

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭНТАЛЬПИЮ И ЭНТРОПИЮ ИОНИЗАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГЕРМАНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ФОСФОРОМ

О. М. Алимов, В. В. Петров, Т. Д. Харченко, В. Ю. Явид

Белорусский государственный университет им. В. И. Ленина, 220080, Минск, Беларусь
(Получена 23.01.1991. Принята к печати 27.05.1992)

Из анализа процессов радиационного дефектообразования в кристаллах германия, легированных фосфором в присутствии редкоземельного элемента неодима и без него, показано, что наличие неодима в л-Ge приводит к изменению энтальпии и энтропии ионизации основного радиационного дефекта — комплекса с уровнем, расположенным вблизи $E_c - 0.20$ эВ. Установлено, что изменение энтальпии на 0.03—0.04 эВ, а также более чем шестикратное возрастание энтропии ионизации данного комплекса в образцах с Nd связаны с локальной деформацией решетки вокруг образующихся в процессе облучения дефектов.

Возросший в последние годы интерес к получению полупроводниковых кристаллов с весьма малым содержанием фоновых технологических примесей обусловлен возможностью улучшения эксплуатационных характеристик приборов, например, детекторов инфракрасного и ионизирующих излучений. Один из наиболее перспективных методов очистки заключается во введении в расплав примесей, являющихся эффективными внутренними геттерами. К их числу применительно к Ge и Si могут быть отнесены лантаноиды [$1-4$]. Ранее было показано [$5-7$], что увеличение степени очистки кристаллов кремния с помощью редкоземельных элементов (РЗЭ) определяющим образом влияет на процессы термического и радиационного дефектообразования. Следует ожидать, что аналогичными свойствами должны обладать и кристаллы другого базового материала полупроводниковой электроники — германия. Однако в настоящее время отсутствуют сведения об особенностях радиационного дефектообразования в германии, содержащем РЗЭ.

Цель настоящей работы — выявление основных радиационных дефектов (РД) и определение их параметров в германии л-типа проводимости, выращенном в присутствии неодима.

1. Получение легированных фосфором кристаллов германия с РЗЭ

Для установления возможности выращивания Ge (РЗЭ) исследовалось влияние различных лантаноидов (Nd, Ho, Gd) на величину и тип проводимости монокристаллов, а также особенности дополнительного легирования мелкими донорными примесями в присутствии РЗЭ. В качестве контрольных использовались выращенные в идентичных условиях слитки Ge, не содержащие лантаноиды.

Спектральный эмиссионный анализ показал, что в использованных для легирования дистиллятах РЗЭ элементы V и III групп Периодической системы элементов в заметной концентрации отсутствовали. Содержание лантаноидов в

расплаве варьировалось от $2 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ вес%. При более высокой концентрации редкоземельных элементов образовывались крупноблочные поликристаллы. Тип проводимости и величина концентрации носителей заряда в Ge (PЗЭ) и в контрольных кристаллах не различались: дырочный тип проводимости; удельное сопротивление составляло $\approx 45 \pm 10\%$ Ом·см. Анализ температурных зависимостей концентрации носителей заряда (ТЗКНЗ), измеренных в диапазоне от 10 до 300 К, показал, что проводимость определяется остаточными примесными атомами Al с уровнем $E_v + 0.01$ эВ.

Полученные результаты позволяют заключить, что PЗЭ Nd, Ho и Gd в германии не проявляют электрической активности. Кажущееся противоречие с данными работ [2-4] обусловлено, по-видимому, недостаточно высокой очисткой дистиллятов PЗЭ, использованных их авторами для легирования.

Так как PЗЭ не создают в германии электрически активных центров с мелкими уровнями, наиболее целесообразным представляется проведение легирования традиционными донорами или акцепторными примесями, но при дополнительной добавке в расплав PЗЭ. Кристаллы выращивались методом вытягивания из расплава, содержащего $(3 \div 35) \cdot 10^{-4}$ вес% Nd и $(1.5 \div 17) \cdot 10^{-7}$ вес% P. Легирование фосфором осуществлялось путем введения в расплав с навеской Nd ортофосфата неодиима.

Все кристаллы обладали электронной проводимостью, которая, согласно измерениям ТЗКНЗ в диапазоне 10—300 К, определялась примесными атомами фосфора, вносящими в запрещенную зону уровень $E_c - 0.012$ эВ. Концентрация электронов проводимости для различных кристаллов и местоположения образца в слитке варьировалась в диапазоне $2 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Подвижность при комнатной температуре составляла $3900 \pm 10\%$ см²/В·с, а время жизни неосновных носителей заряда — $(2.5 \div 3) \cdot 10^{-4}$ с. Содержание кислорода было меньше $5.0 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

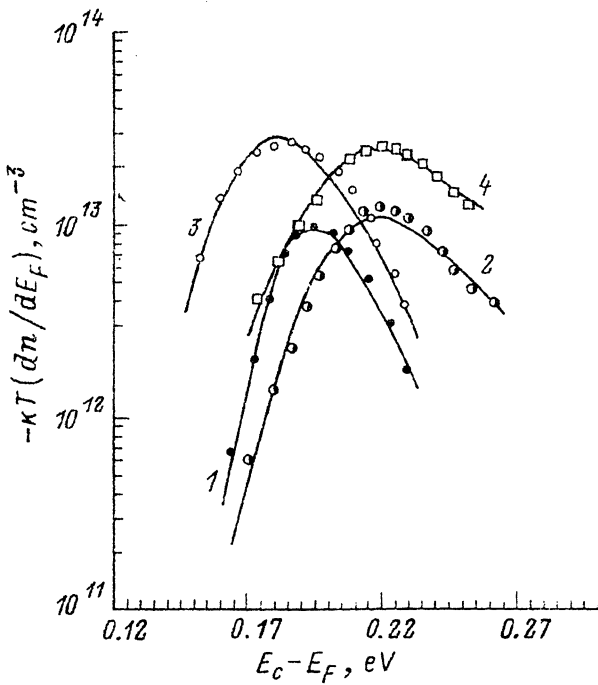
2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы облучались γ -квантами ^{60}Co при температуре не выше 295 К. Интенсивность потока γ -квантов составляла 300 р/с. Облучение проводилось вплоть до наступления n - p -конверсии типа проводимости. Температурные зависимости концентрации электронов проводимости (n) измерялись в диапазоне 77—320 К.

Анализ кривых $n = f(10^3/T)$ показал, что вне зависимости от присутствия в кристаллах германия лантаноида воздействие γ -квантов ^{60}Co приводит к удалению электронов из зоны проводимости и к образованию радиационных дефектов с энергией активации уровня вблизи $E_c - 0.20$ эВ [8]. Скорости удаления электронов (278 К) и введения РД с уровнем $E_c - 0.20$ эВ также не зависели от присутствия неодиима и имели соответственно следующие значения: $(4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ и $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹.

Несмотря на схожий характер процессов радиационного дефектообразования в кристаллах Ge (Nd, P) и контрольных, из ТЗКНЗ для всех групп исследованных образцов следует, что энергия активации дефекта с уровнем вблизи $E_c - 0.20$ эВ в германии с Nd приблизительно на 0.03 эВ меньше, чем в контрольных кристаллах. Возможная причина наблюдаемого эффекта заключается в том, что в результате облучения Ge (Nd, P) образуется другой дефект с уровнем $E_c - 0.17$ эВ, а именно комплекс с иными компонентами, содержащий, например, примесь Nd. Однако в данном случае должно происходить изменение скорости введения центров, что находится в противоречии с полученными результатами.

Для более точного определения величины смещения в запрещенной зоне уровня основного РД использовался дифференциальный метод анализа



Зависимости $-kT (dn/dE_F)$ от положения уровня Ферми в запрещенной зоне для облученного γ -квантами ^{60}Co германия n -типа с Nd (1, 3) и контрольного (2, 4). $\Phi \cdot 10^{-17}$, см^{-2} : 1, 2 — 3.5; 3, 4 — 10.0. Сплошные линии — расчет.

ТЗКНЗ [9], согласно которому положение уровней и концентрация дефектов находятся из зависимости

$$-kT \frac{dn}{dE_F} = \sum_i N_i \frac{\partial f(E_i - E_F)}{\partial \left(\frac{E_F}{kT} \right)} \left(1 + \frac{E_i - E_F}{kT} \frac{d(kT)}{dE_F} \right), \quad (1)$$

где

$$\frac{\partial f(E_i - E_F)}{\partial \left(\frac{E_F}{kT} \right)} = \frac{1}{4} \cosh^2 \left(\frac{\ln g_{effi}}{2} + \frac{E_i - E_F}{2kT} \right), \quad (2)$$

E_F — уровень Ферми, E_i — положение уровня в запрещенной зоне, g_{effi} — эффективный фактор вырождения, N_i — концентрация i -типа дефектов.

Если уровни различных центров расположены достаточно далеко друг от друга, то зависимость $-kT (dn/dE_F) = f(E_F)$ имеет вид, характерный для оптического спектра. Максимальное значение величины $-kT \cdot (dn/dE_F)$ равно $1/4 N_i$, положение максимума совпадает на оси E_F с величиной E_i , а полуширина полосы $\Delta E_F \approx 3.5 kT_{\max}$.

На рисунке приведены типичные зависимости $-kT (dn/dE_F) = f(E_F)$ для кристаллов Ge(Nd, P) и контрольных. Из него видно, что имеет место не только различие в положении максимумов, но и проявляется изменение величины полуширины полос. В соответствии с (1) и (2) [10]

$$\Delta E_F = 3.5 kT_{\max} - k(T_2 - T_1) \ln(g_{eff}), \quad (3)$$

где T_1 и T_2 — температуры в точках, соответствующих $E_{F1} = E_{F \max} - \Delta E_F/2$ и $E_{F2} = E_{F \max} + \Delta E_F/2$. Из (3) следует, что ΔE_F определяется эффективным фактором вырождения g_{eff} , непосредственно связанным с энтропией ионизации дефекта:

$$\Delta S = k \ln (g_{\text{eff}}). \quad (4)$$

В свою очередь величина ΔS вместе с энтальпией ΔH определяют свободную энергию ионизации ΔE [11]:

$$\Delta E = \Delta H - T\Delta S. \quad (5)$$

Для нахождения точных значений параметров РД методом наименьших квадратов с использованием выражений (1)—(5) был выполнен обсчет зависимостей $-kT (dn/dE_F) = f(E_F)$. Результаты представлены на рисунке (сплошные линии), а параметры центров — в таблице.

№ кривой	Материал	$n_0, \text{см}^{-3}$	$\Delta H, \text{эВ}$	$\Delta S, \text{К}$	g_{eff}	$\Delta E_f, kT_{\max}$
1	Ge (Nd, P)	$1.79 \cdot 10^{14}$	0.265	4.63	103	2.31
2	Контрольный	$2.21 \cdot 10^{14}$	0.234	0.69	1.99	3.5
3	Ge (Nd, P)	$1.12 \cdot 10^{15}$	0.271	4.76	117	2.44
4	Контрольный	$1.01 \cdot 10^{15}$	0.231	0.67	1.95	3.5

Из таблицы видно, что вне зависимости от концентрации основной легирующей примеси присутствие неодима в расплаве на стадии выращивания кристаллов Ge приводит к заметному изменению параметров основных радиационных дефектов — энтальпии и энтропии ионизации. Величина ΔS в кристаллах Ge(Nd, P) достаточно велика, что характерно для ряда многозарядных центров [12], в том числе и дефектов с отрицательной корреляционной энергией ($U < 0$) [10]. Однако последнее предположение противоречит имеющимся экспериментальным данным. Действительно, согласно [13], для центров с $U < 0$ полуширина полосы должна быть приблизительно в 2 раза меньше, чем для обыкновенного дефекта. В рассматриваемом случае ΔE_F имеет промежуточное значение: $1.8kT_{\max} < \Delta E_F < 3.5kT_{\max}$. Кроме того, дополнительные исследования эффекта Холла и стационарной фотопроводимости, проведенные на образцах, закаленных от 340 до 77 К, не выявили эффектов долговременной релаксации и остаточной проводимости, характерных для кристаллов, содержащих центры с отрицательной корреляционной энергией [14, 15].

Энтропия ионизации содержит два слагаемых [11]. Первое обусловлено фактором электронного вырождения уровня $\Delta S_e = k \ln (g)$. Как видно из таблицы, в германии без РЗЭ $g \approx 2$. Второе слагаемое обусловлено тем, что электронные переходы могут сопровождаться изменением жесткости связи дефекта с кристаллической решеткой. В свою очередь изменение силовых констант между центром и его соседями, вызванное изменением связей, приводит к изменению колебательной энтропии кристалла [16]. Таким образом, энтропия ионизации РД может быть представлена следующим выражением:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_g = k \ln (g \exp (\Delta S_g / k)). \quad (6)$$

Существует еще один фактор, который может изменить данную величину. Это — зависимость от температуры положения уровня дефекта в запрещенной зоне. Однако для РД с уровнем, локализованным вблизи $E_c - 0.20$ эВ, как было

показано в [17], такая зависимость очень слаба: $E = E_0 - \alpha T$, где α не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

Таким образом, можно предположить, что изменение энтропии ионизации при изменении зарядового состояния РД прежде всего обусловлено колебательной энтропией центра. Хорошо известно, что введение в германий некоторых электрически неактивных примесей, например из II и IV групп Периодической системы [18, 19], существенно изменяет как процессы радиационного дефектообразования, так и свойства отдельных РД, например, энергетическое положение уровней в запрещенной зоне. Появление таких особенностей согласуется с представлениями о возникновении упругих деформаций в кристаллической решетке, обусловленных введением примесных атомов, значительно отличающихся по своим размерам от атомов германия. Как установлено, в состав радиационных дефектов в *n*-Ge с уровнем, расположенным вблизи $E_c - 0.20$ эВ, по всей видимости, входит одна или две вакансии и атом донорной примеси [8, 20]. Фотоэлектрическая спектроскопия облученного γ -квантами ^{60}Co Ge(P) показала [21], что точечные радиационные дефекты расположены не равномерно, а локализуются преимущественно в окрестностях доноров V группы, занимая строго определенные положения в кристаллической решетке относительно атомов примеси. Наблюдаемая тонкая структура спектров фотозбудждения фосфора обусловлена присутствием первичных РД во второй-третьей координационных сферах примесного атома, воздействуя преимущественно на центрально-ячеистую часть его потенциала. В таких условиях существует реальная возможность образования электрически активного комплекса, состоящего из атома фосфора и одного (или нескольких) находящихся в непосредственной близости первичных радиационных дефектов. Если предположить, что в состав исследуемого комплекса входит вакансия, то большая величина ΔS_c указывает на то, что соседние к ней атомы, включая в себя атом фосфора, смещаются к вакансиям, так что каждый из них удаляется от ближайших соседей, и его связь с ними ослабляется. В свою очередь существенному ослаблению связи атома фосфора с вакансией способствует присутствие рядом с ним атома редкоземельного элемента.

Исследование Ge(Nd, P) методом ионной вторичной масс-спектрометрии показало, что содержание атомов Nd в кристаллах не превышало $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Очевидно, что в такой концентрации гомогенно распределенные по кристаллу атомы РЗЭ не могут создать заметную деформацию решетки. Поэтому естественно предположить, что атомы Nd располагаются непосредственно вблизи фосфора. Действительно, из анализа профилей распределения электрически активного фосфора вдоль образующей слитков Ge(Nd, P), выращенных при идентичных условиях перемешивания, для данной примеси установлены численные значения равновесного коэффициента распределения $K_0 = (3.9 \pm 1.6) \cdot 10^{-2}$ и коэффициента диффузии в расплаве германия $D = (1.58 \pm 0.15) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [22]. Анализ проводился в рамках теории Бартона—Прима—Слихтера [23]. Найденное значение коэффициента диффузии в жидкой фазе значительно отличается от величины D для мелких доноров в расплаве германия, которая обычно заключена в пределах $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [24]. Естественно предположить, что низкие значения D (а следовательно, и K_0) по сравнению с кристаллами, не содержащими РЗЭ, обусловлены не миграцией ионизированных атомов фосфора в расплаве, а диффузией имеющих значительно большие размеры молекул ортофосфата неодима с последующей активацией фосфора на границе раздела твердой и жидкой фаз. При этом атомы Nd в кристалле Ge могут располагаться в непосредственной близости от атомов фосфора.

Таким образом, примесные атомы РЗЭ в германии, не проявляя электрической активности, вызывают локальную деформацию решетки вокруг образующихся в

процессе облучения точечных радиационных дефектов, что определяющим образом влияет на их микроскопические параметры — энтальпию и энтропию ионизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. Е. Кустов, В. И. Шаховцов, В. П. Шиндич. Препринт ИФ АН УССР, Киев (1988).
- [2] Е. О. Мовчан, М. М. Бондар. УФЖ, 8, 496 (1963).
- [3] В. И. Левинзон, Г. В. Сачков, Ю. М. Смирнов. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 4, 280 (1968).
- [4] Н. И. Баранский, В. В. Бадаков, Д. И. Левинзон. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 3, 1259 (1967).
- [5] J. Mandelkorn, L. Schwartz, J. Broder, H. Kautz, R. Ulman. J. Appl. Phys., 35, 2258 (1964).
- [6] В. В. Петров, В. С. Просолович, Г. С. Цырулькевич, Ю. А. Карлов. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 23, 1386 (1987).
- [7] Ю. А. Карпов, В. В. Мазуренко, В. В. Петров, В. С. Просолович, В. Д. Ткачев. ФТП, 18, 368 (1984).
- [8] В. В. Емцев, Т. В. Машовец. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках, 192. М. (1981).
- [9] Н. J. Hoffmann. Appl. Phys., 19, 307 (1979).
- [10] Л. Ф. Макаренко, В. П. Маркевич, Л. И. Мурин. ФТП, 19, 1935 (1985).
- [11] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты, 174. М. (1985).
- [12] D.V. Lang, H. G. Grimmeiss, E. Meijer, M. Garos. // Phys. Rev. B, 22, 3917 (1980).
- [13] Н. J. Hoffmann. Appl. Phys., A27, 39 (1982).
- [14] В. Е. Гусаков, В. И. Уренев, В. Ю. Явид. ФТП, 13, 2279 (1979).
- [15] В. В. Литвинов, Г. В. Пальчик, В. И. Уренев. ФТП, 19, 1366 (1985).
- [16] В. В. Воронков. ФТП, 5, 920 (1971).
- [17] В. Д. Ткачев, В. И. Уренев, В. Ю. Явид. ФТП, 10, 1680 (1976).
- [18] Л. А. Гончаров, Т. Н. Достходжаев, В. В. Емцев, Т. В. Машовец, С. М. Рывкин. ФТП, 11, 945 (1977).
- [19] И. Н. Белокурова, О. В. Третьяк, С. И. Шаховцова, М. М. Шварц, А. А. Шматов. ФТП, 23, 1869 (1989).
- [20] В. Д. Ткачев, В. И. Уренев. ФТП, 5, 1516 (1971).
- [21] В. Г. Голубев, В. И. Иванов-Омский, Г. И. Кропотов. ФТТ, 24, 3410 (1982).
- [22] О. М. Алимов, В. В. Петров, Т. Д. Харченко, В. Ю. Явид. Деп. ВИНТИ АН СССР, Минск (1990).
- [23] J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter. J. Chem. Phys., 21, 1987 (1953).
- [24] В. М. Глазов, В. С. Земсков. Физико-химические основы легирования, 301. М. (1967).

Редактор В. В. Чалдышев