

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННЫХ КРИСТАЛЛОВ $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$ , ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМООБРАБОТКЕ

П.Г. АЖДАРОВ, Т.Г. КЕРИМОВА  
 Институт Физики, АН Азербайджана  
 370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

На основе холловских измерений исследовано влияние термообработки на электрические свойства электронных кристаллов системы  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) легированных медью. Исходная концентрация мелкой донорной примеси (Sb) и атомов меди в образцах составляла  $10^{15}-10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Показано, что последовательное снижение температуры отжига образца с  $900^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  позволяет плавно уменьшать концентрацию и степень компенсации верхнего акцепторного уровня замещающих атомов меди ( $Cu_v$ ) в кристаллах и т.о. использовать распад пересыщенного раствора меди как метод прецизионного легирования твердых растворов  $Ge_{1-x}Si_x$ . Полученные результаты подтверждают трехкратное акцепторное действие  $Cu_v$  в кристаллах.

Примесь меди оказывает существенное влияние на электрические свойства германия, кремния и их твердых растворов. Исследования, направленные на изучение спектра примесных состояний показали, что замещающие атомы меди ( $Cu_v$ ) являются трехкратными акцепторами во всех этих полупроводниках [1,2]. Первое и второе акцепторные состояния, относящиеся к нейтральному и однократно отрицательно заряженному состоянию  $Cu_v$ , расположены в нижней половине запрещенной зоны кристаллов и проявляются в электрических измерениях в материалах с р-типом проводимости. Третье акцепторное состояние  $Cu_v$  наблюдается в кристаллах с электронной проводимостью, в связи с относительно близким расположением этого уровня ко дну зоны проводимости по сравнению с вершиной валентной зоны [2]. Медь относится к разряду быстро диффундирующих примесей в вышеперечисленных полупроводниках [1]. Максимальная растворимость замещающих атомов меди в германии достигается при температурах близких к  $900^\circ\text{C}$  и составляет  $\approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [3]. В твердых растворах  $Ge_{1-x}Si_x$  максимальная концентрация  $Cu_v$  уменьшается с ростом содержания кремния в кристалле и становится весьма незначительной в кремнии [4].

Известно, что распад пересыщенного раствора быстро диффундирующей примеси, происходящий при отжиге кристалла при различных температурах, используется как метод прецизионного легирования полупроводника [5]. Существенная зависимость равновесной концентрации примеси от температуры отжига легированного кристалла, позволяет в широких пределах управлять концентрацией и степенью компенсации различных энергетических уровней примеси путем изменения температуры отжига. Такие исследования проводились, в частности, с германием легированным медью [6].

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния термообработки в области  $700^\circ-900^\circ\text{C}$  на электрические свойства германиеподобных кристаллов  $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) с электронной проводимостью. В этих составах максимальная концентрация  $Cu_v$  достаточно высокая, которая позволяет путем отжига изменить электрофизические параметры кристаллов в широком диапазоне.

Однородные кристаллы  $Ge_{1-x}Si_x$  с содержанием Si до 15 ат.%, легированные мелкой донорной примесью (Sb) с концентрацией  $10^{15}-10^{16} \text{ см}^{-3}$ , получали методом выращивания из большого объема [7]. Образцы размерами

(1-2)×(2-3)×(14-16) мм<sup>3</sup>, после соответствующей обработки и очистки поверхности [8], легировали примесью меди диффузионным методом при  $T \approx 900^\circ\text{C}$ .

В ходе эксперимента температуру отжига образца последовательно снижали с шагом  $50^\circ\text{C}$ . При каждой температуре образцы выдерживали 4 ч. За это время устанавливалось равновесное состояние [9]. Закалка образцов производилась сбрасыванием образцов в этиловый спирт. На каждой стадии отжига измеряли температурные зависимости коэффициента Холла. Концентрацию свободных носителей заряда в образцах определяли с использованием данных по коэффициенту Холла и Холл-фактора электронов [10].

На основе холловских измерений для исследования отбирались образцы, которые после легирования медью не изменили тип проводимости и в которых проявляется третье акцепторное состояние меди. В основу анализа экспериментальных данных по температурной зависимости концентрации свободных электронов в кристаллах была заложена схема, учитывающая трехкратное акцепторное поведение  $Cu_v$  и компенсирующую роль исходных мелких доноров (Sb). В этих условиях третье акцепторное состояние меди проявляется как глубокий псевдодонорный центр. Отметим, что в Ge это состояние расположено на 0,26 эВ ниже дна зоны проводимости [1]. На рис.1 и 2, для примера, представлены характерные температурные зависимости концентрации свободных электронов ( $n$ ) в двух кристаллах с 6,5 и 12,0 ат.% Si до и после легирования медью путем диффузии при  $900^\circ\text{C}$ . Там же даны зависимости  $n$  от  $T$  после отжига этих кристаллов при различных температурах ( $T_d$ ). Как видно из рис.1 и 2 концентрация свободных электронов в исходных образцах до легирования медью остается неизменной. Это свидетельствует о полной ионизации мелких донорных примесей в представленной области  $T$ . Эффективная концентрация сурьмы в образцах с 6,5 и 12,0 ат.% Si составляла  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $2,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Анализ хода кривых  $n$  от  $T$  после легирования образцов медью при  $900^\circ\text{C}$  показывает на частичную компенсацию псевдодонорного верхнего уровня  $Cu_v$  в обоих кристаллах. Как видно из рис.1 для образца с 6,5 ат.% Si частичная компенсация исследуемого уровня сохраняется и после отжига при  $850^\circ\text{C}$ . В этом случае вследствие распада пересыщенного раствора меди уменьшается концентрация и степень компенсации псевдодонорного

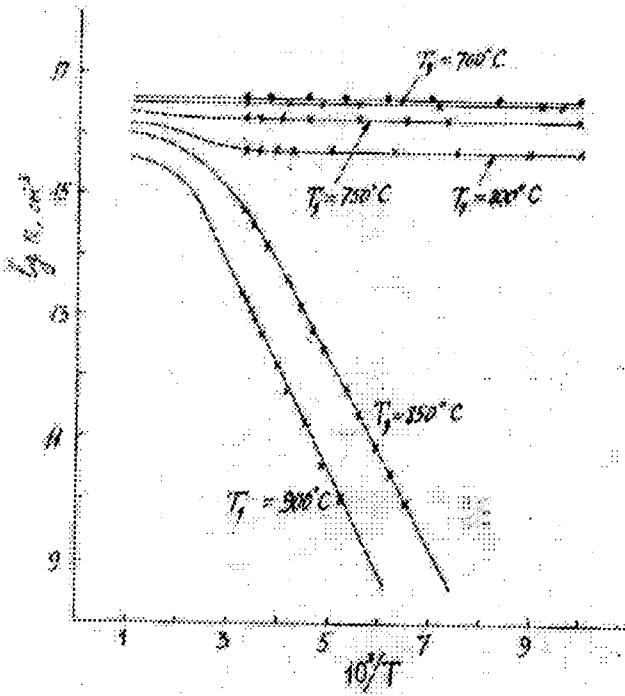


Рис.1. Температурные зависимости концентрации свободных электронов в кристалле Ge-Si с 6,5 ат.% Si до (кружки) и после легирования медью при 900°C и последующих отжигах при различных температурах ( $T_a$ ) в течении 4 ч. (крестики). Сплошные линии расчетные.

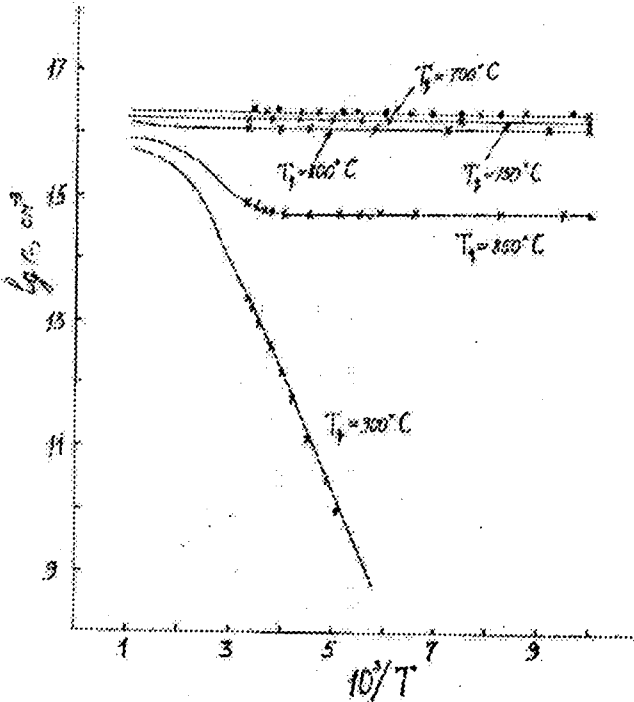


Рис.2. Температурные зависимости концентрации свободных электронов в кристалле Ge-Si с 12,0 ат.% Si до (кружки) и после легирования медью при 900°C и последующих отжигах при различных температурах ( $T_a$ ) в течении 4ч. (крестики). Сплошные линии расчетные.

$$\frac{n^2 + nN_K}{(N_{Cu} - N_K) - n} = \frac{2(2\pi m_n^* kT/h^2)^{3/2}}{\gamma \exp(E/kT)} \quad (1)$$

Здесь  $N_K = N_{Cu} - N_{Sb}$  - концентрация компенсированных псевдодонорных состояний  $Cu_s$ ;  $\gamma$  - фактор вырождения уровня;  $m_n^*$  - эффективная масса плотности состояния электронов в зоне проводимости;  $E$  - энергия связи уровня. В расчетах  $\gamma$  принимался равным двум [11]. Для значений  $m_n^*$  в кристаллах различного состава использовались данные работы [12]. Значения  $E$  и  $N_{Cu}$  определяли путем подгонки расчетных кривых к экспериментальным данным с использованием метода наименьших квадратов. На рис.1 и 2 сплошные линии отвечают расчетным, которые дают наилучшее согласие с экспериментальными данными. В расчетах значение  $N_{Sb}$  принималось независимым от  $T$  отжига, ввиду достаточной малости скорости диффузии атомов сурьмы в кристаллах [6]. Использование данных работы [13], по максимальной растворимости  $Cu_s$  при различных температурах в системе  $Ge_{1-x}Si_x$ , показали наилучшее согласие расчетных кривых с экспериментальными данными. В таблице представлены значения  $E$  и  $N_{Cu}$  для рассматриваемых образцов.

Таблица.

Значения энергии активации верхнего акцепторного уровня меди ( $E$ ), концентраций исходной мелкой примеси ( $N_{Sb}$ ), замещающих атомов меди ( $N_{Cu}$ ), компенсирующих ( $N_K = 3N_{Cu} - N_{Sb}$ ) и шунтирующих ( $N_M = N_{Sb} - 3N_{Cu}$ ) центров в образцах  $Ge_{1-x}Si_x$  при различных температурах отжига

Состав образца Ge-Si	$T_{отж}$ , °C	$E$ , эВ	$N \cdot 10^{-15}$ , см <sup>3</sup>			
			$N_{Sb}$	$N_{Cu}$ [13]	$N_K$	$N_M$
6,5 ат.%	900	$E_c - 0,300$	32	14	10	---
	850	$E_c - 0,285$	32	11	1,0	---
	800	$E_c - 0,292$ [2]	32	9,0	---	5,0
	750	-----	32	4,8	---	17,6
	700	-----	32	1,6	---	27,2
12,0 ат.% Si	900	$E_c - 0,330$	22	8,24	2,72	---
	850	$E_c - 0,320$	22	7,17	---	0,5
	800	-----	22	3,4	---	11,8
	750	-----	22	2,1	---	15,7
	700	-----	22	0,63	---	20,11

Найденные значения  $E$  согласуются с закономерностью изменения энергии связи верхнего уровня  $Cu_s$  с составом, определенным в работе [2]. Обращается внимание на различие эффективного значения  $E$  в образце с 6,5 ат.% Si после отжига при 850 °C и 900 °C. Рост  $E$  с увеличением степени компенсации псевдодонорного уровня  $Cu_s$  связан с определенным размытием уровня в кристаллах твердых растворов и объясняется не идентичностью в композиции ближайшего окружения различных атомов  $Cu_s$  [2].

Как видно из рис. 1 и 2, при температурах отжига ниже 850 °C в образце с 12,0 ат.% Si и 800°C в образце с 6,5 ат.% Si, вследствие достаточного уменьшения  $N_{Cu}$ , псевдодонорный уровень меди шунтируется мелкими донорными центрами и выполняется условие  $N_{Sb} > 3N_{Cu}$ .

уровня  $Cu_s$ . Частичная компенсация верхнего уровня  $Cu_s$  свидетельствует о выполнении в образцах условия  $2N_{Cu} < N_{Sb} < 3N_{Cu}$ . Уравнение электрической нейтральности в этом случае имеет вид [11]:

Анализ экспериментальных данных в этих случаях производился на основе следующего уравнения электрической нейтральности [11]

$$\frac{n^2 - N_m}{(N_{Cu} + N_m) - n} = \frac{2(2\pi m_m^* kT/h^2)^{3/2}}{\gamma \exp(E/kT)} \quad (2)$$

Здесь  $N_m = N_{Sb} - 3N_{Cu}$  - концентрация мелких шунтирующих донорных центров. В расчетах значения  $N_{Cu}$  и  $E$  брались из данных работ [13] и [2], соответственно. На рис. 1 и 2 сплошные линии отвечают расчетным кривым. Как видно из этих рисунков, при  $T$  отжига 750 и 700 °C верхний уровень  $Cu_s$  в зависимостях  $n$  от  $T$  фактически не проявляется. В расчетных кривых вклад псевдодонорных центров  $Cu_s$  в концентрацию свободных электронов в зоне проводимости не заметен вплоть до  $T = 1000$  К. Это связано с относительно малой концентрацией  $Cu_s$ , по сравнению с  $N_m$  и большим значением  $E$  (см. таблицу).

На основе экспериментального исследования влияния термического отжига в интервале 700-900 °C на электрические свойства большого набора электронных кристаллов  $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ), легированных медью при 900 °C, можно сделать следующее заключение. Последовательное снижение температуры отжига электронных образцов  $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$  с 900 °C до 700 °C позволяет плавно управлять концентрацией и степенью компенсации верхнего донорного уровня  $Cu_s$  в широком диапазоне. Закономерности изменения концентраций свободных электронов в образцах с температурой отжига подтверждают трехкратное акцепторное действие  $Cu_s$  в исследованных составах. Концентрация возможных дополнительных электрически активных комплексов и образований, возникающих в процессе термообработки образцов незначительна и не проявляется в эксперименте. Распад пересыщенного раствора меди в электронных кристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$  можно использовать как метод прецизионного управления концентрацией замещающих атомов меди.

- |   |  |
|---|--|
| <p>[1] А. Милнс. В кн. «Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках», Москва, «Мир», 1997, с. 562.</p> <p>[2] Г.Х. Аждаров, Р.З. Кязимзаде, В.В. Мир-Багиров. ФТП, 1992, т. 26, в. 3, с. 553-556.</p> <p>[3] Е.А. Шелонин, А.Г. Яковенко, А.М. Хорт. Изв. АН СССР: сер. Неорг. Матер., 1988, т.24, в.2, с. 138-144.</p> <p>[4] R.N. Hall, J.H. Racette. J.Appl. Phys., 1964, v. 33, № 2, p. 379-397.</p> <p>[5] В.И. Фистуль, А.Г. Яковенко. В кн. «Распад пересыщенных твердых растворов как метод прецизионного легирования полупроводников», Москва, «Металлургия», 1982, с.244.</p> <p>[6] А.А. Гвелесиани, В.Ф. Дегтярев, Е.В. Скуднова., Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1987, т. 23, в. 3, с. 368-372.</p> | <p>[7] В.И. Романенко В кн. «Управление составом полупроводниковых кристаллов», Москва, «Металлургия», 1976, с. 368.</p> <p>[8] J. Kamiura, F. Hashimoto, T. Nobusada and S. Joneyama, J.Appl. Phys., 1984, v. 56, № 4, p. 936-941.</p> <p>[9] Р.З. Кязимзаде. ФТП, 1995, т. 29, № 6, с. 1101-1104.</p> <p>[10] J. Kamiura and F. Hashimoto. Phys. Stat. Sol., 1979, 59(a), p. 697-700.</p> <p>[11] Д. Блекмор. В кн. «Статистика электронов в полупроводниках», Москва, «Мир», 1964, с. 392.</p> <p>[12] Р.З. Кязимзаде. Докторская диссертация, Баку, 1998, с. 347.</p> <p>[13] Б.С. Алиева, В.И. Тагиров, С.И. Таиров. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1971, т. 7, в. 4, с. 593-596.</p> |
|---|--|

Р.Н. Əjdərov, Т.Н. Kərimova

### TERMİK E'MAL EDİLMİŞ ELEKTRON KEÇİRİCİLİ $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$ KRİSTALLARININ ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

Xoll ölçmələri əsasında termik e'malın mislə legirə edilmiş, elektron keçiricili  $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) kristalları sisteminin elektrik xassələrinə təsiri tədqiq edilmişdir. Dayaz donor aşqarının (Sb) və misin nümunələrdə ilkin konsentrasiyası  $10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$  tərtibindədir. Göstərilmişdir ki, nümunənin tabalma temperaturunun ardıcıl olaraq 900°S-dən 700°S-yə qədər endirilməsi kristalın qəfəs düyünlərində yerləşən mis ( $Cu_s$ ) atomlarının konsentrasiyasını və yuxarı akseptor səviyyəsinin kompensasiya dərəcəsini tədricən azaltmağa və beləliklə də tam doymuş mis məhlulunun çökdürülməsinin  $Ge_{1-x}Si_x$  bərk məhlullarının prezision legirələnməsi üsulu kimi istifadə etməyə imkan verir. Alınmış nəticələr kristallarda  $Cu_s$ -in üçqat akseptor təsirini təsdiq edir.

P.G. Azhdarov, T.G. Kerimova

### ELECTRICAL PROPERTIES OF HEAT-TREATED n-TYPE $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$ CRYSTALS

On the basis of the Hall measurements the influence of heat-treatment on electrical properties of n-type copper-doped  $Ge_{1-x}Si_x(Cu)$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) have been investigated. Initial concentrations of shallow donor impurities and copper atoms in the samples were  $10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . It is shown that succession decreasing of annealing temperature from 900 °C to 700 °C allow to vary smoothly in concentration and degree of compensation of upper acceptor level of substitutional copper atoms ( $Cu_s$ ) in crystals and so it can be used as precision method of doping of  $Ge_{1-x}Si_x$  solid solutions. Obtained results support a triple-acceptor behavior of ( $Cu_s$ ) in the crystals.

Дата поступления: 24.05.99

Редактор: М.И. Алиев