

УДК 537.312.62

**ДОНОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ
КРЕМНИЕ-ПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛАХ $Ge_{1-x}Si_x<Cu,Zn>$ ($0,16 \leq x \leq 0,30$)**

З.А. АГАМАЛИЕВ

*Бакинский Государственный Университет
AZ 1148, Баку, ул. З.Халилова, 23
Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 131
zohrab@physics.ab.az*

Получена: 14.12.2020
Принята к печати: 25.02.2022

Ключевые слова: Ge-Si, электроактивные комплексы, термическая обработка.

Работа большинства полупроводниковых материалов электронной техники определяется примесными добавками. Основным характеристическим параметром примесных центров, определяющим электронные свойства кристалла и составляющим основу расчета многих электронных процессов в матрице, является спектр энергетических электронных состояний примеси.

Технологические успехи в легировании объемных кристаллов твердых растворов Ge-Si с заданным концентрационным уровнем примесей, достигнутые в последние годы, стимулируют исследования по углубленному изучению сложнолегированных кристаллов этой классической системы. В [1,2] было установлено, что в кристаллах Ge и твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,30$), легированных быстро диффундирующей примесью меди и одной из типичных мелких акцепторных примесных элементов III группы (Al, Ga, In), после их обработки в определенном температурном интер-

РЕФЕРАТ

На основании холловских измерений показано, что термическая обработка кремние-подобных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x<Cu,Zn>$ ($0,16 \leq x \leq 0,30$) при 1100-1130K ведет к образованию в них дополнительных электроактивных центров донорного действия. Энергия активации этих центров растет линейно с концентрацией кремния в матрице в соответствии с моделью виртуального кристалла для твердых растворов и составляет $E_{DK} = E_c - 106$ мэВ в $Ge_{0,84}Si_{0,16}$ и $E_{DK} = E_c - 118$ мэВ в $Ge_{0,7}Si_{0,3}$. Наиболее вероятной моделью для донорных центров считается комплекс из старенных атомов цинка и меди, размещенных соответственно в узлах и междузлиях решетки.

вале создаются дополнительные электроактивные центры. Авторы идентифицировали эти центры с комплексами, созданными в матрице в результате спаривания замещающих атомов мелких акцепторных примесей с атомами меди. Аналогичное комплексообразование между мелкими акцепторными примесями и быстро диффундирующей примесью Mg, приводящее к образованию донорных центров в матрице, было обнаружено и в кристаллах Si [3].

Медь и цинк в кристаллах Ge и твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,30$) относятся к разряду мультилетних глубоких акцепторных центров. Три акцепторных уровня Cu с энергиями $E_A + 40$ мэВ, $E_A + 0,330$ мэВ, $E_A - 260$ мэВ и два Zn с $E_A + 30$ мэВ и $E_A + 90$ мэВ относят к замещающим атомам этих примесей (Cu_x, Zn_x) в германии [4]. Аналогичную кратность уровней сохраняют эти примеси и в рассматриваемых составах твердых растворов Ge-Si [5]. В отличие от меди цинк в рассматриваемых нами кристаллах относится к разряду медленно диф-

фундирующих примесей, подобно элементам III группы (Al, Ga, In).

В данной работе на основе холловских измерений в интервале 77-350К изучено влияние термической обработки в интервале 1100-1130К на спектр основных примесных состояний в кремниеподобных кристаллах Ge_{1-x}Si_x<Cu, Zn> (0,16≤x<0,30) сложнотелуритованных мультиакцепторными примесями Zn и Cu. Цель работы - установление возможности и условий электроактивного комплексообразования в кристаллах Ge-Si между двукратной акцепторной примесью Zn и быстродиффундирующей примесью Cu.

Заметим, что в литературе твердые растворы Ge-Si с содержанием Si>13ат.% называют кремниеподобными, джо зоны проводимости которых, аналогично с Si, находится в направлениях /100/ [6]. Кремниеподобные твердые растворы Ge_{1-x}Si_x (0,16≤x<0,30), легированные на первом этапе одновременно цинком и сурьмой, выращивались модифицированным методом Бриджмена [7]. Медленно диффундирующую мелкую донорную примесь сурьмы использовали как вспомогательную примесь для управления положением уровня Ферми в запрещенной зоне кристаллов и степенью компенсации акцепторных состояний Cu и Zn в матрице. Это необходимо для проявления в холловских измерениях дополнительных энергетических состояний, обусловленных созданием новых электроактивных центров. Концентрации обеих примесей в легированных кристаллах составляли 10¹⁵-10¹⁶см⁻³. Дальнейшее легирование образцов примесью Cu проводили диффузионным методом при температурах в интервале 1185-1210К, соответствующей максимальной растворимости меди в исследованных составах кристаллов. Время легирования образцов медью для установления равновесного состояния составляло 3-4 ч. Термическую обработку образцов в интервале 1100-1130К проводили до и после их легирования медью. Закалку образцов после легирования медью и термической обработки производили «сбрасыванием» их в этиловый спирт при температуре сухого льда. Концентрация свободных электронов и дырок в кри-

сталлах в интервале 77-350К определяли по холловским измерениям с использованием данных по соответствующим холл-факторам кремниеподобных кристаллов Ge-Si [6].

Совокупность экспериментальных данных по холловским измерениям образцов показала, что термическая обработка исследованных кристаллов в интервале 1250-800К легированных Zn и Sb практически не влияет на их электрические свойства. Заметим, что все кристаллы Ge-Si и Ge, выращенные модифицированным методом Бриджмена без специального легирования, обладают дырочной проводимостью, обусловленной неконтролируемыми мелкими акцепторными примесями, с концентрацией порядка N_а = 3-9·10¹⁴см⁻³. Это связано с малой скоростью диффузии указанных примесей в кристаллах и их достаточно большой растворимостью в матрице при указанных температурах. Отсутствие влияния высокотемпературной обработки на свойства кристаллов Ge-Si<Zn,Sb, SA> было отмечено и в работах [1,2,6]. Другая картина наблюдается после легирования этих кристаллов медью. В кристаллах Ge-Si<Cu, Zn, Sb, SA>, легированных медью при температуре ее максимальной растворимости, в зависимости от соотношения концентраций примесей в холловских измерениях проявляются как мелкие, так и глубокие примесные состояния соответствующих примесей. Все результаты по холловским измерениям в этом направлении интерпретируются в рамках энергетических уровней исследованных примесей. Дальнейшая термическая обработка этих кристаллов при 1100-1130К показала, что в этом случае в образцах образуются дополнительные электроактивные центры донорного действия.

На Рис.1 и Рис.2 для примера приведены экспериментальные и расчетные зависимости концентрации свободных электронов (n) от T в образцах Ge_{1-x}Si_x<Cu,Zn,Sb,SA> с содержанием кремния 20 и 30ат.%, в которых проявляются энергетические уровни этих дополнительных центров. Проявление этих уровней в кристаллах с электронной проводимостью свидетельствует об их расположении в верхней половине запрещенной зоны кристаллов. Ход

кривых 1 и 2 обоих образцов демонстрирует, что они отвечают случаям шунтирования и частичной компенсации примесных уровней соответственно и описываются следующими уравнениями [8]:

- шунтированное состояние уровня

$$\frac{n^2 - N_{sb}^*n}{(N_{sb}^* + N_{DK}) - n} = \frac{N_c}{\gamma_d} \exp\left(-\frac{E_{DK}}{kT}\right), \quad (1)$$

- частично компенсированное состояние уровня

$$\frac{n^2 + N_{cu}^*n}{(N_{sb}^* + N_{DK}) - n} = \frac{N_c}{\gamma_d} \exp\left(-\frac{E_{DK}}{kT}\right), \quad (2)$$

здесь N_c - эффективная масса плотности состояний в зоне проводимости кристаллов; N_{DK} и E_{DK} - концентрация и энергия активации дополнительных доноров; N_{sb}^{*} - эффективная концентрация шунтирующих атомов примеси сурьмы; N_{cu}^{*} - эффективная концентрация компенсирующих акцепторных уровней примеси меди; γ_d - фактор вырождения донорного уровня равный двум [8].

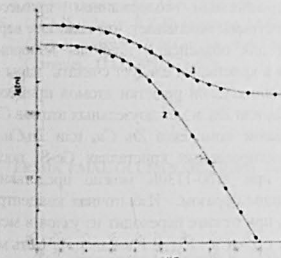


Рис.1

Температурные зависимости концентрации свободных электронов для двух образцов Ge_{0.8}Si_{0.2}<Zn,Cu,Sb,SA>, термически обработанных при -1120К, в которых проявляются дополнительные донорные центры. Кривые 1 и 2 шунтированное и частично компенсированное состояние донорного уровня. Значки и линии - экспериментальные и расчетные данные, соответственно.

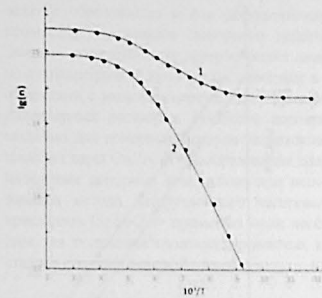


Рис.2

Температурные зависимости концентрации свободных электронов для двух образцов Ge_{0.9}Si_{0.1}<Zn,Cu,Sb,SA>, термически обработанных при -1130К. Значки и сплошные линии - экспериментальные и расчетные данные, соответственно.

На Рис.1 и Рис.2 теоретические сплошные линии 1 зависимости lg(n) от 10³/T рассчитаны по уравнению (1). В расчетах стартовые значения N_{sb}^{*} и N_{DK} определяли по данным экспериментальных плато в области высоких и низких T. Исходное значение E_{DK} вычисляли из наклона зависимости lg(nT^{-3/2}) от 10³/T [8], где

$$n^* = \frac{n^2 - N_{sb}^*n}{(N_{sb}^* + N_{DK}) - n}. \quad (3)$$

На Рис.3 приведены эти зависимости для обсуждаемых образцов. Уточненные значения параметров N_{DK} и E_{DK}, характеризующие дополнительные донорные центры и концентрацию N_{sb}^{*}, определяли подгонкой расчетных данных к экспериментальным с использованием метода наименьших квадратов.

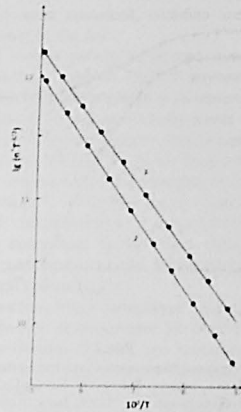


Рис.3

Зависимости $\lg(N_s^* T^{-3/2})$ от $10^3/T$ для образцов

$\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\langle\text{Zn,Cu,Sb,SA}\rangle$ (кривая 1) и $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\langle\text{Zn,Cu,Sb,SA}\rangle$ (кривая 2).

Как видно из Рис.1 и Рис.2 теоретические кривые 1 достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для обоих образцов. Значения параметров, характеризующих дополнительные донорные центры и N_{sb}^* , которые наилучшим образом описывают ход экспериментальных данных кривых Рис.1 и Рис.2 для образцов $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ и $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ следующие:

$$\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2} \quad N_{sb}^* = 1.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}, N_{DK} = 2.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3},$$

$$E_{DK} = E_c - 110 \text{ мэВ};$$

$$\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3} \quad N_{sb}^* = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}, N_{DK} = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3},$$

$$E_{DK} = E_c - 118 \text{ мэВ}.$$

Заметим, что полученные здесь уточненные значения E_{DK} для обоих образцов хорошо согласуются с соответствующими данными образцов с частично компенсированным уровнем дополнительных донорных центров (кривые 2 Рис.1 и Рис.2), энергию активации которых определяли из наклонов традиционных за-

висимостей $\lg(nT^{-3/2})$ от $1/T$ в области низких T [8].

Образование дополнительных глубоких донорных центров имеет место во всех исследованных нами кремниеподобных твердых растворах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\langle\text{Cu,Zn}\rangle$ ($0.16 \leq x \leq 0.30$) после их термической обработки при 1100-1130К. При этом, энергия ионизации этих центров растет линейно с увеличением концентрации $\text{Si}(x)$ в кристалле и описывается уравнением

$$E_{DK}^* = (E_{DK}^{0.16} + 85.7x^*) \text{ мэВ}, \quad (4)$$

здесь $x^* = x - 0.16$, $E_{DK}^{0.16} = 106 \text{ мэВ}$ экспериментально определенное значение энергии активации дополнительных донорных центров в кремниеподобном кристалле с минимальным содержанием Si .

Для идентификации дополнительных глубоких донорных центров были проведены эксперименты по отжигу образцов $\text{Ge-Si}\langle\text{Cu,Zn}\rangle$. Как и в работах [1,2] отжиг проводили при 550-570К, результаты которых показали полный распад донорных центров при отжиге в течение 25 ч. Анализ данных по температурным зависимостям концентрации свободных носителей заряда в образцах с различным исходным концентрационным содержанием примесей цинка и сурьмы показывает, что наиболее вероятными для объяснения природы донорных центров в кристаллах следует считать пары из замещающих узлов решетки атомов примесей Zn_i и Cu_i или Zn_i и междуузельных атомов Cu_i . Образование комплекса $\text{Zn}_i \text{Cu}_i$ или $\text{Zn}_i \text{Cu}_i$ в сложнолегированных кристаллах Ge-Si после отжига при 1100-1130К можно представить следующим образом. Избыточная концентрация Cu_i при отжиге переходит из узлов в междоузлия $\text{Cu}_i \rightarrow \text{Cu}_i + V$ (где V вакансия). Часть меди, находявшаяся в стоках в электрически нейтральном состоянии, переходит из стоков в междоузлия. При температуре отжига атомы Zn_i двукратно отрицательно заряжены, а междуузельные атомы Cu_i - положительно [9]. Мобильные положительно заряженные ионы Cu_i , мигрируя в кристалле, взаимодействуют с атомами Zn_i , образуя пары $\text{Cu}_i + \text{Zn}_i \rightarrow \text{Cu}_i \text{Zn}_i$ или

$\text{Cu}_i + (\text{Zn}_i + V) \rightarrow \text{Cu}_i \text{Zn}_i$, которые проявляют донорное действие. Оставшиеся атомы Cu_i и вакансии в процессе закалки переходят в стоки. Из двух возможных пар в пользу образования комплексов $\text{Cu}_i \text{Zn}_i$ свидетельствует их донорное действие. В случае образования пар $\text{Cu}_i \text{Zn}_i$ число недостроенных ковалентных пар в тетраэдрическом окружении, скорее, привело бы к их акцепторному поведению в матрице. Резюмируя вышеизложенное, можно сделать следующее заключение: закалка кремниеподобных кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\langle\text{Cu,Zn,Sb}\rangle$ ($0.16 \leq x \leq 0.30$), подвергнутых термообработке при 1100-1130К,

ведет к образованию в них дополнительных примесных комплексов донорного действия. Энергия активации этих центров растет линейно с концентрацией кремния (x) в матрице в соответствии с моделью виртуального кристалла для твердых растворов. Наиболее вероятной моделью для донорных центров является комплекс из пары $\text{Cu}_i \text{Zn}_i$. Учет образования дополнительных донорных комплексов при использовании метода диффузионного легирования кристаллов $\text{Ge-Si}\langle\text{Zn}\rangle$ примесью меди необходим для получения сложнолегированных кристаллов с заданными свойствами.

1. G.Kh.Azhdarov, Z.M.Zeynalov, V.K.Kyazimova, L.A.Huseynli Deep donor center in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\langle\text{Cu,In,Sb}\rangle$ crystals at 1050-1080K. *Inorganic Materials*, 46 (2010) 1285-1289.
2. G.K.Azhidarov, Z.M.Zeynalov, Z.M.Zakhrabekova, A.I.Kyazimova Electroactive complex in thermally treated $\text{Ge-Si}\langle\text{Cu,Al}\rangle$ crystals. *Crystallography Reports* 55 (2010) 462-465.
3. R.J.Abraham, V.B.Shuman, L.M.Portsel et al. Shallow donor complexes formed by pairing of double-donor magnesium with group-III acceptors in silicon. *Physical Review B* 99 (2019) 195-207.
4. А.Милле. Присутствие глубоких уровней в полупроводниках. М.: Мир, (1977) 562
5. G.Kh.Azhdarov, R.Z.Kyazimzade, M.Hostut. Deep impurity levels in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys. *Solid State Commun.*, 111 (1999) 675-679.
6. Р.З.Кязимзаде. Основные энергетические состояния примесных центров и электрофизические свойства в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Док. д-ра физ. мат. наук. Баку: БГУ, (1998) 272.
7. Z.M.Zakhrabekova, Z.M.Zeynalov, V.K.Kyazimova, G.K.Azhidarov, Segregation of aluminum and indium impurities in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ crystals. *Inorganic Materials*, 43 (2007) 3-7.
8. Д.Блекмор Статистика электронов в полупроводниках. М. Мир, (1964) 392.
9. R.N.Hall, J.H.Racetie. Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide. *J. Appl. Phys.*, 33 (1964) 379-397.

ТЕРМİK EMAL OLUNAN SİLİSİUMA BƏNZƏR $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\langle\text{Cu,Zn}\rangle$ ($0.16 \leq x \leq 0.30$) KRİSTALLARINDA DONOR KOMPLEKSLƏR

Z.Ə.GƏMALİYEV

Xoll ölkübrü əsasında göstərilir ki, 1100-1130K intervalında müəkkəb aşqarlanmış $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\langle\text{Cu,Zn}\rangle$ ($0.16 \leq x \leq 0.30$) kristallarının termomalı onlarda əlavə dərin donor komplekslərin yaranmasına gətirir. Bu komplekslərin aktivləşmə enerjisi $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ kristalında $E_{DK} = E_c - 106 \text{ mV}$ bərabərdir və matrisanın tərkibində Si-ün konsentrasiyası artdıqca xətti artıraraq $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ nümunəsində $E_{DK} = E_c - 118 \text{ mV}$ qiymətinə çatır. Alman notisələrinin analizi əsasında əlavə yaranan dərin donor komplekslərin Cu və Zn aşqarlarının cütüklərindən ibarət olduğu ehtimal edilir.

DONOR COMPLEXES IN HEAT TREATED SILICON-LIKE $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{-Cu, Zn}$ ($0,16 \leq x \leq 0,30$) CRYSTALS

З.А. АГАМАЛИЕВ

Based on Hall measurements it has been shown that heat treatment of silicon-like crystals $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{-Cu, Zn}$ ($0,16 \leq x \leq 0,30$) at 1100-1130K led to the formation of additional electroactive donor centers in them. The activation energy of these centers changed linearly with the silicon concentration in the matrix in accordance with model of virtual crystal for solid solution and was $E_{DK} - E_c - 106\text{mэВ}$ for $\text{Ge}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ and $E_{DK} - E_c - 118\text{mэВ}$ for $\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$. The most probable model for donor centers has been considered to be complex of paired zinc and copper atoms located at the interstitial Cu and substitutional Zn atoms (CuZn_2).