

ственное определение N_d из результатов лишь холловских измерений затруднено из-за взаимного влияния других уровней.

Часть образцов отжигалась в условиях одновременного УЗ-воздействия (продольные волны с частотой 5—10 МГц, интенсивностью до 10^4 Вт/м²), а другая часть — в тех же условиях, но без УЗ-воздействия. Были проведены две серии опытов со сдвигом начальной температуры отжига на 10°C. (В дальнейшем эти результаты рассматриваются совместно.)

После каждого этапа отжига образцы протравливались в перекиси водорода, затем с помощью пайки на них наносились электрические контакты (In) и проводились температурные измерения электрофизических параметров методом Холла.

На рис. 1 представлена схема печи для проведения термоакустического (ТА) отжига твердотельных материалов электронной техники в звуковом поле. Внутри канала муфельной печи размещается реактор ТА-отжига, который состоит из кварцевой трубы, служащей стенками и направляющими звукового канала, и двух плотно подогнанных по внутреннему диаметру трубы кварцевых стержней с плоскопараллельными торцами.

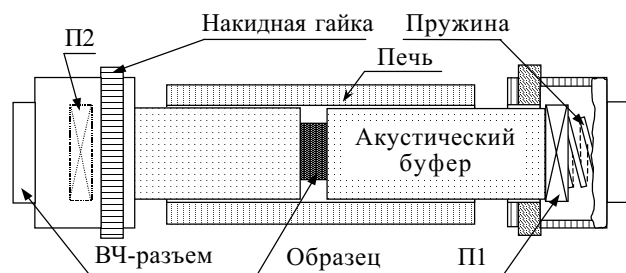


Рис. 1. Схема печи для отжига полупроводниковых кристаллов в условиях ультразвукового воздействия

Длинные ($l=25$ см) стержни выполняют роль звукопроводов (буферов) и служат для тепловой и акустической развязки. Они предназначены для передачи ультразвука в высокотемпературную зону установки. На внешних торцах буферов в специальных пружинных зажимах крепятся передающий и приемный УЗ-пьезопреобразователи П1 и П2, в качестве которых использовались пластины пьезоэлектрического кристалла ниобата лития $Y+36^\circ$ -среза. Образец размещался между буферами внутри печи, на внешних торцах которых (вне печи при комнатной температуре) находились звукопреобразовательные узлы. Температура образца контролировалась с помощью термопары "хромель-алюмель". Погрешность установления и поддержания температуры образцов в процессе отжига не превышала 2°C.

В качестве материала для буферов был выбран кварц. Достоинствами его являются небольшой коэффициент линейного расширения, низкая теплопроводность, относительно большая скорость распространения УЗ при умеренной температурной зависимости поглощения и скорости распространения УЗ в выбранном частотном диапазоне, а также чистота материала относительно сторонних примесей, которые могли бы диффундировать в образец при отжиге.

Однако введение УЗ в кристалл Ge усложнено из-за значительного различия волновых сопротивлений

материала кварцевых буферов, $LiNbO_3$ -преобразователей и полупроводниковых образцов. Для успешной передачи УЗ к образцу применялись специальные акустические связки, наносимые в местах контактов кварцевых буферов с П1, П2 и образцом, которые удовлетворительно работали во всем температурном диапазоне [9, с. 69—71].

Нагрев реактора ТА-отжига производился электропечью, питаемой от автоматизированного источника питания. Необходимая температура задавалась установкой определенного значения опорного напряжения в цепи обратной связи источника питания печи. В зависимости от выбранного режима с помощью генератора гармонических колебаний вырабатывается либо непрерывный, либо импульсно-модулированный ВЧ-сигнал, который после усилителя подавался на входной УЗ-пьезопреобразователь П1 реактора ТА-отжига.

После преобразования звуковой сигнал проходит буферы и образец, принимается П2 и подается на осциллограф. Осциллограф, таким образом, служит, с одной стороны, для контроля прохождения УЗ через образец и, с другой, для оценки коэффициента УЗ-затухания (по наклону огибающей видимых на экране осциллографа серии радиоимпульсов при работе установки в импульсном режиме). Для контроля заданной температуры предназначен вольтметр, подключенный к термопаре реактора параллельно цепи обратной связи источника питания печи.

Поскольку в процессе отжига вследствие выгорания связывающей акустической смазки возможно изменение интенсивности УЗ, перед каждым этапом отжига проводился контроль прохождения УЗ через буферы в отсутствие образца. После установки образца контроль повторялся. Чтобы исключить при таких проверках прямые электромагнитные наводки, возникающие в цепи приемного преобразователя, прохождение УЗ контролировалось в импульсном режиме.

ТА-отжиг проводился поэтапно с шагом температуры отжига $\Delta T_{отж} = 30^\circ C$ в интервале температур 90—460°C. Выход на температурный режим осуществлялся в течение 1—2 мин. Продолжительность изохронного отжига была одинакова для всех температур и составляла 30 мин. УЗ-воздействие в процессе отжига производилось в непрерывном режиме.

Для измерения эффекта Холла и электропроводности в диапазоне температур 77—300 К использовалась стандартная холловская установка [10, с. 200]. Ток образца задавался стабилизированным источником постоянного тока. Температура образца контролировалась с помощью термопары "медь—константан" с точностью 2 К.

На основе экспериментально полученных значений ЭДС проводимости, ЭДС Холла, величины магнитной индукции B , тока через исследованный образец, температуры T и геометрических размеров образца проводился расчет температурных зависимостей удельного сопротивления ρ , коэффициента Холла R_H , холловской подвижности $\mu_H = R_H/\rho$ и концентрации носителей $p = r_H/(e \cdot R_H)$ [10] (e — заряд электрона). Значение холл-фактора r_H зависит от механизмов рассеяния. Согласно работам [11—13], для Ge вблизи комнатных температур преобладающим

является механизм рассеяния носителей на оптических и акустических фоновых, поэтому в наших расчетах принималось значение $r_H = 1,18$. Поскольку измерения проводились в постоянном магнитном поле $B = 0,45$ Тл, вклад легких дырок не учитывался.

Результаты и их обсуждение

Важно отметить, что для исследований специально были отобраны такие образцы Ge, температурные характеристики которых обладали ярко выраженной примесной проводимостью с “крутыми” активационными участками в области 77–300 К. Последнее позволяло в процессе отжига легко отмечать небольшие изменения удельного сопротивления $\rho(1/T)$ и коэффициента Холла $R_H(1/T)$. После отжига при $T_{отж} > 190^\circ\text{C}$ наблюдалась область примесного истощения (“полка” на тем-

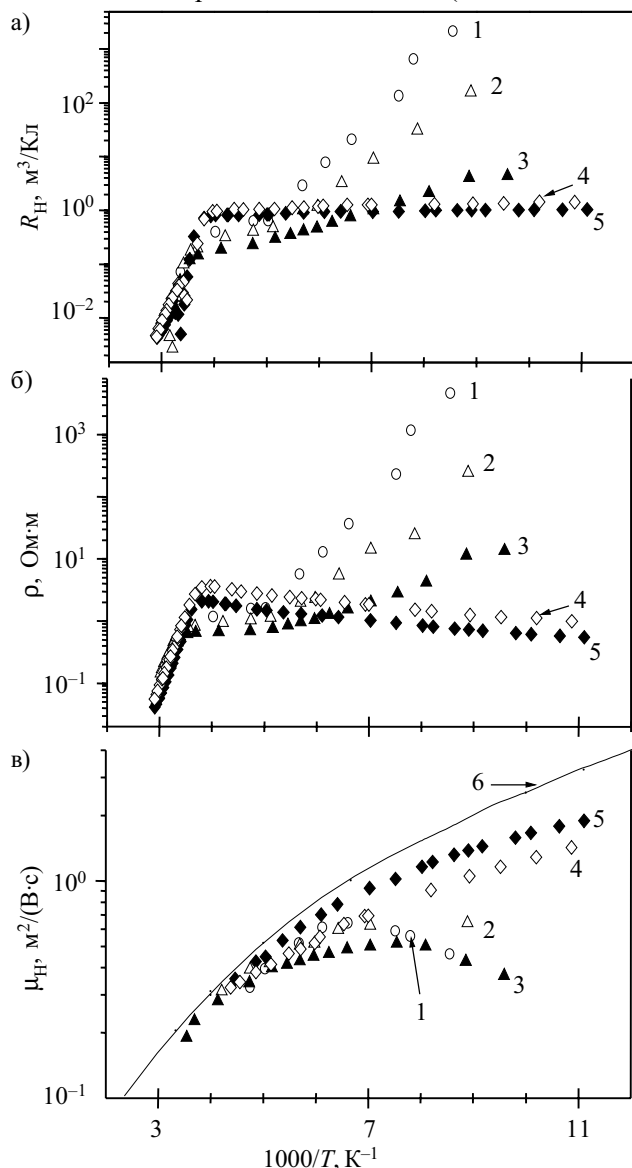


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла (а), удельного сопротивления (б) и холловской подвижности дырок (в) на различных этапах изохронного отжига:

1 — исходный образец; 2, 3 — $T_{отж} = 130^\circ\text{C}$; 4, 5 — 300°C ; 6 — теоретическая зависимость подвижности дырок; 2 и 4 — отжиг без УЗ; 3, 5 — отжиг с УЗ

пературной зависимости R_H) и инверсия типа проводимости ($p \leftrightarrow n$) вблизи комнатных температур. Было установлено, что УЗ-обработка исходных образцов НТЛ-Ge при температурах $20\text{--}90^\circ\text{C}$ не влияла на холловские характеристики. Отжиг при $T_{отж} = 130\text{--}190^\circ\text{C}$ уже приводил к заметным их изменениям.

На рис. 2 представлены температурные зависимости электрофизических параметров образцов НТЛ-Ge на различных этапах отжига. При соответственном сопоставлении кривых 2 и 4 с кривыми 3 и 5 видно, что дополнительное УЗ-воздействие приводит к более значительному уменьшению наклона активационного участка $R_H(1/T)$ по сравнению с образцом, отжигавшимся без УЗ-поля (рис. 2, а). Существенные отличия наблюдаются также и для температурных зависимостей удельного сопротивления ρ и подвижности μ_H . Для сопоставления с экспериментом на рис. 2, в приведена теоретическая зависимость μ_H (с учетом основных механизмов рассеяния носителей в p -Ge) [12].

На рис. 3 представлены изменения R_H и μ_H в НТЛ-Ge в зависимости от температуры отжига $T_{отж}$. Отчетливо видно, что с отжигом до температуры $T_{отж} \approx 300^\circ\text{C}$ наблюдается монотонное уменьшение R_H и возрастание μ_H , причем кривые для образцов, отжигавшихся с УЗ, сдвинуты в область низких температур. Поскольку при выбранной температуре измерения $T \approx 90$ К пре-

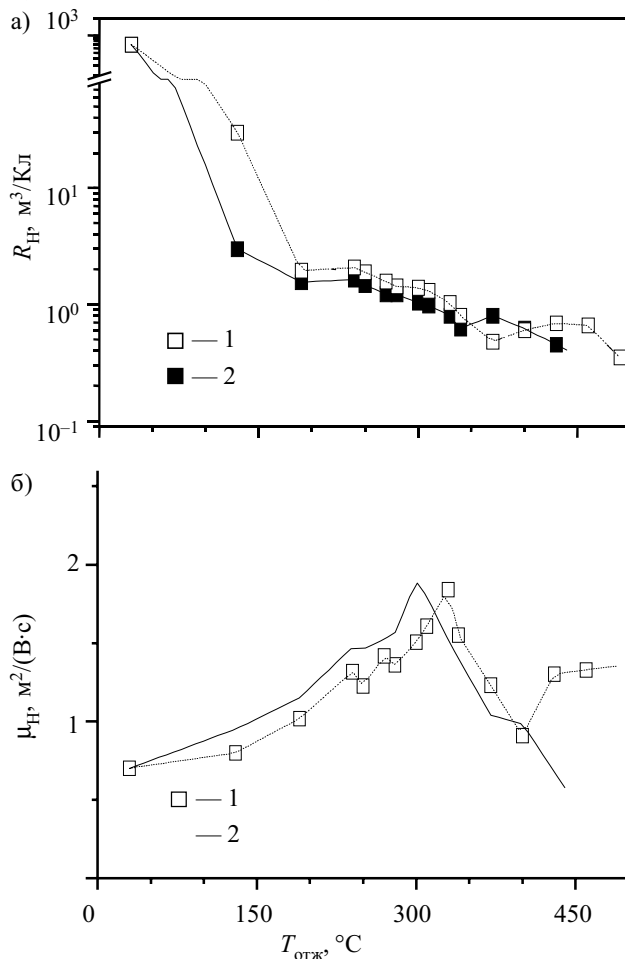


Рис. 3. Зависимости от температуры отжига коэффициента Холла (а) и подвижности дырок (б):

1 — отжиг без УЗ; 2 — отжиг с УЗ

обладающим механизмом является рассеяние на дефектах и ионизированных примесях [12], с отжигом радиационных дефектов (РД) наблюдается рост μ_n (рис. 3, б). В свою очередь, некоторое уменьшение μ_n при $T_{отж} > 300^\circ\text{C}$ связано, по-видимому, с дополнительным рассеянием носителей на образующихся в этой области температур термодфектах, а увеличение концентрации дырок при этом свидетельствует, что эти термодфекты преимущественно акцепторного типа. Можно полагать, что, наряду с объемными процессами образования термодфектов, возможны и процессы, связанные с неконтролируемой диффузией посторонних примесей с поверхности образца в объем.

Рассмотрим основные процессы преобразования РД в кристаллах Ge. Отжигу РД в Ge посвящено множество работ [14–17]. Обычно отжиг связывают с диффузией точечных дефектов, приводящей к их частичному или полному исчезновению. При повышении температуры точечные дефекты становятся более подвижными, они мигрируют к ловушкам (поверхности, границы зерен и т. д.), рекомбинируют друг с другом (например, междоузельный атом рекомбинирует с вакансией) или образуют новые дефекты, объединяясь между собой или с дефектами другого типа или примесями. При этом сложные дефекты диссоциируют. Термодинамические движущие силы при отжиге приближают концентрацию неравновесных дефектов к их равновесному значению [18].

В облученном германии определяющую роль как в образовании РД, так и в их отжиге, играет дефектно-примесный механизм взаимодействия [7, 14]. В Ge *n*-типа при нейтронном облучении образуются РД, в основном, акцепторного типа. За счет перекомпенсации уменьшается концентрация электронов и наблюдается $n \rightarrow p$ -конверсия знака R_H , при этом за счет увеличения рассеяния носителей на областях упругих напряжений вблизи дефектов уменьшается и μ_n . Основным процессом дефектообразования является взаимодействие подвижных собственных дефектов с донорами V группы — захват вакансии атомами Sb. Положение такого составного дефекта зависит от типа примеси, а температура отжига определяется ковалентным радиусом примесного атома и концентрацией легирующей примеси. Если в кристалле Ge, кроме примесей V группы, присутствует достаточное количество атомов Si и O, то, помимо вышеупомянутых дефектов, образуются также акцепторные комплексы ($\text{Ge}_I\text{—Si}_S$) с $E_V+0,34$ эВ и комплексы, содержащие кислород, с $E_V+0,27$ эВ, $E_V+0,3$ эВ [7, 14].

Существует несколько подходов к разделению полного цикла отжига РД в Ge на этапы. Авторы [14] наблюдали две стадии отжига Ge, облученного γ -квантами:

- 1) при $T_{отж} \approx 160^\circ\text{C}$ отжигается донорный дефект ($\text{Sb}+V$) с $E=E_C-0,21$ эВ;
- 2) при $T_{отж} \approx 260^\circ\text{C}$ отжигается акцепторный дефект ($\text{Sb}+V_2$) с $E=E_V+0,16$ эВ.

В нейтронно-легированном Ge отжиг РД можно разбить также на две стадии:

- 1) до $T_{отж} < 150^\circ\text{C}$ над процессом исчезновения дефектов превалирует процесс образования комплек-

сов из простейших дефектов, входящих в состав упорядоченных областей;

2) в дальнейшем, при $150^\circ\text{C} < T_{отж} < 350^\circ\text{C}$, происходит распад образованных комплексов и начинается генерация термодфектов [15].

При отжиге, наряду с распадом РД, происходит электрическая активация трансмутационно введенных примесей, которые могут быть неактивными, находясь в междоузельном состоянии или связанными в электрически неактивные дефекты.

Рассмотрим зависимость концентрации носителей $p=(N_a-N_d)$ НТЛ-Ge от $T_{отж}$, которая приведена на рис. 4 (расчет выполнен для температур $T=200\ldots 250$ К). Как видно, для образцов, отжигавшихся вне УЗ-поля и в нем, наблюдались несколько стадий отжига.

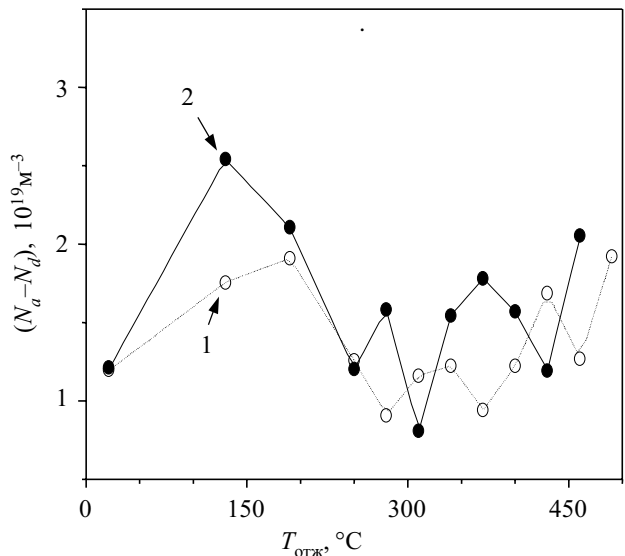


Рис. 4. Зависимость концентрации дырок $p=(N_a-N_d)$ от температуры отжига $T_{отж}$:

1 — контрольный образец; 2 — образец, отжигавшийся с ультразвуком

Так, до $T_{отж} \approx 180^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение $p=(N_a-N_d)$. Механизм отжига на этом этапе определяется не единственным процессом. Наряду с образованием многовакансионных комплексов, создающих глубокие акцепторные уровни [14, 15], иным механизмом обратного отжига при $T_{отж} = 120\ldots 180^\circ\text{C}$ может быть отжиг компенсирующего донорного уровня. Вероятность такого процесса подтверждается результатами работы [16], где показано, что отжиг подобных нашим образцов НТЛ-Ge при температуре 125°C ведет к разрушению донорного центра (предположительно, дивакансии) с энергией $E_C-0,17$ эВ. Кроме того, на этой стадии отжига образуются многовакансионные комплексы, которые разрушаются в процессе прямого отжига.

В нашем случае данная стадия для контрольного образца (кривая 1 на рис. 4) соответствует $T_{отж} = 180\ldots 300^\circ\text{C}$, а для образца, что отжигался в УЗ-поле, $T_{отж} = 140\ldots 250^\circ\text{C}$ (кривая 2). При отжиге в диапазоне температур $T_{отж} = 180\ldots 300^\circ\text{C}$ $p=(N_a-N_d)$ уменьшается, т. е. уже происходит прямой отжиг дефектов. При этом увеличивается μ_n (см. рис. 2, в), что связано,

по-видимому, с уменьшением общего числа рассеивающих центров — распад кластеров [19].

При $T_{\text{отж}} > 300^\circ\text{C}$ наблюдается несколько максимумов как для $p(T_{\text{отж}})$, так и для $\mu_{\text{H}}(T_{\text{отж}})$, что, видимо, соответствует образованию новых термодиффектов. Для образцов, отжигавшихся в УЗ-поле, наблюдается сдвиг кривой отжига на $40\ldots 60^\circ\text{C}$ в сторону низких температур. Исходя из такой зависимости $p(T_{\text{отж}})$ и учитывая положение максимума $\mu_{\text{H}}(T_{\text{отж}})$ при $T_{\text{отж}} \approx 300^\circ\text{C}$ (см. рис. 3, б), можно полагать, что полный отжиг РД достигается как раз вблизи этой температуры. В результате полного отжига РД все трансмутационно введенные примеси электрически активируются, восстанавливаются в узлах решетки германия.

На этапе полного отжига РД можно определить их концентрацию. Известно, что вследствие НТЛ в Ge происходят ядерные реакции легирования и преобразования трех изотопов, которые наиболее присущи природному германию (с относительным содержанием изотопов ^{70}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge 20,7, 36,4 и 7,7%, соответственно). В результате образуются примеси Ga, As, Se. Концентрация трансмутационно введенной примеси рассчитывается по формуле $N = \alpha \Phi$, где Φ — плотность потока медленных нейтронов, α (для Ga) $= 3,14 \cdot 10^{-2}$, $\alpha(\text{Se}) = 5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha(\text{As}) = 0,62 \cdot 10^{-2}$ [20].

Для плотности потока $\Phi = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, которым облучались исследуемые образцы Ge, находим: $N_{\text{Ga}} = 3,77 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $N_{\text{As}} = 0,74 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $N_{\text{Se}} = 0,07 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Примеси Ga и Se в Ge — акцепторы, а As — донор. Если принять, что исходная концентрация легирующей примеси Sb составляет примерно $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, то количество нескомпенсированных дефектов (в предположении, что все примеси однозарядны) должно быть: $(N_a - N_d)_{\text{расч}} = N_{\text{Ga}} + N_{\text{Se}} - N_{\text{Sb}} - N_{\text{As}} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Как видно из рис. 4, минимальное значение $(N_a - N_d)_{\text{экс}} \approx 0,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что близко к $(N_a - N_d)_{\text{расч}}$.

Выводы

Предложенная в данной работе методика отжига полупроводниковых кристаллов при одновременном воздействии ультразвука позволяет проводить исследования в интервале температур отжига до 400°C . При повышении $T_{\text{отж}} > 400^\circ\text{C}$ из-за увеличения акустических потерь в буферах и выжигания акустической смазки происходит значительное ослабление звука.

Влияние УЗ на отжиг радиационных дефектов в нейтронно-легированном германии эквивалентно некоторому повышению температуры, и механизм ультразвукового воздействия сводится, в основном, к ускорению диффузии точечных дефектов. Причем это происходит как за счет снижения энергии активации диффузионного процесса, так и за счет повышения при этом концентрации неравновесных дефектов вакансионной природы.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Л. С., Соловьев С. П., Стась В. Ф., Харченко В. А. Легирование полупроводников методом ядерных реакций / Под ред. Л. С. Смирнова. — Новосибирск: Наука. — 1981.
2. Бакай А. С., Лозинский И. П. Влияние звука на диффузию атомов примеси внедрения в твердом теле // ФТТ. — 1986. — Т. 28, № 8. — С. 2455—2457.
3. Pavlovich V. N. Enhanced diffusion of impurities in crystals in conditions of ultrasonic and radiative excitation of the crystal lattice // Phys. Stat. Sol. (b). — 1993. — Vol. 180. — P. 97—102.
4. Абрамов О. В., Горелик С. С. Влияние ультразвуковой обработки на диффузию сурьмы в германии // ФТТ. — 1968. — Т. 10, № 8. — С. 2514—2516.
5. Olikh Ya. M., Tartachnik V. P., Vernidub R. M. Thermoacoustic annealing of radiation-induced defects in the indium phosphide crystals / Extended Abstracts V Conf. Acoustoelectronics-91. — Varna. — 1991. — P. 95—96.
6. Олих Я. М., Карась Н. И. О влиянии ультразвука на отжиг радиационных дефектов в нейтронно-легированном германии // ФТП. — 1996. — Т. 30, № 8. — С. 1455—1459.
7. Карась М. И. Дослідження впливу радіаційних дефектів на електричні властивості нейтронно-легованого германію / Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. — Київ. — 2000.
8. Ермолаев О. П. Электрическая активность примесей в трансмутационно легированном германии // ФТП. — 1994. — Т. 28, № 11. — С. 2021—2029.
9. Ультразвук. Малая энциклопедия. — М.: Сов. энциклопедия, 1979.
10. Кучис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. — М.: Радио и связь, 1990.
11. Beer Albert C. Galvanomagnetic effects in semiconductors // Phys. Stat. Sol. (Suppl. 4). — New York and London: Academic Press, 1963.
12. Brawn D. M., Bray R. Analysis of lattice and ionized impurity scattering in p-type germanium // Phys. Rev. — 1962. — Vol. 127, N 5. — P. 1593—1602.
13. Алексеенко М. В., Андреев А. Г., Забродский А. Г., Попов В. В. Экспериментальное определение холл-фактора в сложной валентной зоне p-Ge // ФТП. — 1988. — Т. 22, № 1. — С. 140—143.
14. Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. — М.: Радио и связь, 1981.
15. Коноплева Р. Ф., Новиков С. Р., Рубинова Э. Э. и др. Процессы отжига в n-Ge, облученном протонами // ФТП. — 1970. — Т. 4, № 8. — С. 1517—1523.
16. Fukuoka N., Saito H. Defects in neutron-transmutation-doped germanium // Jpn. J. Appl. Phys. — 1984. — Vol. 23, N 2. — P. 203—206.
17. Nagesh V., Farmer J. W. Study of irradiation-induced defects in germanium // J. Appl. Phys. — 1988. — Vol. 63, N 5. — P. 1549—1553.
18. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. — М.: Мир, 1985.
19. Баранский П. И., Беляев А. Е., Комирченко С. М., Шевченко Н. В. Механизм изменения подвижности носителей заряда при ультразвуковой обработке полупроводниковых твердых растворов // ФТТ. — 1990. — Т. 32, № 7. — С. 2159—2161.
20. Беда А. Г., Вайнберг В. В., Воробкало Ф. М., Зарубин Л. И. Определение степени компенсации в трансмутационно легированном германии // ФТП. — 1981. — Т. 15, № 8. — С. 1546—1549.