

МАСШТАБ ФЛУКТУАЦИЙ СОСТАВА В СПЛАВАХ $Ge_{1-x}Si_x$

С. И. Шаховцова, К. В. Шаховцов, Л. И. Шпинар, И. И. Ясковец

Институт физики Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 15 января 1993 г. Принята к печати 26 января 1993 г.)

Проведенный анализ подвижности носителей тока в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ позволил оценить масштаб флуктуаций в распределении кремния по объему кристалла. Характерные размеры флуктуаций зависят от содержания кремния. При анализе использовались два возможных вида функции распределения флуктуаций по размерам.

Система твердых растворов Ge—Si является классической полупроводниковой бинарной системой замещения. Германий и кремний, обладая неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии, образуют непрерывный ряд твердых растворов с полупроводниковыми свойствами. В соответствии с идеальной «сигарообразной» без особенностей формой диаграммы состояний сплавов Ge—Si в такой системе не образуется сверхструктура и отсутствует явление расслаивания сплава. Однако сильная сегрегация при кристаллизации затрудняет как получение монокристаллов, так и равномерное распределение компонентов, в особенности при большом содержании кремния. Ликвационный характер процессов распределения примеси кремния в германии обусловлен тем, что коэффициент распределения кремния по отношению к германию $K = C_s/C_l > 1$, здесь C_s, l — содержание примеси в твердой и жидкой фазах. В силу этого условия кремний имеет тенденцию к переходу в твердую фазу, обедняя расплав по мере роста кристалла. Вследствие сильно выраженных процессов ликвации и малой взаимной диффузии традиционные методы выращивания не обеспечивают равномерность состава монокристаллов, поэтому для устранения эффектов сегрегации компонентов приходится применять ряд ухищрений. К ним, например, относится вытягивание сплавов $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 < x < 0.14$) из расплава с постоянным подпитыванием маточного раствора твердым кремнием [1]. Однако и в этом случае распределение неосновной компоненты по слитку не идеально.

Реальная структура монокристаллов сплавов определяется термодинамикой процесса кристаллизации, включающего в себя взаимодействие многих частиц. Двухатомные комплексы Ge—Ge, Si—Si и Ge—Si образуются в расплаве при температуре, близкой к температуре кристаллизации, на предкристаллизационном этапе двухатомные комплексы могут объединяться в кластеры.

К настоящему времени известен ряд экспериментальных результатов, свидетельствующих о неоднородном распределении атомов кремния в твердом растворе $Ge_{1-x}Si_x$. К ним относятся исследования прыжковой проводимости [2], магнитосопротивления [3] и др. Однако, хотя предположение о наличии кластеров кремния в матрице германия в сплавах достаточно аргументировано, прямые методы их регистрации затруднены. Например, в трансмиссионной микроскопии не дается сведений о степени совершенства системы $Ge_{1-x}Si_x$, так как локальные изменения параметра решетки по микродифракционным картинам не могут быть замечены из-за малых углов дифракции и малости самих величин изменений. Если представить структуру сплавов как слегка искаженные кубы с размерами,

меняющимися в зависимости от изменения состава, то относительное изменение параметра решетки германия на 1 ат% Si составит всего $4.6 \cdot 10^{-4}$. Подобные дефекты выявляются методами рентгеновской топографии в случае, когда на преципитатах кремния образуются скопления примесей и дефектов. Именно такие области неоднородности (ОН) диаметром в несколько микрометров были обнаружены при исследовании сплавов $Ge_{1-x}Si_x$ [4].

Аномальное поведение коэффициента диффузии в области малых и больших концентраций кремния, находящееся в противоречии с теорией [5], позволяет предполагать, что как в кремниеподобных, так и в германиеподобных сплавах процесс переноса вещества в расплаве осуществляется группами атомов. Усиливать процесс кластеризации в области германиеподобных сплавов может неполная ионизация атомов кремния, так как в этом случае они находятся при более низкой температуре, чем в расплаве чистого кремния. Тенденция атомов кремния в неоднородному распределению по объему матричного кристалла германия, по-видимому, обусловлена тем, что энергия связи Si—Si превышает энергию связи Ge—Ge и Ge—Si [6], что подтверждается также данными о положительном знаке энергии смещения в жидкой фазе твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ [7]. Следовательно, в процессе выращивания кристаллов атомы Si могут образовывать скопления с параметрами, определяемыми общими термодинамическими соотношениями.

Масштаб флуктуаций состава (геометрический размер и количество атомов кремния в кластере) можно оценить из результатов эксперимента и теории. В рамках приближения эффективной массы [2, 8] изменение энергии активации прыжковой проводимости в зависимости от состава сплава соответствует содержанию в ОН от 30 до 150 атомов Si; из температурной зависимости холловской подвижности в предположении аддитивности механизмов рассеяния [2] — 50—100; из результатов по межпримесной излучательной рекомбинации [9] — 50. Анализ температурной зависимости холловской подвижности электронов в сплавах $Ge_{1-x}Si_x$, проведенный нами в рамках диффузионного приближения [10], позволил оценить изменение геометрических размеров ОН в интервале $50 < r_1 < 700 \text{ \AA}$ при изменении состава в пределах $10^{-4} < x < 4 \cdot 10^{-2}$, причем большим x соответствуют большие размеры ОН.

Наличие областей нарушения приводит к возникновению в объеме образца электрического поля, потенциал которого

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_{nr}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1)$$

где φ — потенциал, обусловленный отдельной областью неоднородности, суммирование производится по всем ОН, а N — полное число ОН.

Потенциал $\varphi_{nr}(\mathbf{r})$ определяется из уравнения Пуассона [$\varphi(\mathbf{r})$ измеряется в ед. κT]

$$\nabla^2 \varphi_{nr} = \frac{4\pi e}{\epsilon kT} \rho(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где плотность объемного заряда ρ зависит от выбора конкретной модели неоднородности, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Во внешней области ($r > r_1$, r_1 — геометрический размер ОН), $\rho(\mathbf{r}) = e(N_d - n(\mathbf{r}))$, где N_d — концентрация легирующей примеси, предполагаемой полностью ионизованной, а $n(\mathbf{r})$ — концентрация электронов в зоне проводимости. Внутри области ($0 < r < r_1$) в грубом приближении считаем потенциал A приближенно постоянным и равным разности уровней Ферми в матрице и области нарушения. Можно также предполагать, что положение уровня Ферми внутри ОН соответствует его положению в кремнии

с собственной проводимостью. Такое предположение основано на вероятностных соображениях, связанных с малостью доли объема, занимаемого ОН ($\sim 10^{-2}$), и малостью концентрации легирующей примеси ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Согласно [11], значения электронного сродства χ для Si и Ge, необходимые для вычисления разрывов зон на границе контакта Ge—Si, принимались равными 4.05 и 4 эВ соответственно; эффективная плотность состояний в s - и v -зоне германия $N_c = 1.04 \cdot 10^{19}$ и $N_v = 6.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для кремния — соответственно $2.8 \cdot 10^{19}$ и $1.04 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, уравнение Пуассона решается при следующих граничных условиях:

$$\varphi|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad \varphi|_{r=r_1} = A. \quad (3)$$

Затем, разбивая внешнюю область (r_1, ∞) на две — (r_1, r_2) и (r_2, ∞) , где соответственно $\varphi > \kappa T$ и $\varphi < \kappa T$, получим

$$r_2 = L_D \left(\sqrt[3]{1 + 3 \frac{A}{\kappa T} \frac{r_1}{L_D}} - 1 \right), \quad (4)$$

где r_2 — расстояние от центра ОН, на котором $\varphi(r_2) = \kappa T$, L_D — длина Дебая.

Как показано в работе [10], поведение подвижности μ_H в сплавах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ в достаточно широкой области температур можно описать, учитывая влияние ОН в диффузионном приближении. Если распределение ОН по всему объему равновероятно, то

$$\ln \left(1 + \frac{3\Delta\mu}{1 + 2\Delta\mu} \right) = \frac{4\pi}{3} N_{\text{тр}} \left(\langle r^2 \rangle_f + \frac{3}{2} L_D \langle r^2 \rangle_f \right). \quad (5)$$

Здесь $\Delta\mu = (\mu_H - \mu_N) / \mu_H$, μ_H — холловская подвижность в соответствующем одно-родном образце, $N_{\text{тр}}$ — концентрация ОН, $\langle \dots \rangle_f$ — усреднение по функции распределения ОН по размерам, в данном случае по r_1 .

Что касается распределения указанных неоднородностей по их пространственным размерам, то можно отметить две возможности. Как известно, теория диффузионного распада пересыщенных растворов [12] приводит к распределению, имеющему максимум при некотором r_m , причем сама функция распределения стремится к нулю при $r_1 \rightarrow 0$. Однако в случае разбавленных растворов при охлаждении расплава возможно иное распределение образующихся неоднородностей типа преципитатов легирующей примеси. Простейшим механизмом его установления может служить комплексообразование [13] согласно реакции $mC_1 \rightleftharpoons C_m$, где C — химический символ примеси, а m — число атомов этой примеси в комплексе. Так как процесс такого комплексообразования является неравновесным, возможно такое распределение образующихся комплексов по размерам, что $f(r) \neq 0$ при $r \rightarrow 0$. По-видимому, подобная ситуация реализовалась в работе [14], где сделана попытка экспериментально найти распределение скоплений атомов акцепторной примеси в InP по числу составляющих их атомов. Такая ситуация, по-видимому, более естественна и в случае неоднородного распределения атомов кремния в твердом растворе Ge—Si.

Отметим также следующие обстоятельства. Какой бы вид распределения по размерам не имели кластеры атомов кремния, они будут отличаться от чистого полупроводника Si, так как включают в себя и атомы Ge, и другие дефекты. Скорее всего, такие кластеры будут иметь вид Si_nGe_m , тем не менее их характеристики, в том числе и микроскопические, сильно отличаются от параметров матричного вещества Ge. Это и позволяет в качестве грубого приближения

использовать указанные выше модельные представления для описания рассматриваемых неоднородностей.

При исследовании влияния неоднородностей на подвижность носителей тока обычно сильно влияет поведение потенциала φ в далекой области ($\varphi \ll \kappa T$), где природа и структура внутренней области кластера не столь существенны [15]. Это обстоятельство позволяет считать, что полученные далее результаты не столь сильно (по крайней мере качественно) будут зависеть от выбора конкретной модели неоднородности. В частности, в представляющих для нас интерес достаточно высокоомных полупроводниках температурная зависимость подвижности носителей тока вообще не зависит от типа неоднородностей [15] и вида потенциала внутри области $(0, r_1)$.

В соответствии со сказанным в качестве функции распределения использовались следующие формулы:

$$f_1(r_1) = C \exp\left(-\frac{r_1}{r_m}\right),$$

$$f_2(r_1) = C \left(\frac{r_1}{r_m}\right)^2 \exp\left(-\left(\frac{r_1}{r_m}\right)^2\right), \quad (6)$$

соответствующие двум упомянутым классам распределения. Далее приведены выражения для характерных параметров r_m , фигурирующие в этих функциях. Обозначив отношения $L_D/r_{m(1)} = y_1$, $L_D/r_{m(2)} = y_2$, получим выражения

$$y_1 = \left\{ \frac{\ln\left(1 + \frac{3\Delta\mu}{1 + 2\Delta\mu}\right)}{\left[\frac{N_{Si}}{N} \left[\frac{A}{kT} + \frac{3\sqrt{\pi}}{16} y_1 - \frac{3}{4} \Gamma\left(\frac{17}{6}\right) \left[\frac{1}{3} \left(\frac{A}{kT}\right)^2 y_1\right]^{1/3}\right]\right]} \right\}^{1/2},$$

$$y_2 = \left\{ \frac{120 \ln\left(1 + \frac{3\Delta\mu}{1 + 2\Delta\mu}\right)}{\left[\frac{N_{Si}}{N} \left[18 \frac{A}{kT} + 3y_2 - \frac{9}{2} \Gamma\left(\frac{11}{3}\right) \left[\frac{1}{3} \left(\frac{A}{kT}\right)^2 y_2\right]^{1/3}\right]\right]} \right\}^{1/2}. \quad (7)$$

Численное решение уравнений проведено на электронно-вычислительной машине итерационным методом.

Эффект Холла исследовался в монокристаллах сплавов $Ge_{1-x}Si_x$ ($x = 10^{-4}$, 10^{-2} , $2 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-2}$) n -типа проводимости, выращенных методом Чохральского, с концентрацией легирующей примеси $4 \cdot 10^{14} \div 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В таблице приведены вычисленные из экспериментальных данных значения $\Delta\mu$ при разных температурах; N_{Si} — концентрация кремния в сплаве, N_d — концентрация легирующей донорной примеси (сурьмы).

Si, ат%	$N_{Si}, \text{см}^{-3}$	$N_d, 10^{14} \text{см}^{-3}$	$\Delta\mu_{300 \text{ К}}$	$\Delta\mu_{250 \text{ К}}$	$\Delta\mu_{200 \text{ К}}$	$\Delta\mu_{160 \text{ К}}$	$\Delta\mu_{100 \text{ К}}$
4	$1.8 \cdot 10^{21}$	7.5	0.47	0.49	0.53	0.6	0.72
2	$9 \cdot 10^{20}$	3.1	0.45	0.47	0.5	0.53	0.64
1	$4.5 \cdot 10^{20}$	7.5	0.23	0.22	0.225	0.31	0.43
0.01	$4.5 \cdot 10^{18}$	7	—	—	0.065	0.08	—

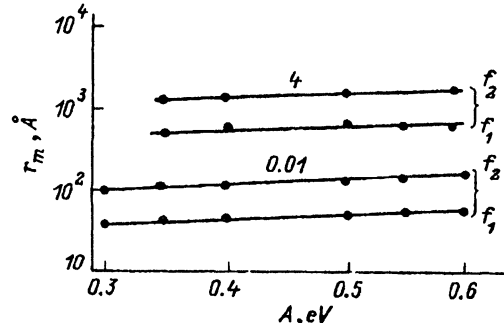


Рис. 1. Зависимость r_m от величины потенциала A , вычисленная согласно f_1 - и f_2 -функциям распределения для сплавов с 0.01 и 4 ат% Si (цифры у кривых) при 300 К.

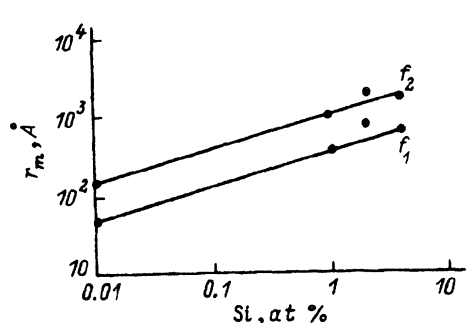


Рис. 2. Зависимость r_m от содержания кремния, вычисленная согласно f_1 - и f_2 -функциям распределения при 300 К и $A = 0.555$ эВ.

На рис. 1, 2 приведены вычисленные зависимости $r_{m(1)}$ и $r_{m(2)}$ от высоты потенциала A в области нарушения и от содержания Si в германии при $A = 0.555$ эВ и 300 К. Как видно, значение $r_{m(i)}$ достаточно стабильно относительно изменения A , что оправдывает использованную здесь весьма грубую модель. Более сильной, как и должно быть, является зависимость r_m от содержания кремния (рис. 2).

Как видно, характерные размеры неоднородностей в распределении Si по объему образца зависят от вида используемой функциональной зависимости $f(r_m)$. Различие достигает 3 раз. Однако в настоящее время не известны какие-либо достаточно обоснованные аргументы либо экспериментальные данные, позволяющие отдать предпочтение одному из видов использованных функций распределения. В обоих случаях характерные размеры неоднородностей таковы, что оправдывают использованное здесь феноменологическое описание кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И. Н. Белокурова, М. Г. Кекуа, Д. А. Петров, А. Д. Сучкова. Изв. АН СССР. Неорг. матер. ОТН. Металлургия и топливо, 6 (1959).
- [2] И. С. Шлимак, А. Л. Эфрос, И. Я. Янчев. ФТП, 11, 257 (1977).
- [3] S. I. Shahovtsova, V. I. Shahovtsov, I. N. Belokurova. Sol. St. Commun., 41, 269 (1982).
- [4] Плавление, кристаллизация и фазообразование в невесомости. Эксперимент «Универсальная печь» по программе Союз—Аполлон. М. (1979).
- [5] В. Н. Романенко, Ю. М. Смирнов. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 6, 1733 (1970).
- [6] Ю. П. Кеглоу, А. С. Федорко. Химическая связь в полупроводниках. Минск (1969).
- [7] В. Н. Романенко, В. И. Иванов-Омский. ДАН СССР, 129, 553 (1959).
- [8] Б. А. Гельмонт, А. Р. Гаджиев, Б. И. Шкловский, И. С. Шлимак, А. Л. Эфрос. ФТП, 8, 2377 (1974).
- [9] Р. Ренч, И. С. Шлимак. ФТП, 12, 713 (1978).
- [10] В. И. Шаховцов, С. И. Шаховцова, М. М. Шварц, Л. И. Шпинар, И. И. Ясковец. ФТП, 23, 48 (1989).
- [11] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов, 2. М. (1984).
- [12] И. М. Лифшиц, В. В. Слезов. ЖЭТФ, 35, 479 (1958).
- [13] В. И. Фистуль. Сильно легированные полупроводники. М. (1967).
- [14] Н. А. Витовский, О. В. Емельяненко, Т. С. Логунова, О. Рахимов. ФТП, 16, 1122 (1982).
- [15] В. И. Шаховцов, С. И. Шаховцова, Л. И. Шпинар, И. И. Ясковец. ФТП, 11, 1967 (1977).

Редактор В. В. Чалдышев