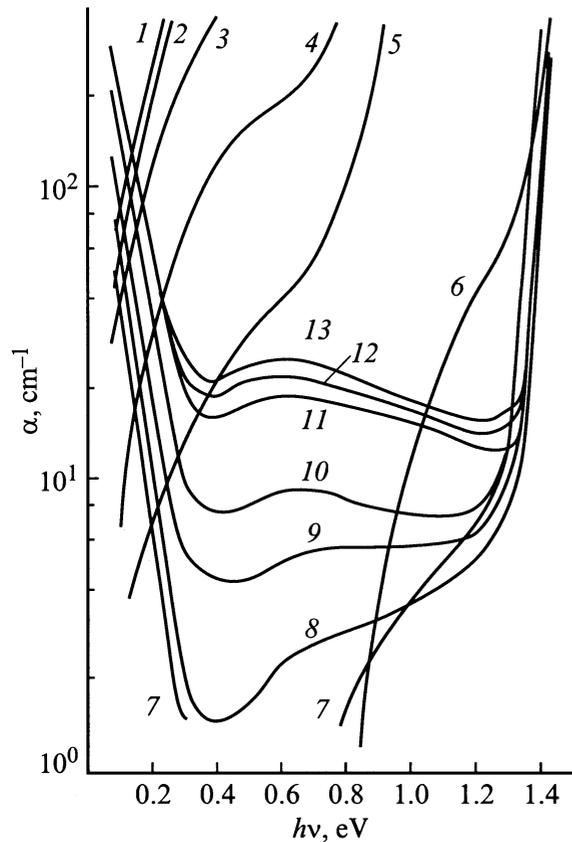


Рис. 2. Изменение спектров коэффициента оптического поглощения α при изохронном отжиге (20 мин) ядерно-легированного GaAs, образец Г1. (1–13) соответствуют температурам отжига $T_{\text{ann}} = 20, 200, 300, 370, 450, 500, 600, 700, 800, 900, 1000$ и 1100°C . Температура измерения $T = 295\text{ K}$.

(рис. 2), величина которого пропорциональна интегральному потоку нейтронов и природа которого в образцах GaAs, облученных быстрыми нейтронами, исследовалась рядом авторов (см., например, [6]). Пострадиационный отжиг таких образцов приводит к исчезновению наведенного облучением "примесного" поглощения, а при $T_{\text{ann}} \approx 550^\circ\text{C}$ оптические измерения свидетельствуют о появлении свободных электронов в характерных для GaAs областях длин волн: $\lambda = 4\text{--}10\text{ мкм}$ — поглощение на свободных носителях; $\lambda = 1\text{--}4\text{ мкм}$ — ступенька поглощения, обусловленная оптическими переходами электронов между различными ветвями зоны проводимости. Следует отметить, что температура отжига $T_{\text{ann}} \approx 550^\circ\text{C}$ является критической для облученного реакторными нейтронами GaAs, поскольку именно вблизи данной температуры отмечается не только появление свободных электронов по измерениям спектров оптического поглощения, но и восстановление постоянной решетки, плотности и микротвердости облученного реакторными нейтронами GaAs [8].

Изменение коэффициента поглощения α ($\lambda = 9\text{ мкм}$) при отжиге облученных материалов, представленное

на рис. 1, качественно совпадает с изменением электропроводности образцов и соответствует уменьшению плотности оптически активных РД — центров компенсации электропроводности. Рост α ($\lambda = 9\text{ мкм}$) при $T_{\text{ann}} \gtrsim 550^\circ\text{C}$ обусловлен появлением свободных электронов за счет легирования материала водородоподобными донорными примесями (Ge, Se) и уменьшением концентрации глубоких РД. Данные оптических исследований совместно с электрофизическими измерениями показывают, что $T_{\text{ann}} \approx 900^\circ\text{C}$ достаточна для активизации химической примеси и отжига основной доли радиационных нарушений в ядерно-легированном GaAs. Более того, повышение температуры отжига (до 1100°C) приводит к понижению концентрации свободных электронов в слабо и умеренно легированных кристаллах (образцы Г2, Г5), что совпадает с данными электрофизических исследований и указывает на формирование компенсирующих центров акцепторного типа при высоких температурах отжига (рис. 1). В сильно облученном материале (Г1) коэффициент поглощения α ($\lambda = 9\text{ мкм}$) продолжает возрастать при отжиге до 1100°C , несмотря на процессы термической генерации акцепторов в GaAs при данных температурах, что указывает на неполный отжиг РД в сильно облученном материале.

Данные рис. 2 для материала Г1 и аналогичные исследования кристаллов Г2 и Г5 использованы для оценки концентрации свободных электронов в отожженных образцах. В соответствии с [1] величина α/n , здесь n — концентрация свободных электронов, в легированном водородоподобными донорами GaAs изменяется в пределах $(4.2\text{--}7.5) \cdot 10^{-18}\text{ см}^2$ для длины волны $\lambda = 2\text{ мкм}$ и в пределах $(3\text{--}8) \cdot 10^{-17}\text{ см}^2$ для $\lambda = 9\text{ мкм}$ (при 300 K) при изменении концентрации свободных электронов в материале от $1 \cdot 10^{17}$ до $7 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Это позволяет из оптических измерений оценить концентрацию свободных электронов в исследованных образцах для температур отжига $T_{\text{ann}} = 900$ и 1100°C (см. таблицу). Полученные из оптических измерений данные близки к соответствующим значениям, полученным из электрофизических измерений, хотя и превышают последние приблизительно в 1.5 раза, что обусловлено неточностью оценок сечения оптического поглощения на свободных электронах.

Качество ядерно-легированного материала оценено из измерения спектральной зависимости $\alpha \propto \lambda^m$ в области поглощения свободными электронами при повышении температуры пострадиационного отжига (рис. 3). Показатель степени m при этом изменяется от 3.9 до 2.8 при изменении температуры отжига от $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ (неполный отжиг РД) до 1100°C . Полученное конечное значение m для ядерно-легированного и отожженного материала типично для GaAs, легированного в расплаве водородоподобными донорными примесями, и свидетельствует наряду с данными по холловской подвижности электронов (см. таблицу) о достаточно высоком качестве ядерно-легированного материала.

Исследовано влияние T_{irr} на характер изменения спектров оптического поглощения материала при последующем изохронном отжиге (рис. 4). Увеличение T_{irr} приводит к соответствующему температурному сдвигу начала изменения спектров оптического поглощения облученного материала (кристаллы Г1 и Г2) при отжиге, однако при высоких температурах отжига ($T_{\text{ann}} > T_{\text{irr}}$) влияния T_{irr} на изменение спектров оптического поглощения изученных материалов не обнаружено. Характерная особенность изменения оптических спектров при отжиге материала Г5 ($T_{\text{irr}} = 850^\circ\text{C}$) — появление свободных электронов в образцах при $T_{\text{ann}} \approx 400^\circ\text{C}$ (рис. 4, кривая 12). Как и при электрофизических измерениях (рис. 1), это, по-видимому, вызвано отжигом точечных E - и H -дефектов, наведенных в данном материале за счет самооблучения при хранении, которые выступают в качестве основных компенсирующих центров в таких образцах. При этом сдвиг кривой изохронного отжига для α ($\lambda = 9\text{ мкм}$) в область высоких температур по сравнению с восстановлением электропроводности (рис. 1) обусловлен малой величиной сечения поглощения ($\sim 10^{-17}\text{ см}^2$) на свободных электронах в GaAs. Следует ожидать, что и в материалах Г1, Г2 такие дефекты также должны давать вклад в стадию низкотемпературного восстановления коэффициента поглощения

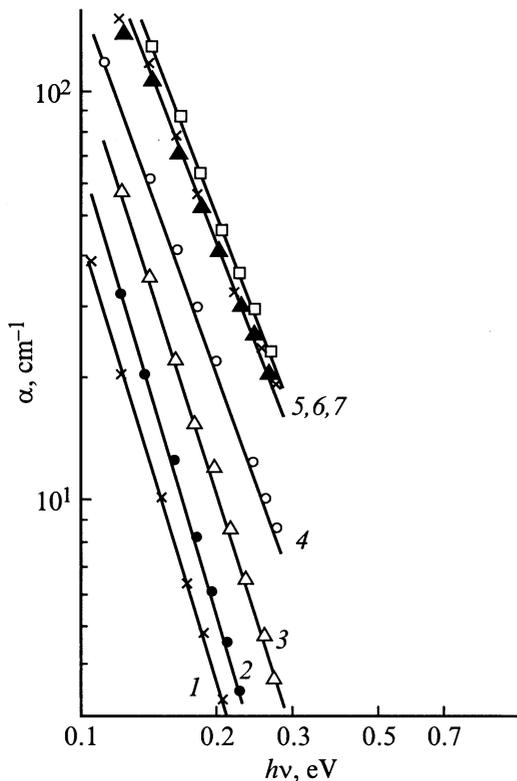


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в области длин волн 4–10 мкм для образца Г1 после облучения при различных температурах изохронного (20 мин) отжига. (1–7) соответствуют $T_{\text{ann}} = 550, 600, 700, 800, 900, 1000$ и 1100°C . Температура измерения $T = 295\text{ K}$.

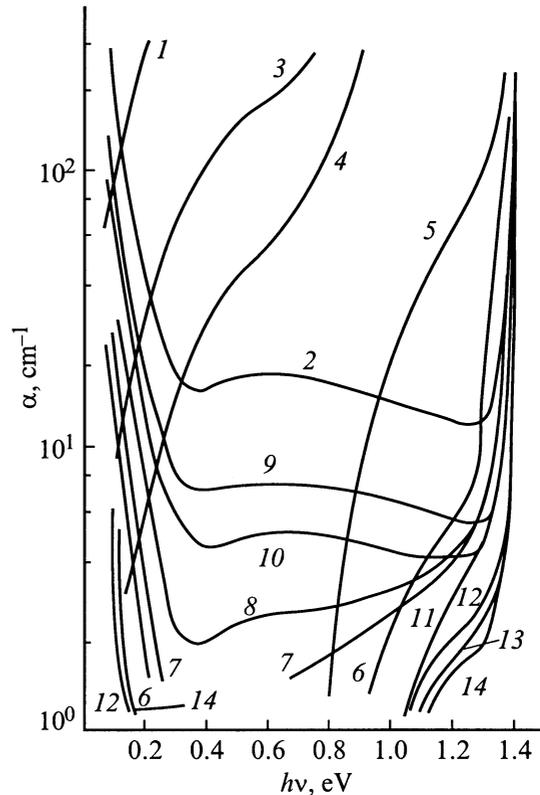


Рис. 4. Влияние температуры, при которой проводилось реакторное облучение, на изменение спектров оптического поглощения GaAs при последующем изохронном отжиге (20 мин). Образец Г1, $T_{\text{irr}} = 70^\circ\text{C}$, T_{ann} , $^\circ\text{C}$: 1 — 20, 2 — 900. Образец Г2, $T_{\text{irr}} = 350\text{--}390^\circ\text{C}$, T_{ann} , $^\circ\text{C}$: 3 — 20, 100, 200, 300, 4 — 400, 5 — 500, 6 — 550, 7 — 600, 8 — 700, 9 — 900, 10 — 1100. Образец Г5; $T_{\text{irr}} = 850^\circ\text{C}$; T_{ann} , $^\circ\text{C}$: 11 — 20, 100, 200, 12 — 400, 13 — 600, 14 — 900. Температура измерения $T = 295\text{ K}$.

ния, однако наличие сложных дефектов (кластеров) в этих материалах стабилизирует уровень Ферми вблизи предельного положения в облученном GaAs (вблизи середины запрещенной зоны) при температурах отжига $T_{\text{ann}} < 500^\circ\text{C}$.

3.3. Фотолюминесцентные свойства

Фотолюминесцентные измерения были предприняты главным образом для анализа качества ядерно-легированного материала, при этом спектр наблюдаемых полос фотолюминесценции детально не обсуждается, поскольку этому вопросу посвящено достаточное количество публикаций, в том числе и для GaAs, легированного методом трансмутаций, например [9–11]. В данной работе впервые проведены измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) материала при потоках реакторных нейтронов до $D = 2 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-2}$, температуре реакторного облучения до $T_{\text{irr}} \approx 850^\circ\text{C}$ и температуре последующего изохронного отжига до $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$.

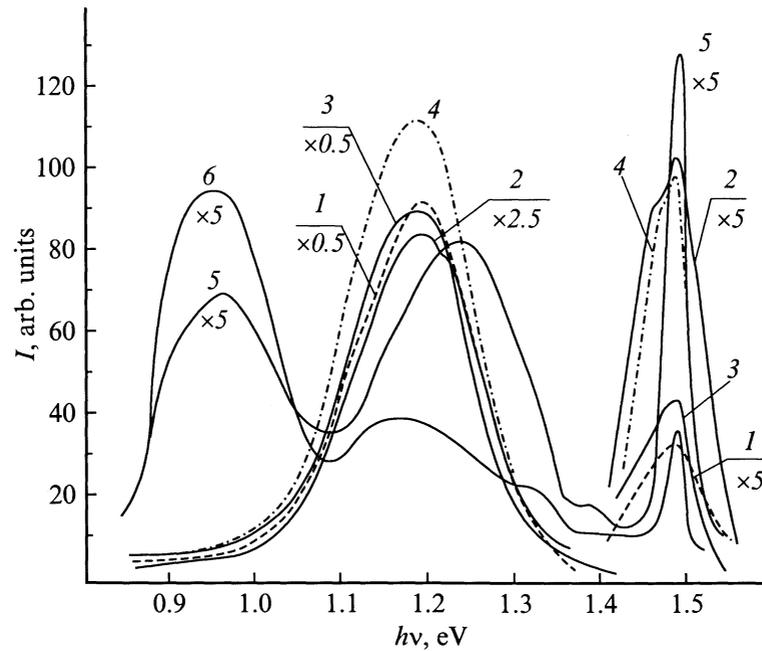


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции ядерно-легированных образцов Г1 (1, 2), Г2 (3, 4) и Г5 (5, 6) после отжига при температурах $T_{\text{ann}} = 900$ (1, 3, 5) и 1100°C (2, 4, 6) соответственно. Температура измерения $T = 78$ К.

Характер спектров ФЛ $I(h\nu)$ и их изменение при температурах отжига от 900 до 1100°C в исследованных материалах представлен на рис. 5. В отожженных образцах отмечены основные по интенсивности "примесные" полосы фотолюминесценции в областях вблизи энергий $h\nu = 0.96$, 1.2 эВ и околосредняя полоса вблизи $h\nu = 1.48$ эВ. Характер спектров ФЛ при повышении температуры отжига до $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ в целом сохраняется, но относительные интенсивности примесных полос и околосредней полосы изменяются. Так, отношение интенсивности полосы $h\nu = 1.2$ эВ к интенсивности краевой полосы составляет 24, 4 и 0.7 при $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$, 8, 2.3 и 1.1 при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ для образцов Г1, Г2 и Г5 соответственно. Для умеренно (Г2) и сильно (Г1) облученных материалов повышение температуры отжига от 900 до 1100°C приводит к увеличению интенсивности краевой полосы, что подтверждает результаты измерения спектров оптического поглощения и электрофизические данные о наличии значительной концентрации РД — центров безызлучательной рекомбинации в GaAs даже после отжига при $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$. В то же время для материала Г5 (малые дозы облучения) повышение T_{ann} от 900 до 1100°C приводит к гашению краевой полосы и перестройке "примесных" полос $h\nu = 0.96$ и 1.25 эВ. Можно отметить, что характер примесных полос в спектрах ФЛ образца Г5 ($T_{\text{irr}} = 850^\circ\text{C}$) отличается от соответствующих полос в спектрах материалов Г1 и Г2. Так, полоса $h\nu = 0.96$ эВ наблюдается только в образце Г5 ($T_{\text{irr}} = 850^\circ\text{C}$), а повышение температуры отжига от 900 до 1100°C преобразует полосу излучения $h\nu \approx 1.25$ эВ в хорошо изученную полосу $h\nu \approx 1.2$ эВ,

приписываемую комплексам «мелкий донор»- V_{Ga} . Эти данные указывают на различие природы остаточных дефектов в материалах, облученных при температурах до $T_{\text{irr}} = 350\text{--}390^\circ\text{C}$ и вблизи 850°C даже после их термообработки при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$.

4. Обсуждение и заключение

Проведенные исследования наряду с литературными данными [2–4, 7–11] показывают, что для получения ядерно-легированного GaAs n -типа проводимости высокого качества температуры последующего отжига не должны превышать 900°C . При более высоких температурах отжига увеличивается степень компенсации ядерно-легированного GaAs за счет термической генерации акцепторов, что приводит к уменьшению концентрации свободных электронов в образцах, особенно при малых потоках реакторных нейтронов. При больших уровнях реакторного облучения кратковременный (10–30 мин) нагрев до 1100°C не приводит к полному устранению РД, что обуславливает низкие значения коэффициента использования примеси при ядерном легировании, невысокие электрофизические параметры материала и вызывает необходимость длительной термообработки таких образцов. Однако и в таких условиях обработки сильно легированного материала коэффициент использования мелкой донорной примеси (Ge, Se) остается много меньше единицы, поскольку наряду с термическим образованием акцепторов в GaAs происходят процессы самокомпенсации вследствие перераспределения Ge по подрешеткам Ga и As из-за его амфотерности. При этом

повышение температуры образцов до 850°C во время облучения реакторными нейтронами не отражается существенно на электрофизических параметрах материала после дополнительного отжига.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования РФ (программа "Фундаментальные исследования в области ядерной техники и физики пучков ионизирующих излучений", грант № 97-12.9, 2-2) и Министерства промышленности науки и технологий (программа "Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения", грант № 043).

Список литературы

- [1] *Арсенид галлия. Получение и свойства*, под ред. Ф.П. Кесаманлы, Д.Н. Наследова (М., Наука, 1973).
- [2] Н.Г. Колин, Л.В. Куликова, В.Б. Освенский, С.П. Соловьев, В.А. Харченко. *ФТП*, **18**, 2167 (1984).
- [3] В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, А.И. Потапов. *ФТП*, **27**, 260 (1993).
- [4] В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, В.А. Новиков, Ф.И. Нойфех, В.В. Пешев. *ФТП*, **31**, 811 (1997).
- [5] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. *Physica B: Condens. Matter*, **202**, 429 (1995).
- [6] R. Coates, E.W.J. Mitchel. *Adv. Phys.*, **24**, 594 (1975).
- [7] Н.Г. Колин, Л.В. Куликова, В.Б. Освенский. *ФТП*, **22**, 1025 (1988).
- [8] Н.Г. Колин, Б.Б. Освенский, В.В. Токаревский, В.А. Харченко, С.М. Ивлев. *ФТП*, **19**, 1558 (1985).
- [9] J. Carrido, J.L. Castano, J. Piqueros. *Phys. St. Sol.*, **65**, 103 (1981).
- [10] J. Carrido, J.L. Castano, J. Piqueros. *J. Appl. Phys.*, **57**, 2186 (1985).
- [11] В.А. Быковский, В.А. Гирий, Ф.П. Коршунов, В.И. Утенко. *ФТП*, **23**, 79 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

Changes in optical absorption spectra of a nuclear-doped GaAs upon annealing

V.N. Brudnyi, N.G. Kolin*, D.I. Merkurisov*,
V.A. Novikov

V.D. Kuznetsov Siberian Physical-Technical Institute,
634050 Tomsk, Russia

* Branch of the Scientific Research Centre
"Karpov Institute of Physical Chemistry",
249020 Obrninsk, Russia

Abstract The optical absorption spectra of GaAs irradiated by the reactor neutrons (up to $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) at temperatures 70, 350–390, 850°C have been investigated as functions of temperatures of an isochronal annealing up to 1100°C. It has been found that free electrons ($n \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) are to appear in the irradiated material after the annealing at 400–550°C. The quality of the nuclear-doped material has been evaluated as a function of irradiation conditions and temperatures of the subsequent annealing.