

АКЦЕПТОРНЫЙ КОМПЛЕКС В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\langle\text{Cu, Al, Sb}\rangle$

П.Г. АЖДАРОВ, З.М. ЗАХРАБЕКОВА,

*Институт Физики НАН Азербайджана,
Баку, AZ-1143, пр. Г. Джавида, 33*

З.М. ЗЕЙНАЛОВ

*Гянджинский Государственный Университет,
Гянджа, пр. Шах Исмаила Хатаи, 187*

На основе холловских измерений показано, что закалка сложнолегированных кристаллов $\text{Ge}\langle\text{Cu, Al, Sb}\rangle$ и $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\langle\text{Cu, Al, Sb}\rangle$ ($0 \leq x \leq 0.15$) при $650\text{-}800^\circ\text{C}$ приводит к образованию дополнительных глубоких акцепторов. Энергия активации этих центров растёт с увеличением концентрации кремния в кристалле и составляет в Ge - 52 мэВ, в $\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$ - 98 мэВ. Полученные результаты показывают, что наиболее вероятной моделью для возникших акцепторов является комплекс из пары, состоящей из замещающих атомов примесей Cu и Al (Cu_iAl_s) или межузельного атома Cu и замещающего атома Al (Cu_iAl_s).

On the basis of Hall measurements it is shown that complexly doped $\text{Ge}\langle\text{Cu, Al, Sb}\rangle$ and $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\langle\text{Cu, Al, Sb}\rangle$ crystals case-hardening after heat treatment at $650\text{-}800^\circ\text{C}$, containing a new deep acceptor. The ionization energy of this acceptor increases with silicon concentration in crystal and is equal to 52 meV in Ge and to 98 meV in $\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$. The obtained results show that the deep acceptor consists most likely of a pair - substitutional Cu and Al atoms (Cu_sAl_s), or interstitial Cu and substitutional Al atoms (Cu_iAl_s).

Классические полупроводники кремний и германий, легированные различными примесями, являются базовыми материалами современной микроэлектронной промышленности. Известно, что алюминий и медь являются электроактивными примесями в германии, кремнии и их твёрдых растворах. Размещаясь в узлах кристаллической решётки матрицы, эти элементы ведут себя как акцепторные центры. Ионизационный потенциал алюминия в кремнии и германии составляет 68,5 мэВ и 10,8 мэВ, соответственно [1]. Обладая достаточно большой растворимостью ($10^{18}\text{-}10^{19}\text{см}^{-3}$) и малой энергией активации, примесь алюминия позволяет управлять электрическими свойствами кристаллов в широких пределах как в области низких, так и комнатных температур. Коэффициент диффузии алюминия в кристаллах Ge и Si достаточно мал, вплоть до температур плавления этих полупроводников [2]. В отличие от алюминия, медь в Si и Ge является быстродиффундирующей примесью [2]. Наличие меди в кристаллах германия приводит к образованию трёх акцепторных уровней с энергиями: E_v+40 мэВ, E_v+330 мэВ и E_c-260 мэВ. Об энергетических уровнях замещающих атомов примеси меди в кремнии в литературе сведений нет. В работе [3] определены закономерности изменения энергии активации трёх акцепторных состояний меди в составах кристаллов твёрдых растворов Ge-Si (до 30 ат.% Si). Из данных этой работы следует, что и в кремнии атомы меди, размещенные в узлах кристаллической решётки, являются трёхкратными акцепторами. Отсутствие данных об этих уровнях в Si, как отмечалось ранее авторами [4], связано с малой растворимостью замещающих атомов примеси меди в кремнии. Большая скорость диффузии меди в германии позволяет прецизионно управлять концентрацией электроактивных атомов примеси путём термического отжига кристалла при различных температурах, приводящего к распаду пересыщенного раствора [2]. Обычно, выпавшая при термической обработке часть примеси переходит в электрически нейтральное состояние. Однако, при определённых условиях

часть избыточных атомов примеси, мигрируя по кристаллу, имеет возможность образовывать новые, электроактивные комплексы с другими дефектами решётки. В работах [5,6] показано, что термическая обработка кристаллов $\text{Ge}\langle\text{Cu}\rangle$ и $\text{Ge}\text{-Si}\langle\text{Cu}\rangle$ при температурах около 700°C с последующей закалкой образцов приводит к образованию дополнительного акцепторного комплекса, включающего атом меди. Несомненно, для получения легированного материала с заданными свойствами необходимо учитывать возможность образования новых электроактивных центров, возникающих при различных технологических процедурах.

Цель настоящей работы состояла в определении возможности и условий образования новых электроактивных комплексов, возникающих в термообработанных кристаллах Ge и Ge-Si (до 15 ат.% Si), сложнолегированных алюминием и быстродиффундирующей примесью меди.

Кристаллы Ge и Ge-Si с содержанием Si до 15 ат.%, легированные одновременно алюминием и сурьмой, выращивались модернизированным методом Бриджмена, с использованием германиевой затравки и подпитывающего слитка кремния (последний применялся для получения кристаллов твёрдых растворов) [7]. Сурьма, как мелкий донор в кристаллах, использовалась в качестве вспомогательной примеси, для управления степенью компенсации акцепторных состояний исследуемых примесей. Концентрация примесей Al и Sb в кристаллах составляла $10^{15}\text{-}10^{16}\text{см}^{-3}$. Легирование образцов медью производили диффузионным методом при температуре, соответствующей максимальной растворимости примеси в кристалле ($875\text{-}900^\circ\text{C}$). После измерения температурной зависимости коэффициента Холла, образцы снова подвергались термической обработке при различных температурах в интервале $800\text{-}650^\circ\text{C}$. При каждой температуре образцы выдерживали 3-4 ч. За это время устанавливалось равновесное состояние [6]. Закалку проводили «сбрасыванием» образцов в этиловый спирт при темпе-

ратуре сухого льда. Измерение температурных зависимостей коэффициента Холла образцов, в интервале 77-350К, производили после каждой их термической обработки. Концентрацию свободных электронов или дырок в образцах определяли с использованием известных данных по Холл-фактору соответствующих носителей заряда в Ge и Ge-Si [3].

В зависимости от исходной концентрации примесей алюминия и сурьмы, в образцах после легирования медью при 875 -900°C проявляются соответствующие акцепторные уровни меди. Совокупность экспериментальных данных по температурным зависимостям свободных носителей заряда в этих образцах, интерпретированная в рамках соответствующих уравнений электрической нейтральности, не проявила наличие дополнительных электроактивных центров как в кристаллах Ge, так и Ge-Si.

Образование новых центров акцепторного действия имеет место в образцах, подвергнутых термообработке начиная с 800°C. Проявляется этот центр в холловских измерениях в кристаллах р-типа, в которых концентрации примесей алюминия- N_{Al} , сурьмы- N_{Sb} и меди- N_{Cu} находятся в следующих соотношениях: $N_{Cu} > (N_{Al} - N_{Sb}) > 0$ и $N_{Cu} > (N_{Sb} - N_{Al}) > 0$. На рис.1 и 2 для примера представлены температурные зависимости концентрации дырок в двух таких образцах Ge-Si с 5 ат.% Si, легированных медью при 875°C. Данные рис.1 относятся к образцу, который до легирования медью обладал дырочной проводимостью, обусловленной примесью алюминия с эффективной концентрацией $N_{Al}^* = N_{Al} - N_{Sb} = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что при этом абсолютные значения концентраций примесей алюминия и сурьмы в матрице порядка 10^{16} см^{-3} . Температурная зависимость концентрации дырок в образце, после легирования его примесью меди при 875°C (кривая 1), хорошо описывается в рамках уравнения электрической нейтральности с учётом первого акцепторного уровня меди, с энергией активации $E_{Cu} = 53.5 \text{ мэВ}$ [3] и мелких акцепторных примесей алюминия, с указанной выше эффективной концентрацией. Кривая 2, соответствуют данным после термообработки образца при температуре 800°C. В отличие от кривой 1, здесь, в области низких температур, не наблюдается отклонение в ходе концентрации дырок от экспоненциальной зависимости. Этот факт свидетельствует об отсутствии, в этом случае, мелких акцепторных уровней, шунтирующих уровень меди. Аналогичную ситуацию демонстрируют и данные кривых 3 и 4. Появление центров, шунтирующих первое акцепторное состояние меди, снова наблюдается после термической обработки образца при 650°C (кривая 5).

На рис.2 представлены данные второго образца, который до легирования медью обладал электронной проводимостью, связанной с примесью сурьмы, с эффективной концентрацией $N_{Sb}^* = N_{Sb} - N_{Al} = 4.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Здесь кривая 1, теоретически хорошо описывается с учётом активации первого акцепторного уровня меди, частично компенсированного электронами примеси сурьмы с концентрацией равной N_{Sb}^* . Как видно из рис.2, последующие термообработки образца приводят к росту наклона кривой в области низких температур. Такое поведение может свидетельствовать о появлении дополнительного акцепторного уровня расположенного выше первого уровня меди. С учётом вышеизложенного, анализ дан-

ных, представленных на рис.1 и рис.2, производили в рамках модели одно- и двухуровневой статистики, удовлетворяющих следующим уравнениям [8]:

$$\frac{P^2 - N_{Al}^* P}{(N_{Al}^* + N_{Cu}) - P} = \frac{N_v}{\gamma} \exp\left(-\frac{E_{Cu}}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\frac{P^2 - N_{Sb}^* P}{(N_{Cu} - N_{Sb}^*) - P} = \frac{N_v}{\gamma} \exp\left(-\frac{E_{Cu}}{kT}\right) \quad (2)$$

$$P - N_{Al}^{**} = \frac{N_{Cu}}{1 + \frac{P\gamma_1}{N_v \exp(-E_{Cu}/kT)}} + \frac{N_K}{1 + \frac{P\gamma_2}{N_v \exp(-E_K/kT)}} \quad (3)$$

$$P + N_{Sb}^{**} = \frac{N_{Cu}}{1 + \frac{P\gamma_1}{N_v \exp(-E_{Cu}/kT)}} + \frac{N_K}{1 + \frac{P\gamma_2}{N_v \exp(-E_K/kT)}} \quad (4)$$

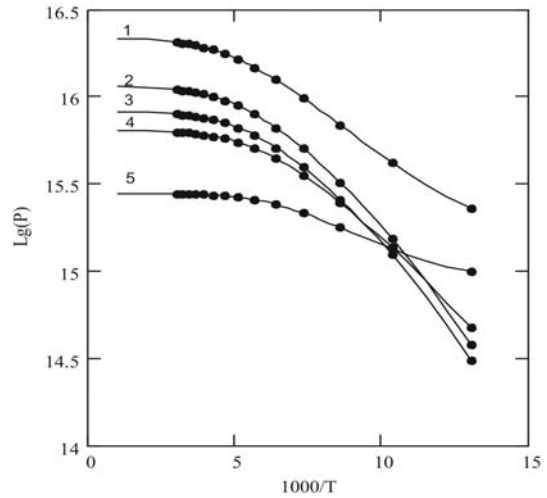


Рис.1. Температурные зависимости концентрации дырок в сложнолегированном кристалле $Ge_{0.95}Si_{0.05} < Cu, Al, Sb >$ с $N_{Al}^* = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвергнутом закалке при различных температурах. Кривые 1,2,3,4 и 5 данные после отжига образца соответственно при 875, 800, 780, 750 и 650°C. Сплошные линии - теоретические расчеты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными. Расчётные кривые соответствуют следующим параметрам: 1- $E_{Cu} = 53.5 \text{ мэВ}$, $N_{Cu} = 2.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_{Al}^* = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 2- $E_{Cu} = 53.5 \text{ мэВ}$, $E_K = 0.068 \text{ мэВ}$, $N_{Cu} = 9.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_K = 3.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{Sb}^{**} = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 3- $E_{Cu} = 53.5 \text{ мэВ}$, $E_K = 0.068 \text{ мэВ}$, $N_{Cu} = 6.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_K = 2.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{Sb}^{**} = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 4- $E_{Cu} = 53.5 \text{ мэВ}$, $E_K = 0.068 \text{ мэВ}$, $N_{Cu} = 4.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_K = 1.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{Sb}^{**} = 0.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 5- $E_{Cu} = 53.5 \text{ мэВ}$, $E_K = 0.068 \text{ мэВ}$, $N_{Cu} = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_K = 0.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{Al}^{**} = 0.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Здесь N_v - эффективная масса плотности состояний в валентной зоне кристалла, E_K и N_K - энергия активации и концентрация дополнительных акцепторных центров, возникающих при термообработке образца, γ_1 и γ_2 - факторы вырождения первого уровня меди и дополнительного акцепторного уровня соответственно. N_{Al}^{**} и

N_{Sb}^{**} - концентрации шунтирующих и компенсирующих примесей, при наличии дополнительных акцепторных центров. В расчётах энергия активации первого уровня меди была принята равной 53,5 мэВ, факторы вырождения обоих уровней предполагались равными четырём [8].

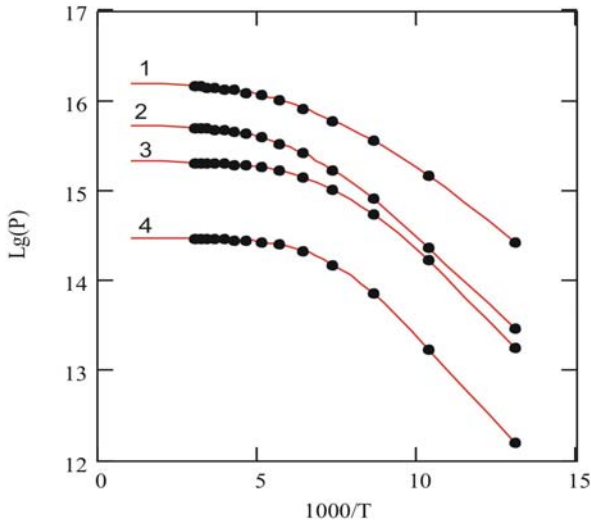


Рис.2. Температурные зависимости концентрации дырок в сложнолегированном кристалле $Ge_{0.95}Si_{0.05}<Cu, Al, Sb>$ с $N_{Sb}^* = 4.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвергнутом закалке при различных температурах. Кривые 1,2,3 и 4 данные после отжига образца соответственно при 875, 800, 780 и 750⁰С. Сплошные линии- теоретические расчеты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными. Расчётные кривые соответствуют следующим параметрам: 1- $E_{Cu}=53.5$ мэВ, $N_{Cu}=2.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_{Sb}^*=4.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 2- $E_{Cu}=53.5$ мэВ, $E_k=0.068$ мэВ, $N_{Cu} = 9.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_k = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{Sb}^{**}=8.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 3- $E_{Cu}=53.5$ мэВ, $E_k=0.068$ мэВ, $N_{Cu} = 6.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_k = 3.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{Sb}^{**}=7.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 4- $E_{Cu}=53.5$ мэВ, $E_k=0.068$ мэВ, $N_{Cu} = 4.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_k = 2.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{Sb}^{**}=6.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

На рис.1 и 2 сплошные линии соответствуют теоретическим зависимостям температурной зависимости концентрации дырок, рассчитанным по уравнениям (1)-(4). Кривая 1 на рис.1 построена по уравнению (1), соответствующему случаю нулевой степени компенсации первого уровня меди, шунтированного полностью ионизированными мелкими акцепторными центрами алюминия с эффективной концентрацией $N_{Al}^* = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Расчётная кривая 1 рис.2 соответствует случаю частичной компенсации уровня меди электронами примеси сурьмы с $N_{Sb}^* = 4.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

В расчётах, концентрацию меди в образцах определяли по данным плато кривых в области высоких температур. Как видно из рис. 1 и 2 теоретические кривые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Такое совпадение свидетельствует об аддитив-

ности действий примесных центров в образце, легированном медью при 875⁰С.

Учитывая особенности экспериментальных данных по температурной зависимости концентрации дырок в образцах после их термообработки при различных температурах, интерпретацию их проводили по двухуровневой статистике. Используя значения по растворимости меди в кристаллах Ge-Si [9] при соответствующих температурах их отжига и концентрацию дырок в области высокотемпературных плато рис.1 и 2 равную $N_{Cu}+N_k$, данные кривых рис.1 и 2, за исключением кривых 1, анализировали по формулам (3) и (4).

Значения параметров E_k , N_{Al}^{**} и N_{Sb}^{**} , дающих наилучшее согласие с экспериментальными данными для случаев, описываемых уравнениями (3) и (4), определяли методом подгонки.

Как видно для кривых 2-5 рис.1 и 2-4 рис.2, теоретические кривые, построенные по статистике двухуровневой системы, при значениях подгоночных параметров представленных в подрисуночных записях, дают достаточно хорошее согласие с экспериментальными результатами. При этом, при всех температурах отжига, как в первом, так и во втором образцах, энергия активации дополнительных акцепторов обладает одинаковым значением равным 68 мэВ. Это свидетельствует об образовании в образцах одного и того же центра при всех режимах их термообработки.

Для установления природы дополнительных акцепторных уровней был проведен отжиг образцов при 280-300⁰С. Результаты этих экспериментов показали, что отжиг при этих температурах в течении 20-ти часов приводит к полному исчезновению дополнительных уровней. При этом, ход кривой температурной зависимости концентрации дырок в образце полностью описывается с учётом действия только первого уровня меди, шунтированного или компенсированного мелким примесным центром, с концентрацией равной эффективной исходной концентрации алюминия (N_{Al}^*) или сурьмы (N_{Sb}^*) соответственно.

Этот результат показывает, что наиболее вероятными кандидатами для объяснения природы дополнительных акцепторных уровней в образцах следует считать пары $Cu_s Al_s$ или $Cu_i Al_s$. Межузельные атомы меди(Cu_i), наряду с замещающими (Cu_s) всегда имеются в кристаллах, легированных медью. Согласно литературным данным [4] равновесная концентрация Cu_i в германии при различных температурах такого же порядка, как и Cu_s . Процесс образования акцепторных пар $Cu_s Al_s$ или $Cu_i Al_s$ в кристаллах, легированных медью при температуре 875-900⁰С и подвергнутых последующей термообработке при различных температурах в интервале 800-650⁰С, можно представить в следующем виде. Избыточная концентрация меди, по сравнению с равновесной при температуре отжига, переходит из узлов в междоузлия $Cu_s \rightarrow Cu_i + V$ (V-вакансия). Часть меди, находившаяся в стоках, переходит из стоков в междоузлия ($Cu \rightarrow Cu_i$). При температурах 650-800⁰С акцепторные атомы алюминия Al_s находящиеся в узлах решётки, отрицательно заряжены, а межузельные атомы меди положительно [5]. Мобильные положительно заряженные

атомы меди взаимодействуют с отрицательно заряженными Al_s и образуют пары $Cu_i + Al_s \rightarrow Cu_i Al_s$ или $Cu_i + (Al_s + V) = Cu_s Al_s$, которые проявляют акцепторное действие. Как известно, пары образованные атомами примесей, занимающих узлы решётки более устойчивы по сравнению с парами между межузельными и замещающими атомами примесей [2]. В этом аспекте, образование акцепторных комплексов при достаточно высокой температуре ($800^{\circ}C$), свидетельствует в пользу пары $Cu_s Al_s$. Хотя, имеются данные и об устойчивости пар образованных между межузельными и узловыми атомами примесей в Ge и Ge-Si [5,6].

Образование акцепторных комплексов имеет место во всех исследованных нами образцах твёрдых растворов Ge-Si и в германии. Энергия активации этих центров, определённая вышеизложенным образом, составляет в Ge - 52 мэВ, а в $Ge_{0.85}Si_{0.15}$ -102 мэВ. Рост E_k с увеличе-

нием концентрации кремния в матрице согласуется с представлениями модели виртуального кристалла для твёрдых растворов, если учесть, что для всех примесных уровней величина E в Si больше, чем в Ge.

На основе вышеизложенных данных и результатов можно сделать следующее заключение. Закалка сложнолегированных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x <Cu, Al, Sb>$ ($0 \leq x \leq 0.15$) При $800-650^{\circ}C$ приводит к образованию в них дополнительных акцепторных уровней, расположенных выше первого примесного уровня меди. Энергия активации этих уровней растёт с содержанием кремния в кристалле. Отжиг образцов при $280-300^{\circ}C$ приводит к исчезновению дополнительных акцепторных уровней. Наиболее вероятной моделью для новых центров является комплекс из пары $Cu_i Al_s$ или $Cu_s Al_s$. При использовании метода диффузионного легирования кристаллов медью, необходимо учитывать возникновение в матрице дополнительных акцепторных центров.

-
- [1]. *Г.Х.Аждаров, З.М. Захрабекова, В.К. Кязимова, Л.А. Губатова*, Физика- 2005, Сборник трудов международной конференции, Баку, Елм, 2005, с. 245.
- [2]. *В.М. Глазов, В.С. Земсков*, Физико-химические основы легирования полупроводников, Москва, Наука, (1967) 371.
- [3]. *G. Kh. Azhdarov, R.Z. Kuzimzade, M. Hostut*, Solid State Communications, 1999, v. 111, p. 675.
- [4]. *R.N. Hall, J.H. Racette*, J. Appl. Phys., 1964, v. 33,n.2, p.379.
- [5]. *Y. Kamiura, F. Hoshimoto, S. Yoneyama*, J. Appl. Phys., 1984, v. 56, n. 4, p. 936.
- [6]. *P.G. Azhdarov*, Inorganic Materials, 2000, v. 36, n.5, p.426.
- [7]. *Z.M. Zakhrabekova, Z.M. Zeynalov, V.K. Kuzimova, G.Kh. Azhdarov*, Inorganic Materials, 2007, v.43, n.1, p.3.
- [8]. *Д. Блекмор*, Статистика электронов в полупроводниках, Москва, изд. Мир, 1964, с.392.
- [9]. *В.И. Тагиров*, Дис. док. физ.-мат. наук, Баку, 1972, с.320.

Received:10.02.2007