

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГЕРМАНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО РТУТЬЮ

В. Ф. Банная, Л. Б. Литвак-Горская, Г. Я. Луговая

Московский государственный открытый педагогический институт, 109004, Москва, Россия
(Получена 26 марта 1993 г. Принята к печати 12 апреля 1993 г.)

По исследованию температурной зависимости постоянной Холла R_H и удельного сопротивления ρ при $T = 10 \div 300$ К показано, что предел растворимости ртути в германии при легировании из газовой фазы составляет $\sim 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Наблюдающиеся в ряде образцов при $T \leq 40$ К аномальные зависимости $R_H(T)$ и $\rho(T)$ могут быть связаны со значительной концентрацией остаточных примесей. Предложено две версии возникновения уровня энергии $\epsilon_p' < 87$ мэВ — энергии ионизации Hg в Ge.

1. При создании фотоприемников ИК диапазона волн ($10 \div 100$ мкм) наряду с кремнием может быть использован p -Ge, легированный ртутью, поскольку энергия ионизации ее $\epsilon_p = 87$ мэВ [1^{-2}]. Однако широкому использованию p -Ge(Hg) мешают два фактора: низкий предел растворимости ртути в Ge [3] и появление в ряде случаев при $T \leq 30$ К уровня энергии существенно меньшего, чем ϵ_p , что приводит к значительному падению сопротивления образца.

Целью настоящей работы является изучение p -Ge, легированного ртутью, для определения предела растворимости и особенностей проводимости материала при гелиевых температурах.

2. Нами исследованы температурные зависимости постоянной Холла (R_H) и удельного сопротивления (ρ) в интервале температур $10 \div 300$ К на большом числе образцов. Исходным материалом был p -Ge, содержащий остаточные водородоподобные примеси с концентрацией $N \approx 5 \cdot 10^{13} \div 5 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ и компенсацией $K = N_g/N_a \geq 0.6$. Легирование ртутью осуществлялось из газовой фазы при выращивании слитка по методу Чохральского. Параметры образцов представлены в таблице.

Проведенные измерения более чем на 30 образцах p -Ge(Hg) показали, что в ряде случаев во всем диапазоне температур $R_H(T)$ и $\rho(T)$ обусловлены только уровнем ртути («нормальные» образцы). Но в некоторых образцах проявляются аномалии, выражающиеся в том, что при $T \leq 40$ К наклон холловских кривых соответствует энергии ионизации, меньшей ϵ_p , варьирующийся от ~ 11 до ~ 60 мэВ («аномальные» образцы).

Отметим, что во всех образцах (нормальных и аномальных) технология легирования германия ртутью была одной и той же, возникновение аномалий может быть связано с различным содержанием остаточных примесей. Это, например, подтверждает тем, что в некоторых случаях образцы, вырезанные из одного и того же слитка, в верхней части были нормальными, а в нижней, куда отгесняются при выращивании кристалла большинство остаточных доноров и акцепторов, — аномальными.

3. Графики $R_H(T)$ и $\rho(T)$ для нескольких нормальных образцов измеренного p -Ge(Hg) представлены на рис. 1, 2 (номер кривой соответствует номеру образца в таблице). Видно, что для образцов 1—7 характерна экспоненциальная зависимость $R_H(T)$ и $\rho(T)$ вплоть до самых низких температур, при этом $\epsilon_p =$

Номер образца	ϵ_p , мэВ	ϵ_p' , мэВ	$N_a, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	$N_g, 10^{13} \text{ см}^{-3}$	$N_g', 10^{13} \text{ см}^{-3}$
1	87		1.4	1.3	
2	87		2.2	1.5	
3	87		2.3	6.4	
4	87		3.1	2.8	
5	87		9.8	6.8	
6	87		13	1.5	
7	87		19	5.3	
8		59	5.5		
9		44	5.7		
10		43	7.3		
11		41	6.1		
12		42	5.8		
13		40	6.3		
14		38	5.4		
15		36	6.5		
16		30	6.8		
17		26	8.5		
18		18	7.8		
19		18	8.0		
20		13	7.8		
21		11.2	8.2	2.3	2.4
22		11.2	8.5	1.8	2.3
23		11.2	10	1.0	1.2
24		11.2	9.3	2.3	2.4

= 87 мэВ. Приведенные в таблице значения N_a и N_g получены из стандартных статистических соотношений для одноуровневой модели [4]. Видно, что предел растворимости для ртуты в германии соответствует $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это почти на 2 порядка выше приводимых значений [3].

Отметим, что в расчетах N_a и N_g некоторую неопределенность может внести численное значение фактора вырождения β , величина которого зависит от природы примесей, энергии их ионизации и в случае глубоких примесей может варьироваться от 1.5 до 4 [3]. В связи с этим при расчете зависимостей $R_H(T)$ β вводится как эмпирический (подгоночный) параметр, позволяющий наилучшим образом согласовать расчет с экспериментом во всем диапазоне температур (в нашем случае — $T \approx 10 \div 300 \text{ К}$). При этом оказалось, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых получается при $\beta = 2.3 \div 3.2$, в связи с чем среднее значение β для ртуты в германии можно считать равным 2.7 ± 0.4 .

4. Рассмотрим образцы, у которых наблюдаются аномалии на температурных зависимостях R_H и ρ при $T \leq 30 \div 40 \text{ К}$. На рис. 1 и 2 представлены графики $R_H(T)$ и $\rho(T)$ нескольких таких образцов. Видно, что вид холловских кривых весьма сходен с соответствующими зависимостями в случае, когда в полупроводнике присутствует два вида основных легирующих примесей [4]. Общим для всех образцов является наличие в них ртуты, поскольку при $T = 50 \div 80 \text{ К}$ $\ln R_H(T) \sim \epsilon_p/kT$, т. е. практически отсутствует компенсация уровня ртуты остаточными донорами. В этом случае наблюдаемое истощение примесей при комнатной температуре определяет концентрацию ртуты в материале и, как видно из данных таблицы, $N_a \approx (5 \div 12) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Если зависимости $R_H(T)$ при $T \geq 50 \text{ К}$ у всех образцов очень близки, то при $T < 50 \text{ К}$ они существенно различаются. Наклон кривых $\ln R_H = f(1/T)$ варьируется от $\epsilon_p' = 11.2 \text{ мэВ}$ в образцах 21—24 до 44 мэВ в образцах 8, 9 (ϵ_p' — энергия ионизации).

Рассмотрим $R_H(T)$ в образцах 21—24, где при $T < 20 \text{ К}$ проявляется мелкий акцепторный уровень, по-видимому In. Во всем интервале температур $10 \div 300 \text{ К}$ зависимость $R_H(T)$ хорошо описывается в рамках статистических соотношений [4] для примесей ртуты и индия в Ge. Концентрации основных и компенсирующих

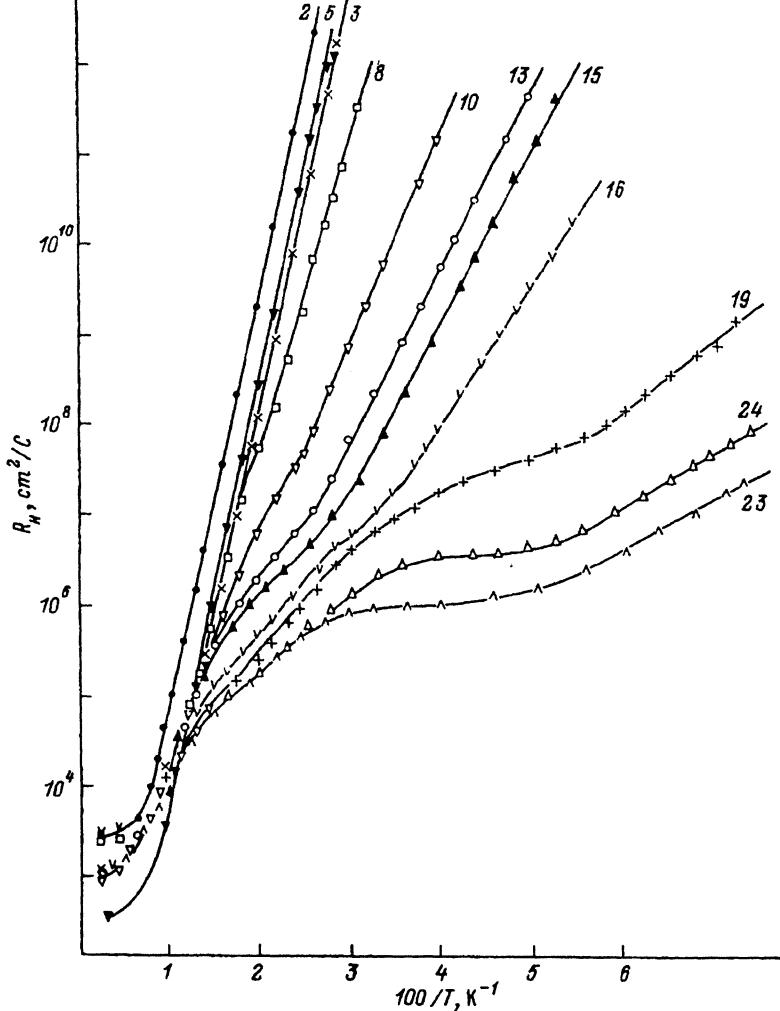


Рис. 1. Температурные зависимости постоянной Холла некоторых характерных образцов $p\text{-Ge(Hg)}$. Номер кривой соответствует номеру образца в таблице.

примесей представлены в таблице. Подобный расчет для образцов, у которых $\epsilon'_p > 11.2$ мэВ, не дает разумных результатов.

5. Мы можем предложить две версии происхождения таких низкотемпературных аномалий в $p\text{-Ge(Hg)}$. Первая основана на том, что в $p\text{-Ge}$ прыжковая проводимость по водородоподобным акцепторам наблюдается при $N_a \geq 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Поскольку это значение соответствует нашим оценкам концентрации остаточных примесей в этих образцах, то по мере увеличения компенсации (вплоть до перекомпенсации) носители заряда будут находиться на сближенных примесных парах, расстояние между акцепторами в которых меньше среднего [5]. Энергия связи дырки на такой акцепторной паре больше, чем на изолированном акцепторе, и уменьшается по мере уменьшения расстояния в паре. Сделаем некоторые оценки для образца 18, у которого наблюдаемую энергию ϵ'_p можно

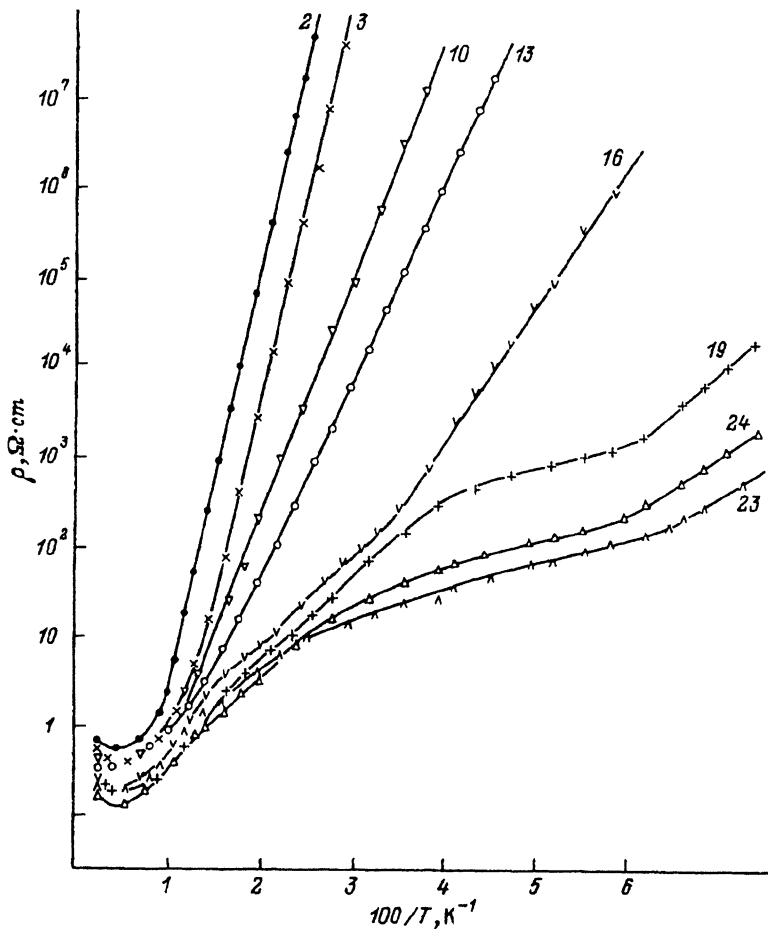


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов, графики $R_H(T)$ которых представлены на рис. 1.

рассматривать как сумму энергии ионизации изолированного акцептора ϵ_p^0 и ϵ_3 — энергии активации прыжковой проводимости. При этом, согласно [5],

$$\epsilon_3 = \frac{e^2}{\kappa} \sqrt[3]{\frac{N_a}{N_a - N_g}}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, κ — диэлектрическая проницаемость материала. Поскольку величина $\epsilon_3 \approx 7$ мэВ и $N_a - N_g \approx 6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, то расчет по формуле (1) дает $N_a \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что является вполне разумной величиной. Сделать подобные оценки для больших значений ϵ_p^0 не представляется возможным, так как теория [5] справедлива только при $\epsilon_p^0 \ll \epsilon_p'$, что не выполняется в образцах 8—17.

6. Вторая версия аномальной температурной зависимости $R_H(T)$ в образцах 8—17 предполагает наличие в материале различного рода комплексов или локальных образований (см., например, [6—8]). Ртуть, обладая высокой подвижно-

стью и большой скоростью диффузии, может образовывать в матрице полупроводника заряженные центры захвата. Легко взаимодействуя с донорными центрами, она образует донорно-акцепторные ассоциации [7]. Неравномерное распределение ртути при ее высокой подвижности может приводить к возникновению в образце локальных областей с разной концентрацией в них ртути, а, следовательно, — разных размеров [9]. Наличие этих областей изменяет по объему электрические свойства полупроводника, т. е. они не только блокируют потоки носителей заряда, но и являются центрами их рассеяния.

Стандартные холловские методы измерения концентрации примесей в таких материалах неэффективны, так как измеряемые величины являются интегральными, а методы расчета отдельных значений N_a и N_g — неправомерны. Теоретически эта задача решена лишь для небольшого числа частных случаев, когда включения имеют одинаковую сферическую или эллипсоидальную форму [8]. Тем не менее, измеряя $R_H(T)$ и $\rho(T)$, можно провести некоторый качественный анализ свойств материала и выполнить некоторые оценки параметров.

Поскольку аномалии холловских кривых наблюдаются при $T < 50$ К, то следовательно, энергия ионизации ртути в локальных областях меньше, чем в изолированных центрах, т. е. зависимость $R_H(T)$ в этом интервале температур связана с двумя процессами термоионизации: с изолированных центров ртути и комплексов [8]. Как показано в [8], в случае локальных областей сферической формы величина энергии активизации проводимости ΔE в матрице полупроводника равна

$$\Delta E = \varepsilon_p - e^2 \frac{N_m}{\pi R_0 N}, \quad (2)$$

где N — концентрация локальных областей, R_0 — радиус областей, N_m — концентрация примесей в матрице образца. Из выражения (2) видно, что с увеличением концентрации и радиуса областей ΔE растёт и в пределе стремится к ε_p . Проводя оценки, аналогичные [9], с использованием формулы (2), можно получить значения концентрации локальных областей N . Для большинства аномальных образцов эти величины составляют $\sim 10^{14} \div 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Для образца 8, имеющего в этой группе наибольшую энергию ионизации $\varepsilon'_p = 5.9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-3}$, $N \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а для образца 17 с $\varepsilon'_p = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$, $N \approx 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что не противоречит выражению (2).

К сожалению, мы не могли проверить наши предположения, построенные во многом по аналогии с [6], где проведены комплексные исследования Ge(Li) другими независимыми методами, в силу достаточно большого значения ε_p . Так, для того чтобы осуществить ионизацию возникающих комплексов электрическим полем, потребовались бы поля напряженностью в сотни Вольт, что нельзя было реализовать на используемой экспериментальной установке.

7. В заключение перечислим основные результаты проведенного исследования. Предельная растворимость ртути в Ge составляет $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Наличие мелких остаточных примесей с концентрацией $\geq 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и высокой степенью компенсации может привести к проявлению в зависимость $R_H(T)$ и $\rho(E)$ энергии активизации, меньшей энергии ионизации изолированного уровня ртути. Эффект может быть связан как с «заглублением» мелкого акцепторного уровня вследствие высокой компенсации, так и с возникновением локальных неоднородностей в матрице образца (возможно, имеют место оба эффекта). Для получения Ge(Hg) только с уровнем ртути $\varepsilon_p = 87 \text{ мэВ}$ необходимо, по-видимому, снизить в исходном материале уровень содержания остаточных примесей до $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ или легирование ртутью сопровождать введением доноров для перекompенсации мелких акцепторных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] V. V. Ostroborodova. ФТТ, 7, 485 (1965); T. Kaneda, Hido Sei. Japan. J. Appl. Phys., 9, 1184 (1970).
- [2] В. Г. Алексеева, Н. Г. Жданова, М. С. Каган, С. Г. Калашников. ФТП, 6, 316 (1972).
- [3] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках, 52. М. (1977).
- [4] В. Ф. Банная, Л. И. Веселова, Е. М. Гершензон, Э. Н. Гусинский, Л. Б. Литвак-Горская. ФТП, 24, 2145 (1990).
- [5] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, 416. М. (1979).
- [6] В. Ф. Банная, Е. М. Гершензон, С. Н. Орлова. ФТП, 15, 1264 (1981).
- [7] Ф. Кригер. Химия несовершенных кристаллов, М. (1969).
- [8] Р. Ф. Коноплева, В. П. Литвинов, П. А. Ухин. Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий, М. (1971).
- [9] А. Я. Шик. ФТП, 11, 1768 (1977).

Редактор Т. А. Полянская