

# ДИСЛОКАЦИОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

А. А. ДУРГАРЯН, М. А. ФАХЕМ

Методом свободных изгибных колебаний исследовалась температурная зависимость поглощения ультразвука в дислокационных и бездислокационных кристаллах  $n$ -Si на частотах 5—8 кГц в интервале температур 25°—500°C. На кривых температурной зависимости внутреннего трения обнаружены два релаксационных пика с энергией активации 0,38 и 0,86 эв соответственно при 120° и 440°C. Первый пик обусловлен взаимодействием поверхностных дислокаций с точечными дефектами. Второй пик наблюдается только в дислокационных кристаллах и связан с движением геометрических перегибов на дислокациях.

Исследованию поглощения ультразвука в полупроводниковых кристаллах Si при низких [1—5] и высоких температурах [6—10] посвящено много работ. Однако полученные результаты часто расходятся, что связано с большой чувствительностью поглощения ультразвука к незначительным структурным изменениям в этих кристаллах.

Александров и др. [6], исследуя поглощение ультразвука в кристаллах Si при высоких температурах в килогерцевом диапазоне частот, в области 130°C получили пик с энергией активации 0,7 эв, обязанный миграции межузельного атома меди, а в области  $T=400^\circ\text{C}$  в закаленном Si — пик с энергией активации 1,35 эв, обязанный миграции комплекса кислород—вакансия. Ими был получен также максимум при  $T=600^\circ\text{C}$  с энергией активации 2,3 эв, обусловленный взаимодействием дислокаций с примесями [7].

На частоте 2 кГц Гречко и др. [8] получили максимум при  $T=500^\circ\text{C}$ , обусловленный рекомбинацией дырок и электронов из-за изменения энергетической щели под действием давления ультразвука. Саутгейт [9] обнаружил два пика на частоте 100 кГц. Первый пик при  $T=600^\circ\text{C}$  с энергией активации 1,3 эв имеет электронную природу со временем релаксации, равным времени жизни носителей. Второй пик при  $T=1000^\circ\text{C}$  с энергией активации 2 эв связан с кислородом, растворенным в кремнии. Аналогичные результаты были получены Блистановым и др. [10].

Целью настоящей работы является исследование дислокационного поглощения ультразвука в кристаллах Si в области температур 20°—500°C в килогерцевом диапазоне частот.

## Методика эксперимента

Поглощение ультразвука и модуль Юнга в кристаллах  $n$ -Si исследовались методом затухания свободных изгибных колебаний [11] с точностью  $\pm 1\%$ , которая достигалась специально сконструированным усилителем и дискриминатором на микросхемах с применением пересчетной установки ПП-1Б и ЧЗ-28. Измерения проводились в амплитудно-независимой области поглощения ультразвука на частотах 5—8 кГц.

Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 0,7 град/мин. Исследовались дислокационные ( $N \approx 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) и бездислокационные ( $N < 10 \text{ см}^{-2}$ ) кристаллы кремния с электронной проводимостью, выращенные зонной плавкой бестигельным методом. Образцы вырезались по направлению [111] в виде брусков с сечением  $4 \times 5 \text{ мм}^2$  и длиной  $l \approx 8-9 \text{ см}$ . Диффузия и отжиг проводились в вакууме при давлении  $10^{-3} \text{ тор}$ .

### Результаты эксперимента и обсуждение

Температурная зависимость поглощения ультразвука в бездислокационных ( $N < 10 \text{ см}^{-2}$ ) неотжженных кристаллах  $n\text{-Si}$  на частоте 6,5 кГц обнаруживает максимум при 110°C (рис. 1), который является устойчивым при повторных измерениях в пределах до 400°C и постепенно отжигается при повторных измерениях до 500°C. Этот максимум исчезает также после отжига при 1200°C в течение 16 часов, легирования медью и химической полировки глубиной 100—150 мкм (рис. 2). Пик узкий, при увеличении частоты колебаний смещается в область высоких температур и не зависит от амплитуды колебаний.

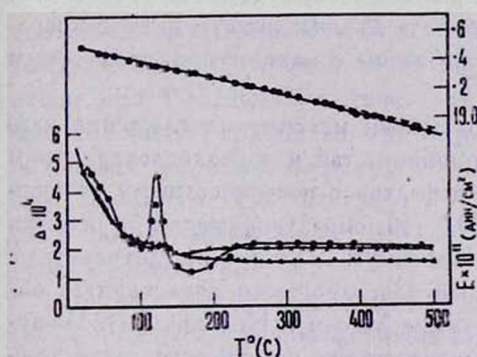


Рис. 1.

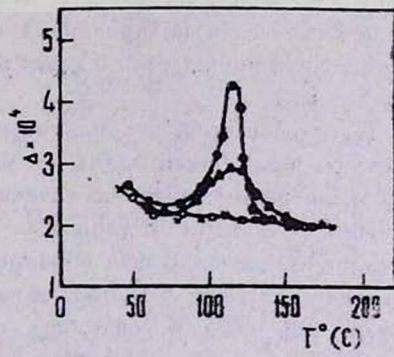


Рис. 2.

Рис. 1. Температурная зависимость поглощения ультразвука ( $\Delta$ ) и модуля упругости ( $E$ ) для бездислокационного  $n\text{-Si}$ :  $\bullet$  — до отжига,  $\times$  — после отжига,  $\blacktriangle$  — после легирования медью при температуре  $T = 1050^\circ\text{C}$  в течение 17 часов.

Рис. 2. Температурная зависимость поглощения ультразвука в бездислокационном  $n\text{-Si}$  при различных глубинах химической полировки:  $\bullet$  — без полировки,  $\triangle$  — после полировки глубиной 25 мкм,  $\times$ ,  $\circ$  — после полировки глубиной 150 мкм.

На кривой поглощения ультразвука в зависимости от температуры в дислокационном ( $N \approx 10^4 \text{ см}^{-2}$ )  $n\text{-Si}$  на частоте 7,5 кГц обнаруживаются два максимума (рис. 3). Первый максимум по характеру и месту на температурной шкале соответствует максимуму, полученному при измерении поглощения ультразвука в бездислокационном образце, а второй — наблюдается в области  $T = 450^\circ\text{C}$ . Он не зависит от амплитуды колебаний, узкий и смещается в область высоких температур при увеличении частоты измерения. Таким образом, оба максимума поглощения ультразвука имеют ре-

лаксационный характер. Монорелаксационность этих максимумов определяется соотношением  $\frac{\delta\nu}{\nu} = \Delta_{\max}$  [4, 12], где  $\delta\nu$  — изменение частоты на

полувысоте пика,  $\nu$  — частота максимума,  $\Delta_{\max}$  — поглощение ультразвука на максимуме. Это соотношение для обоих максимумов выполняется с точностью до  $\pm 1\%$ , что не превышает ошибку измерений.

Энергия активации, рассчитанная по смещению низкотемпературного пика на температурной шкале, в зависимости от частоты составляла 0,38 эв как для дислокационных, так и для бездислокационных образцов, а частотный фактор —  $f_0 \approx 5 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ .

Мюллером [5] был получен невыраженный максимум поглощения ультразвука на частоте 20 Гц при температуре 250°К, не зависящий от плотности объемных дислокаций и ориентации кристалла. Предполагают, что это поглощение ультразвука происходит на расщепленных частичных дислокациях с длиной сегмента  $L < 100 b$ , где  $b$  — вектор Бюргерса.

Энергия активации полученного им пика не рассчитана, но из смещения этого пика на температурной шкале относительно полученного в настоящей работе низкотемпературного максимума вычисленное значение энергии активации оказывается также равным 0,38 эв. Как видно из рис. 2, после химической полировки на глубине  $\approx 25$  мкм высота низкотемпературного пика понижается и совпадает по форме с максимумом, полученным Мюллером.

Предполагается, что низкотемпературный максимум поглощения ультразвука, полученный как в дислокационном, так и в бездислокационном Si, обязан взаимодействию точечных дефектов с поверхностными расщепленными дислокациями длиной  $L < 100 b$  [5], образующимися при резании и механической шлифовке образцов. Максимум поглощения ультразвука с энергией активации  $\approx 0,3$  эв, обязанный поверхностным дислокациям, образующимся при шлифовке, получен также Мисом и Новиком [4]. По-видимому, максимум, полученный Мюллером, также связан с поверхностными дислокациями, а высота его зависит от глубины химической полировки.

Энергия активации (Е) высокотемпературного максимума в дислокационном образце Si, рассчитанная по смещению пика на температурной шкале, равна  $\approx 0,86$  эв, а частотный фактор —  $f_0 \approx 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ .

Этот пик наблюдается только в дислокационных образцах и его величина уменьшается с отжигом. Можно считать, что происхождение пика связано с дислокациями. Поглощение ультразвука, связанное с движением дислокаций в кристаллической решетке типа алмаза или с образованием парных перегибов, можно наблюдать лишь при высоких температурах (близких к точке плавления), так как для этих процессов необходима энергия активации в 2,2 эв для Si [16]. Поскольку эта энергия активации намного больше, чем полученная для высокотемпературного максимума, то предполагается, что этот максимум связан с движением геометрических перегибов на дислокациях. Высота максимума при этом зависит от плотности и средней свободной длины перегибов. Уменьшение высоты пика после отжига связано с уменьшением плотности перегибов, происходящим при отжиге с большей скоростью, чем изменение средней свободной длины пере-



гибов [13], а также с закреплением дислокаций примесными атомами.

Учитывая монорелаксационность процесса, можно написать, что время релаксации есть [13, 14]

$$\tau \approx (L^2/\pi^2\nu l^2) \exp(E/kT),$$

где  $\nu \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$  — частота Дебая,  $L$  — длина сегмента дислокации,  $l$  — длина геометрических перегибов,  $\tau_0 \approx L^2/\pi^2\nu l^2$  — характеристическое время процесса.

Если считать  $L = 100l$ , то  $\tau_0 = 10^{-10} \text{ сек}$  или частотный фактор  $f_0 = 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ , что хорошо согласуется со значением, полученным из соотношения Аррениуса. Охори и Симино [13] предполагали, что  $L = 10l$  для Ge с удельным сопротивлением  $\rho \approx 5 \text{ ом см}$ . В настоящей работе образцы имели удельное сопротивление  $\rho \approx 136 \text{ ом см}$ , т. е. они достаточно чистые и средняя длина сегмента должна быть больше. Это подтверждается также тем, что отжиг при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение 16 часов полностью не подавляет высокотемпературный максимум. Он исчезает лишь после легирования образца сурьмой (рис. 3).

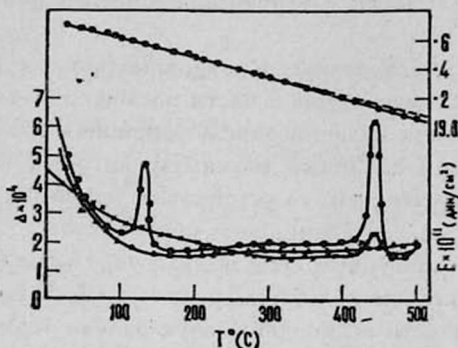


Рис. 3. Температурная зависимость поглощения ультразвука ( $\Delta$ ) и модуля упругости ( $E$ ) в дислокационном  $n$ -Si: ● — до отжига, × — после отжига, ▲ — после легирования сурьмой при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение 6 часов.

При больших длинах сегмента и малых углах наклона дислокаций к долинам Пайерлса (по приблизительной оценке  $\sim 3^\circ$ ) модель перегибов [17] можно отождествить с моделью Келлера [18, 19] и Гранато-Люкке [20]. При этих условиях из модели Келлера следует, что максимум дислокационного поглощения равен  $\Delta_{\max} = \frac{Ea^2}{32G}$  при условии, что  $G_0 \ll GN$  [21],

где  $E$  — модуль упругости,  $a$  — параметр решетки,  $G$  — постоянная, характеризующая взаимодействие дислокаций,  $N$  — плотность дислокаций,  $G_0$  — величина, характеризующая натяжение дислокаций в процессе колебания. При этих условиях время релаксации  $\tau = \frac{B}{GN}$ , где  $B$  — величина, характеризующая демпфирующую силу при колебаниях дислокаций. Учитывая, что  $N \approx 10^4 \text{ см}^{-2}$  и  $\tau \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ , получаем

$$B \approx 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ дин сек см}^{-2}.$$

Согласно теории Гранато-Люкке время релаксации для дислокационного поглощения есть  $\tau = \frac{BL^2}{\pi^2 C}$ , где  $C = \frac{2\mu'b^2}{\pi(1-\nu)}$ ,  $L$  — длина дислокацион-

ного сегмента,  $\mu'$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона. Рассчитанная из этих данных длина дислокационного сегмента  $L$  оказывается порядка  $10^{-3}$  см.

Гранато и др. [22, 23] показали, что смещение дислокаций после отрыва от точечных дефектов возможно при условии  $L \approx 10^{-3}$  см, что приводит к плотности дислокаций  $N \approx 10^6$  см $^{-2}$ . В настоящей работе плотность дислокаций, рассчитанная по ямкам травления, есть  $N \approx 10^4$  см $^{-2}$ , а длина дислокационной петли по рентгенографическим данным, рассчитанная по теории Гранато-Люкке, равна  $10^{-3}$  см, что согласуется с вышеприведенными результатами [22, 23].

Легирование образцов медью и сурьмой приводит к понижению высокотемпературной части поглощения ультразвука (рис. 1, 3). После легирования медью бездислокационных образцов Si в области 100°C появляется нестабильный максимум, который исчезает при повторном измерении. Аналогичный, но устойчивый максимум был получен Александровым и др. [6] на дислокационных образцах Si.

Линейный спад модуля упругости (рис. 1, 3) до 400°C связан с ангармонизмом колебаний решетки [8, 15]. Незначительное отклонение от линейности выше 400°C обусловлено термоактивационными процессами.

Исследование температурной зависимости поглощения ультразвука в килогерцевом диапазоне частот на дислокационных и бездислокационных кристаллах установило наличие монорелаксационных максимумов, обязанных взаимодействию поверхностных дислокаций с точечными дефектами (низкотемпературный пик) и движению геометрических перегибов на объемных дислокациях (высокотемпературный пик).

Анализ экспериментальных данных с точки зрения теории перегибов и струнной модели показывает, что, действительно, при малых углах наклона дислокаций относительно долины Пайерлса обе теории одинаково хорошо объясняют дислокационное поглощение ультразвука в кристаллах. Оценка коэффициента демпфирования и средней длины сегмента дислокаций при  $N \approx 10^4$  см $^{-2}$  подтверждает предсказание Гранато и др. [22], что при  $L \approx 10^{-3}$  см устраняются те трудности теории дислокационного поглощения ультразвука, на которые указывали Гранато и Люкке в работе [20].

Ереванский государственный  
университет

Поступила 15.VII.1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Стародубцев и др. ФТТ, 8, 1924 (1966).
2. А. Г. Зотов и др. Ученые записки ЕрГУ, 3, 63 (1968).
3. А. А. Дургарян, М. С. Сакарян, Р. С. Гардяян. Изв. АН АрмССР, Физика, 9, 441 (1974).
4. B. M. Mess, A. S. Nowick. Appl. Phys. Lett., 8, 75 (1966).
5. H. J. Möller, J. Buchholz. Phys. Stat. Sol. (a), 20, 545 (1973).
6. А. Н. Александров и др. ФТТ, 11, 1854 (1969).
7. А. Н. Александров, М. И. Зотов, Ф. Л. Эдельман. ФТТ, 12, 1859 (1970).

8. А. Г. Гречко и др. Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах, Изд. Наука, М., 1972.
9. P. D. Southgate. Proc. Phys. Soc., 76, 385 (1960).
10. А. А. Блистанов, В. Н. Вишняков, В. В. Гераськин. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, Каунас, 1974, стр. 176.
11. F. Förster. Z. Metallkunde, 29, 109 (1937).
12. C. Zener. Elasticity and Inelasticity of Metals, Chicago, 1948.
13. K. Otori, K. Sumino. Phys. Stat. Sol. (a), 9, 151 (1972).
14. A. D. Brailsford. Phys. Rev., 122, 778 (1961); 128, 1033 (1962); 137A, 1562 (1965); J. Appl. Phys., 36, 3941 (1965).
15. Г. Леибфрид, В. Людвиш. Теория ангармонических эффектов в кристаллах, ИЛ, М., 1963.
16. R. Labusch. Phys. Stat. Sol., 10, 645 (1965).
17. A. Seeger, P. Schiller. Acta Met., 10, 348 (1962); см. также Дж. Хурт, И. Ломе. Теория дислокаций, Атомиздат, М., 1972.
18. J. Weertman, J. S. Koehler. J. Appl. Phys., 24, 624 (1953).
19. T. Hikone, N. Kunitomi, M. Abe. J. Phys. Soc. of Japan, 10, 960 (1955).
20. A. Granato, K. Lücke. J. Appl. Phys., 27, 583 (1956).
21. Е. Г. Швацковский, А. А. Дурцарян. Научные доклады высшей школы, № 5, 217 (1958).
22. A. Granato, A. Hikata, K. Lücke. Acta Met., 6, 470 (1958).
23. У. Мезон. Физическая акустика, 4A, 288 (1966).

## ՈՒՆԻԲԱՐՈՅՆԻ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԴԻՍԼՈԿԱՑԻՈՆ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ԿՐԵՄՆԻՏԻՄԻ ԲՅՈՒՐՆԳՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՖԱՀԻՄ

Ուսումնասիրվել է *n*-տիպի կրեմնիումի դիսլոկացիոն և ոչ դիսլոկացիոն բյուրեղներում ուլտրաձայնի կլանման չեղմաստիճանային կախումը 5—8 կհց հաճախականություների և չեղմաստիճանային 25—500°C տիրույթում ազատ լաչնական տատանումների մեթոդով ներքին շփման չեղմաստիճանային կախման կորերի վրա հալոնաբերված են երկու ունակացիոն մարսիմոններ 0,38 և 0,86 էվ ակտիվացման էներգիայով համապատասխանաբար 120°C և 440°C չեղմաստիճանների դեպքում: Առաջին մարսիմոնը պայմանավորված է կետային դեֆեկտների և մակերևութային դիսլոկացիաների փոխազդեցությամբ: Երկրորդ մարսիմոնը, որը դիտվում է միայն դիսլոկացիոն բյուրեղներում, կապված է դիսլոկացիաների վրա երկրաչափական ծավադրների շարժումով:

## DISLOCATION ABSORPTION OF ULTRASOUND AT HIGH TEMPERATURE IN Si CRYSTALS

A. H. DURGARYAN, M. A. FAHIM

The absorption of ultrasound in silicon single crystals is investigated in the 25°–500° C temperature range at resonance frequencies 5–8 KHz using free flexural oscillation method. Two relaxation peaks, with activation energies 0.38 and 0.86 eV are observed at temperatures 120 and 440°C respectively. The first peak is attributed to the interaction of surface dislocations with point defects. The second peak is observed only in dislocated crystals and is associated with the motion of geometrical kinks on dislocations.