

GaAs 的中子嬗变掺杂

徐稼迟

(南京固体器件研究所)

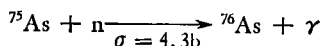
硅的中子嬗变掺杂 (NTD) 已经得到了广泛应用, 在制备大功率整流器、可控硅、硅靶摄像管、核探测器和集成电路等方面已被公认是一个好的方法^[1-3]. NTD 硅的优点是掺杂十分均匀, 浓度偏差可在 $\pm 5\%$ 之内, 而且它的掺杂精度很高, 能够准确地达到所要求的浓度.

1971 年苏联的 Sh. M. Mirishvili 等人^[4]报道了 GaAs 的中子嬗变掺杂, 在这以后, 一些作者进一步研究了热中子辐照 GaAs 的原理、光致发光性质及其应用^[5-8].

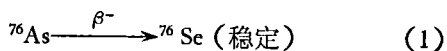
用常规掺杂方法在砷化镓中引入施主杂质时, 总是伴随着受主浓度的增加. 在掺杂浓度较低时, n 型 GaAs 具有明显的补偿, n_a/n_d 一般超过 0.3, 而在中子嬗变掺杂的 GaAs 中, 补偿比 $n_a/n_d < 0.2$ ^[5]. 利用这种特点, 不仅使热中子辐照 GaAs 适用于要求样品十分均匀、补偿度低的 GaAs 基本物理性质的研究, 而且也很适用于一些微波器件、光电器件和砷化镓集成电路的制备. 初步的实验结果已表明, GaAs 的 NTD 与硅的一样, 也是一种有实用意义的半导体材料掺杂方式.

一、原理

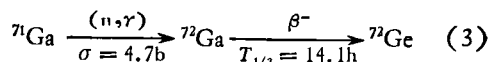
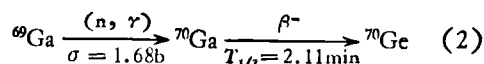
GaAs 包含有天然同位素 ^{75}As 和 ^{69}Ga , ^{71}Ga , 它们在热中子作用下发生辐射俘获反应:



^{76}As 不稳定, 会发生 β^- 衰变 (半衰期 $T_{1/2} = 26.4$ h):



同样, ^{69}Ga , ^{71}Ga 的辐射俘获反应如下:



这些反应的最终产物是 Se 和 Ge (代替 Ga 位), 在砷化镓中都起施主作用, 形成 n 型掺杂.

在反应堆中照射时, GaAs 样品除了发生上述的 (n, γ) 反应以外, 还可能发生 (n, p) , (n, α) 和 (γ, p) 等其他核反应. (n, p) 和 (n, α) 反应是快中子引起的, 但是样品在热中子区域进行照射时, 其中的快中子所占的比例很小, 同时 (n, p) , (n, α) 和 (γ, p) 的反应截面比 (n, γ) 的反应截面小得多, 所以一般情况下这些反应的影响是比较小的.

上述三个 (n, γ) 反应产物的浓度可以按下式计算:

$$\begin{aligned} \Delta N_i &= \left(\frac{LH_i d}{M} \right) \sigma_i \phi t \\ &= N_z \sigma_i \phi t \quad (i = 1, 2, 3), \quad (4) \end{aligned}$$

式中 L 是阿佛伽德罗常数; H 是反应的同位素丰度; d 是密度; M 是克分子量; σ 是中子俘获截面; ϕ 是中子通量; t 是辐照时间; N_z 是靶核的浓度.

对于 GaAs, 三个 (n, γ) 反应所产生的总的施主浓度可由下式给出:

$$\Delta N = \sum_i \Delta N_i = \phi t \sum_i N_z \sigma_i \quad (5)$$

从文献 [9] 中可以查出三种同位素的丰度 (^{75}As 是 100%, ^{69}Ga 是 60.2%, ^{71}Ga 是 39.8%), 密度和热中子俘获截面等, 将它们代入 (5) 式, 可得

$$\sum_i N_z \sigma_i \cong 0.16 \text{ [cm}^{-1}\text{]},$$

所以

$$\Delta N = 0.16 \phi t. \quad (6)$$

从(6)式可以看出, ΔN 除了是中子积分通量 ϕt 的函数外, 仅与核性质有关。如果原材料是足够纯的 GaAs 体单晶或外延层, 那末照射之后应该能够得到十分均匀掺杂的 n 型 GaAs。根据(6)式我们计算了在不同的中子积分通量值时辐照样品中所增加的施主浓度 ΔN , 结果见图 1。

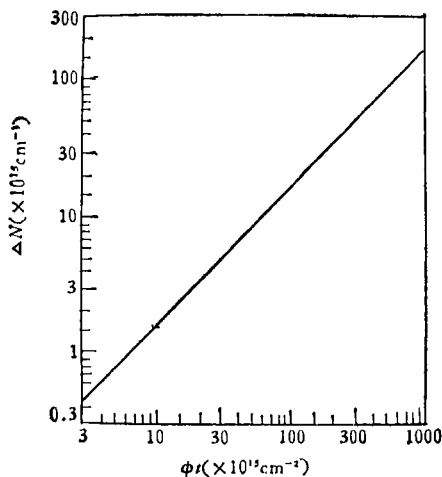


图 1 热中子辐照后 GaAs 中增加的施主浓度和中子积分通量的关系

二、工艺条件的选择

辐照样品根据不同的需要, 可以是高纯度的 GaAs 体单晶片, 也可以是 n^+ GaAs 衬底上的 n^- 外延层。对于所要求的掺杂浓度, 它们应是足够纯净的。掺铈半绝缘 GaAs 单晶一般不能直接作为辐照样品(作为衬底, 可接收短时间的辐照), 因为掺杂剂 Cr 对辐照产生的施主杂质会起补偿作用, 导致实验结果的混乱。体单晶片样品在辐照之前要清洗干净, 并用 0.5% 的溴-甲醇溶液腐蚀几分钟以去掉表面的污染。

辐照时间的选择是由所要求达到的施主浓度、反应堆的热中子通量和样品中原始浓度等因素来决定。根据(6)式可以求得与一定的 ΔN 值对应的中子积分通量 ϕt 值。当反应堆中子通量 ϕ 已知时, 就可选定照射时间 t 。

上述核反应生成的不稳定同位素 ^{76}As , ^{70}Ga 和 ^{72}Ga 的半衰期分别为 26.4 h、2.11 min 和

14.1h, 都是“短寿命”的同位素(半衰期在三天之内)。把 ^{76}As 的半衰期等物理量代入放射性衰变规律的指数衰变式中进行计算, 得到: 样品辐照后放置 20 多天, 其放射性强度一般将小于 $1 \mu\text{Ci/g}$ 。这样, 样品就可以象未照射过的一样进行下一步的工艺操作。

反应堆中辐照时快中子和 γ 射线会引起大量的晶格损伤, 导致电阻率明显上升, 有时甚至使导电类型由 n 型转变成 p 型, 其原因可能是由于形成了具有受主性质的高密度的辐射缺陷, 这些缺陷可以是简单的弗兰克尔缺陷, 也可以是局域的无序区等。因此, 辐照过的材料是强补偿的, 类似的情况在中子辐照硅时也曾观察到。

为了消除辐射损伤, 一些作者^[6,8]较系统地研究了中子辐照 GaAs 样品的退火条件。把样品放入封管中或低温溅射 SiO_2 薄膜保护层, 在 200—900°C 范围内的各种不同温度下退火 20—30 分钟, 然后测量电阻率和迁移率。在低温下退火时, 电阻率保持为高阻。随着退火温度的提高, 有时电阻率还有所增加。当退火温度超过 500°C 后, 由于起补偿作用的受主型辐射缺陷迅速减少, 电阻率急剧地下降。在 700—800°C 退火后, 辐照样品变为低阻, 其浓度和电子迁移率的数值基本上不再变化, 并与计算的中子嬗变掺杂浓度值十分接近。退火温度高于 900°C 是不适宜的, 因为在较高的温度下样品中有可能形成新的点缺陷等, 这将明显地影响材料的电学性质。所以, 一般选择退火温度为 700°C 左右, 退火时间是 20—30 min。

应该指出, 目前 GaAs 的中子嬗变掺杂工艺还不是很成熟的, 但是随着对辐照损伤及其消除的微观过程的深入研究, 选择的工艺条件将会不断改进。

三、GaAs 中子嬗变掺杂的特点及其应用

在反应堆辐照 GaAs 晶体时, 晶格原子与热中子发生辐射俘获反应, 自身嬗变成施主砷和镓, 同时由于和快中子反应, 还产生少量的受

表 1

样品编号	迁移率 μ (77K) ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	n_d [cm^{-3}]	n_a [cm^{-3}]	备 注
1 和 4	119000	3.7×10^{14}	1.1×10^{14}	未照射的样品
2	89500	8.3×10^{14}	2.0×10^{14}	辐照后, 在 N_2 气氛中退火
3	91700	8.7×10^{14}	1.6×10^{14}	辐照后, 在 H_2 气氛中退火

主杂质锌等。测试结果表明, 受主浓度不超过施主浓度的 5%, 所以与其它掺杂方式相比, NTD 的特点是补偿比小, $n_a/n_d < 0.2$ 。文献 [5] 中用实验证明了这一点。该文献中的试验样品是 GaAs 外延片。外延层厚 $51 \mu\text{m}$, 平均载流子浓度为 $3.7 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 。四个实验样品中 2 和 3 号样品被送到反应堆热中子区照射 79 min, 该区中子通量约为 10^{12} 中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, “热中子”与“快中子”的比是 100, 辐照后样品“冷却”21 d 以上。然后, 在 600°C 的 H_2 (或 N_2) 气氛下退火 15 min, 接着进行电学测量。表 1 示出了样品 2, 3 和未照射样品 1 和 4 的迁移率与载流子浓度。

样品 3 的受主浓度 n_a 为 $1.6 \times 10^{14}/\text{cm}^3$, 似乎比未照射样品 1 和 4 略大, 但仍在 n_a 的测量误差范围之内 ($0.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$)。因此, 嬗变掺杂时样品 3 中受主浓度几乎没有增加。利用热中子辐照 GaAs 的这一优点, J. H. M. Stoelinga 等人研究了浅施主跃迁的线谱^[5]。在用其它常规的掺杂方式得到的 n 型 GaAs 材料中, 由于受主浓度也相应增大, 使施主跃迁线谱的分析复杂化了。这是热中子辐照 GaAs 用于半导体材料基本物理性质研究的一个先例。

由于补偿比小, 即使在重掺杂的情况下热中子辐照 GaAs 仍有较高的迁移率。文献 [6] 报道, 中子嬗变掺杂的 n 型 GaAs 材料在 300K 测得

$$\mu = 4500 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s} \quad n = 10^{17}/\text{cm}^3;$$

$$\mu = 3900 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s} \quad n = 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3.$$

这一结果可以与好的 GaAs 气相外延的结果相比。

GaAs 中子嬗变掺杂的另一特点是掺杂均匀性好。利用嬗变掺杂可以把高纯但浓度不均

匀的材料变成浓度较高而均匀的材料。例如, 在 n^+ 衬底上生长一层浓度约为 $10^{14}/\text{cm}^3$ 的外延层, 然后将外延片送到反应堆辐照, 使外延层中浓度达到器件制备所要求的值。这样得到的外延层, 其浓度的纵向和横向均匀性都较好, 很适合于一些微波器件如变容管、体效应二极管以及砷化镓集成电路的研制。它避免了对气相外延掺杂均匀性的苛求, 并且有助于提高器件成品率。另外, 热中子辐照 GaAs 也可以用于光电器件和激光器的研制。

最后应该指出的是, GaAs 中子嬗变掺杂技术也有它的局限性。首先, 它的掺杂浓度不是任意的, 目前已报道的最高掺杂浓度是 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ^[8]。其次, 由于纯的 GaAs 体单晶与中子辐照硅的原材料——高阻区熔硅单晶相比质量要差, 例如单晶的纯度较低, 自身的缺陷也较多, 所以实际辐照时情况较为复杂, 这表现在低浓度掺杂时重复性较差等方面。

上面对 GaAs 中子嬗变掺杂进行了初步的探讨。这一方法虽然历史较短, 并且目前工艺方面还存在一些弱点, 但是它具备固有特点, 是很有用的。

本文在写作过程中得到兰州大学徐躬耦教授指导, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] H. A. Herrman, H. Herzer, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975), 1568.
- [2] W. E. Haas, M. S. Schnoller, *J. Electr. Mater.*, **5-1** (1976), 57.
- [3] 徐稼迟, 半导体技术, **5**(1981), 40.
- [4] Sh. M. Mirianshvili, D. I. Nanobashvili, *Sov. Phys. Semicond.*, **4**(1971), 1612.
- [5] J. H. M. Stoelinga et al., *J. Phys. Chem. Solids*, (下转第 665 页)