ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ Ge-Si <Cu, In, Sb>, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

З.М. ЗЕЙНАЛОВ*, В.К. КЯЗИМОВА, С.О. МАМЕДОВА*, Г.Х.АЖДАРОВ

Институт Физики им. академика Г.М.Абдуллаева
НАН Азербайджана, Баку,
AZ-1143, пр. Г. Джавида, 33

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

900-1150 K temperatur intervalında emal edilmiş deşik keçiricili Ge və $Ge_{1-x}Si_x$ <Cu, In, Sb> ($0<x<0,15$) kristallarının elektrik xassələri tədqiq edilib. Göstərilib ki, 77-300 K intervalında kristallarda deşiklərin yürüklüyü onların aşqar ionlarından, fononlardan və ərinti nizamsızlıqlarından səpilməsi ilə təyin olunur. 900-1150 K intervalında termik emal edilmiş kristalların matrisasında deşiklərin temperatur asılılığında yaranan xüsusiyyətlər əlavə donor tipli komplekslərin yaranması ilə izah edilib. Bu donorların enerjisi praktiki olaraq mis aşqarının birinci akseptor səviyyəsiylə üst-üstə düşür.

Исследованы электрические свойства дырочных кристаллов Ge и $Ge_{1-x}Si_x$ <Cu, In, Sb> ($x<0,15$), подвергнутых термообработке при 900-1150 К. Показано, что в интервале 77-300 К экспериментальные данные по температурным зависимостям омической подвижности дырок удовлетворительно описываются с учётом их рассеяния на колебаниях решетки, беспорядках сплава и ионах примесей. Показано, что особенности концентрационных зависимостей дырок от температуры в кристаллах , подвергнутых термообработке при 900-1070 К, указывают на возникновение дополнительных электроактивных комплексов донорного типа. Энергетическое положение этих центров практически совпадает с первым акцепторным уровнем меди в кристаллах.

The influence of the heat-treatment at 900-1150 K on electrical properties of p-type Ge and $Ge_{1-x}Si_x$ <Cu, In, Sb> ($0<x<0,15$) crystals has been investigated. It is shown that in the temperature range 77-300K the experimental data of the holls mobility in the crystals can be described satisfactorily by taking in the account the scattering of the holls by phonons, alloy disorders and charged impurity centers. It is shown that the futures of the temperature dependences of the holls in the quenched crystals can be described by additional donor complexes induced by the heat-treatment of the samples at 900-1150 K. The energy position of this donors is coincide with the first acceptor state of copper impurity.

В последние годы были достигнуты определённые успехи в деле выращивания и легирования объёмных кристаллов твёрдых растворов кремний-германий с заданным составом и концентрацией примесей [1-6]. Это обстоятельство позволяет проводить более углублённые исследования, направленные на изучение взаимодействия примесей в этих кристаллах, приводящих к образованию новых электроактивных комплексов. В работах [7,8] показано, что в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$<Cu, Al, Sb> подвергнутых термообработке в интервале 920-1070 К возникают такие центры, которые существенным образом влияют на электронные свойства матрицы. Авторы связывают эти центры с комплексами, образующимися между примесями индия и быстродиффундирующей примесью меди в процессе термообработки образцов. В настоящей работе изучено влияние термической обработки на электрические свойства Ge и германиеподобных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ <Cu, In, Sb> ($x<0,15$) с дырочной проводимостью. Заметим, что здесь примесь сурьмы, как и в работах [7,8], используется как вспомогательная примесь, играющая роль компенсирующего центра уровней меди и индия. Это позволяет создавать оптимальные условия как для проявления новых термоиндуцированных энергетических уровней в запрещённой зоне матрицы, так и для корректного определения параметров электроактивных центров из холловских измерений. Примеси In и Sb, обладая достаточно большой растворимостью (10^{18}-!0^{19}см$^{-3}$) и малой энергией активации в кристаллах Ge-Si [9], позволяют управлять электрическими свойствами матрицы в широких пределах как в области низких, так и комнатных температур. Коэффициенты диффузии этих примесей в кристаллах Ge и Si достаточно малы, вплоть до температур плавления этих полупроводников [9]. В отличие от этих примесей, медь в Si и Ge и их твёрдых растворах является быстродиффундирующей примесью. Наличие меди в этих кристаллах приводит к образованию трёх глубоких акцепторных уровней.

Большая скорость диффузии меди в исследуемых материалах позволяет прецизионно управлять концентрацией электроактивных атомов этой примеси путём термического отжига кристалла при различных температурах, приводящего к распаду пересыщенного раствора [7].

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном определении влияния высокотемпературной обработки в интервале 900-1070 К на электрические свойства дырочных кристаллов Ge и $Ge_{1-x}Si_x$ ($0<x<0,15$), сложнолегированных примесями Cu, In и Sb, и в интерпретации полученных результатов в свете существующих теорий и представлений.

Кристаллы Ge-Si с содержанием Si до 15 ат.%, легированные одновременно индием и сурьмой, выращивались модернизированным методом Бриджмена с использованием германиевой затравки [1]. Концентрация электроактивных атомов этих примесей в кристаллах составляла -10^{16}см$^{-3}$. Дополнительное легирование образцов медью производили диффузионным методом при температурах 1150 -1170 К, соответствующих максимальной растворимости примеси в образце соответствующего состава. Измерение температурных зависимостей коэффициента Холла и электропроводности образцов в интерва-

ле 77-350 К производили до и после каждой их термической обработки в интервале 900-1070 К. Концентрацию свободных дырок и их омическую подвижность в образцах определяли с помощью использования известных данных по холл-фактору дырок в кристаллах [10].

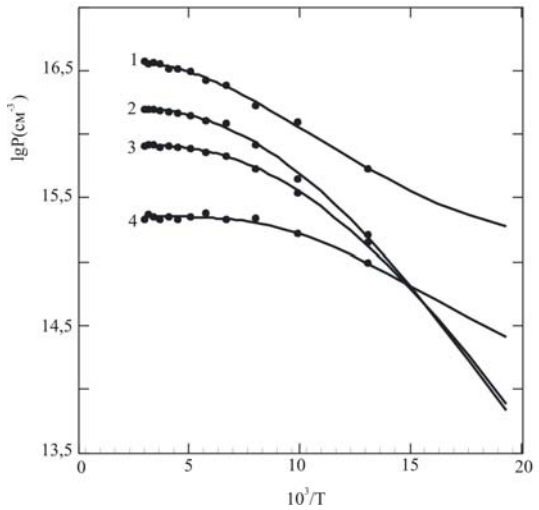

Рис.1. Температурные зависимости концентрации дырок в образце германия с N^*_{In} =1.5·10^{15} см$^{-3}$ после легирования медью при 1150 К (1) и последующего отжига при 1070 (2), 1020 (3) и 920 К (4). Сплошные линии - теоретические расчеты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными. Кружки - экспериментальные данные. Расчётные кривые соответствуют следующим параметрам:

1-E_{Cu}=40мэВ,N_{Cu}=3.7·10^{16}см$^{-3}$, N^*_{In} =1.5·10^{15}см$^{-3}$;

2-E_{Cu}=$E_{гд}$=40мэВ, N_{Cu}=1.8·10^{16}см$^{-3}$,
$N_{гд}$=3.1·10^{15}см$^{-3}$; N^*_{Sb} =4.7·10^{15}см$^{-3}$;

3-E_{Cu}=$E_{гд}$=40мэВ, N_{Cu}=1.05·10^{16}см$^{-3}$,
$N_{гд}$=1.8·10^{15}см$^{-3}$; N^*_{Sb} =2.1·10^{15}см$^{-3}$;

4-E_{Cu}=$E_{гд}$=40мэВ, N_{Cu}=1.48·10^{16}см$^{-3}$,
$N_{гд}$ =7.0·10^{14}см$^{-3}$; N^*_{Sb} =4.7·10^{15}см$^{-3}$;

Здесь мы будем рассматривать только те кристаллы, которые до и после легирования медью обладали дырочной проводимостью. Электропроводность этих кристаллов до легирования медью определяется, в основном, за счёт несконпенсированной части примеси индия с эффективной концентрацией $N^*_{In} = N_{In} - N_{Sb}$. На рис.1 и 2 представлены характерные зависимости концентрации дырок в таких кристаллах, до и после термических обработок, на примере образцов Ge и Ge-Si с 9,8 ат.% Si. Кружками представлены экспериментальные данные.

Кривые 1 демонстрируют ход P от T после легирования образцов медью. Здесь, экспоненциальный рост концентрации свободных дырок, в обоих образцах, в области промежуточных температур, связан с ионизацией нижнего акцепторного уровня меди. Ослабление роста концентрации дырок с T в области высоких температур свидетельствует о состоянии уровня близкого к его насыщению. Отклонение от экспоненциальной зависимости P от T в области низких температур обусловлено шунтированием первого уровня меди мелким акцепторным состоянием примеси индия с эффективной концентрацией $N^*_{In} = N_{In} - N_{Sb}$.

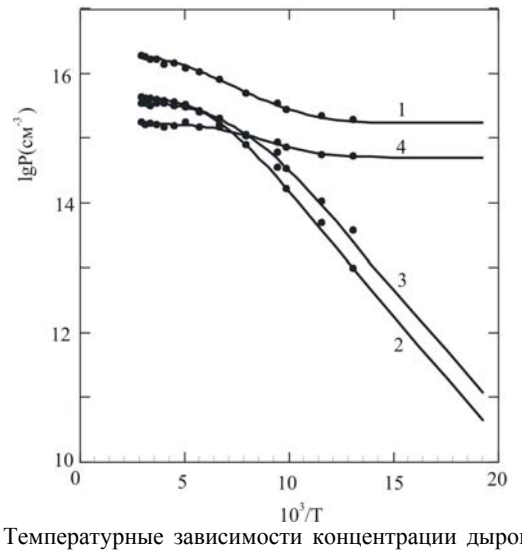

Рис.2. Температурные зависимости концентрации дырок в образце $Ge_{0.902}$-$Si_{0.098}$ с N^*_{In} =1.7·10^{15} см$^{-3}$ после легирования медью при 1150 К (1) и последующего отжига при 1070 (2), 1020 (3) и 920 К (4). Сплошные линии- теоретические расчеты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными. Кружки - экспериментальные данные. Расчётные кривые соответствуют следующим параметрам:

1-E_{Cu}=67мэВ,N_{Cu}=1.8·10^{16}см$^{-3}$, N^*_{In} =1.7·10^{15}см$^{-3}$;

2- E_{Cu}=$E_{гд}$=67 мэВ, N_{Cu} = 6.0·10^{15}см$^{-3}$,
$N_{гд}$=3.3·10^{15}см$^{-3}$; N^*_{Sb} =4.9·10^{15}см$^{-3}$;

3- E_{Cu}=$E_{гд}$=67 мэВ, N_{Cu} = 3,5·10^{15}см$^{-3}$,
$N_{гд}$=1.6·10^{15}см$^{-3}$; N^*_{Sb} =1.5·10^{15}см$^{-3}$;

4- E_{Cu}=$E_{гд}$=67мэВ,N_{Cu}=5.6·10^{15}см$^{-3}$,
$N_{гд}$ = 6.0·10^{14}см$^{-3}$; N^*_{In} =5.0·10^{14}см$^{-3}$;

Кривые 2-4 отвечают данным после термической обработки образцов при различных температурах, указанных в подрисуночных записях. Обращает на себя внимание различный характер зависимостей P от T, представленных кривыми 2-4 по сравнению с кривыми1. В кристаллах, подвергнутых термообработке при 1020 и 1070 К, в области низких T, не имеет место отклонение P от экспоненциальной зависимости. Этот факт свидетельствует об исчезновении мелких акцепторных уровней индия, шунтирующих первое состояние меди в образце. Появление этих центров снова имеет место после термообработки образца при 920 К. Особенности хода кривых P от T после термообработки образцов, как и в случае сложнолегированных кристаллов Ge_{1-x} Si_x <Cu,Al, Sb> [7,8], можно объяснить появлением дополнительных электроактивных комплексов, включающих атомы меди и мелкую акцепторную примесь. В данном случае, этот комплекс является донором. В качестве наиболее вероятной модели для этих центров, как и в [7], можно принять пары из замещающих атомов Cu и In или из межузельного Cu и замещающего атома In, образующихся при термообработке кристаллов [9].

На рис.1и 2 сплошные линии являются теоретическими, рассчитанными в рамках соответствующих уравне-

ний нейтральности [11], с учётом возникновения дополнительных донорных комплексов после термической обработки образца. Набор параметров, наилучшим образом описывающих экспериментальные данные, представлен в подрисуночных записях. Как видно, теоретические кривые как для Ge, так и Ge-Si, после термообработки кристаллов достаточно хорошо описывают экспериментальные данные во всём интервале температур с учётом возникновения дополнительных электроактивных комплексов донорного характера. Энергетическое положение этих центров ($E_{гд}$), совпадает с первым акцепторным уровнем меди.

На рис.3 кружками представлены экспериментальные данные температурной зависимости омической подвижности дырок (μ_h) в обсуждаемых образцах. Данные получены из температурных зависимостей электропроводности и концентрации свободных дырок в кристаллах.

Как видно, при температурах выше ~150 К подвижность дырок в образцах до и после термообработок остаётся практически неизменной и растёт с температурой. Это свидетельствует о доминировании рассеяния дырок на фононах в германии и фононах и беспорядках сплава в образце Ge-Si. При относительно низких температурах, расхождение в ходе кривых температурной зависимости подвижности дырок в обоих образцах объясняется различием в концентрации ионизированных примесных центров и степенью экранирования их свободными дырками в валентной зоне [12].

Интерпретацию экспериментальных данных по подвижности дырок в Ge проводили с учётом рассеяния на фононах и ионах примесей, а в Ge-Si кроме этих механизмов и дополнительного рассеяния на беспорядках сплава. [10].

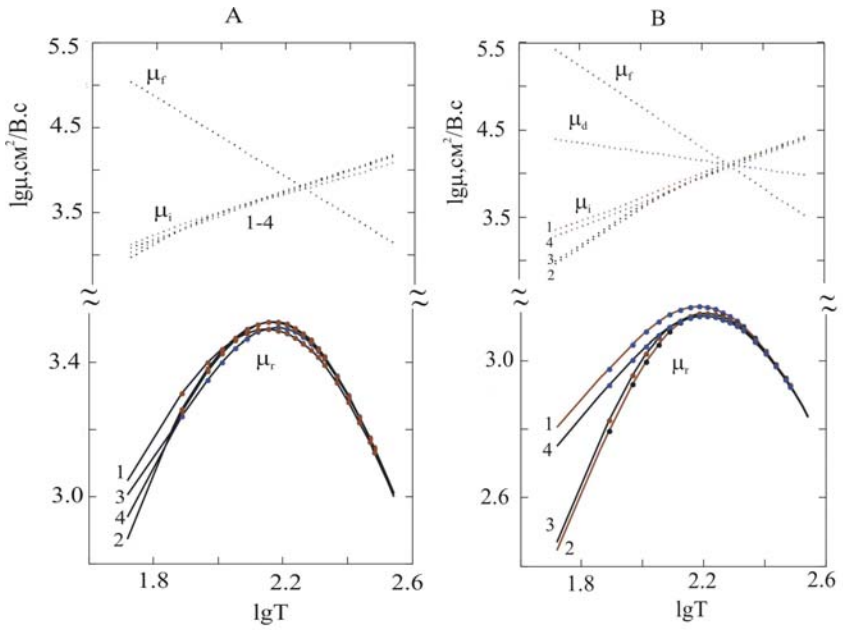

Рис. 3. Температурные зависимости подвижности дырок (μ_i) в образцах Ge<Cu,In,Sb> (A) и $Ge_{0.902}$-$Si_{0.098}$ <Cu,In, Sb> (B) после легирования медью при 1150 К (1) и последующего отжига при 1070 (2), 1020 (3) и 920 К (4) с данными представленными на рис.1 и 2. Кружки - экспериментальные результаты. Пунктирные и сплошные линии расчётные. Сплошные линии 1-4 - результирующие μ_r, пунктирные линии μ_f, μ_d и μ_i - подвижности при рассеянии на колебаниях решётки, беспорядках сплава и ионах примесей. Исходная концентрация примесей в Ge- N_{In} = $2.7\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ N_{Sb}=$2.55\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, в $Ge_{0.902}$-$Si_{0.098}$ - N_{In} = $4.12\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, N_{Sb}=$3.95\cdot10^{16}$ см$^{-3}$.

Подвижность дырок в кристалле при рассеянии на ионах примеси (μ_i) определяли по формуле Брукса-Херринга [12], учитывающей экранировку кулоновского поля иона примеси свободными носителями заряда:

$$\mu_i = \frac{64\pi^{1/2}\varepsilon^2(2kT)^{3/2}}{(2N_{Sb}+p)Z^2e^3m^{*1/2}}\left[\ln\frac{24m^*k^2T^2\varepsilon}{e^2\hbar^2p}\right]^{-1} \quad (1)$$

Здесь, Z- кратность зарядового состояния иона примеси; ε - диэлектрическая проницаемость матрицы; m^* - эффективная масса плотности состояния дырки.

Как известно, валентная зона твёрдых растворов Ge-Si, как и их составных компонентов, состоит из зоны лёгких и тяжёлых дырок. Для определения результирующей омической подвижности, ограниченной рассеянием лёгких и тяжёлых дырок на ионах примесей, была использована процедура, описанная в [8]. На рис. 3 эти подвижности представлены пунктирными линиями 1-4. Здесь, достаточная близость кривых, соответствующих данным образцов до и после легирования медью и последующих термообработок, связана с большим вкладом в рассеяние дырок ионизированных атомов примесей сурьмы и индия, равной во всех случаях $2N_{Sb}$. Пересечение ряда расчётных кривых μ_i в области промежуточных температур связано, как с изменением концентрации ионизированных

примесей, равной $2N_{Sb}$+ p, так и с экранировкой свободными дырками кулоновского поля ионов примесей.

Подвижности дырок при рассеянии на фононах μ_f и беспорядках сплава μ_d, представленные на рис.3 соответствующими пунктирными линиями, рассчитывали по следующим формулам [10]:

$$\mu_f = A_x \cdot T^{-2.33} \quad (2)$$

$$\mu_d = B_x \cdot T^{-0.5} \quad (3)$$

Здесь, значения коэффициентов A_x и B_x зависят от состава кристалла $Ge_{1-x}Si_x$ и составляют: для германия – $A_0=1.05\cdot10^9$ [12], для $Ge_{0.902}$-$Si_{0.098}$ – $A_x= 8.3\cdot10^8$ и $B_x= 5.6\cdot10^4$ [10].

Расчётные кривые результирующих подвижностей дырок представленные на рис.3 сплошными линиями 1-4, вычисляли в приближении аддитивности различных механизмов рассеяния. Для более наглядной демонстрации различия в ходе кривых температурной зависимости подвижности дырок до и после термообработок эти данные представлены в увеличенном масштабе. Как видно, расчётные кривые практически совпадают с соответствующими экспериментальными данными по температурным зависимостям подвижности дырок в образцах в интервале 77-300К. Заметим, что аналогичные результаты были получены и для других исследованных нами составов кристаллов Ge-Si с содержанием кремния до 15 ат.% .

Резюмируя вышеизложенные данные по влиянию термообработки на электрические свойства дырочных кристаллов Ge_{1-x} Si_x <Cu,In, Sb> можно сделать следующее заключение:

1). Температурные зависимости концентрации дырок в Ge <Cu, In, Sb> и германиеподобных кристаллах Ge_{1-x} Si_x <Cu, In, Sb>, легированных медью при 1150 -1170 К и подвергнутых последующим термообработкам при 900-1070 К, удовлетворительно описываются в рамках уравнения электрической нейтральности с учётом зависимости равновесной концентрации электроактивных атомов меди в матрице от температуры отжига и возникновения дополнительных электроактивных комплексов донорного характера.

2). Подвижности дырок в кристаллах Ge <Cu, In, Sb> и Ge_{1-x} Si_x <Cu, In, Sb> до и после их термообработки удовлетворительно согласуются с расчётными с учётом рассеяния на колебаниях решетки, беспорядках сплава и ионах примеси.

---

[1]. *Z.M. Zakhrabekova, Z.M. Zeynalov, V.K. Kyazimova, G.Kh. Azhdarov*, Inorganic Materials, 43 (2007) p.3.

[2]. *Kh. Azhdarov, T. Kucukomeroglu, A. Varilci, M. Altunbas, A. Kobya, P.G. Azhdarov, J. Crystal* Growth, 226 (2001) 437.

[3]. *C. Marin, A.G. Ostrogorsky*, J. Crystal Growth, 211 (2000) 378.

[4]. *G.Kh. Azhdarov, R.Z. Kyazimzade*, Crytallography Reports, Suppl.1, 51 (2005) 149.

[5]. *V.K. Kyazimova, Z.M. Zeynalov, Z.M. Zakhrabekova, G.Kh. Azhdarov*, Crytallography Reports, Suppl., 51 (2005) 149.

[6]. Y. *Yonenaga*, J. Crystal Growth, 226 (2001) 47.

[7]. *П.Г. Аждаров, З.М., Захрабекова, З.М.,* Зейналов, Fizika, 13 (2007) 327.

[8]. *П.Г. Аждаров, З.М. Захрабекова, З.М.* Зейналов, Изв. НАН Азерб., сер. физ.-мат. и тех. наук, т. 27, №5, 55

[9]. *В.М. Глазов, В.С. Земсков*, Физико-химические основы легирования полупроводников, Москва, Наука, (1967) 371.

[10]. *Р.А. Кязимзаде*, Дис. док. физ.-мат. наук, Баку (1998) 272.

[11]. *Д. Блекмор*, Статистика электронов в полупроводниках, Москва, изд. Мир, (1964) с.392.

[12]. *Р. Смит*, «Полупроводники», Москва, ИЛ, 1962, с. 467.