

03

Влияние микроструктуры на электрические свойства особо чистого германия

© О.И. Подкопаев¹, А.Ф. Шиманский², Н.О. Молотковская², Т.В. Кулаковская¹

¹ ОАО „Германий“,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: Shimanaf@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2012 г.)

Выявлен характер взаимосвязи электрических свойств и микроструктуры кристаллов особо чистого германия. Удельная электрическая проводимость поликристаллических образцов возрастает, время жизни неравновесных носителей заряда в них снижается с уменьшением размера кристаллитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке СФУ (грант Минобрнауки № X5).

1. Введение

В настоящее время востребованы материалы с уникальным сочетанием электрических и физико-механических свойств. К их числу принадлежат монокристаллы германия с минимальным содержанием примесей и дефектов. Такие кристаллы имеют широкие перспективы в связи с развитием полупроводниковых нанотехнологий. Они используются в фотоэлектронике в качестве подложек для эпитаксиальных $A^{III}-B^V$ оптико-электронных структур, которые требуются для изготовления солнечных элементов на основе систем GaInP/GaInAs/Ge, являющихся эффективными фотопреобразователями, имеющими КПД выше 39% [1]. Особо чистый германий (ОЧГ) необходим также для производства радиационно стойких фотоэлектрических детекторов, где требуются кристаллы с концентрацией электрически активных примесей на уровне $10^9-10^{11} \text{ cm}^{-3}$ [2].

Одной из проблем производства ОЧГ является возможность контроля примесей, содержание которых находится на уровне чувствительности современных аналитических приборов. Это обстоятельство определяет использование электрических методов для нахождения концентрации примесей в кристаллах германия. Электрические измерения осуществляют при низкой температуре в интервале от комнатной до температуры жидкого азота 80 К, соответствующей области истощения примесей, и проводят их, как правило, на монокристаллах. Вопрос о возможностях использования данных электрических измерений на поликристаллических образцах для определения концентрации примесей в настоящее время остается открытым.

В связи с необходимостью контроля чистоты германия на различных стадиях производства ОЧГ, в том числе непосредственно перед загрузкой поликристаллического материала для выращивания монокристалла, представляет интерес вопрос о характере взаимосвязи элек-

трических свойств и микроструктуры кристаллов ОЧГ, изучению которого посвящена настоящая работа.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на поликристаллических образцах ОЧГ с концентрацией электрически активных примесей на уровне 10^{11} cm^{-3} . В качестве образцов сравнения использовались кристаллы оптического германия марки ГМО с содержанием примесей порядка 10^{15} cm^{-3} .

Кристаллы ОЧГ получались методами направленной кристаллизации Бриджмена и Чохральского. В качестве исходного сырья использовался германий марки ГПЗ. Его химическая чистота, соответствующая марке 6N (99.9999 mass%), определяет удельное электросопротивление материала более $47 \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре. Направленная кристаллизация производилась в печи с индукционным нагревом в атмосфере водорода со скоростью 2 mm/min; для получения монокристаллов по методу Чохральского использовалась установка типа „Редмет“, в которой в среде аргона производилось их выращивание с той же скоростью.

Из закристаллизованных слитков германия вырезались пластины толщиной $\sim 5.0 \text{ mm}$. Микроструктура образцов выявлялась путем травления в смеси азотной и плавиковой кислот, взятых в соотношении 3:1.

Размер зерен определялся методом секущих по микрофотографиям, полученным на микроскопе Nikon Epihot 300.

Электрическое сопротивление кристаллов измерялось методом Ван-Дер-Пау на прямоугольных пластинах размером $0.2 \times 0.2 \text{ cm}$ с помощью установки Есориа HMS-5000 в температурном интервале от 300 до 80 К, а также с использованием СВЧ-метода. СВЧ-измерения проводились на установке „Ангара 2“, предназначенной для бесконтактного измерения распределения удельного электрического сопротивления с локальностью 1–6 mm

и шагом сканирования 250 μm . СВЧ-модуль включал в качестве измерительного датчика резонатор квазистатического типа с концевым измерительным отверстием, расположенный соосно с индуктивным штырем [3].

Удельное электрическое сопротивление ρ рассчитывалось по формуле

$$\rho = \alpha / ((P_{\text{pr}}/P_{\infty})^{-0.5} - 1),$$

где P_{pr} и P_{∞} — мощности, прошедшие через резонатор с образцом и без него соответственно, α — эмпирический коэффициент.

Время жизни неравновесных носителей заряда определялось бесконтактным СВЧ-методом на автоматизированном измерителе „Тауметр 2М“. Генерация неосновных носителей заряда осуществлялась воздействием на измеряемый образец импульсного лазерного излучения. Эффективное время жизни неосновных носителей заряда определялось по спаду фотопроводимости в автоматическом режиме [4].

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электрической проводимости σ исследуемых поликристаллических образцов германия, рассчитанные по результатам измерений методами СВЧ и Ван-Дер-Пау.

Из приведенных данных следует, что при изменении температуры в диапазоне $T = 80\text{--}300$ К для образцов ОЧГ удельная электрическая проводимость увеличивается от $2 \cdot 10^{-5}$ до 0.02 cm^{-1} . В интервале температур от ~ 130 до ~ 200 К находится область истощения примесей, характеризующаяся постоянством электропроводности. Данная область отвечает равенству концентраций носителей заряда и электроактивных примесей. По значениям σ и величине холловской подвижности носителей заряда в области истощения примесей с

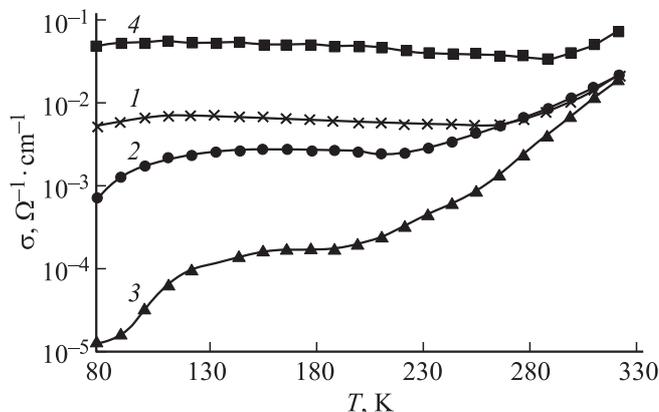


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электрической проводимости поликристаллических образцов германия с размером кристаллитов 0.5 (1), 4.0 (2, 4) и 11.0 mm (3). 1–3 — ОЧГ, 4 — германий марки ГМО.

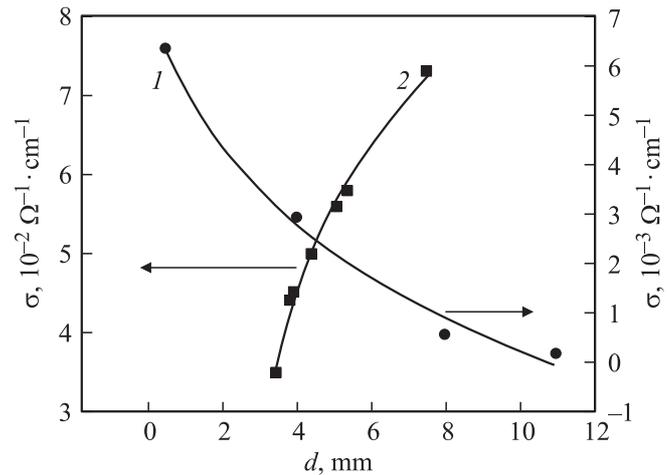


Рис. 2. Зависимости удельной электрической проводимости от размера зерен d при 200 К. 1 — ОЧГ, 2 — германий марки ГМО.

небольшой глубиной залегания уровней производится оценка их концентрации в образцах ОЧГ.

Из приведенных данных следует, что удельная электрическая проводимость кристаллов германия определяется их микроструктурой и зависит от размера кристаллитов. На рис. 2 приведены зависимости удельной электрической проводимости ОЧГ от среднего размера кристаллитов при температуре 200 К, соответствующей области истощения примесей.

Установлено, что удельная электропроводность кристаллов ОЧГ уменьшается от $6.3 \cdot 10^{-3}$ до $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в интервале средних размеров кристаллитов от 0.5 до 11 mm. Противоположная картина наблюдалась при исследовании кристаллов оптического германия марки ГМО с содержанием примесей $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, взятых в качестве образцов сравнения.

Установлено, что σ оптического германия увеличивается от $3.5 \cdot 10^{-2}$ до $7.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при возрастании размера кристаллитов от 3.5 до 8.0 mm.

Из приведенных данных следует, что удельная электрическая проводимость кристаллов германия определяется их микроструктурой и зависит от размера кристаллитов. Выявлено, что при переходе от поликристаллического к монокристаллическому строению для одного и того же материала σ понижается почти на порядок.

СВЧ-измерения электропроводности проводились также на образцах ОЧГ, сочетающих в себе объемные поли- и монокристаллические области. На рис. 3 приведена микроструктура такого образца, размер кристаллитов в поликристаллической части которого составляет 1.5 mm.

Установлено, что удельная электрическая проводимость в поликристаллической части слитка при 200 К равна $0.01 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и более чем на порядок превышает значение σ в объеме монокристаллического блока.

Со значениями удельной электрической проводимости обратно пропорциональную зависимость связана вели-

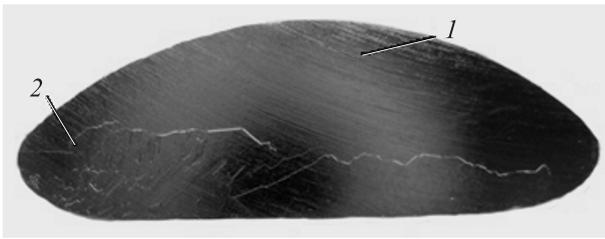


Рис. 3. Поликристаллический образец германия. 1 — монокристаллический блок, 2 — поликристаллическая область.

чина времени жизни неравновесных носителей заряда, также определенная СВЧ-методом. В монокристаллическом блоке τ составляет $\sim 560 \mu\text{s}$, в поликристаллической области $10 \mu\text{s}$.

Выявленную закономерность изменения электрических свойств ОЧГ можно объяснить наличием в полупроводниках поверхностных электронных состояний (ПЭС), обусловленных обрывом кристаллической решетки и нарушением периодичности потенциала [5]. В работе [6] экспериментально установлена концентрация ПЭС в германии, которая составляет 10^{11}cm^{-2} . В соответствии с этим при концентрации свободных носителей заряда в оптическом Ge $\sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ нейтрализация поверхностного заряда происходит на расстоянии нескольких постоянных решетки, составляющем $10^{-4} - 10^{-5} \text{cm}$. Электрические свойства материала при этом определяются рассеянием носителей заряда на поверхности кристаллитов и изменением их подвижности. Совершенно иначе обстоит дело с ОЧГ, где концентрации носителей и ПЭС соизмеримы, по этой причине область поверхностного потенциала проникает глубоко в объем кристалла, трансформируя его электрические свойства. При этом рассеянием носителей заряда на границах раздела и уменьшением их подвижности в отличие от оптического германия можно пренебречь, так как их длина свободного пробега l составляет $\sim 10^{-5} \text{cm}$ [7], что значительно меньше глубины области пространственного заряда L . В оптическом германии L и l соизмеримы; следовательно, наблюдается зависимость l и подвижности носителей от строения исследуемого образца.

4. Заключение

Удельная электрическая проводимость особо чистого германия возрастает, а время жизни неравновесных носителей заряда в нем снижается с уменьшением размера кристаллитов вследствие увеличения концентрации поверхностных электронных состояний. Это необходимо учитывать при контроле содержания примесей в ОЧГ с помощью электрических измерений.

Список литературы

- [1] F. Dimroth, S. Kurtz. MRS Bull. **32**, 230 (2007).
- [2] C. Claeys, E. Simoen. Germanium-based technologies: from materials to devices. Elsevier, Oxford (2007). 449 p.
- [3] Л.Г. Лапатин, А.В. Юрченко, А.Н. Новиков. Изв. Том. политехн. ун-та **314** 2, 145 (2009).
- [4] В.М. Владимиров, В.В. Марков, М.Е. Сергей, В.Н. Шепов. ПТЭ **2**, 166 (2011).
- [5] И.Е. Тамм. ЖЭТФ **3**, 34 (1933).
- [6] П.П. Коноров, А.М. Яфясов. Физика поверхности полупроводниковых электродов. Изд-во СПбГУ, СПб. (2003). 532 с.
- [7] Г.П. Пека. Физика поверхности полупроводников. Изд-во Киев. ун-та, Киев (1967). 236 с.