

ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ РАСПАДА ЕЕ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ГЕРМАНИИ

Яковенко А. Г., Шелонин Е. А.

При использовании методов измерения эффекта Холла, меченых атомов, внутреннего трения и электронной микроскопии исследовано поведение избыточной меди, выделяющейся при распаде ее пересыщенного твердого раствора (РПТР) в германии. Обнаружено, что после проведения РПТР при оптимальном режиме, используемом для формирования требуемых электрофизических свойств полупроводникового материала на основе германия, компенсированного с высокой точностью (710–750 °С, 3–5 ч), выделяющаяся медь образует концентрированный приповерхностный профиль (шириной до 20 мкм), аналогичный диффузионному.

Показано наличие небольшого числа выделений меди в объеме образцов после РПТР, оценены их плотность [порядка $(1\div 3)\cdot 10^5$ см⁻³] и размеры (300–700 Å), роль различных стоков в процессе перемещения атомов меди при РПТР на поверхность, определены соответствующие кинетические коэффициенты для перемещения по междоузлиям и дислокационным трубкам. Сделан вывод о том, что лишь малая часть избыточной меди (10^{-4} – 10^{-5} от общего ее количества) остается в объеме образцов после РПТР, что обеспечивает высокое качество компенсированного германия.

Контролируемый процесс распада пересыщенного твердого раствора (РПТР) меди в германии может быть использован в качестве метода, позволяющего осуществлять прецизионное легирование германия и улучшать однородность распределения в нем примесей [1]. При этом процесс распада может быть описан квазихимическими реакциями



где Cu_i^- , Cu_i^+ — атомы меди в положении замещения и в междоузельном положении соответственно. Однако выделяющаяся в процессе РПТР избыточная (по сравнению с равновесным значением для температуры распада) медь, оставаясь в объеме образца, может ухудшать электрофизические и другие свойства германия при последующих стадиях работы с этим материалом. Поэтому в данной работе было изучено соответствие между общей и электроактивной концентрациями меди в германии после осуществления РПТР меди в германии, а также определены преимущественные пути миграции меди из объема образца к его поверхности.

Исходным материалом служил монокристаллический германий с содержанием сурьмы $1\cdot 10^{14}$, $1\cdot 10^{15}$ см⁻³ и плотностью дислокаций $1\cdot 10^4$ см⁻². Методики введения меди, отжига, подготовка образцов для электрофизических измерений и измерения внутреннего трения (ВТ) описаны в работах [2, 3].

Для определения общей концентрации меди применялся метод меченых атомов (⁶⁴Cu) с радиоактивным анализом последовательно снятых слоев, с использованием усовершенствованной методики снятия слоев способом электролитического анодного травления поверхности [4], позволяющей осуществить процесс послойного травления образцов германия с шагом травления вплоть до

0,5–0,05 мкм и обеспечить удаление плоскопараллельных слоев с точностью до 0,01 мкм. Общая погрешность метода в определении концентрации ^{64}Cu составляла 20 %.

Концентрация электроактивной меди N_{Cu} определялась по формуле $N_{\text{Cu}} = p + 2N_{\text{Cu}_2^+} + N_{\text{Sb}}$, где p — концентрация дырок, определенная по измерению коэффициента Холла, $N_{\text{Cu}_2^+}$ — концентрация положительно заряженной межзерельной меди, ранее определенная нами методом внутреннего трения [5].

Первоначально было изучено концентрационное распределение ^{64}Cu в образцах германия после диффузионного насыщения медью при 870 °С в течение 1,5 ч (рис. 1). Этого времени было достаточно для полного и равновесного насыщения образцов указанных размеров. Из рис. 1 видно, что в объеме образца концентрация ^{64}Cu составляет $(3,2 \div 3,6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что соответствует растворимости меди в германии. При увеличении времени отжига до 3–5 ч концентрация ^{64}Cu в объеме образца не изменялась. Из рис. 1 также видно, что распределение меди в германии характеризуется участками резкого уменьшения концентрации меди (от 10^{19} до $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в поверхностных слоях и равномерным ее распределением на глубине ~100 мкм. После стравливания обогащенных медью приповерхностных слоев германия толщиной ~150 мкм осуществлялся РПТР меди в германии при температуре 750 °С в течение 3–4 ч с последующей закалкой (~200 К/с). Как показано в работе [6], этого времени вполне достаточно

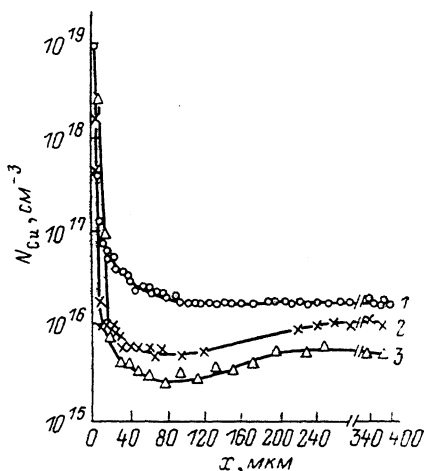


Рис. 1. Концентрационный профиль меди (^{64}Cu) в германии после диффузионного отжига при 870 °С в течение 1,5 ч (1) и после РПТР при 750 °С в течение 40 мин (2) и 4 ч (3).

для получения образцов с равновесным для указанной температуры содержанием меди. Как видно из рис. 1, на концентрационных кривых распределения меди, полученных после РПТР, так же как и для образцов после их диффузионного насыщения медью, имеются области с повышенной концентрацией меди в приповерхностных слоях и однородным ее распределением в объеме. Однако после РПТР между этими областями имеется и достаточно выраженный минимум с концентрацией меди, в 2–3 раза меньшей по сравнению с концентрацией меди в объеме.

Подобное распределение примесей характерно и для ряда других быстро диффундирующих примесей в полупроводниках (см., например, [7]). При этом образование в процессе РПТР обогащенных примесями приповерхностных слоев и концентрационного минимума объясняется выходом (экзодиффузией) примесей на поверхность полупроводника при его отжиге или закалке. Движущей силой процесса при этом является градиент химического потенциала, обусловленный различной растворимостью меди в объеме образца и в приповерхностных областях, характеризующихся существенно большей (в 10^2 – 10^3 раз) концентрацией в них вакансий [8], и наличием ненасыщенных связей на поверхности полупроводника. Кроме того, возможно, диффузии меди к поверхности способствует и кулоновское взаимодействие между положительно заряженными атомами Cu_2^+ и отрицательно заряженными вакансиями, которые вследствие небольших энергий ионизации [9] при температуре процесса 750 °С будут находиться в заряженном состоянии.

После удаления обогащенных медью приповерхностных слоев (~200 мкм) на образцах, подвергнутых РПТР, определялись концентрация носителей (дырок) методом измерения эффекта Холла, которая составляла $(2,5 \div 2,7) \times$

$\times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, и концентрация ^{64}Cu (общая концентрация меди), составившая $(4.0 \div 4.1) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Отсюда следует, что с учетом концентрации межузельной меди, равной $0.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [5], общая концентрация электроактивной меди в пределах погрешности измерений хорошо согласуется с данными по определению ^{64}Cu , что свидетельствует о том, что вся избыточная медь в течение РПТР (3—4 ч) успевает выделиться в приповерхностные слои германия. В пользу этого вывода свидетельствует и тот факт, что увеличение температуры отжига до 870°C на каком-либо этапе РПТР до его полного завершения восстанавливает первоначальную концентрацию электроактивной меди. В то же время аналогичное повышение температуры отжига на образцах, в которых произошел

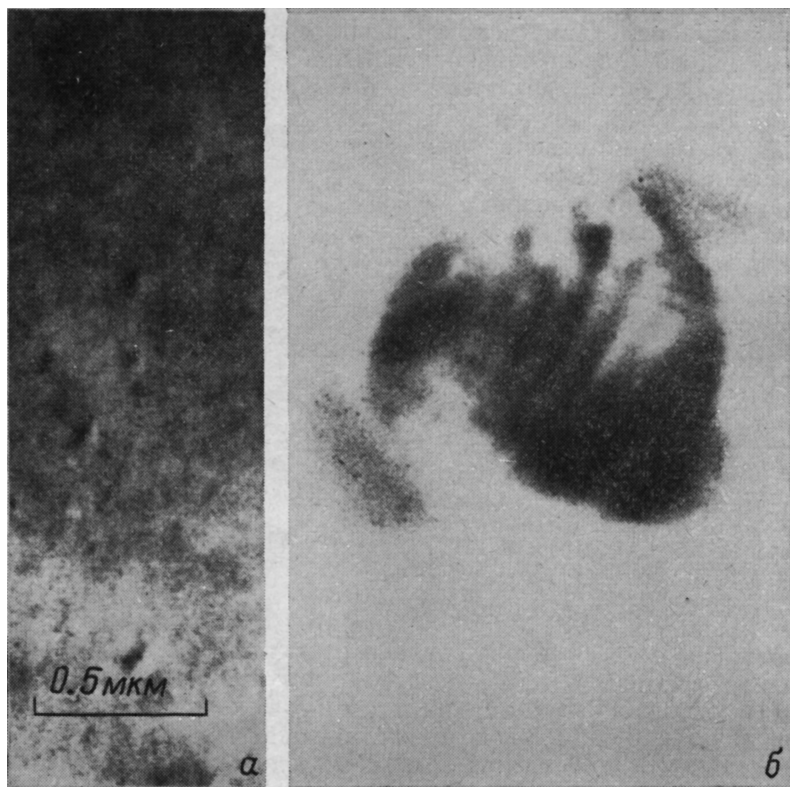


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образцов германия, легированного медью ($2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и сурьмой ($1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) после отжига (710°C , 3 ч) и последующего удаления приповерхностных слоев (200 мкм).

Увеличение: а — $\times 70\,000$, б — $\times 1\,520\,000$.

РПТР и у которых после этого были удалены приповерхностные слои, не приводит к изменению концентрации в них электроактивной меди.

Для подтверждения этого вывода методом просвечивающей электронной микроскопии (на установке типа EM200 CX) были исследованы образцы $\text{Ge}\langle\text{Sb}, \text{Cu}\rangle$, претерпевшие РПТР при 710°C в течение 3 ч. После РПТР верхний, обогащенный медью слой удаляли шлифовкой и травлением. Результаты электронной микроскопии для одного из использовавшихся восьми образцов представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, а, в образцах присутствовали мелкие включения, плотность которых была весьма небольшой (расстояние между выделениями составляло более $150 \div 200 \text{ мкм}$), что затрудняло ее точную оценку. Как было обнаружено при увеличениях порядка $\times 10^6$ (рис. 2, б), выделения имели глобулярную форму с диаметром $\sim 300 \div 700 \text{ \AA}$ и слоистое строение. Полосчатый (муаровый) контраст свидетельствовал о монокристалличности

(по крайней мере в пределах одного слоя) и частичной когерентности выделений по отношению к матрице.

На основании полученных результатов можно оценить количество меди, образующей выделения в объеме материала после РПТР.

Принимая во внимание тот факт, что выделения имеют форму сферы со средним диаметром 500 \AA и расстояние между атомами в выделении $\sim 3 \text{ \AA}$, получаем, что в одном выделении содержится $\sim 10^{16}$ атомов меди. С учетом среднего расстояния между выделениями $\sim 150\text{--}200 \text{ мкм}$ их концентрация составит $(1\text{--}3) \cdot 10^5$ выделений/ см^3 , что соответствует остаточному содержанию меди в объеме материала после РПТР $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$. В то же время в процессе РПТР выделяется $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ атомов меди (рис. 1). При сопоставлении этих двух величин видно, что лишь небольшая часть меди образует при РПТР включения, а ее большая часть уходит на стоки, в конечном итоге концентрируясь в приповерхностном слое.

Исходя из вышеизложенного, мы выполнили эксперименты, позволяющие оценить, на каких стоках в процессе РПТР меди в германии выделяется избыточная медь в соответствии с реакцией (2).

Ранее в работе [3] нами был изучен характер релаксационного спектра внутреннего трения (ВТ) в германии, легированном медью, и установлено, что диффузионные скачки атомов Cu_i^+ , не связанных в пары (концентрация которых в дальнейшем обозначается как C_i), обуславливают появление релаксационного пика ВТ, обозначенного в [3] В.

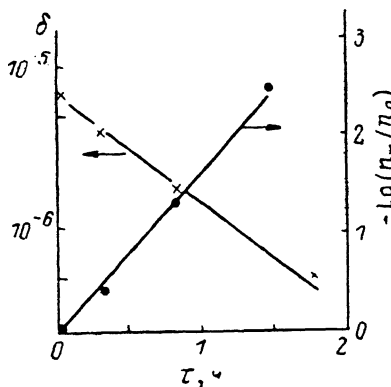


Рис. 3. Зависимость высоты пика В (δ) и величины $-\lg(n_t/n_0)$ от времени отжига τ при 500 К.

Зависимость высоты пика В от времени отжига при 500 К использовалась для экспериментальной оценки кинетического коэффициента K_3 реакции (2) (рис. 3).

При этом, исходя из высоты пика В, мы определили значения C_i при температуре измерения ВТ 247 К после различной продолжительности отжига при 500 К.

Однако при температуре измерения ВТ часть атомов Cu_i^+ связана в пары ($\text{Cu}_i^- - \text{Cu}_i^+$). Следовательно, общая концентрация Cu_i^+ будет равна сумме C_i и концентрации Cu_i^+ , связанной в пары и равной концентрации пар (C_p). Сумма $C_i + C_p$ равна общей концентрации Cu_i^+ в закаленных образцах германия и соответствует их равновесной концентрации при температуре, от которой производилась закалка.

Для определения C_p использовалось значение константы равновесия (K_p) реакции образования пар $\text{Cu}_i^- + \text{Cu}_i^+ \rightleftharpoons (\text{Cu}_i^- - \text{Cu}_i^+)$: $K_p = C_p / C_i C_p$, где C_i — концентрация меди, находящейся в узельном положении.

Используя определенное в [5] значение K_p при 247 К ($5.83 \cdot 10^6$ ат. доли $^{-1}$) и измеряя коэффициент Холла после соответствующих времен отжига при 500 К, определяли концентрацию пар (C_p) при 247 К и соответственно общее количество межузельной меди $C_i^{\text{общ}} = C_i + C_p$ в образцах германия после отжига при 500 К разной продолжительности. Полученные результаты представлены в таблице.

Реакция (2) является реакцией первого порядка [10]. Тогда при движении атомов Cu_i^+ к стокам кинетика процесса описывается уравнением $dn/d\tau = -K_3 n$, или после интегрирования $n_t/n_0 = e^{-K_3 \tau}$, где n_0 — концентрация Cu_i^+ в момент $\tau = 0$, n_t — концентрация Cu_i^+ после отжига в течение времени τ .

Определенное по зависимости $\ln(n_t/n_0) - \tau$ значение K_3 равно $(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (рис. 3).

Изменение концентрации атомов меди внедрения в образцах германия, легированных медью при 850 °С, при отжиге ($T=500$ К)

Время отжига при 500 К t , мин	Высота пика B		Концентрация $\cdot 10^{-15}$, см $^{-3}$			n_t/n_0	$\ln(n_t/n_0)$
	$\delta_{\max} \cdot 10^6$	$\Delta_M T \cdot 10^4$	C_i	C_p	$n = C_i^{\text{общ}}$		
0	6.4	10.1	4.8	2.1	6.9	1	0
20	4.4	6.9	3.3	1.3	4.6	0.66	-0.4
50	1.7	2.7	1.3	0.52	1.8	0.26	-1.35
90	0.5	0.78	0.38	0.15	0.53	0.077	-2.56

Значение K_3 может быть определено и расчетным путем [10] с использованием коэффициента диффузии атомов межузельной меди (D_i), определенного нами в работе [3]: $K_3 = \alpha_{1,2} D_i$.

Коэффициент α при этом определяется природой стоков и для случая, когда стоком является поверхность образца, равен $\alpha_1 = \pi^2 (A^2 + B^2 + C^2)$, где A, B, C — размеры образца. При размерах образцов, использованных в данной работе ($A \times B \times C = 6 \times 17 \times 1$ мм), величина $\alpha_1 \approx 10^9$ см $^{-2}$. Тогда при 500 К $K_3 = \alpha_1 D_i \approx 10^9 \cdot 7.6 \cdot 10^{-8} \approx 7.6 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$.

Для случая, когда стоками являются краевые дислокации, хаотически расположенные в объеме образца, $\alpha_2 \approx \gamma N_D$, где N_D — плотность дислокаций, γ — коэффициент, равный $2\pi/\ln(r_1/r_0)$, где $r_1^2 = 1/(\pi N_D)$, r_0 — эффективный радиус захвата для пары «атом меди внедрения—вакансия», равный $\approx 10^{-7}$ см [11].

Тогда $\alpha_2 \approx 5.7 \cdot 10^3$ см $^{-2}$ и $K_3'' \approx \alpha_2 D_i \approx 5.7 \cdot 10^3 \cdot 7.6 \cdot 10^{-8} \approx 4.3 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$. При сравнении рассчитанных значений K_3' и K_3'' с экспериментально определенной величиной K_3 наблюдается достаточно хорошая согласованность. При этом видна преобладающая роль дислокаций как стоков для Cu_i^+ в использованных в эксперименте образцах. При меньшей плотности дислокаций будет, по-видимому, увеличиваться роль поверхности как стока.

В работе [12] нами был определен также коэффициент диффузии меди по дислокационным трубкам (D_i^d), который для используемой в данной работе температуры РПТР меди в германии (750 °С) составляет $3.5 \cdot 10^{-5}$ см 2 /с и указывает на довольно быстрое перемещение меди по дислокационным трубкам.

Таким образом, можно сделать вывод, что высокие значения D_i и D_i^d обеспечивают достаточно быстрое удаление избыточной меди из объема образцов в приповерхностные слои при проведении РПТР меди в германии.

Список литературы

- [1] Фистуль В. И., Яковенко А. Г. // Легирование полупроводников. М., 1982. С. 244—248.
- [2] Фистуль В. И., Цыганков В. Н., Яковенко А. Г. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 7. С. 1396—1398.
- [3] Фистуль В. И., Яковенко А. Г., Шелонин Е. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 8. С. 2273—2277.
- [4] Осянов А. Ф., Ниязова О. Р., Богатиков Б. Ф., Хорт А. М. // Зав. лаб. 1984. № 12. С. 54.
- [5] Фистуль В. И., Яковенко А. Г., Шелонин Е. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. В. 1. С. 31—35.
- [6] Tweet A. G. // Phys. Rev. 1957. V. 106. N 2. P. 224—224.
- [7] Болтакс Б. И., Бахардырханов М. К., Городецкий С. М., Куликов Г. С. Компенсированный кремний. Л., 1972. 121 с.
- [8] Снядер М. И. // Автореф. канд. дис. М., 1982.
- [9] Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник. Киев, 1975. 704 с.
- [10] Дамаск А., Динс Д. Точечные дефекты в металлах. М., 1966. 291 с.
- [11] Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М., 1977. 240 с.
- [12] Фистуль В. И., Яковенко А. Г., Шелонин Е. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. В. 6. С. 1966—1970.