

53

P-P

668/-

A83

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

АРМЕНСКИ Стефан Иванов

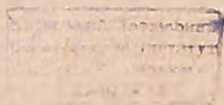
На правах рукописи

"ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И
НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ФОСФИДА ГАЛЛИЯ И ДИОДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ"

(Специальность 01-04.10 - физика полупроводников
и диэлектриков).

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.



Киев - 1974

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100310704

Работа выполнена в Высшем машинно-электротехническом институте (г. Габрово, НРБ) и в Киевском ордена Ленина политехническом институте им. 50-летия Великой Октябрьской Социалистической революции.

Научный руководитель — доктор физико-математических наук,
профессор КАЛАБУХОВ Н. П.

Официальные оппоненты — доктор физико-математических наук,
ВИНЕЦКИЙ В. Л.

кандидат физико-математических наук,
доцент ВОЙЦЕХОВСКИЙ А. В.

Ведущая организация — Тбилисский государственный университет.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1974 г.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1974 г.

в _____ часов в ауд. _____ на заседании ученого совета
физико-математического факультета Киевского государственного
педагогического института им. А. М. Горького, г. Киев-30, ул. Пирогова,
9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

кандидат физико-математических
наук, доцент

— И. И. ТЫЧИНА —

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

АРМЕНСКИ Стефан Иванов

На правах рукописи

"ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И
НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ФОСФИДА ГАЛЛИЯ И ДИОДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ"

(Специальность ОI-04.10 - физика полупроводников
и диэлектриков).

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Киев - 1974

Работа выполнена в Высшем машинно-электротехническом институте (г. Габрово, НРБ) и в Киевском ордена Ленина политехническом институте им. 50-летия Великой Октябрьской Социалистической революции.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук,
профессор КАЛАБУХОВ Н. П.

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук,
ВИНЕЦКИЙ В. Л.
кандидат физико-математических наук,
доцент ВОЙЦЕХОВСКИЙ А. В.

Ведущая организация - Тбилисский государственный университет.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1974 г.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1974 г.

в _____ часов в ауд. _____ на заседании ученого совета
физико-математического факультета Киевского государственного
педагогического института им. А. М. Горького, г. Киев-30, ул. Пирогова,
9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

кандидат физико-математических
наук, доцент

- И. И. ТЫЧИНА -

В последние годы интерес к фосфиду галлия увеличился чрезвычайно много. Этот полупроводниковый материал занимает особое место среди соединений типа $A^{III}B^V$. Наличие большой запрещенной зоны, в сочетании с химической и термической устойчивостью позволяет использовать его как диод, способный выдерживать температуру более 500°C . Кроме того, небольшой потенциал возбуждения, экономичность, сравнительно стабильная работа в широком температурном интервале - все это создает условия использования световых диодов в качестве электролюминисцентных панелей в разных электронных приборах, в оптико-электронных схемах, новых логических элементах, схемах для передачи информации и пр.

Целью работы является исследование влияния термообработки и нейтронного облучения на некоторые механические и электрические свойства фосфида галлия и приборов, сделанных на его основе.

В первой главе на основании литературного обзора указаны некоторые особенности получения GaP, зонная структура его, примеси и дефекты в фосфиде галлия. Сделан подробный анализ влияния термообработки на свойства полупроводников. Указано, что в результате термической обработки наступают изменения в структуре, которые определяют комплекс новых свойств. Такое изменение свойств вызвано перераспределением примесей.

Здесь могут иметь место несколько процессов:

1. Высокие температуры облегчают диффузию примесей и они могут проникать в образец из окружающей среды.

2. Испарение одного из компонентов может привести к отклонению от стехиометрии.

3. Вводятся дефекты, играющие роль ловушек и центров рекомбинации, посредством которых укоряется процесс рекомбинации.

4. При термообработке решетка частично упорядочивается в результате перемещения примесей, диффузии дефектов и дислокаций.

В результате анализа литературных данных можно сказать, что изучение влияния термообработки на свойства GaP интересно тем, что производство практически всех приборов из фосфида галлия и подготовка материала к физическим исследованиям, а иногда и сами исследования, связаны с термическим воздействием, диффузией примесей, изменением свойств полупроводника и др. Прогрев фосфида галлия, даже и кратковременный и при сравнительно невысоких температурах, может приводить к существенным изменениям его параметров.

Кроме того, встречаются совсем немногочисленные данные относительно поведения этого полупроводникового соединения и приборов, изготовленных из него, в сфере ионизирующих лучей. Полное исследование влияния термических и радиационных воздействий на свойства фосфида галлия пока еще не сделано. Поэтому цель наших исследований можно сформулировать следующим образом:

1. Исследование влияния термообработки на электрические свойства кристаллов из фосфида галлия и объяснение механизма эффектов, вызванных термообработкой.

2. Исследование влияния термообработки на поверхностные свойства кристаллов из фосфида галлия и в частности - зависимости микротвердости от некоторых внешних факторов.

3. Исследование влияния и эффективности термообработки

на вольт-амперные и вольт-емкостные характеристики диодов из фосфида галлия.

4. Исследование влияния нейтронного облучения на вольт-амперные и вольт-емкостные характеристики диодов из фосфида галлия.

Главные задачи определили целый ряд методических и технологических проблем, которые должны быть выполнены в связи с эффективным решением поставленной проблемы.

Во второй главе описана методика проведения эксперимента. Дана установка для проведения термообработки, измерения электрических параметров фосфида галлия, установка для вплавливания контактов к исследуемым образцам путем высокочастотного индукционного нагрева, установка для измерения вольт-емкостных характеристик диффузионных р-п переходов фосфида галлия, измерения механических и радиационных воздействий.

В третьей главе рассмотрены результаты влияния термообработки на электрические свойства фосфида галлия.

I. Исследовано изменение удельного сопротивления в зависимости от времени термообработки. Оказалось, что сопротивление уменьшается, но это изменение невелико. Это объясняется фактом, что часть легирующих примесей (в нашем случае Те) находится в форме еще устойчивой при температуре термообработки и активируется только та часть примесей, которая находится в менее устойчивом состоянии.

Удельное сопротивление может уменьшаться за счет двух факторов:

- а) упорядочивания решетки в результате термообработки;
- б) в результате термообработки увеличивается концентрация основных токовых носителей:

2. Исследовано изменение концентрации равновесных токовых носителей. Получается, что в результате термообработки она увеличивается.

Сделано несколько предположений для объяснения наблюдаемого эффекта. Генерационная составляющая токовых носителей может увеличиваться вследствие нескольких процессов:

а) ассоциация комплексов. К числу таких образований могут относиться комплексы M_xA_y , где M - один из компонентов соединений, A - легирующая примесь. Сам комплекс может представлять образование из примеси и дефектов решетки. Типовые образующиеся комплексы зависят от концентрации легирующей примеси, условий выращивания кристалла, температуры термообработки;

б) переход примесных атомов из узла в междоузлие и наоборот. Сделан подробный анализ для случаев нахождения примесей в кристаллической решетке фосфида галлия.

Найдено количественное выражение, которое показывает, какая часть примесных атомов (электрически активных) вызывает увеличение проводимости и как она зависит от времени. Модель, на базе которой построены кинетические уравнения, основывается на предположении, что при достижении температуры, при которой происходит термообработка, часть примесных атомов из разрушенных комплексов откладывается в междоузлиях и узлах. Кроме этого, имеется в виду и та часть, которая дает электрически активные примеси в узлах за счет перехода примесных атомов из междоузлия. С помощью английской электронно-вычислительной машины IBM/360 сделана программа на алгоритмическом языке "Основной Фортран IV", с помощью которой проверено найденное выражение и сравниваются теоретические данные и результаты экспериментов. Кроме этого

оказывается, что через некоторое время процесс изменения концентрации токовых носителей в зависимости от времени прекращается, т.е. дальнейшее экспериментальное исследование процесса беспредметно. Путем несложных вычислений найдено это время, которое введено как понятие эффективное время термообработки. Сделанные количественные вычисления имеют важное практическое значение для определения времени термообработки полупроводниковых материалов.

Исследовано влияние термообработки на вольт-амперные и вольт-емкостные характеристики диодов из фосфида галлия. Показано, что характеристики в полном соответствии с теорией Сва-Нойса-Шокли, согласно которой основным механизмом рекомбинации является безизлучательная рекомбинация в области объемного заряда. Наклон полулогарифмической $V-A$ характеристики должен быть связан с положением рекомбинационных центров в запрещенной зоне. Если изменяется положение наклона кривой, значит изменилось и расположение этих рекомбинационных центров. Из проведенных экспериментов по термообработке видно, что наклон характеристик в результате этого не изменялся.

Исследование вольт-емкостных характеристик диодов показывает, что зависимость емкости от напряжения отвечает зависимости $C^{-3} = f(U)$ (рис. 1). Это указывает на линейное распределение примесей в слое объемного заряда.

Проведенная в продолжение 30 часов термообработка не изменяет линейного характера этого распределения, но наблюдается уменьшение емкости на единицу площади перехода. Напряжение на отрезке U , определенное путем экстраполяции зависимости $C^{-3} = f(U)$ к нулевой величине емкости и отсчитанное по оси

напряжение дает величину ~ 2 вольта. Этот диффузионный потенциал в результате термообработки сохраняет свою величину.

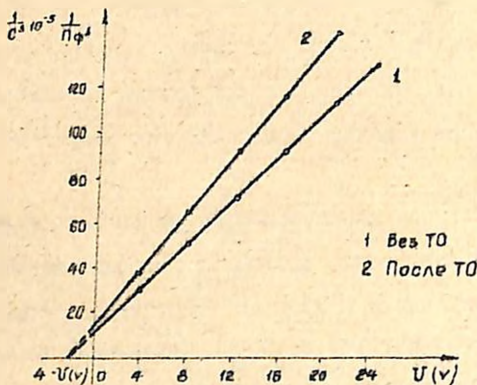


рис. I

Приведена таблица, в которой показаны изменения некоторых параметров р-п переходов в результате термообработки: ширины области объемного заряда, градиента концентрации примесей, концентрации примесей на границе области объемного заряда и др. Сделана попытка объяснить изменения этих параметров. Проведенные вычисления для глубины проникновения атомов цинка, дают величину, равную ширине объемного заряда. Предположено, что эта ширина объемного заряда увеличивается в результате диффузии цинка во время термообработки.

В четвертой главе представлены результаты определения зависимости микротвердости фосфида галлия от времени термообработки.

Микротвердость отражает прочность химической связи между атомами соответствующего материала. Поэтому не удивительно,

что значения микротвердости коррелирует с рядом основных свойств полупроводников. Здесь важен такой вопрос, в какой мере термообработка изменяет микротвердость. Поскольку ТО влияет на объем полупроводника, длительный отжиг должен изменять и какую-то часть поверхности, а отсюда и микротвердость (МТ). В литературе по этому вопросу пока нет достаточных данных, а для фосфида галлия было проведено только несколько измерений МТ. Но эти данные величины МТ фосфида галлия различаются между собой. Основной причиной здесь, по-видимому, является поверхность полупроводника. Поэтому были проделаны эксперименты для изучения изменения МТ от времени травления. Оказалось, что самое подходящее время травления 40-50 сек. Полученная зависимость полностью закономерна, так как нарушенный слой поверхности образца естественно увеличивает величину МТ и только тогда, когда этот поверхностный слой будет устранен, можно утверждать, что получается истинная величина МТ.

При исследовании зависимости МТ от времени (термообработка) получено, что микротвердость увеличивается, приблизительно, на 25 %. рис.2.

Найдено теоретическое выражение, которое хорошо описывает экспериментальные кривые. При ТО решетка частично упорядочивается в результате переноса примесей, дефектов и дислокаций. В данном случае величина МТ должна увеличиваться, что подтверждается экспериментом.

С практической точки зрения важным является вопрос, как ТО влияет на освоенную поверхность полупроводника. Установлено, что МТ уменьшается с увеличением ^{площади} поверхности образца. В данном случае, общая концентрация носителей, будет

равна сумме концентраций равновесных и неравновесных токовых носителей. Увеличение концентрации носителей приводит к увеличению степени пластичности. Так как ИТ находится в обратной зависимости от пластической деформации, которую испытывает поверхность полупроводников под действием алмазной пирамиды, то ИТ должна уменьшаться с увеличением количества световой энергии. Это подтверждается и полученными результатами.

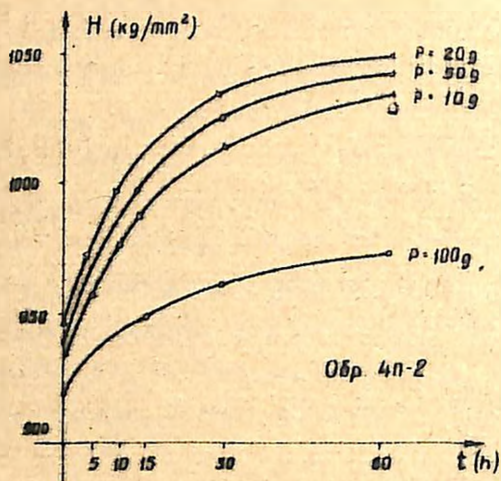


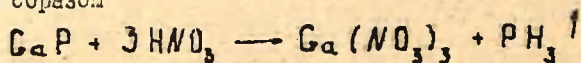
рис. 2

Теоретически было доказано, что под действием освещения поверхностного слоя толщиной порядка нескольких микрон генерируются электронно-дырочные пары. Эти избыточные электроны и дырки диффундируют либо к поверхности, либо в объем кристалла. Здесь на дислокациях происходит их рекомбинация, которая может привести к значительному изменению эффективного заряда дислокаций. В результате этого увеличивается подвижность дислокаций в поверхностном слое, что приводит к изменению изгиба энергетических зон, а отсюда и к изменению пластичности. Таким образом, ИТ

при освещении должна бы уменьшаться с увеличением концентрации свободных носителей в кристалле.

Изгиб зон, однако, может получиться и при обработке поверхности полупроводников обычными травителями.

Химическими реакциями показано, что при обработке, а также и на воздухе, всегда получается слой окисла, который в какой-то степени должен быть гидратирован. Для фосфида галлия травители базируются в основном на HNO_3 , HF , HCl , H_2O_2 , входящих в разных пропорциях. Примерно, с HNO_3 взаимодействие может выразиться следующим образом:



При промывании водой получается



Полученный гидрат представляет собой аморфное вещество с абсорбционными свойствами, поэтому он задерживает F^+ , NO_3^- , H_2O , образуя $Ga_2O_3 \cdot n \cdot H_2O$. Были анализированы свойства поверхностных окислов. Сделано предположение, что гидратированная окисная пленка напоминает водные растворы, а роль абсорбированных частиц совпадает с ролью ионов в растворе. Так что в данном случае свойства поверхности фосфида галлия должны определяться свойствами контакта полупроводник - окисная пленка, который в свою очередь подобен контакту полупроводник - электролит.

С помощью такой модели сделаны теоретические выводы, в результате которых найдено выражение, непосредственно связывающее микротвердость, концентрацию токковых носителей и освещение.

Идея ввиду теоретические положения и экспериментальные данные на базе полупроводникового материала фосфида галлия предложен прибор, магнитизульный по способу действия двойной зинеров

диод. Использование прибора экономит один винерсов диод в тех случаях, когда необходимо получение характеристики, примененной, например, в схемах двухстороннего ограничителя при получении управляющих импульсов в электронных схемах. Дано объяснение наблюдаемого эффекта.

В пятой главе рассматривается изменение $V-A$ характеристики диодов из фосфида галлия под влиянием нейтронного облучения. Известно, что у кремния, например, с увеличением дозы нейтронного облучающего потока, диод стремится превратиться в высокоомное линейное сопротивление. Из проведенных экспериментов очевидно, что обратные $V-A$ характеристики $p-n$ переходов более радиационно чувствительны, чем прямые. Практически сопротивление в прямом направлении не меняется, обратные изменения порядка 15-10 %. рис. 3.

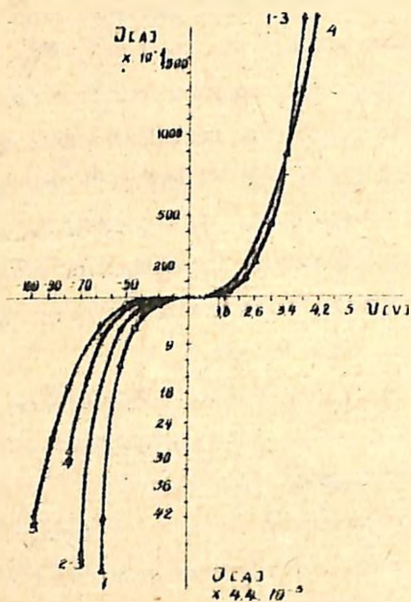


рис. 3

Зависимость тока рассматриваемого р-п перехода в обратном направлении от времени облучения показывает, что в начале имеет место уменьшение обратного сопротивления перехода после прохождения через минимум и постепенное увеличение до величин, больших величин перед началом облучения.

Проведены эксперименты по измерению величины пробивного напряжения. Так перед облучением эта величина была 73 вольт, после облучения нарастала и при обратном напряжении порядка 100 вольт не наблюдалось пробивание перехода.

При исследовании во времени изменения пробивного напряжения констатировалась тенденция к нарастанию этой величины. Этот факт показывает, что по всей вероятности эффект связан с радиоактивным распадом трансмутированных примесей в GaP. Возможна и такая интерпретация, что есть послерадиационные взаимодействия генерированных структурных дефектов.

Из того, что характеристики р-п переходов GaP для запирающих напряжений более радиационно чувствительны в сравнении с характеристиками в прямом направлении (напряжении), можно предположить, что по всей вероятности это связано не с изменением профиля примесей в области перехода, а с изменением времени жизни неосновных токовых носителей. Генерированные структурные дефекты в результате облучения приводят к уменьшению подвижности и времени жизни неосновных носителей, а отсюда и к уменьшению обратных токов.

При исследовании изменения V-C характеристик в результате реакторно-нейтронного облучения, характерным является уменьшение барьерной емкости переходов, рис. 4. После облучения перехода интегральными потоками $1,4 \cdot 10^{15}$ рез. н/см² и $2,9 \cdot 10^{14}$ быстр. н/см²

емкость барьера сильно уменьшается и практически перестает зависеть от величины приложенного запирающего напряжения. При проведении изохронного отжига на облученных переходах не наблюдалось увеличения барьерной емкости.

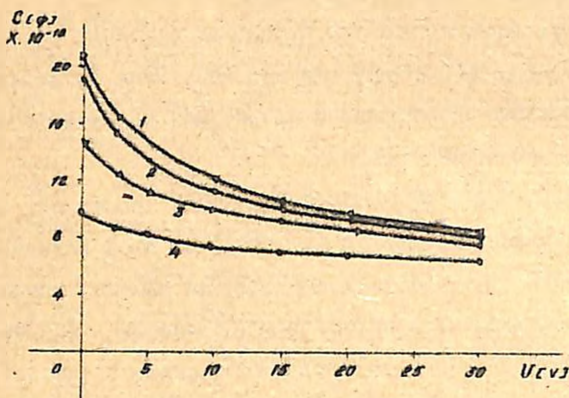


рис. 4

Из полученных экспериментальных вольт-емкостных зависимостей и их изменения в результате нейтронного облучения, с помощью ЭВМ были вычислены изменения величины Φ и AS , входящих в выражение для емкости

$$C_{бар} = \frac{AS}{(\Phi_k - U)} \cdot \frac{1}{\epsilon}$$

Показано, что облучение диффузионных p-n переходов фосфида галлия не приводит к изменению перехода - величина Φ не изменяет своего цифрового значения в рамках точности эксперимента. Величины AS , однако, уменьшаются значительно. Это может быть связано как с радиационным изменением диэлектрической константы ϵ фосфида галлия, так и с изменением градиента концентрации примесей в об-

ласти перехода. В последнее время Барнес опубликовал работы, где есть данные относительно устойчивости профилей примесей в галлиево-фосфидных светодиодах по отношению к нейтронным облучениям. Есть и другие данные, которые говорят о том, что снижение барьерной емкости обусловлено, в основном, увеличением ширины $p-n$ перехода.

В общем можно сказать, что генерированные структурные дефекты в результате облучения приводят к уменьшению подвижности и времени жизни неосновных носителей, а отсюда и к уменьшению барьерной емкости перехода.

Основные результаты исследования:

1. Получено, что в результате термообработки ряд механических и электрических свойств материалов из фосфида галлия изменяются.

В частности, термообработка изменяет:

- а) увеличивает микротвердость;
- б) уменьшает удельное сопротивление;
- в) увеличивает концентрацию равновесных токовых носителей.

2. Установлен определенный температурный интервал, в пределах которого имеет место заметное изменение электрических свойств фосфида галлия.

3. Рассмотрена кинетика процесса изменения концентрации равновесных токовых носителей во время термообработки. Введен параметр - эффективное время термообработки.

4. Получено, что термообработка не изменяет положение рекомбинационных центров в запрещенной зоне.

5. Установлена корреляция между числом носителей тока, величиной микротвердости и освещенности образца.

6. Из экспериментальных результатов можно сделать вывод, что в основном термообработка упорядочивает кристаллическую решетку. Упорядочивание решетки увеличивается до какой-то степени ближе к поверхности и остается только поверхностный слой, который оказывает влияние на ряд физических, химических и механических свойств.

7. Установлена радиационная устойчивость и улучшение параметров диодов из фосфида галлия в потоках нейтронов.

8. Получен важный с практической точки зрения результат - уменьшение обратных токов и барьерной емкости диффузионных р-п переходов, как и увеличение пробивного напряжения в результате облучения реакторно-нейтронными лучами.

9. Изготовлен прибор типа зернового диода для двухстороннего ограничения при получении управляющих импульсов в электронных схемах.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научной сессии аспирантов ВМЭИ - Габрово, 1973 год, на заседании кафедры физики ВМЭИ - Габрово, ИРБ, на научном семинаре на кафедре физики - КПИ и изложены в следующих статьях:

1. С.Н. Арменски, Ж.Ц. Цибудин, Т. Петров, В. Тодоров
Об одной возможности использования необработанного фосфида галлия.

Известия ВМЭИ - Габрово, т. 1, стр. 117, 1972 (на болгарском языке)

2. С.Н. Арменски
Зависимость микротвердости фосфида галлия от термообработки
Известия ВМЭИ, т. 7 - 1974 (на болгарском языке)

3. С.Р. Рибаров, С.Н. Арменски, С. Неов
Прибор для измерения вольт-емкостных характеристик диодов

из фосфида галлия

Электроника и приборостроение, София, № 9, стр. 344

1973 (на болг. языке)

Подписано в печати 31.05.74г.
Объем 1,76 п.л. Тираж 200 экз. Зак.337
Л Ф О П КПИ,
Брест-Литовский проспект, 39

Подписано к печати 31.05.74г.

Объем 1,75 п.л. Тираж 200 экз. Зак.337

Л Ф О П ИШИ,

Брест-Литовский проспект, 39