

УДК 537.311.1

ГЛУБОКИЕ ДОНОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ ГЕРМАНИЕПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛАХ Ge-Si <Cu, Zn>

З.А.Агамалиев

(Представлено академиком НАНА Дж.Ш.Абдиновым)

По данным холловских измерений показано, что термическая обработка сложнолегированных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ <Cu, Zn> ($0 \leq x \leq 0.13$) при 1070-1100 К приводит к формированию в них дополнительных глубоких донорных комплексов, энергия активации которых в Ge составляет $E_d = E_c - 93$ мэВ и растет линейно с концентрацией Si в матрице достигая значения 104 мэВ в $Ge_{0.87}Si_{0.13}$. Показано, что наиболее вероятной моделью для донорных центров является комплекс из пары, образованной из замещающих атомов цинка (Zn_s) и межузельных атомов меди (Cu_i).

Ключевые слова: твердые растворы, Ge-Si, примесные центры

Интерес к изучению примесных центров в полупроводниках обусловлен тем, что работа подавляющего большинства приборов определяется внедрёнными в кристалл различного рода легирующими добавками. Фундаментальной характеристикой примесных центров в полупроводниках, определяющей электронные свойства кристалла и составляющей основу расчета многих элементарных процессов в матрице, является энергетический спектр связанных состояний электрона примеси. Успехи, достигнутые в выращивании и легировании объемных кристаллов Ge, Si и их твердых растворов с заданной концентрацией примесей, стимулируют проведение более углубленных исследований по изучению сложнолегированных кристаллов этих материалов, приводящих к образованию новых электроактивных комплексов в матрице. В работах [1-3] показано, что в кристаллах Ge и твердых растворов Ge-Si, комплексно легированных быстродиффундирующей примесью меди и одним из мелких акцепторных примесей III-группы (Al, Ga, In), при термической обработке в определенном интервале T , возникают дополнительные электроактивные комплексы. Авторы идентифицируют эти комплексы с парами, образующимися в матрице спариванием замещающих атомов мелких акцепторных примесей с атомами меди. В недавней работе [4] аналогичное комплек-

сообразование между мелкими акцепторными примесями и быстродиффундирующей примесью Mg, приводящее к образованию донорных центров в матрице, было обнаружено и в кристаллах Si.

Примеси Cu и Zn в Ge и германиеподобных кристаллах твердых растворов Ge-Si относятся к разряду мультиплетных глубоких акцепторных центров. Три акцепторных уровня Cu, с энергиями $E_v + 40$ мэВ, $E_v + 0.330$ мэВ, $E_c - 260$ мэВ и два Zn с $E_v + 30$ мэВ и $E_v + 90$ мэВ относят к замещающим атомам этих примесей (Cu_s , Zn_s) в германии [5]. Аналогичную кратность уровней сохраняют эти примеси и в рассматриваемых составах твердых растворов Ge-Si [6].

В отличие от цинка, медь, являясь быстродиффундирующей примесью в рассматриваемых материалах, дает возможность для прецизионного управления ее концентрацией в кристалле путем распада пересыщенного раствора примеси в матрице при соответствующих температурных режимах термической обработки. Однако, учитывая тенденцию быстродиффундирующих примесей к взаимодействию с различными дефектами кристаллической решетки при термической обработке полупроводника, необходимо учитывать возможность образования дополнительных электроактивных комплексов, существенно влияющих на электронные свойства материала.

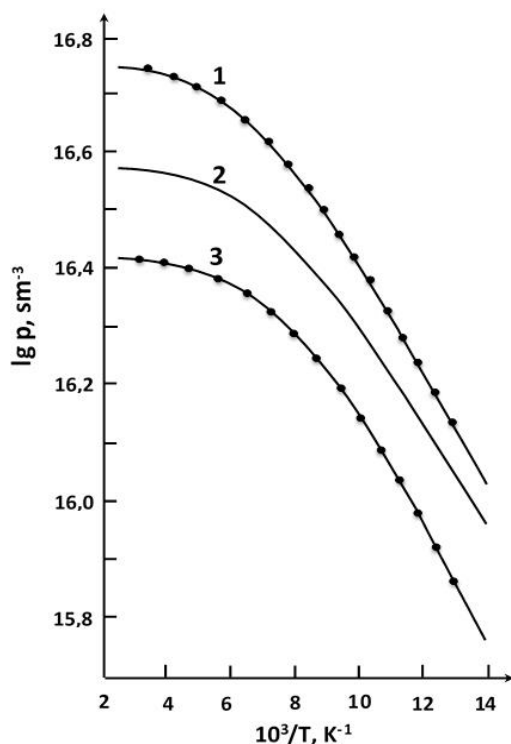


Рис.1

В настоящей работе на базе холловских измерений в интервале 77-350 К изучено влияние термической обработки в интервале 1070-1110 К на спектр основных примесных состояний в германиеподобных кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.13$), сложнолегированных мультиакцепторными примесями Zn и Cu. Цель работы – установление возможности и условий образования новых электроактивных комплексов в исследуемых сложнолегированных кристаллах с участием двукратной акцепторной примеси цинка и быстродиффундирующей примеси меди.

Кристаллы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.13$), легированные цинком и комплексно цинком и сурьмой, выращивались модернизированным методом Бриджмена [3,7]. Мелкую донорную примесь сурьмы использовали в качестве вспомогательной примеси, для управления степенью компенсации акцепторных состояний исследуемых примесей и уровнем ферми в запрещенной зоне матрицы с целью выявления в холловских измерениях дополнительных энергетических уровней, связанных с образованием электроактивных комплексов. Концентрации примесей Zn и Sb в кристаллах составляли 10^{15} -

10^{16} см^{-3} . Заметим, что кристаллы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.13$), выращенные без специального легирования, обладают дырочной проводимостью, связанной с неконтролируемыми мелкими акцепторными примесями (SA) с концентрацией (N_{sa}) порядка 10^{14} см^{-3} . Легирование образцов медью производили диффузионным методом при температурах, соответствующих максимальной растворимости этой примеси в кристаллах (1150 -1175К).

Термическую обработку кристаллов до и после легирования их медью проводили в интервале 1070-1110 К. Время диффузионного легирования образцов примесью Cu и их термической обработки для установления равновесного состояния составляло 3-4 ч. Закалку образцов производили «сбрасыванием» образцов в этиловый спирт при температуре сухого льда. Измерения температурных зависимостей коэффициента Холла образцов в интервале 77-350К проводили до и после их легирования медью и последующих термообработок. Концентрацию свободных носителей заряда в матрице определяли по холловским измерениям, с использованием данных по холл-фактору свободных электронов и дырок в германии и германиеподобных кристаллах Ge-Si [8].

Как показали результаты экспериментальных данных по холловским измерениям, термическая обработка всех кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x < \text{SA}, \text{Zn}, \text{Sb} >$ в интервале 1200-800 К практически не влияет на их электрические свойства. Аналогичные результаты были получены и ранее в работах [1-3]. Это связано с достаточно малой скоростью диффузии мелких примесных центров и атомов Zn в матрице. Существенно меняется картина после диффузионного легирования кристаллов медью. На рис.1 и 2 для примера приведены экспериментальные и расчетные зависимости концентрации дырок (p) от T в образцах $\text{Ge} < \text{Cu}, \text{Zn}, \text{SA} >$ и $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1} < \text{Cu}, \text{Zn}, \text{SA} >$, легированных медью при температуре ее максимальной растворимости (1150 и 1170К соответственно) (кривые 1) и подвергнутых последующей термообработке при 1075К (кривые 2,3). Значками представлены экспериментальные данные.

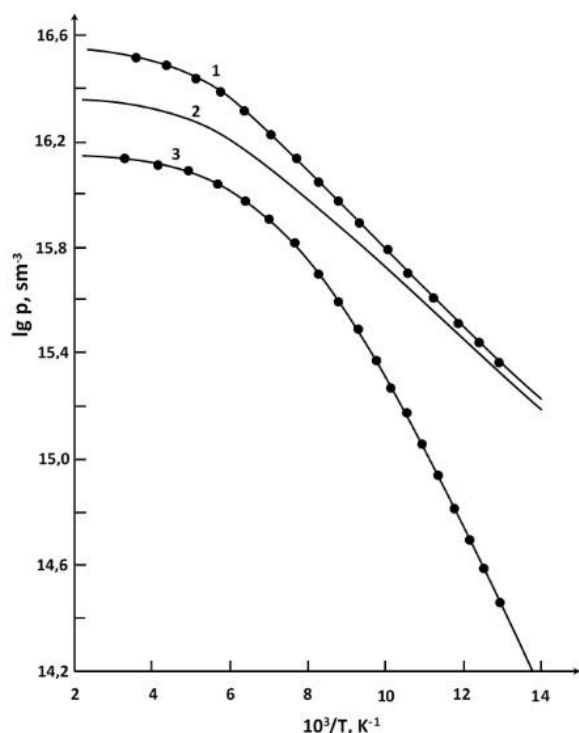


Рис. 2

Расчетные кривые (1,2) вычисляли без учета формирования дополнительных электроактивных центров в матрице при термической обработке образцов в рамках двухуровневой акцепторной системы, шунтированной мелкими акцепторными центрами (SA), по уравнению [9].

$$p - N_{SA} = \frac{N_{Cu}}{1 + \frac{p\gamma_{Cu1}}{N_v \exp(-E_{Cu1}/kT)}} + \frac{N_{Zn}}{1 + \frac{p\gamma_{Zn1}}{N_v \exp(-E_{Zn1}/kT)}}. \quad (1)$$

В дополнение вышепринятых обозначений, здесь N_v – эффективная масса плотности состояний в валентной зоне кристаллов; γ_{Cu1} и γ_{Zn1} – факторы вырождения первых уровней меди и цинка, равные 2/3 и 1.5 соответственно [10]. В уравнении принимается, что в рассматриваемой области температур активными являются первые акцепторные уровни Cu и Zn, а также SA. Оба образца до легирования медью обладали дырочной проводимостью, обусловленной ионизацией SA и акцепторных уровней Zn. Концентрации этих примесей в кристаллах составляют: в Ge $\langle Zn, SA \rangle - N_{SA} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; $N_{Zn} = 1.95 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1} \langle Zn, SA \rangle -$

$N_{SA} = 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; $N_{Zn} = 1.64 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Как видно из рисунков 1 и 2, экспериментальные данные по температурной зависимости концентрации дырок в Ge и $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, после легирования примесью меди (кривые 1), хорошо описываются теорией с учетом активации первых акцепторных уровней меди и цинка, шунтированных полностью ионизированными атомами SA. В отличие от этого случая расчетные (кривые 2) и экспериментальные (кривые 3) данные по зависимостям p от T обоих кристаллов после их термической обработки при 1075K значительно отличаются друг от друга. (В расчетах концентрация Cu_s принималась равной ее растворимости при температуре термической обработки [11]). Как видно из рис.1 и 2, теоретические результаты по концентрациям свободных дырок во всем интервале T значительно превышают экспериментальные результаты. Этот результат однозначно свидетельствует о возникновении в кристаллах дополнительных центров донорного действия, с энергетическим уровнем, расположенным выше первых акцепторных уровней Cu_s и Zn_s .

Для проявления этих центров в холловских измерениях и определения их параметров были использованы кристаллы с различным соотношением концентраций примесей Cu, Zn и Sb для управления положением уровня ферми в запрещенной зоне матрицы. На рис.3 приведены характерные зависимости концентрации свободных электронов (n) от температуры в образцах Ge и $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, ход кривых которых обусловлен ионизацией дополнительных донорных центров с энергетическим уровнем, расположенным в верхней половине запрещенной зоны кристаллов. Для обоих образцов ход кривых соответствует случаю шунтирования рассматриваемых уровней электронами примеси Sb, с эффективной концентрацией N_{Sb}^* . Интерпретацию данных рис.3 проводили в рамках следующего уравнения электрической нейтральности, соответствующего рассматриваемому случаю [9]:

$$\frac{n^2 - N_{Sb}^* n}{(N_{Sb}^* + N_d) - n} = \frac{N_c}{\gamma_d} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (2)$$

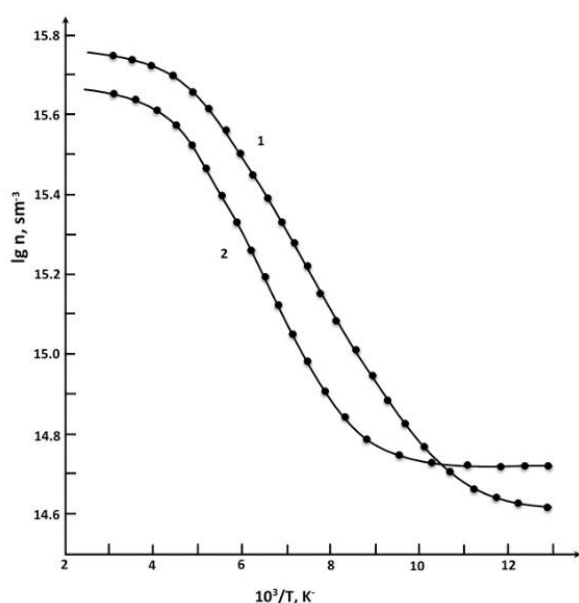


Рис.3

Здесь N_c - эффективная масса плотности состояний в зоне проводимости кристаллов; N_d , E_d концентрация и энергия активации дополнительных доноров; γ_d - фактор вырождения донорного уровня равный двум [9]. На рис.3 сплошные линии соответствуют теоретическим зависимостям температурной зависимости концентрации электронов, рассчитанным по уравнению (2). В расчетах, стартовые значения N_d и N_{sb}^* в образцах определяли по данным плато кривых в области высоких и низких температур. Энергию активации (E_d) и уточненные значения концентрации дополнительных донорных центров определяли подгонкой теоретических данных к экспериментальным с использованием метода наименьших квадратов. Как видно из рис. 3, теоретические кривые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для обоих образцов. Значения параметров дополнительных донорных центров и N_{sb}^* , которые наилучшим образом описывают ход соответствующих кривых для образцов Ge и $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ следующие: Ge- $N_{sb}^* = 4.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_d = 5.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_d = E_c - 93.0 \text{ мэВ}$; $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ - $N_{sb}^* = 5.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_d = 4.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_d = E_c - 101.5 \text{ мэВ}$.

Образование дополнительных донорных центров имеет место во всех сложнелегированных германиеподобных кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\langle\text{Cu}, \text{Zn}\rangle$ ($0 \leq x \leq 0.13$) после их термической обработки при $\sim 1075\text{K}$. Как показали результаты проведенных экспериментов, энергия активации этих центров растет линейно с ростом концентрации кремния (x) в матрице и описывается следующим соотношением:

$$E_d^x = (E_d^0 + 84.6x) \text{ meV}. \quad (3)$$

Для установления природы дополнительных донорных центров в кристаллах были проведены дополнительные эксперименты по отжигу образцов при $550\text{-}570\text{K}$, как и в работах [1-3]. Результаты исследований в этом направлении показали, что отжиг при указанных температурах в течение 25ч приводит к полному распаду донорных центров и их полному исчезновению. При этом температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда во всех образцах, после такого отжига, существенно отличаются от данных до отжига и хорошо описываются теорией с учетом действия совокупности примесей Cu, с концентрацией равной растворимости Cu_s при температуре предшествующей термообработке образца при 1075K , и примесей Zn, Sb и SA с их исходными концентрациями. Анализ данных образцов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.13$) с различным содержанием исследованных примесей показывает, что наиболее вероятными кандидатами для объяснения природы дополнительных доноров в кристаллах следует считать комплексы, образованные из пар Zn_5Cu_5 или Zn_5Cu_i . Согласно данным [12] равновесные концентрации Cu_s и Cu_i в Ge и Si при различных температурах одного и того же порядка. С учетом этого, процесс образования пары Zn_5Cu_5 или Zn_5Cu_i в кристаллах, подвергнутых отжигу при $\sim 1075\text{K}$, можно представить в следующем виде. Часть меди, находившаяся в стоках в электрически нейтральном состоянии, переходит из стоков в междоузлия. Избыточная, по сравнению с равновесной, концентрация меди, замещающая узлы решетки, при температуре отжига переходит из узлов в междоуз-

лия $Cu_s \rightarrow Cu_i + V$ (V – вакансия). При температуре отжига атомы Zn_s двукратно отрицательно заряжены, а межузельные атомы Cu_i – положительно. Мобильные положительно заряженные ионы межузельных атомов меди, мигрируя в матрице, взаимодействуют с атомами Zn_s , образуя пары $Cu_i + Zn_s \rightarrow Cu_i Zn_s$ или $Cu_i + (Zn_s + V) \rightarrow Cu_s Zn_s$, которые оказывают донорное действие. Оставшиеся межузельные атомы Cu_i и вакансии в процессе закалки переходят в стоки. Из двух возможных пар в пользу образования комплексов $Cu_i Zn_s$ свидетельствует их донорное действие. В случае образования пар $Cu_s Zn_s$ число недостроенных ковалентных пар в тетраэдрическом окружении скорее привело бы к их акцепторному поведению в матрице.

Резюмируя вышеизложенные данные и результаты, можно сделать следующее заключение. Закалка сложнолегированных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x <Cu, Zn, Sb>$ ($0 \leq x \leq 0.13$) подвергнутых термообработке при 1070–1110К, приводит к образованию в них дополнительных глубоких донорных комплексов. Энергия активации этих центров растет линейно с концентрацией кремния (x) в матрице и описывается соотношением:

$$E_d^x = (E_d^0 + 84.6x) \text{ meV} = (93 + 84.6x) \text{ meV}.$$

Отжиг образцов при 550–570К в течение 25 ч приводит к полному исчезновению дополнительных доноров. Наиболее вероятной моделью для донорных центров является комплекс из пары $Cu_i Zn_s$. Учет образования дополнительных донорных комплексов, при использовании метода диффузионного легирования кристаллов $Ge <Zn>$ и $Ge-Si <Zn>$ приме-

сью меди, необходим для получения сложнолегированных кристаллов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kyazimova V.K., Zeynalov Z.M., Zakhrabekova Z.M., Azhdarov G.Kh. Distribution of Aluminum and Indium Impurities in Crystals of Ge-Si Solid Solutions Grown from the Melt. Crystallography Reports, (2006) **51**(1) S192-S195.
2. Azhdarov G.Kh., Zeynalov Z.M., Kyazimova V.K., Huseynli L.A. Deep donor center in $Ge_{1-x}Si_x$ $<Cu, In, Sb>$ crystals at 1050–1080K. Inorganic Materials (2010) **46**, 12, 1285-1289
3. Аждаров Г.Х., Зейналов З.М., Захрабекова З.М., Кязимова А.И. Электроактивный комплекс в термически обработанных кристаллах $Ge-Si <Cu, Al>$ Кристаллография (2010) **55**, №3, 499-502
4. Abraham R.J., Shuman V.B., Portsel L.M. Shallow donor complexes formed by pairing of double-donor magnesium with group-III acceptors in silicon. Physical Review. (2019) **99**, 19, 195-207
5. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках (1977) Мир 562
6. Azhdarov G. Kh., Kyazimzade R.Z., Hostut M. Deep impurity levels in $Ge_{1-x}Si_x$ alloys Solid State Commun. (1999) **111** 675-679
7. Захрабекова З.М., Зейналов З.М., Кязимова В.К., Аждаров Г.Х. Сегрегация примесей Al и In в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ Неорган. материалы. (2007) **43** №1, 5-9
8. Кязимзаде Р.А. Дис. док. физ.-мат. наук. Баку. (1998) 272 с.
9. Блекмор Д. Статистика электронов в полупроводниках. Мир (1964) 392 с.
10. Штивельман К.Я., Романычев Д.А., Ларин П.В. Факторы вырождения многозарядных акцепторов в германии. «Свойства легированных полупроводников» Наука (1977) 5-9.
11. Аждаров Г. Х., Кязимзаде Р.З., Мир-Багиров В.В. Акцепторные уровни замещающих атомов примеси меди в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$. ФТП (1992) **26** № 2, 553-556
12. Hall R. N., Racette J.H. Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide J. Appl. Phys. (1964) **33** № 2, 379-397

Бакинский Государственный Университет
Институт физики НАНА
zohrab@physics.ab.az

MÜRƏKKƏB AŞQARLANMIŞ GERMANIUMA BƏNZƏR Ge-Si <Cu, Zn> KRİSTALLARINDA DƏRİN DONOR KOMPLEKSLƏR**Z.Ə.Ağamaliyev**

Xoll ölçüləri əsasında göstərilib ki, 1070-1100 K intervalında mürəkkəb aşqarlanmış $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ <Cu, Zn, Sb> ($0 \leq x \leq 0.13$) kristallarının termoemalı, onlarda əlavə dərin donor komplekslərin yaranmasına gətirib çıxarır. Bu komplekslərin aktivləşmə enerjisi Ge-da $E_c - 93 \text{ meV}$ -yə bərabərdir və kristalın tərkibində Si-un konsentrasiyası artdıqca xətti artaraq $\text{Ge}_{0.87}\text{Si}_{0.13}$ nümunəsində $E_c - 104 \text{ meV}$ qiymətinə çatır. Alınan nəticələrin analizi əsasında əlavə yaranan dərin donor komplekslərin Cu və Zn aşqarlarının cütlüklərindən ibarət olduğu ehtimal edilir.

Açar sözlər: bərk məhlullar, Ge-Si, aşqar kompleksləri

DEEP DONOR CENTERS IN COMPLEXLY DOPED GERMANIUM-LIKE Ge-Si<Cu, Zn> CRYSTALS**Z.A.Aghamaliyev**

On the basis of Hall measurements it is shown that in complexly doped $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ <Cu, Zn> ($0 \leq x \leq 0.13$) crystals, quenched after heat treatment at 1070-1100 K, deep donor centers are formed. Activation energy of the donor centers equal to $E_d = E_c - 93 \text{ meV}$ in Ge and to $E_d = E_c - 104 \text{ meV}$ in $\text{Ge}_{0.87}\text{Si}_{0.13}$ and rises linearly with Si content in the crystals. On the basis of the obtained results it is shown that the deep donor centers most likely formed by pairing of interstitial Cu and substitutional Zn atoms (Cu_iZn_s).

Keywords: solid solutions, Ge-Si, impurity complexes