

Р.В. Конакова, В.В. Міленін, Р.А. Редько, С.М. Редько

Особливості випромінювальної рекомбінації фосфіду індію при мікрохвильовій та магнітопольовій обробках

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України
Пр. Науки 41, 03028, Київ, Україна, e-mail: re_rom@ukr.net*

Проведено дослідження впливу мікрохвильового випромінювання (2,45 ГГц, 7,5 Вт/см²) та слабого магнітного поля (B=0,44 Тл) на трансформацію дефектної структури пористого фосфіду індію та гомоепітаксійної плівки, вирощеної на *por*-InP. Показано, що впливи НВЧ на магнітопольової обробки на рекомбінаційні властивості та на спектр дефектних станів напівпровідника є якісно подібними. Обговорюється можливий нетепловий механізм зміни випромінювальної рекомбінації InP під дією НВЧ випромінювання.

Ключові слова: люмінесценція, мікрохвильове опромінювання, домішково-дефектний склад.

Стаття поступила до редакції 07.05.2007; прийнята до друку 15.02.2008

Вступ

При вивченні впливу надвисокочастотного (НВЧ) електромагнітного випромінювання на дефектну структуру напівпровідникового матеріалу, зміни, які спостерігаються, у більшості випадків пов'язують із термічним розігрівом зразка. Хоча вказується на існування інших нетермічних факторів, які можуть призводити до структурних перетворень в напівпровідниках при НВЧ обробці [1]. Однак до теперішнього часу відсутні експериментальні дослідження, що переконливо підтверджують реальність структурних перебудов стимульованих мікрохвильовим випромінюванням.

Теплові ефекти дійсно мають місце. При потужному НВЧ опромінюванні (1÷5 кВт/см²), як показали експериментальні результати та теоретичні розрахунки [2] в структурних перебудовах домінують теплові ефекти, але і при менш інтенсивних обробках (1÷10 Вт/см²) також відбувається зміна фізико-хімічних властивостей опроміненої речовини. Причому це є характерним як для напівпровідників A³B⁵ [3-6] так і A²B⁶ [8-11]. Пояснити це в рамках теплової моделі не вдається. В той же час, зміни у дефектній підсистемі (зокрема трансформація спектрів випромінювальної рекомбінації) спостерігається навіть при меншій значеннях потужності, що були вказані вище. Схожа ситуація спостерігається при обробці напівпровідникових матеріалів у слабкому ($\mu_B B \sim 10^{-3} kT$, де μ_B - магнетон Бора, B - магнітна індукція, k - постійна Больцмана, T - абсолютна

температура) імпульсному магнітному полі (МП). Величина зміни енергії електрона в такому магнітному полі за рахунок ефекту Зеемана є набагато меншою енергії теплового руху, тому магнітоіндуковані ефекти в немагнітних кристалах пов'язують з можливою ініціацією магнітним полем процесів перебудови домішково-дефектного складу по механізму реакції радикальних пар [12] або по магнетонному механізму [13, 14]. У зв'язку з цим, логічним було б припустити, що при взаємодії НВЧ хвилі з напівпровідниковим матеріалом відбувається щось подібне, адже крім електричної компоненти електромагнітне випромінювання має ще й магнітну складову, вклад якої у ефекти, які спостерігаються при мікрохвильовій обробці напівпровідникових кристалів не враховують. Відомо [15], що при обробці металічних кристалів мікрохвильовим випромінюванням, на поверхні металу утворюється скін-шар, який ефективно екранує електричну складову НВЧ хвилі, а зміни структури, що спостерігаються, пов'язують з магнітною компонентою, для якої матеріал є практично "прозорим".

У зв'язку з вище сказаним, в матеріалах з низькою електропровідністю (діелектриках, напівпровідниках), швидше за все, необхідно враховувати обидві компоненти мікрохвильового випромінювання.

Для виявлення наслідків дії магнітної складової НВЧ хвилі на напівпровідник, був проведений порівняльний експеримент по взаємодії постійного магнітного поля та НВЧ випромінювання з фосфідом індію з різною морфологією поверхні.

I. Зразки та методика експерименту

Об'єктами досліджень були гомоепітаксійні плівки фосфіду індію *n*- типу з орієнтацією поверхні (111) і концентрацією носіїв $<1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та зразки пористого фосфіду індію (111), метод вирощування та фізичні властивості яких добре описані в [16].

Мікрохвильове опромінювання зразків проводилося на частоті 2,45 ГГц. Розрахована питома потужність випромінювання становила $7,5 \text{ Вт/см}^2$. В якості джерела магнітного поля використовувався постійний магніт з $B=0,44 \text{ Тл}$. НВЧ та магнітопольові обробки проходили в однакових часових режимах: 1, 1, 1, 2 та 5 хв. Слід відмітити, що обробка в полі НВЧ хвили і дія однорідного поля постійного магніту, звичайно ж, не є ідентичними, але наявність та характер змін у дефектній структурі напівпровідника після його перебуванні у магнітному полі може вказувати на те, що взаємодія з магнітною складовою опромінювання присутня, і її слід враховувати при побудові детальної та послідовної картини трансформації домішково-дефектного складу напівпровідника під дією мікрохвильового опромінювання. Температура напівпровідникового матеріалу контролювалася мідь-константовою термопарою.

Зміни у дефектній структурі напівпровідникових зразків вивчалась фотолюмінесцентним (ФЛ) методом при 77 К у спектральному інтервалі $\Delta h\nu = (0,5 \div 2,04) \text{ еВ}$. Джерелом збудження служила лампа ПЖ-100, зі спектра випромінювання якої за допомогою відповідних фільтрів виділялася ділянка з енергією кванта $\geq 2,0 \text{ еВ}$. Приймачем світла люмінесценції служив PbS-фотоопір.

II. Експериментальні результати і їхнє обговорення

У вихідному стані зразка *por*-InP у спектрі ФЛ була присутня широка смуга із слабо вираженою структурою. Використовуючи метод Гауса, вона була розділена на елементарні смуги з максимумами при енергіях 1,02; 1,21 та 0,82 еВ (рис. 1). Відповідно до існуючих літературних даних, за ці смуги ФЛ відповідають донорно-акцепторні комплекси $[V_P+\text{домішка}]$ [17] та $[V_{In}+\text{домішка}]$ [18, 19] відповідно. Дані стосовно максимуму смуги ФЛ поблизу 0,82 еВ в літературі відсутні.

Як слідує з рис. 1, суттєві зміни в спектрі ФЛ відбуваються навіть після мінімального (1 с) перебування зразка *por*-InP в магнітному полі. Інтенсивність ФЛ змінюється і при подальшій магнітопольовій обробці, але на помітно меншу величину. Усі смуги ФЛ, які спостерігаються, реагують на зовнішнє магнітне поле однаково, що свідчить про відсутність взаємного перетворення дефектних комплексів, відповідальних за випромінювальну рекомбінацію. При подальшій магнітопольовій обробці спостерігаються слабо виражені осцилюючі зміни в інтенсивностях

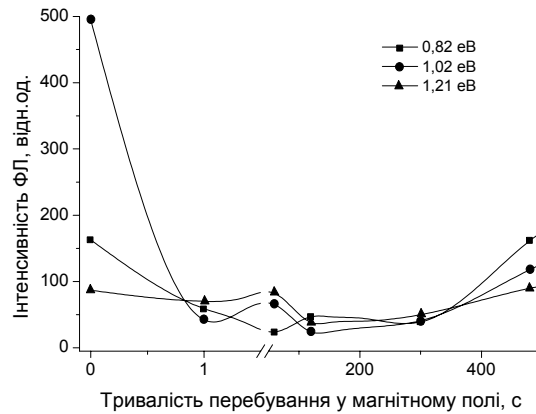


Рис. 1. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції *por*-InP від тривалості перебування у магнітному полі.

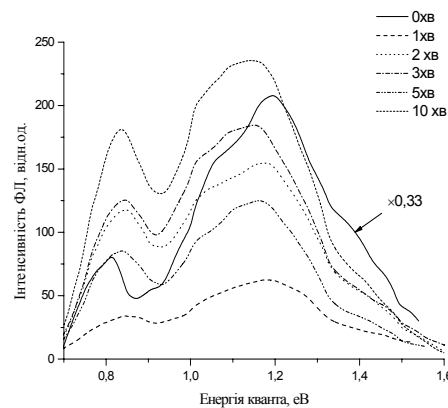


Рис. 2. Залежність фотолюмінесценції епітаксійної плівки InP від тривалості перебування у магнітному полі.

домішково-дефектних смуг ФЛ (рис. 1). Якісно подібна картина трансформації домішково-дефектного складу цих же об'єктів спостерігалась при НВЧ обробці [5]. При обох методах обробки перебудовуються центри одної і тої ж природи, а залежність інтенсивності смуг ФЛ від дози опромінювання носить осцилюючий характер.

Можна припустити, що причиною одночасного гашення усіх спостережуваних смуг ФЛ (рис. 1), може бути збільшення центрів безвипромінювальної рекомбінації, поява яких зумовлена стимульованим розпадом центра випромінювальної рекомбінації. В нашому випадку це комплекс $[V_P+\text{домішка}]$. Відомо, що ізолювані вакансії Ga та As є центрами безвипромінювальної рекомбінації в арсеніді галію [20, 21], а так як InP також є представником сімейства $A^{III}B^V$, то цілком ймовірно, що ізолювана V_P може бути центром безвипромінювальної рекомбінації. Але в цьому випадку спостерігалась би однакова зміна усіх домішково-дефектних смуг ФЛ, тому, швидше за все, має місце одночасна дія двох факторів, що впливають на спектральні залежності: розпад центрів випромінювальної рекомбінації та

гетерування центрів безвипромінювальної рекомбінації. Враховуючи те, що досліджувана область напівпровідників локалізована поблизу їхньої поверхні, ймовірність реалізації останнього механізму є достатньо високою.

Для підтвердження припущення про спільність механізму взаємодії НВЧ та магнітного поля з напівпровідником, були проведені дослідження на епітаксійних плівках InP, вирощених на *por*-InP. Зразок розрізався на половину: одна частина піддавалась НВЧ обробці, а інша – обробці в слабкому МП.

На рис. 2 та рис. 3 зображені залежності спектрів ФЛ епітаксійної плівки InP від магнітної та НВЧ обробки відповідно. Як видно, концентрація дефектів у приповерхневих шарах досліджуваних зразків виявилась різною, проте частотне положення максимумів ФЛ однакове, що свідчить про присутність однакових центрів випромінювальної рекомбінації у приповерхневій області напівпровідника. У вихідному стані обох зразків епітаксійної плівки в спектрі ФЛ була присутня неелементарна широка смуга з двома помітними максимумами, яку використовуючи метод Гауса, було розділено – 0,82; 1,02; 1,14 та 1,21 еВ. За смуги ФЛ поблизу 1,02 та 1,21 еВ, як вже зазначалось, відповідальні комплекси $[V_p + \text{домішка}]$ та $[V_{In} + \text{домішка}]$ відповідно. Дефектні стани, що відповідальні за смугу при 1,14 еВ пов'язують із $[V_{In} + \text{домішка}]$ [19] та $[V_p + Fe_{In}]$ [22].

Для детальної порівняльної характеристики розглянемо поведінку інтенсивності (рис. 4) та частотного положення (рис. 5) спостережуваних смуг від тривалості дії зовнішнього чинника.

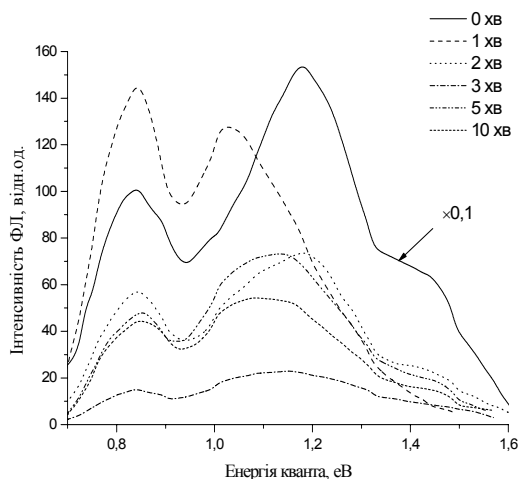


Рис. 3. Залежність фотолумінесценції епітаксійної плівки InP від НВЧ опромінювання.

Як видно з рис. 5, частотне положення максимумів ФЛ суттєво не змінюється впродовж усього експерименту. Порівнюючи графіки на рис. 4, можна побачити схожість у їхній поведінці. На магнітопольову та НВЧ обробки реагують центри випромінювальної рекомбінації одної і тої ж

природи, а інтенсивність випромінювальної рекомбінації при зміні дози опромінювання носить осцилюючий характер. Це може свідчити про існування єдиного механізму перебудови домішково-дефектного складу напівпровідникового матеріалу при слабкій магнітопольовій на НВЧ обробках.

Відомо, що дія імпульсного МП на тверді тіла зумовлює трансформацію комплексів точкових дефектів по магнетному механізму [14, 15], або ж через релаксацію динамічної поляризації електрон-ядерної спінової системи [23]. Ці процеси є «атермічними», тобто не потребують для перебудови дефектних комплексів значних енергій.

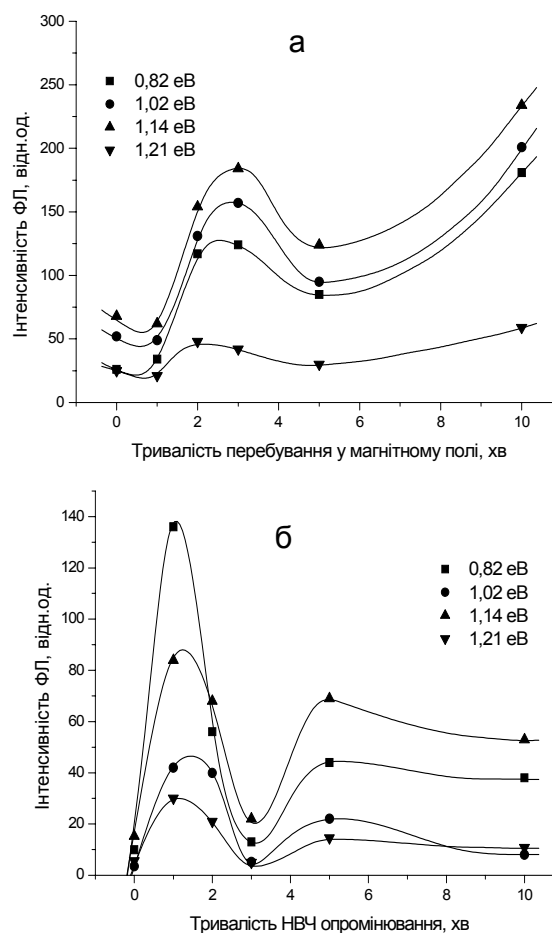


Рис. 4. Залежність інтенсивності фотолумінесценції епітаксійної плівки InP від дії магнітного поля (а) та НВЧ опромінювання (б).

Зупинимось детальніше на можливому механізмі модифікації домішково-дефектного складу досліджуваних напівпровідників при НВЧ обробці. Перебудова домішково-дефектного складу фосфіду індію під дією НВЧ обробки відбувалась, як було нами показано, за відсутності розігріву зразків (вимірювання температури показали її підвищення до 70°С після найтривалішого опромінювання) У зв'язку з цим тепловий фактор не може бути визначальним. Проте такі перетворення домішково-дефектного складу, які відмічались вище, можливі при

врахуванні дії магнітної складової паралельно з дією електричної складової мікрохвильової обробки.

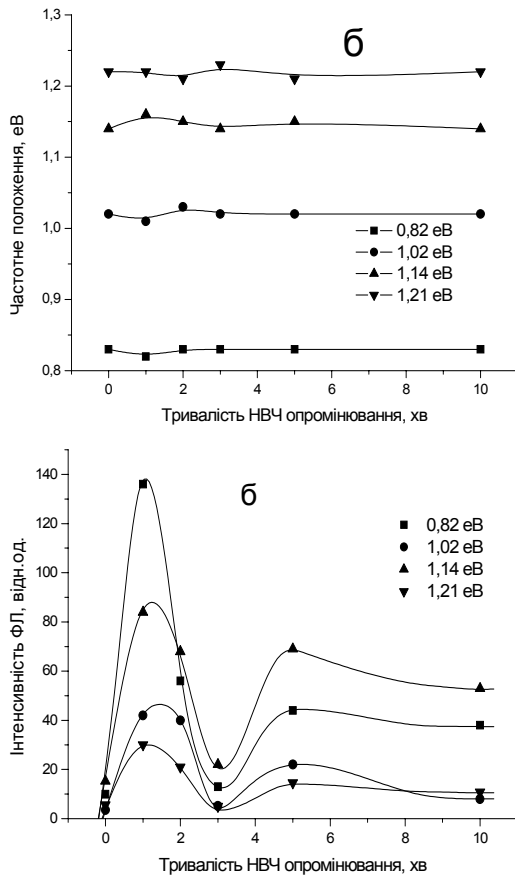


Рис. 5. Залежність частотного положення максимумів ФЛ епітаксійної плівки InP від дії магнітного поля (а) та НВЧ опромінювання (б).

В цьому випадку руйнування центрів

випромінювальної рекомбінації фосфіду індію може відбуватись таким чином. Згідно уявлень, розвинутих в [24], для вивільнення атома (розриву зв'язку) необхідно щоб число заповнених антизв'язуючих орбіталей стало рівним числу зв'язуючих. Зміна орієнтації спіну електрона, який бере участь у хімічному зв'язку, що може забезпечити магнітна компонента НВЧ хвилі, може призвести до заповнення антизв'язуючих орбіталей з наступним розривом хімічного зв'язку за рахунок поглинання фононів. Про можливі механізми, які забезпечують такий механізм, повідомлялось в [24].

Розпавшись на окремі центри, складові комплексів [V+домішка] не розходяться на великі відстані і при повторному опромінюванні можуть знову утворити початковий центр випромінювальної рекомбінації. На ймовірність такого типу процесів суттєвий вплив може здійснювати поверхня напівпровідника, що відіграє важливу роль як в анігіляції, так і в генерації точкових дефектів.

Таким чином, такий механізм дозволяє якісно пояснити спостережувані зміни в спектрах ФЛ, в тому числі і осцилюючий характер зміни інтенсивності смуг ФЛ від дози зовнішньої дії. Останнє пов'язане з виникненням дифузійної нестійкості в дефектній структурі при мікрохвильовій обробці напівпровідникових матеріалів, на можливість якої вказують результати, представлені в [25].

Кількісна картина перетворення енергії НВЧ хвилі, в результаті чого відбувається зміна домішково-дефектного складу напівпровідника ϵ , очевидно, нетривіальною, складність полягає у невідомих властивостях самих точкових дефектів та комплексів на їх основі, а також у неоднозначній мікроструктурі домішково-дефектних комплексів.

- [1] Е.В. Винник, В.И. Гуров, А.В. Прохорович, М.В. Шевелев. Использование мощного СВЧ- излучения для быстрого отжига арсенида галлия // *ОПТ*, **15**, сс.48-50 (1989).
- [2] И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.В. Конакова, Р.А. Редько. Влияние микроволнового облучения на излучательную рекомбинацию соединений A^3B^5 // *Физика и химия обработки материалов*, **5**, сс.13-18 (2006).
- [3] R. Red'ko. Microwave irradiation of gallium arsenide // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **9**(1), pp. 97-98 (2006).
- [4] В.В. Миленин, Р.А. Редько, С.Н. Редько. Влияние микроволнового облучения на излучательную рекомбинацию GaAs // *Известия вузов. Радиоэлектроника*, **8**(9), сс.77-80 (2006).
- [5] Р.А. Редько, С.М. Редько. НВЧ опромінювання як метод керування оптичними властивостями *por*-InP // Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «COMINFO'2006». Київ, сс.88-89 (2006).
- [6] Р.А. Редько, В.В. Міленін. Вплив НВЧ- випромінювання на випромінювальну рекомбінацію GaAs // Матеріали 2-ої міжнародної конференції „СЕМСТ-2”, Одеса, сс.207 (2006).
- [7] И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.А. Редько, С.Н. Редько. Влияние микроволнового облучения на излучательную рекомбинацию CdS // *Известия вузов. Радиоэлектроника*, **7**(8), сс.71-75 (2006).
- [8] И.Б. Ермолович, Р.А. Редько. Влияние кратковременного СВЧ облучения CdS кристаллов на спектр центров излучательной рекомбинации в них. Матеріали 6-й международной конференции „ВИТТ”, Минск, сс.36-38 (2005).
- [9] В.В. Завертанный, Л.С. Завертанная, В.Д. Еремка. Особенности кинетики долговременных процессов в неоднородных монокристаллах сульфида кадмия в СВЧ-поле // Матеріали 8^{ої} Международной Крымской Микроволновой конференции, сс.162-164 (1998).

- [10] Л.С. Завертанная, В.В. Завертанный, В.Д. Еремка Влияние СВЧ-энергии на неравновесные зарядовые состояния в сульфид-кадмиевых приемниках излучения // *Материалы 8^{ой} Международной Крымской Микроволновой конференции*, сс.165-167 (1998).
- [11] Б.М. Горелов. Захват электронов дислокациями в сверхвысокочастотном поле в сульфидах цинка и кадмия // *Письма в ЖТФ*, **31**(1), сс. 82-87 (2005).
- [12] Ю.И. Головин. Магнитопластичность твердых тел (обзор) // *ФТТ*, **46**(5), сс.769-803 (2004).
- [13] V.I. Belyavsky, M.N. Levin. Spin effects in defect reactions // *Phys.Rev.B*, **70**(10), pp.104101-104108 (2004).
- [14] В.И. Белявский, Ю.В. Иванков, М.Н. Левин. Магнетный механизм реакций дефектов в твердых телах // *ФТТ*, **48**(7), сс.1255-1559 (2006).
- [15] А.Н. Диденко. Особенности воздействия мощных СВЧ –колебаний на металлы и их физическая интерпретация // *Доклады АН*, **340**(1), сс.37-38 (1995).
- [16] I.N. Arsenyev, A.B. Bobyl, S.G. Konnikov, I.S. Tarasov, V.P. Ulin, M.V. Shishkov, N.S. Boltovets, V.N. Ivanov, A.E. Belyaev, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudryk, A.B. Kamalov, P.M. Lytvyn, E.P. Markovskiy, V.V. Milenin, R.A. Red'ko. Porous nanostructured InP: technology, properties, application // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **8**(4), pp.95-104 (2005).
- [17] A.B. Georgobiani, A.V. Mikulyonok, I.G. Stoyanova et. al. Non-Equilibrium Carrier Radiative Recombination in Indium Phosphide Single Crystals // *Phys. Stat.Sol.(a)*, **80**(1), pp.109-115 (1983).
- [18] Н. Temkin, B.V. Dutt, W.A. Bonner. Photoluminescence study of native defects in InP // *Appl. Phys. Lett*, **38**(6), pp.431-433 (1981).
- [19] Н. Temkin, B.V. Dutt, W.A. Bonner et al. Deep radiative levels in InP // *J.Appl.Phys*, **53**(11), pp.7526-7533 (1982).
- [20] C. J. Hwang. Effect of heat treatment with excess Arsenic pressure photoluminescence of p-type GaAs // *J. Appl. Phys*, **39**(3), pp.1654-1659 (1968).
- [21] S.Y. Chiang, G.L. Pearson. Photoluminescence studies of vacancies and vacancy-impurity complexes // *J.Luminescence*, **10**(5), pp.313-322 (1975).
- [22] P.W. Yu. A model for the ~ 1.10 eV emission band in InP // *Solid State Commun*, **34**(3), pp.183-186 (1980).
- [23] Ю.А. Климов, В.М. Масловский, В.В. Тарасенко. Воздействие импульсного магнитного поля на электрофизические параметры МДП- структур // *Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника*, **5**(139), сс.20-25 (1990).
- [24] А.Б. Герасимов, М.С. Гопотишвали, В.В. Джибути, Б.М. Коноваленко О механизме перестройки комплексов в полупроводниках // *ФТП*, **22**(5), сс.920-925 (1988).
- [25] Н.И. Каширина, член-корреспондент НАН Украины М.К. Шейнкман. Дифузия одноэлектронных и двухэлектронных вакансионных центров в полярных кристаллах // *Доповіди Національної академії наук України*, **8**, сс.79-87 (2006).

R.V. Konakova, V.V. Milenin, R.A. Red'ko, S.M. Red'ko

Features of radiative recombination of indium phosphide at high frequency electromagnetic radiation and magnetic field treatments

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics

41, pr. Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: re_rom@ukr.net

The influence of electromagnetic radiation (2,45 GHz, 7,5 W/cm²) and poor magnetic field (0,44 Tl) on transformation of defective structure of porous indium phosphide and epitaxial film, growed on por-InP are researched. It is shown, influences of microwave radiation and poor magnetic field on recombination properties and on a spectrum of defective state of the semiconductor are quality similar. Possible nonthermal mechanism of observable changes in radiative recombination, caused by a microwave irradiation has been discussed.