

PACS: 71.10.-w

В.А. Надточий, Н.К. Нечволод, Н.Н. Голоденко

## ИЗМЕНЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ПРОВОДИМОСТИ ДЕФЕКТНОГО ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Ge ПРИ ТЕРМООБРАБОТКАХ

Славянский государственный педагогический университет  
ул. Генерала Батюка, 19, г. Славянск, 84116, Донецкая область, Украина  
E-mail: sgpi@slav.dn.ua

Статья поступила в редакцию 26 января 2004 года

*Изучено влияние низкотемпературной деформации с одновременным ультразвуковым (УЗ) облучением на рекомбинационные свойства и проводимость приповерхностных слоев Ge. Деформация при 300 К вызывает зарождение дислокаций и точечных дефектов (ТД) в приповерхностном слое, где проявляется донорное действие деформации и снижается время жизни неравновесных носителей заряда. Термообработка кристаллов в интервале 400–900 К сопровождается генерацией дислокаций на гетерогенных источниках в более глубоких слоях и отжигом ТД.*

### 1. Введение

Низкотемпературная (в интервале 77–300 К) деформация Ge сопровождается микропластичностью и изменением электрических свойств [1–4]. Совместное проведение структурных исследований и электрических измерений позволило объяснить донорное действие деформации при малых и средних давлениях в *n*- и *p*-Ge как результат генерации дислокаций и скоплений ТД типа вакансионных и вакансионно-примесных кластеров [1–4]. Испытания сжатием при 300 К *n*-Ge с ростовыми дислокациями в условиях ступенчатого нагружения (режим ползучести) позволили разделить два важных дислокационных механизма: истощение дислокаций, когда микропластичность обусловлена в основном движением уже существующих (ростовых) дислокаций, и их размножение (появление новых дислокаций). Оказалось, что при ступенчатом нарастании нагрузки еще до массового размножения дислокаций в приповерхностных слоях Ge наблюдается смещение ростовых дислокаций и рассеяние их примесной атмосферы. Это приводит к уменьшению подвижности носителей заряда и возрастанию сопротивления. В процессе дальнейшего возрастания нагрузки при некотором критическом напряжении генерируются новые дислокации и ТД, что проявляется как донорный эф-

факт. Следовательно, в кристаллах Ge в зависимости от его исходной структуры может проявляться как донорное, так и акцепторное действие деформации в области низких температур.

Введение дислокаций в приповерхностном слое Ge путем низкотемпературной деформации вызывает также снижение времени жизни  $\tau$  неравновесных носителей заряда [1,2]. Очевидно, что комплексные исследования электрических свойств и структурного состояния дефектного слоя в различных температурных условиях могут дать полезную информацию об электрической активности вводимых дефектов и их стабильности.

## 2. Методика эксперимента и основные результаты

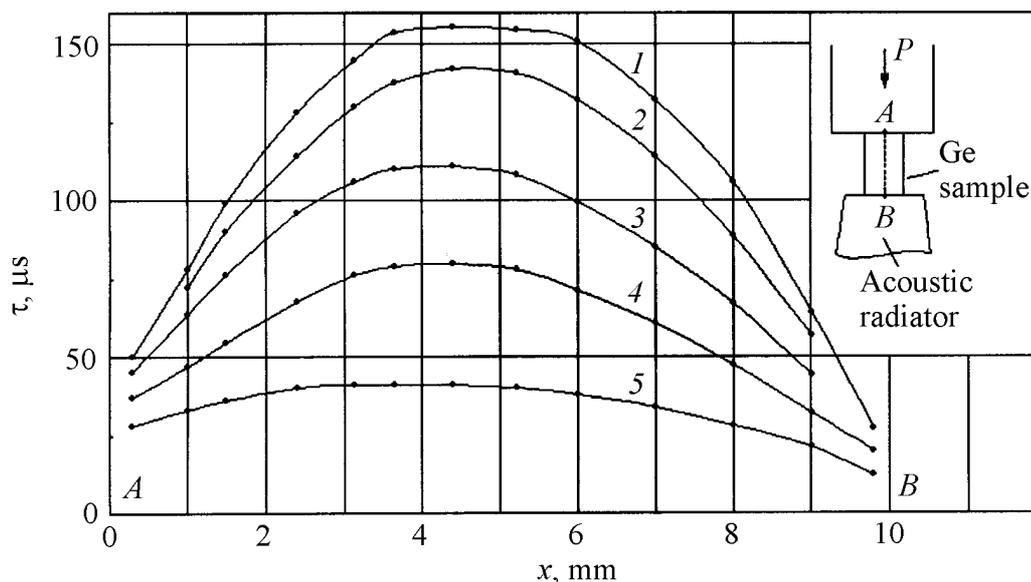
Использовали германий *n*-типа ГЭ45Г3 (со средней плотностью ростовых дислокаций  $N_d = 2500 \text{ см}^{-2}$ ), ГЭ6Б2 ( $N_d = 4300 \text{ см}^{-2}$ ) и *p*-типа марки ГДГ-40 ( $N_d < 100 \text{ см}^{-2}$ ). Образцы вырезали в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами ребер  $4 \times 4.5 \times 10 \text{ мм}$ , ориентированных соответственно по направлениям [110], [112] и [111]. Выбирали направление деформирования вдоль [110] или [112]. Деформацию осуществляли циклами сжатия–разгрузки с максимальным напряжением  $\sigma = 150 \text{ МПа}$  и одновременным УЗ-облучением с частотой 22.5 kHz при мощности 5 W. Время нагружения в одном цикле составляло 0.5 h, полное время испытаний длилось 24 h при температуре 310 K. Термообработку деформированных кристаллов проводили в вакууме  $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ . Дислокационную структуру исследовали оптическим методом.

Измерения времени жизни инжектированных в *n*-Ge неравновесных дырок  $\tau_p$  осуществляли импульсным методом модуляции проводимости в точечном контакте вольфрамового зонда с поверхностью образца. Достоинством метода является его локальность: измеряемое значение  $\tau_p$  определяется процессами рекомбинации избыточных носителей заряда в небольшой приконтактной области глубиной  $\sim 10a$  (где  $a$  – радиус зонда). В стандартных измерениях глубина внедрения зонда составляет единицы микрон. Методика и условия таких измерений приведены в [5], а теоретическое описание физических процессов в области контакта при инжекции и накладываемые ограничения проанализированы в [6]. Нами было установлено, что данная методика определения  $\tau_p$  в *n*-Ge при определенных условиях применима и к структуре с дефектным поверхностным слоем.

Введение дислокаций в приповерхностные слои Ge при низкотемпературной деформации приводит к возникновению глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника, через которые происходит эффективная рекомбинация электронно-дырочных пар, что и определяет величину  $\tau_p$ . Между плотностью дислокаций  $N_d$  и значением  $\tau_p$  существует взаимосвязь  $\tau_p = A/N_d$  (где  $A$  – некоторый коэффициент) [7], что дает возможность оценивать значение плотности дислокаций вблизи зонда по измеренной величине  $\tau_p$ . Инжекция носителей заряда с вольфрамового зонда возникает только при контакте с *n*-Ge, а при ее исчезновении можно предпо-

лагать также возникновение инверсного слоя в приконтактной области. Измерения  $\tau_p$  проводили в основном на образцах *n*-Ge с удельным сопротивлением  $\rho = 45 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ . До деформирования  $\tau_p = 250 \text{ }\mu\text{s}$  существенно не изменялось от выбора точки на боковой поверхности. После деформации с УЗ-облучением  $\tau_p$  значительно снизилось. Его распределение вдоль направления *AB* (рис. 1, вставка) показано кривой 1. Оно зависит от неоднородности распределения напряжений по высоте, а следовательно, и по плотности дислокаций [8]. Неоднородность в распределении напряжений в сжимаемом кристалле обусловлена тем, что площадь контактных поверхностей на торцах практически не изменяется из-за исключительно малой пластичности Ge и наличия сил трения между образцом и жесткими нагружающими площадками. После снятия химической полировки поверхностного слоя толщиной 50–100  $\mu\text{m}$  удаляли дислокации и  $\tau_p$  восстанавливалось почти до исходного значения, измеренного на образце до деформации.

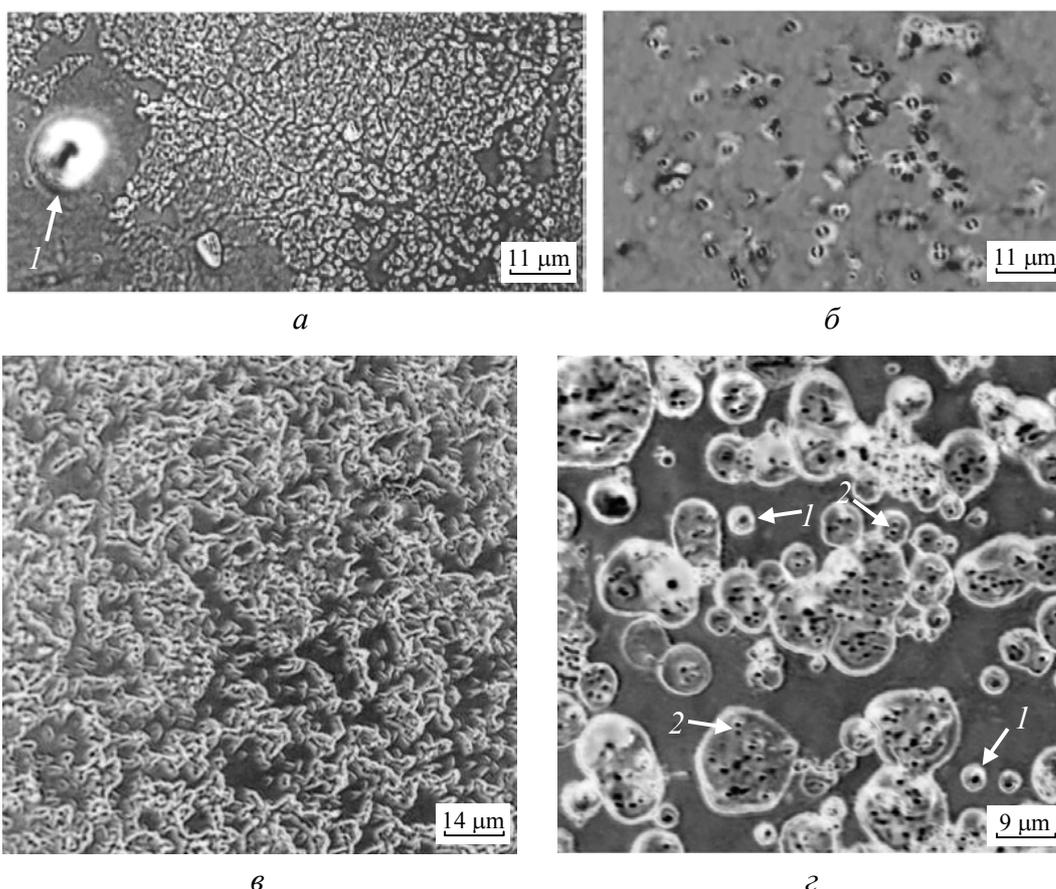
Температуры отжига в интервале 400–1000 К выбирали через 100 К. В вакуумированную кварцевую трубу при измеряемой температуре помещали по 3 образца *n*-Ge: деформированный и недеформированные ( $\rho = 45$  и  $6 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ). При температурах 400–900 К образцы отжигали по 3 h, при 1000 К – по 12 h. Охлаждение длилось  $\sim 5$  h. После термообработки следовали кратковременное травление в кипящем растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , промывка в дистиллированной воде и сушка. Это давало стабильные, хорошо воспроизводимые результаты измерений. Так, результаты измерения  $\tau_p$ , сделанные повторно на образцах через 3 года хранения, практически совпадали с результатами измерений непосредственно после отжига.



**Рис. 1.** Изменение времени жизни неравновесных дырок на боковой поверхности (111) в деформированном при 300 К *n*-Ge (ГЭ45ГЗ) в различных точках *x* вдоль направления *AB* после термообработок: 1 – сразу после деформации; 2–4 – после 3 h отжига при температурах соответственно 600, 700 и 800 К; 5 – после 24 h отжига при 900 К

Эксперименты по термообработке показали, что в деформированных образцах при температуре  $< 600$  К (в низкотемпературной области [9])  $\tau_p$  существенно не меняется. Отжиги при температурах 600; 700; 800 и 900 К снижают значение и изменяют распределение  $\tau_p$  (рис. 1). По измерениям ЭДС Холла на образцах до и после отжига было установлено, что введенные деформацией при 300 К различные ТД постепенно отжигаются с ростом температуры, однако полного отжига не наблюдается и после термообработки при  $T = 900$  К, что согласуется с результатами [3].

На рис. 2 приведены оптические снимки дефектной структуры Ge, прошедшего отжиг при 500 К. Начиная с этой температуры в образцах происходят существенные изменения в дислокационной структуре. При  $T = 500$  К наибольшая плотность дислокаций наблюдается на поверхности: обнаруживается очень высокая плотность коротких петель, так что ямки травления перекрываются даже после кратковременного воздействия химического травителя (рис. 2,а). На глубине  $\sim 10$   $\mu\text{m}$  от поверхности плотность петель снижается (рис. 2,б). Видны отдельные дислокационные петли, возникшие на



**Рис. 2.** Структуры, снятые на боковой поверхности (111) деформированных при 300 К образцов *n*-Ge (ГЭ45Г3) после термообработок: *а, б* – после 3 h отжига при 500 К на поверхности (*а*) и на глубине 10  $\mu\text{m}$  (*б*); *в, г* – после 12 h отжига при 1000 К на глубине 12  $\mu\text{m}$  (*в*) и 150  $\mu\text{m}$  (*г*)

гетерогенностях структуры. После термообработки при  $T = 1000$  К очень развита дислокационная структура вблизи поверхности (рис. 2,в) и в скоплениях появляются дислокации (рис. 2,з), хотя и с меньшей плотностью, но на значительном расстоянии от поверхности. Наблюдается их геттерирующее действие. ТД мигрируют к скоплениям дислокационных петель, создавая определенной формы атмосферу. На одиночных дислокациях с атмосферой ТД вытравливается ямка (рис. 2,з, 1), как и на ростовой дислокации (рис. 2,а, 1). Выходы полупетель видны также на рис. 2,з, 2. После термообработки при 1000 К путем химического травления выявляются дислокации на глубине более 1 мкм от поверхности.

Зарождение дислокаций в толще кристалла можно объяснить возникновением новых концентраторов (дополнительно к уже имеющимся после выращивания). Как отмечалось в [10], влияние деформации на подсистему дефектов материала реализуется по двум основным каналам: через изменение топологии суммарного упругого поля в кристалле и через взаимодействие неравновесных ТД, возникающих в условиях внешнего воздействия, с исходными нарушениями структуры, а также друг с другом до образования новых нестабильных (после снятия воздействия) комплексов. Одним из источников неравновесных ТД (вакансий и собственных междоузлий) является поверхность. Не исключено также, что длительное воздействие циклической деформации сжатия изменяет размеры и форму кластеров из-за наложения симметрии упругого поля. Трансформация формы осуществляется за счет поверхностной диффузии ТД, образующих кластер, или переориентации расщепленных конфигураций вакансий и междоузельных атомов. В результате отклонения от термодинамически равновесного состояния кластер становится концентратором напряжения после снятия внешнего воздействия. Процессами накопления концентраторов можно объяснить взрывообразное разрушение Ge и Si при низких температурах, если после медленного сжатия до очень высокого напряжения кристалл быстро разгрузить. Подобное объяснение механизма разрушения Ge, деформированного одноосным сжатием при 300 К, было дано в работе [11]. При термообработке релаксация напряжений вблизи таких структурных несовершенств происходит за счет генерации дислокаций, о чем свидетельствуют полученные структурные данные и электрические измерения  $\tau_p$ .

Отжиги при 1000 К вызывают генерацию акцепторов в *n*-Ge. Так, отожженный при указанной температуре образец *n*-Ge с  $\rho = 45 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  изменил тип проводимости. Его сопротивление уменьшилось до значения  $0.7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , а сопротивление *n*-Ge с  $\rho = 6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  увеличилось до  $30 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , т.е. перекомпенсация акцепторами в нем не произошла. Подобное поведение Ge в интервале 900–1100 К объясняют изменением электрической активности меди в Ge [7]. Изменение типа проводимости привело к потере инжекции в контакте, и измерения  $\tau_p$  оказались невозможными. Эксперименты показали, что проводимость тонкого приповерхностного слоя *p*-Ge ГДГ-40 или образцов *p*-Ge, по-

лученных термической обработкой из *n*-Ge ГЭ45ГЗ, можно перевести в *n*-тип деформацией при 300 К.

Дислокации обладают высокой рекомбинационной активностью, поскольку с ними связаны глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне. Для Ge это акцепторный уровень, находящийся ниже границы зоны проводимости ( $E_c - 0.4$  eV) [12]. При плотности введенных в приповерхностный слой дислокаций  $N_d \cong 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ,  $T = 300$  К время жизни, найденное по формуле  $\tau_p = 2.5 N_d^{-1} \text{ s}$  [13], согласуется с экспериментальным значением 25  $\mu\text{s}$ .

Донорное действие деформации можно объяснить изменением электрической активности существующих в кристалле кислородных выделений типа  $\text{GeO}_x$ , на которых зарождаются дислокации [14]. При циклическом нагружении материала в его приповерхностных слоях реализуется модель диффузионной накачки вакансиями со свободной поверхности с последующей конденсацией на внутренних стоках (дислокациях, выделениях новой фазы). Двуокись германия  $\text{GeO}_2$  находится в кристалле Ge в виде структурных групп  $\text{GeO}_4$ . Предполагается [15], что такие дефекты электрически неактивны, так как все валентные электроны атомов кислорода образуют связи с регулярными атомами. Формирование электрически активных кислородных комплексов возможно при захвате вакансий центрами  $\text{GeO}_4$ . Последовательный захват вакансий кислородными комплексами будет приводить к их преобразованию и проявлению донорного действия [15]. Можно допустить, что такая интенсивная перестройка комплекса  $\text{GeO}_x$  происходит в процессе зарождения на нем дислокационной петли [1,14]. Эксперименты [2,11,14] показывают, что доноры в деформируемом *n*-Ge при 300 К генерируются одновременно с зарождением дислокаций при достижении стартового напряжения. После снятия нагрузки донорный эффект всегда сохраняется независимо от типа проводимости полупроводника.

### 3. Заключение

Результаты исследований показывают, что сравнительно несложными операциями механического воздействия на Ge можно изменять рекомбинационные свойства и проводимость приповерхностных слоев:

1) уменьшать время жизни неравновесных носителей заряда при инжекции в поверхностном слое *n*-Ge. Изменяя величину давления и интенсивность УЗ-облучения поверхности кристалла, можно в широких пределах (от долей до сотен микрон) обеспечивать необходимую толщину слоя с пониженным  $\tau_p$  и получать омические контакты с малыми проявлениями инжекции;

2) создавать инверсные поверхностные слои в слаболегированном германии *p*-типа.

1. В.А. Надточий, Н.К. Нечволод, Д.Г. Сущенко, ФТВД **11**, № 1, 104 (2001).
2. В.П. Алехин, В.А. Надточий, Н.К. Нечволод, ФХОМ № 5, 112 (1974).
3. П.И. Баранский, В.Н. Василевская, В.В. Коломоец, Б.А. Сусь, ФТТ **17**, 817 (1975).
4. Р.И. Гарбер, И.И. Солошенко, И.А. Чаркина, ФТТ **12**, 3404 (1970).
5. Л.П. Павлов, Методы измерения параметров полупроводниковых материалов, Высшая школа, Москва (1987).
6. Ю.А. Тхорик, Переходные процессы в импульсных полупроводниковых диодах, Редакция литературы по энергетике, электронике, кибернетике и связи, Киев (1966).
7. Р.Г. Родес, Несовершенства и активные центры в полупроводниках, Metallurgia, Москва (1968).
8. В.А. Надточий, Н.К. Нечволод, И.В. Жихарев, Н.Н. Голоденко, Я.Г. Беличенко, Вісник Донецького університету. Серія А № 2, 197 (2002).
9. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, № 17, 32 (1963).
10. Н.Н. Бураго, В.Д. Скупов, Т.Н. Скупова, Г.А. Цыпкин, ФТВД вып. 24, 38 (1987).
11. T. Figielski, Acta Phys. Pol. **A42**, 605 (1972).
12. T. Figielski, Phys. Status Solidi **9**, 555 (1965).
13. Г. Матаре, Электроника дефектов в полупроводниках, Мир, Москва (1974).
14. В.П. Алехин, Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов, Наука, Москва (1983).
15. В.В. Емцев, Л.А. Гончаров, Т.Н. Достходжаев, ФТП **12**, 139 (1978).

*V.A. Nadtochy, N.K. Nechvolod, N.N. Golodenko*

## CHANGES IN LIFETIME OF CHARGE CARRIERS AND IN Ge DEFECTIVE SUBSURFACE LAYER CONDUCTIVITY AT THERMAL TREATMENT

Influence of low-temperature deformation with simultaneous ultrasonic (US) irradiation on recombination properties and conductivity of Ge subsurface layers was studied. Deformation at 300 K causes arising of dislocations and point defects (PD) in the subsurface layer where the donor effecting of deformation becomes apparent and the lifetime of nonequilibrium charge carriers is reduced. Thermal treatment of chips in the interval 400–900 K is accompanied by generation of dislocations on heterogeneous sources in more deep layers and by the annealing of PD.

**Fig. 1.** Change of the lifetime of nonequilibrium vacant holes on the (111) lateral surface of *n*-Ge (ГЭ45Г3) deformed at 300 K at different points *x* along the direction *AB* after thermal treatment: 1 – just after deformation; 2–4 – after 3 h annealing at temperatures of accordingly 600, 700 and 800 K; 5 – after 24 h annealing at 900 K

**Fig. 2.** Structures taken from the (111) lateral surface of *n*-Ge (ГЭ45Г3) samples deformed at 300 K after thermal treatment: *a, б* – after 3 h annealing at 500 K on the surface (*a*) and at a depth of 10 μm (*б*); *в, з* – after 12 h annealing at 1000 K at a depth of 12 μm (*в*) and 150 μm (*з*)