

# Эффект Холла в германии, легированном разными примесями

\* Г. П. Гайдар<sup>а</sup>, Е. Ю. Гайворонская<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт ядерных исследований НАН Украины,  
пр. Науки, 47, г. Киев, 03680, Украина, \*e-mail: [gaydar@kinr.kiev.ua](mailto:gaydar@kinr.kiev.ua)

<sup>б</sup>Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
пр. Науки, 41, г. Киев, 03028, Украина

Исследовано влияние различных примесей на кинетику электронных процессов в монокристаллах  $n$ -Ge(Sb). Установлено существенное снижение подвижности носителей заряда в области преимущественно примесного рассеяния (при 77 К) в кристаллах  $n$ -Ge(Sb+Si), а также в кристаллах германия с примесью редкоземельных элементов, и дано объяснение полученному эффекту.

*Ключевые слова:* германий, примеси, эффект Холла, коэффициент Холла, подвижность носителей заряда.

УДК 621.315.592

## ВВЕДЕНИЕ

Для большинства задач прикладного характера существенное значение имеет не только высокая степень гомогенности кристалла, но также и то, какие примеси содержатся в его объеме и в каком состоянии они находятся, поскольку от этого в конечном счете зависят как концентрация носителей тока, так и их подвижность [1–3]. Эти задачи можно решать, производя исследования кристаллов в различных аспектах: а) путем непосредственного изучения влияния отдельных химических элементов на их электрические свойства; б) посредством выявления особенностей влияния на эти свойства полупроводников компенсирующих примесей; в) анализируя различные варианты комплексообразования в объеме кристаллов и те последствия, к которым оно приводит.

Относительно электрически активных примесей можно сказать, что по крайней мере основные свойства практически любого элемента, приводящего к образованию однозарядных и многозарядных центров в германии и кремнии, к настоящему времени достаточно полно изучены [4–7]. Гораздо хуже обстоит дело с так называемыми электрически пассивными примесями различных элементов в этих кристаллах. И если учесть, что, по данным масс-спектроскопического анализа, содержание кислорода в германии составляет примерно  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а водорода и углерода в нем обнаруживается примерно столько же [8], то возникает законный вопрос о том, какие особенности, например рассеяния носителей тока, могут быть связаны с этими примесями, поскольку в других опытах (например, при исследовании поглощения ИК-радиации [9]) присутствие этих примесей в объеме

кристаллов легко выявляется. Особенно интересным является вопрос взаимодействия этих примесей с другими примесями, которые находятся в объеме кристалла  $n$ -Ge, и образование в результате разного рода комплексов.

Цель данной работы – исследование влияния электрически пассивной (изовалентной) примеси кремния на холловскую подвижность носителей тока в  $n$ -Ge. Примесные атомы кремния в объеме германия могут влиять на возникающие в нем явления переноса не только в качестве электрически нейтральных элементарных рассеивателей, но также и в виде нейтральных или заряженных комплексов, которые могут появляться при взаимодействии атомов кремния с атомами электрически нейтральных или активных примесей, находящихся в объеме кристалла. Это обстоятельство, а также значительный дефицит данных, имеющих непосредственное отношение к проблеме комплексообразования в германии (относительно кремния с изовалентной примесью Ge ситуация является несколько лучшей [10–13]), важные в целом для физикохимии твердого состояния, побудили провести исследование некоторых гальваномагнитных свойств германия, легированного редкоземельными элементами La, Nd и Pr, что стало еще одной важной задачей данной работы.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ГЕРМАНИИ, СОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ПАССИВНУЮ ПРИМЕСЬ КРЕМНИЯ ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$ вес.%)

Еще в ранних работах (см., например, [14]) было показано, что кремний представляет собой электрически нейтральную примесь по отношению к германию, то есть его атомы, находящиеся

в объеме германия, не приводят к появлению дополнительных носителей заряда.

Можно было предполагать, что даже в случае электрической нейтральности примесные атомы кремния должны влиять на подвижность носителей заряда в области примесного рассеяния. В целях экспериментального выявления вклада этого рассеяния в результирующее значение подвижности были проведены сравнительные эксперименты на обычных образцах германия, легированных сурьмой, и на образцах, легированных сурьмой и кремнием.

Научная литература, насколько известно [15–18], довольно бедна на источники, связанные с исследованием кинетики электронного газа в кристаллах, выращенных при комбинированном легировании (то есть при легировании больше, чем одной примесью).

С целью изучения влияния изovalентной примеси кремния на электрофизические свойства  $n$ -Ge, легированного электрически активной примесью сурьмы (Sb), использовались слитки, часть которых была легирована лишь примесью Sb (одинарное легирование), а другая, кроме примеси Sb, была легирована также примесью Si приблизительно в той же концентрации (двойное или комбинированное легирование). Из этих слитков готовились две группы образцов для измерений удельного сопротивления и эффекта Холла как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Все измерения проводились в магнитном поле  $H = 2340$  Э.

Перед припайванием токовых контактов и контактов к измерительным зондам образцы шлифовались и протравливались в течение приблизительно 2 минут в кипящем растворе 30% перекиси водорода, а потом промывались дистиллированной водой. Контакты подпайвались с помощью чистого олова (Sn), а после пайки образцы снова протравливались. Перед измерением токовые контакты проверялись на омичность при значениях токов, которые в несколько раз превышали значения, используемые в экспериментах.

Результаты проведенных измерений на образцах германия как при 300 К, так и при 77 К представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при доминирующем рассеянии на колебаниях решетки (то есть при 300 К) в образцах одинарного и двойного легирования значения подвижности  $\mu_{300\text{K}}$  являются обычными для  $n$ -Ge с концентрацией носителей заряда  $10^{13}$ – $10^{14}$  см<sup>-3</sup> и составляют  $\sim 2700$ – $3000$  см<sup>2</sup>/В·с.

Однако в области преимущественно примесного рассеяния (то есть при 77 К) в кристаллах двойного легирования ( $n$ -Ge(Sb + Si)) значения

подвижности носителей заряда  $\mu_{77\text{K}}$  оказались явно заниженными по сравнению со значениями  $\mu_{77\text{K}}$ , характерными для обычных образцов ( $n$ -Ge(Sb)). Таким образом, изovalентная примесь атомов Si, не являясь электрически активной, существенно снижает подвижность носителей заряда в кристаллах Ge, легированных электрически активной примесью Sb, вследствие проявления дополнительного рассеяния носителей заряда на нейтральных центрах [19].

Полученный результат может обуславливаться некоторым отличием тетраэдрических радиусов Si и Ge ( $r_{\text{Si}} = 1,17$  Å;  $r_{\text{Ge}} = 1,22$  Å), а следовательно, появлением внутренних локальных напряжений решетки вокруг атомов Si. Однако наблюдаемые нарушения монотонности в уменьшении подвижности носителей заряда с ростом концентрации кремния в объеме германия (табл. 1, для 77 К) могут быть проявлением несовершенств решетки Ge с примесью Si, обуславливаемых, в свою очередь, неравномерностью в распределении примеси кремния в объеме исследуемых кристаллов. В пользу этого говорит также и резко выраженное в случае системы Ge–Si явление внутрикристаллитной ликвации, сильно затрудняющее получение однородных слитков [8, 20].

Недостаток в литературе данных о зависимости коэффициента Холла от напряженности магнитного поля в германии с примесью кремния доставляет не только технические неудобства при обработке холловских данных, но является также существенным препятствием к получению однозначных результатов по холловской подвижности носителей заряда в таких кристаллах.

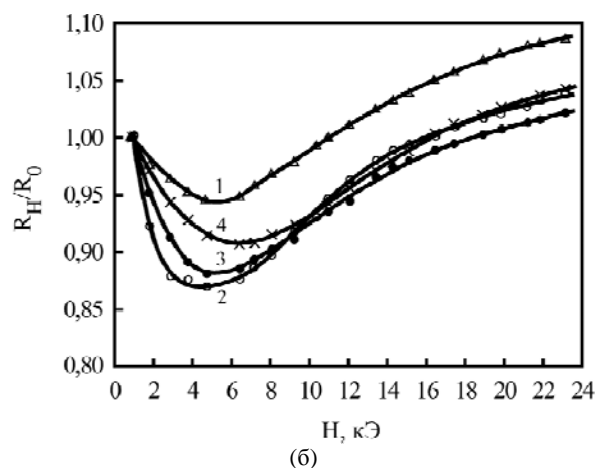
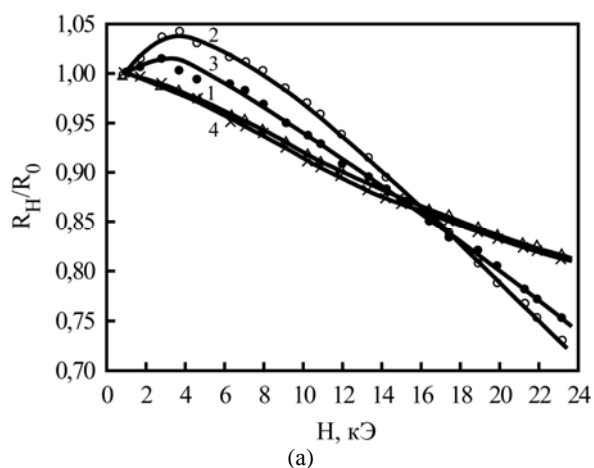
В этой связи были измерены зависимости коэффициента Холла  $R_H$  от напряженности магнитного поля на образцах германия, легированных сурьмой и кремнием. Установлено, что результаты этих экспериментов, проведенных как при комнатной температуре, так и при 77 К (см. рисунок), по существу, являются типичными для  $n$ -Ge, свободного от примеси кремния и изучаемого в подобных условиях [21]. Несколько своеобразное поведение кривых 2 и 3  $R_H/R_0 = f(H)$  (рисунок а), обнаруженное при 300 К (наличие незначительного максимума в слабых магнитных полях  $H \approx 3$ – $4$  кЭ), по-видимому, связано с влиянием неоднородностей. Полученный эффект в случае высокоомных образцов должен быть наиболее ощутимым, что и дает эксперимент.

#### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ГЕРМАНИИ С ПРИМЕСЬЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ La, Nd, Pr

Известно, что легирование металлов редкоземельными элементами приводит к некоторой

Таблица 1. Результаты исследования эффекта Холла в германии, легированном сурьмой и кремнием

Примесь	Образцы	$T = 300 \text{ K}$				$T = 77 \text{ K}$				Примесь Si, вес. %
		$\rho$ , Ом·см	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кул	$n_e$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	$\rho$ , Ом·см	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кул	$n_e$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	
Sb	1'	25,0	$9,04 \cdot 10^4$	$8,05 \cdot 10^{13}$	3070	3,14	$1,08 \cdot 10^5$	$6,82 \cdot 10^{13}$	29200	–
	2'	22,5	$8,09 \cdot 10^4$	$8,99 \cdot 10^{13}$	3050	2,91	$9,69 \cdot 10^4$	$7,60 \cdot 10^{13}$	28300	–
	3'	22,8	$6,87 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^{14}$	2560	2,56	$8,15 \cdot 10^4$	$9,03 \cdot 10^{13}$	27000	–
Sb+Si	1	29,6	$1,02 \cdot 10^5$	$7,13 \cdot 10^{13}$	2940	5,94	$1,06 \cdot 10^5$	$6,96 \cdot 10^{13}$	15130	$10^{-3}$
	2	32,3	$1,15 \cdot 10^5$	$6,33 \cdot 10^{13}$	2980	4,73	$1,46 \cdot 10^5$	$5,04 \cdot 10^{13}$	26200	$10^{-2}$
	3	45,8	$1,32 \cdot 10^5$	$5,51 \cdot 10^{13}$	2440	9,33	$2,80 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^{13}$	25500	$10^{-2}$
	4	14,6	$5,10 \cdot 10^4$	$1,43 \cdot 10^{14}$	2960	1,72	$4,68 \cdot 10^4$	$1,57 \cdot 10^{14}$	23100	$5 \cdot 10^{-2}$
	5	11,8	$3,73 \cdot 10^4$	$1,95 \cdot 10^{14}$	2680	1,58	$3,65 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^{14}$	19600	$10^{-1}$
	6	7,60	$2,86 \cdot 10^4$	$2,54 \cdot 10^{14}$	3200	1,05	$2,54 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^{14}$	20500	$2,1 \cdot 10^{-1}$



Зависимости  $R_H / R_0 = f(H)$ , полученные в опытах с кристаллами  $n$ -Ge с примесью Si при  $T \approx 300 \text{ K}$  (а) и при  $T \approx 77 \text{ K}$  (б): кривые 1 – образец 5 ( $\rho_{300\text{K}} = 11,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ); кривые 2 – образец 3 ( $\rho_{300\text{K}} = 45,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), кривые 3 – образец 2 ( $\rho_{300\text{K}} = 32,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ); кривые 4 – образец 6 ( $\rho_{300\text{K}} = 7,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) (см. табл. 1).

очистке их от таких примесей, как кислород, азот и другие; известны также растворимость, коэффициент сегрегации, донорный характер примесей лантан (La), неодим (Nd) и празеодим (Pr) в германии [22]. Однако в литературе практически не уделяется внимания непосредственно эффекту Холла.

В этой связи был исследован эффект Холла в монокристаллах германия (содержавшего следы сурьмы), легированного редкоземельными элементами La, Nd, Pr, которые могут взаимодействовать с другими (в том числе и с газовыми) примесями в его объеме.

Использованные в опытах образцы германия, легированного примесями La, Nd, Pr, вырезались так, что вектор тока (в каждом из них) находился в плоскости (101) и был перпендикулярным кристаллографическому направлению [111], а вектор напряженности магнитного поля  $\vec{H}$

совпадал с направлением [110]. При комнатной температуре (300 К) и температуре жидкого азота (77 К) на этих образцах были измерены удельное сопротивление  $\rho$  и коэффициент Холла  $R_H$ . Все холловские измерения выполнены при напряженности магнитного поля  $H = 2340 \text{ Э}$ .

Полученные результаты приведены в табл. 2.

В последней строчке табл. 2 приводятся данные, полученные в экспериментах с образцами, легированными сурьмой.

Сравнение данных, полученных при 300 К в опытах с этими образцами и с образцами, легированными La, Nd, Pr, показывает, что значение холловской подвижности при концентрации примеси редкоземельных элементов  $n_e \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в объеме германия несколько не отличается от значений подвижности, получаемых в экспериментах с германием, легированным таким же количеством обычной примеси (в данном случае Sb).

**Таблица 2.** Результаты исследования эффекта Холла в германии, легированном редкоземельными элементами

Образцы германия с примесью	$T = 300 \text{ K}$				$T = 77 \text{ K}$			
	$\rho$ , Ом·см	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кул	$n_e$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	$\rho$ , Ом·см	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кул	$n_e$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с
La	1,15	$4,02 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^{15}$	2970	0,19	$3,79 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^{15}$	17400
La	1,83	$6,41 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^{15}$	2980	0,27	$5,27 \cdot 10^3$	$1,40 \cdot 10^{15}$	16600
Pr	1,36	$4,97 \cdot 10^4$	$1,48 \cdot 10^{14}$	3100	1,51	$4,25 \cdot 10^4$	$1,73 \cdot 10^{14}$	23900
Nd	1,58	$5,47 \cdot 10^3$	$1,35 \cdot 10^{15}$	2930	0,24	$5,19 \cdot 10^3$	$1,42 \cdot 10^{15}$	18300
Nd	2,49	$8,94 \cdot 10^3$	$8,23 \cdot 10^{14}$	3050	0,33	$8,29 \cdot 10^3$	$8,88 \cdot 10^{14}$	21100
Sb	15,40	$5,70 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^{14}$	3140	1,72	$5,64 \cdot 10^4$	$1,30 \cdot 10^{14}$	27900

Однако значения подвижности носителей заряда, получаемые при 77 К в экспериментах с германием, легированным примесями редкоземельных элементов, заметно ниже, чем в случае германия, легированного сурьмой. Это, вероятно, связано с тем, что в присутствии (и при участии) примесей редкоземельных элементов электрически пассивные примеси типа кислорода способны образовывать комплексы, являющиеся эффективными рассеивателями носителей заряда. Не исключена также возможность того, что это связано с влиянием германидов (типа  $\text{LaGe}_2$ ) редкоземельных элементов [23], которые, вероятно, образуются в объеме кристалла в процессе его роста.

Обсуждаемые вопросы весьма интересны, заслуживают более обстоятельного рассмотрения, и, очевидно, однозначные ответы на них могут быть получены лишь в рамках специального физико-химического исследования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние изовалентной примеси Si на электропроводность и эффект Холла в монокристаллах  $n$ -Ge, легированных электрически активной примесью Sb. Показано, что в области преимущественно примесного рассеяния (при  $T \approx 77 \text{ K}$ ) наличие электрически пассивной примеси кремния в объеме германия существенно снижает подвижность носителей заряда, что, вероятно, является результатом проявления как дополнительного рассеяния носителей на нейтральных центрах, так и изменения рассеяния на колебаниях кристаллической решетки вследствие нарушения ее структуры в связи с некоторым отличием ковалентных радиусов атомов матрицы (Ge) и изовалентной примеси (Si).

Установлено, что при комнатной температуре значение холловской подвижности носителей заряда при концентрации примеси редкоземельных элементов  $n_e \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в объеме Ge не

отличается от значений подвижности, получаемых в экспериментах с германием, легированным таким же количеством обычной примеси ( $n$ -Ge(Sb)). Однако значения подвижности, получаемые при 77 К, в опытах с германием, легированным примесями La, Nd и Pr, заметно ниже, чем в случае германия, легированного сурьмой. Выявленный эффект, вероятно, связан с повышением комплексообразования электрически пассивных примесей в присутствии примесей редкоземельных элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдар Г.П. *Кинетика электронных процессов в Si и Ge в полях внешних воздействий. Монография.* Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 268 с.
2. Червоний І.Ф., Куцова В.З., Пожуєв В.І., и др. *Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва: монографія.* Під заг. ред. І.Ф. Червоного. Вид. 2-е, доп. і перероб. Запоріжжя: Запорізька державна інженерна академія, 2009. 488 с.
3. Сминтина В.А., Кулініч О.А., Глауберман М.А., Роговська Е.Т., и др. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2007, 8(4), 694–698.
4. Shklovskii B.I., Efros A.L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors.* Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, 1984. 388 p.
5. *Defects in semiconductors.* Ed. A. Cavallini. *Proc. of the 27<sup>th</sup> International Conference (ICDS-2013).* 21–26 July 2013, Bologna, Italy. Ser. AIP Conference Proceedings, Vol. 1583, American Institute of Physics (AIP), Curran Associates, Inc., Apr. 2014. P. 3–126. 275 p.
6. Семенюк А.К. *Радіаційні ефекти в багатодолінних напівпровідниках.* Луцьк: Надстир'я, 2001. 324 с.
7. Гайдар Г.П. *Трансформация радиационных дефектов и кинетические явления в Si и Ge. Монография.* Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 266 с.
8. Болтакс Б.И. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.* Ленинград: Наука, 1972. 384 с.

9. Гроза А.А., Литовченко П.Г., Старчик М.І. *Ефекти радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію*. Київ: Наукова думка, 2006. 124 с.
10. Помозов Ю.В., Соснин М.Г., Хируненко Л.И., Яшник В.И., и др. *ФТП*. 2000, **34**(9), 1030–1034.
11. Khirunenko L.I., Pomozov Yu.V., Sosnin M.G., Shinkarenko V.K. *Physica B: Condensed Matter*. 1999, **273-274**, 317–321.
12. Хируненко Л.И., Шаховцов В.И., Шумов В.В. *ФТП*. 1998, **32**(2), 132–134.
13. Budtz-Jorgensen C.V., Kringhoj P., Larsen A.N., Abrosimov N.V. *Phys Rev B*. 1998, **58**(3), 1110–1113.
14. Kaiser W., Keck P.H., Lange C.F. *Phys Rev*. 1956, **101**(4), 1264–1267.
15. Третяк О.В., Льченко В.В. *Фізичні основи напівпровідникової електроніки*. Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2011. 207 с.
16. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. *Полупроводниковая электроника. Справочник*. К.: Наукова думка, 1975. 704 с.
17. Готра З.Ю. *Технология микроэлектронных устройств. Справочник*. М.: Радио и связь, 1991. 528 с.
18. Ленков С.В., Ликов О.І., Мокрицький В.А., Зубарев В.В. *Оптоелектроніка інфрачервоного діапазону: матеріали, прилади, системи. Монографія*. Одеса: Поліграф, 2005. 356 с.
19. Sodha M.S., Eastman P.C. *Phys Rev*. 1957, **108**(6), 1373–1375.
20. Горюнова Н.А. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. М.: Советское радио, 1968. 268 с.
21. Баранский П.И., Курило П.М. *ФТТ*. 1964, **6**(1), 54–57.
22. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. *Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и материаловедение*. М.: Наука, 1980. 255 с.
23. Гладышевский Е.И. *Кристаллохимия силицидов и германидов. Схемы, таблицы*. М.: Металлургия, 1971. 296 с.

Поступила 18.01.16

После доработки 10.02.16

### Summary

The effect of various impurities on the kinetics of electronic processes in  $n$ -Ge(Sb) single crystals was investigated. In the crystals of  $n$ -Ge(Sb+Si) and of germanium doped with the rare earth elements, the substantial decrease of the charge carrier mobility in the region of predominantly impurity scattering (at 77 K) was established, and the explanation of this effect was given.

*Keywords: germanium, impurities, Hall effect, Hall coefficient, charge carrier mobility.*