

УДК 621.315.592

Влияние строения на электропроводность кристаллов полупроводникового германия

А.Ф. Шиманский^{а*},

О.И. Подкопаев^б, В.В. Вахрин^б

^а Сибирский федеральный университет

Россия 660025, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б ОАО «Германий»

Россия 660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1¹

Received 4.10.2011, received in revised form 11.10.2011, accepted 18.10.2011

Установлен характер взаимосвязи электропроводности и строения поликристаллических образцов германия полупроводникового оптического качества (ГПО) и особо чистого германия (ОЧГ). Удельная электрическая проводимость ГПО снижается при уменьшении размера кристаллитов, что связано с уменьшением подвижности носителей заряда, вызванным их рассеянием на границах кристаллитов. Противоположная тенденция выявлена при исследовании ОЧГ, его электропроводность возрастает с уменьшением размера кристаллитов вследствие увеличения концентрации поверхностных электронных состояний.

Ключевые слова: полупроводники, германий, электропроводность, поверхностные электронные состояния.

Введение

В настоящее время востребованы материалы с уникальным сочетанием электрофизико-механических свойств. К их числу принадлежат монокристаллы германия с минимальным содержанием примесей и дефектов. Такие кристаллы имеют колоссальную перспективу в связи с развитием полупроводниковых нанотехнологий. Они используются в фотоэлектронике в качестве подложек для эпитаксиальных $A^{III}-B^V$ оптико-электронных структур, которые требуются для изготовления солнечных элементов на основе систем GaInP/GaInAs/Ge, являющихся эффективными фотопреобразователями, имеющими к.п.д. выше 39 % [1].

Малодислокационный особо чистый германий (ОЧГ) необходим для производства радиационно стойких фотоэлектрических детекторов, где требуются кристаллы с содержанием линейных дефектов порядка 100 см^{-2} и концентрацией электрически активных примесей на уровне $10^9-10^{10} \text{ см}^{-3}$ [2].

Одной из проблем производства особо чистого германия является контроль примесей, содержание которых находится на уровне чувствительности современных аналитических прибо-

* Corresponding author E-mail address: shimanaf@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

ров. Это обстоятельство, а также известный факт, согласно которому в ОЧГ преобладают примеси одного (акцепторного) типа, преимущественно В, Ga, Al [3], обусловили использование электрического метода для определения концентрации примесей, основанного на холловских измерениях. Электрические измерения осуществляют при низкой температуре в интервале от 80 до 200 К, соответствующем области истощения примесей, и проводят их как на монокристаллических, так и на поликристаллических образцах.

В связи с этим представляет интерес вопрос о взаимосвязи электропроводности и строения кристаллов германия, на изучение которого направлена настоящая работа.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на поликристаллических образцах двух типов: особо чистого германия (ОЧГ) с концентрацией электрически активных примесей на уровне 10^{10} см^{-3} и оптического германия марки ГПО, легированного сурьмой, с содержанием легирующей примеси на уровне $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Кристаллы ОЧГ получали методом зонной плавки в контейнерах из аморфного кварца с комбинированным покрытием состава $\text{C}+\text{SiO}_2$ [4]. В качестве исходного сырья использовали германий марки ГПЗ. Химическая чистота ГПЗ, соответствующая марке 6N (99,9999 масс. %), определяет удельное электросопротивление материала $\geq 47 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре. Зонную плавку производили в печи с индукционным нагревом, в атмосфере водорода, ширина расплавленной зоны составляла 50 мм, скорость ее перемещения 3 мм/мин, количество проходов >5 .

Для получения кристаллов ГПО использовали установку горизонтальной направленной кристаллизации, где в среде водорода при 1273 К производилось расплавление германия, легированного сурьмой, затем осуществлялась кристаллизация со скоростью 2 мм/мин.

Из закристаллизованных слитков германия марок ОЧГ и ГПО вырезали квадратные пластины $12\times 12 \text{ мм}^2$, толщиной 1,0 мм. Микроструктуру образцов выявляли путем травления в смеси азотной и плавиковой кислот, взятых в соотношении 3:1. Размер зерен определяли методом секущих по микрофотографиям, снятым на микроскопе Nikon Epihot 300. Электрическое сопротивление кристаллов измеряли четырехзондовым методом с помощью установки Escoria HMS-5000 в температурном интервале от 80 до 300 К с ошибкой, не превышающей 5 %.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены графики температурной зависимости удельного электрического сопротивления ρ и удельной электрической проводимости σ исследуемых поликристаллических образцов германия.

Из приведенных данных следует, что при изменении температуры в диапазоне 80–300 К для образцов ОЧГ удельная электрическая проводимость увеличивается от 2×10^{-5} до $0,02 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, для ГПО σ изменяется от 20,0 до $40,0 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. В интервале температуры от ~ 130 до ~ 200 К находится область истощения примесей, характеризующаяся постоянством электропроводности. Данная область отвечает равенству концентраций носителей заряда и электроактивных примесей. По значениям σ и величине холловской подвижности носителей заряда в области истощения примесей производится оценка их концентрации в образцах особо чистого германия.

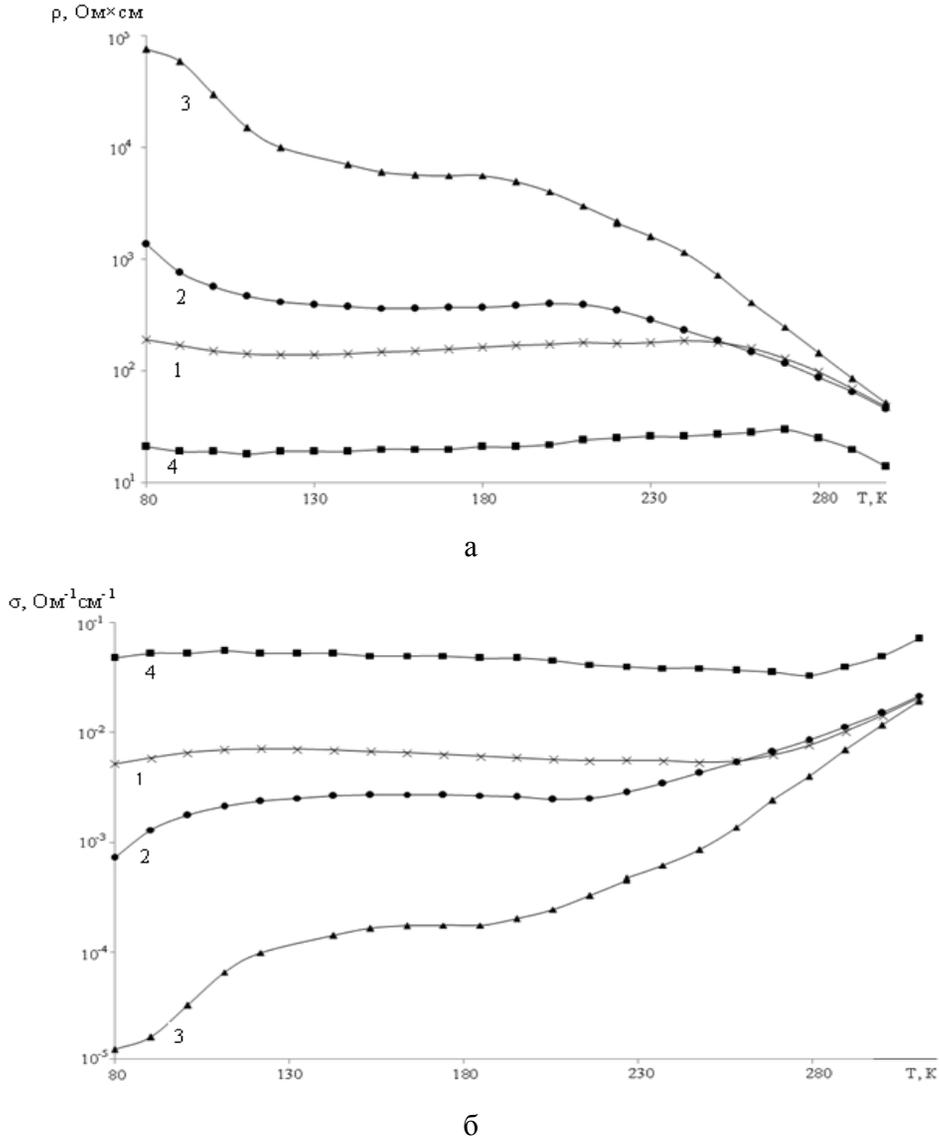


Рис. 1. Графики температурной зависимости удельного электрического сопротивления (а) и удельной электрической проводимости (б) поликристаллических образцов германия с различным размером кристаллитов: 1 – 0,5; 2 и 4 – 4,0; 3 – 11,0 мм

Из приведенных данных следует, что удельная электрическая проводимость кристаллов германия определяется также их микроструктурой и зависит от размера кристаллитов. На рисунке 2 приведены графики зависимости удельной электрической проводимости от их среднего размера при температуре 200 К, соответствующей области истощения примесей. Установлено, что σ оптического германия увеличивается от $3,5 \times 10^{-2}$ до $7,5 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при возрастании размера кристаллитов от 3,5 до 8,0 мм, что связано с уменьшением подвижности носителей заряда, вызванным рассеянием на ограничивающих кристаллиты поверхностях, как одного из видов структурных несовершенств. Очевидно, что с возрастанием размера кристаллитов уменьшается удельная поверхность их границ – фактора рассеяния носителей.

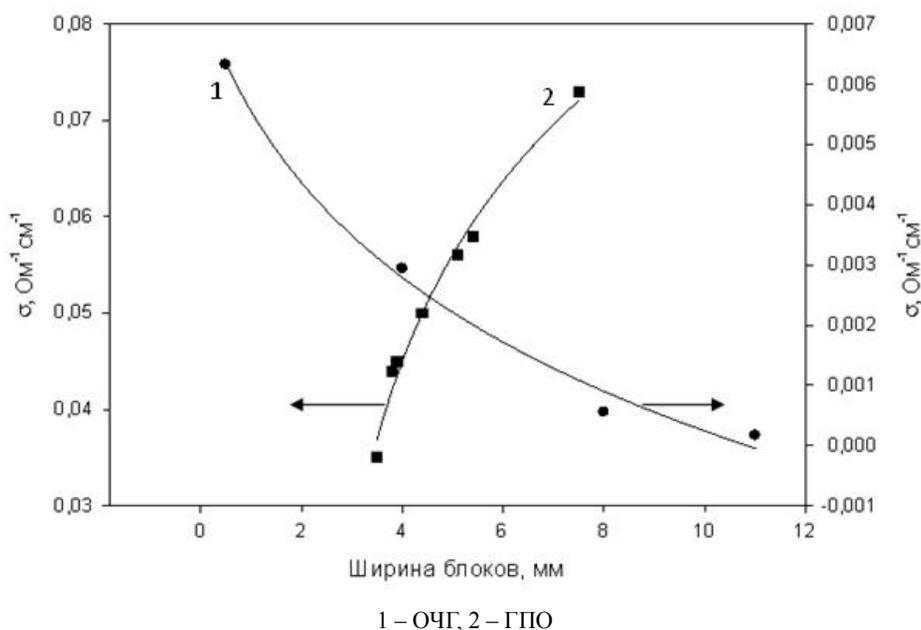


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости от размера зерен

Противоположную картину наблюдали при исследовании кристаллов ОЧГ, их удельная электропроводность уменьшалась от $6,3 \times 10^{-3}$ до $0,5 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹ в интервале среднего размера кристаллитов от 0,5 до 10 мм. При переходе от поликристаллического к монокристаллическому строению для одного и того же материала σ понижается до $0,1 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹.

Выявленная закономерность изменения электропроводности ОЧГ объясняется наличием в полупроводниках поверхностных электронных состояний, обусловленных обрывом кристаллической решетки и нарушением периодичности потенциала. В 1932 г. Тамм, рассматривая простейшую одномерную модель полубесконечного кристалла как последовательность потенциальных барьеров, ограниченную потенциальной «стенкой», пришёл к выводу о возможности существования поверхностных состояний (ПС), концентрация которых на идеальной поверхности должна быть равна поверхностной концентрации атомов в кристалле, т.е. $\sim 10^{15}$ см⁻² [5]. Позднее в работе [6] экспериментально была установлена концентрация ПС в германии, которая составила 10^{11} см⁻². Соответственно этому при концентрации свободных носителей заряда в оптическом Ge $\sim 10^{15}$ см⁻³ нейтрализация поверхностного заряда происходит на протяжении нескольких постоянных решетки, составляющем $10^{-4} \div 10^{-5}$ см. Совершенно иначе дело обстоит с ОЧГ, где концентрации носителей и ПС соизмеримы, и по этой причине область поверхностного потенциала проникает глубоко в объем кристалла. При этом рассеянием носителей заряда на границах блоков и уменьшением их подвижности, в отличие от оптического германия, можно пренебречь. Такое допущение справедливо, если длина свободного пробега носителей $l_{\text{сн}}$ значительно меньше глубины области пространственного заряда L . В германии $l_{\text{сн}}$ составляет $\sim 10^{-5}$ см [8]. Таким образом, условие $L \gg l_{\text{сн}}$ в ОЧГ выполняется, в то время как в оптическом германии L и $l_{\text{сн}}$ соизмеримы и наблюдается зависимость подвижности от строения исследуемого образца.

Заключение

На основании проведенных исследований можно заключить, что характер зависимости электропроводности германия от размера кристаллитов определяется концентрацией содержащихся в нем примесей. Удельная электрическая проводимость особо чистого германия уменьшается с увеличением среднего размера кристаллитов, что необходимо учитывать при контроле содержания в нем примесей по данным электрических измерений.

Список литературы

1. Dimroth F., Kurtz S. // MRS Bull, 2007. Vol. 32 N 3. P.230.
2. Claeys Cor L., Simoen E. // Germanium-based technologies: from materials to devices / Elsevier. 2007. P. 449.
3. Гусев А. В. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Н. Новгород, 1993.
4. Пат. 235476 (2008) // Гиредмет. 2009.
5. Тамм И. Е. // Журн. exper. и теор. физики. 1933. Т. 3. С.34.
6. Коноворов П.П., Яфясов А.М. Физика поверхности полупроводниковых электродов. СПб.: Изд. С.-Петербург. ун-та, 2003. 529 с.
7. Пека Г.П. Физика поверхности полупроводников. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1967. 190 с.

Influence of Crystal Structure on the Electrical Conductivity of Semiconducting Germanium

**Alexander F. Shimanskiy^a,
Oleg I. Podkopaev^b and Victor V. Vahrin^b**
^a Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia
^b OJSC "Germanium"
1 Transportny, Krasnoyarsk, 660027 Russia

The correlation of the electrical conductivity and structure of polycrystalline semiconductor optical germanium (SOGe) and high-pure germanium (HPGe) is established. The conductivity of SOGe is reduced with decrease of grain size, that is connected to decrease of carrier mobility, as result of dispersion on crystallites boundaries. The conductivity of HPGe is increased with reduced grain size, following increased electronic surface states concentration.

Keywords: semiconductors, germanium, the electrical conductivity, electronic surface states.
