

©1995 г.

ОСНОВНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ СЕРЕБРА, ЗАМЕЩАЮЩИХ УЗЛЫ РЕШЕТКИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

Р.З.Кязимзаде

Азербайджанская государственная нефтяная академия,
700001, Баку, Азербайджан
(Получена 13 декабря 1994 г. Принята к печати 14 декабря 1994 г.)

На основе холловских измерений определены энергии активации акцепторных состояний замещающих узлы решетки атомов Ag_s в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Показано, что энергия активации акцепторных состояний Ag_s растет линейно с содержанием кремния. В кристаллах с $x \leq 0.6$ Ag_s ведет себя как трехкратный акцептор, как и в германии. При более высоких содержаниях Si в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ и в самом кремнии Ag_s является двухкратным акцептором. Обсуждаются вопросы, связанные с расщеплением акцепторных состояний Ag_s в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, обусловленным хаотическим распределением компонентов матрицы.

Примесь серебра в германии ведет себя как трехкратный акцептор, 3 энергетических уровня которого расположены в запрещенной зоне следующим образом: $E_v + 0.13 \text{ эВ}$, $E_c - 0.29 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.09 \text{ эВ}$ [1]. Эти энергии отвечают состояниям атомов серебра: нейтрального Ag^0 , однократно заряженного Ag^- и двукратно заряженного Ag^{--} . Считается, что все эти уровни относятся к замещающим узлы решетки атомам серебра Ag_s в соответствии с моделью тетраэдрических ковалентных связей. Максимальная растворимость Ag_s в германии составляет примерно 10^{15} см^{-3} [1]. В кремнии, легированном серебром, обнаружены несколько глубоких уровней как акцепторного, так и донорного характера: $E_v + 0.32 \text{ эВ}$ (донор) и $E_c - 0.22 \text{ эВ}$ (акцептор) [2]; $E_v + 0.26$ (донор) и $E_c - 0.28 \text{ эВ}$ (акцептор) [3]; $E_v + 0.33 \text{ эВ}$ (донор) и $E_c - 0.36 \text{ эВ}$ (акцептор) [4]; $E_v + 0.405 \text{ эВ}$ (донор) и $E_c - 0.593 \text{ эВ}$ (акцептор) [5]. Идентификация этих уровней не произведена. Предполагается, что ряд уровней относится к образованиям различных ассоциаций атомов серебра и комплексов с другими дефектами. Максимальная растворимость серебра в Si, по данным [6], составляет примерно $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Настоящая работа посвящена исследованию энергетического спектра основных примесных состояний замещающих узлы решетки атомов серебра Ag_s в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) с целью установления

закономерностей изменения энергии связи этих состояний с изменением состава твердого раствора, а также их энергетических положений в кремнии.

Однородные кристаллы твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с электронной и дырочной проводимостями выращивались методом кристаллизации из большого объема. Легирование кристаллов серебром производилось диффузионным методом при температурах $1100 \div 1250$ К. Исходная эффективная концентрация мелких акцепторных N_a или донорных N_d центров в образцах до легирования серебром составляла $10^{13} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В зависимости от состава кристалла максимальная концентрация Ag_s в образцах изменялась от 10^{15} до $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, уменьшаясь с ростом содержания кремния в кристалле. Энергия активации акцепторных состояний Ag_s в кристаллах определялась из экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициента Холла R_H в интервале $60 \div 350$ К. Концентрация свободных электронов и дырок рассчитывалась из данных коэффициента Холла с учетом холл-фактора.

В зависимости от исходной величины N_a или N_d , а также от температуры диффузионного легирования в кристаллах проявляется тот или иной акцепторный уровень Ag_s . Результаты анализа зависимости R_H от T для большого набора образцов с различным составом и содержанием примесных центров показывают, что во всем диапазоне исследованных составов Ag_s ведет себя как трехкратный акцептор, как и в Ge.

На рис. 1 представлен характерный ход кривых $R_H(T)$ на примере кристалла, содержащего 20 ат% Si, в котором проявляется третье акцепторное состояние Ag_s . Кривые 1 и 2 отвечают случаям частичной компенсации уровня и нулевой степени компенсации. В обоих случаях образцы, обладавшие электронной проводимостью, после легирования серебром не изменили тип проводимости. Плато в области низких T на кривой 2 обусловлено избытком электронов, оставшихся на мелких донорах после компенсации акцепторных состояний Ag_s .

Анализ температурных зависимостей концентрации свободных электронов или дырок в кристаллах, в которых проявляется тот или иной уровень Ag_s , производился на основании уравнений электронной-тральности. Полученные результаты показывают следующие особен-

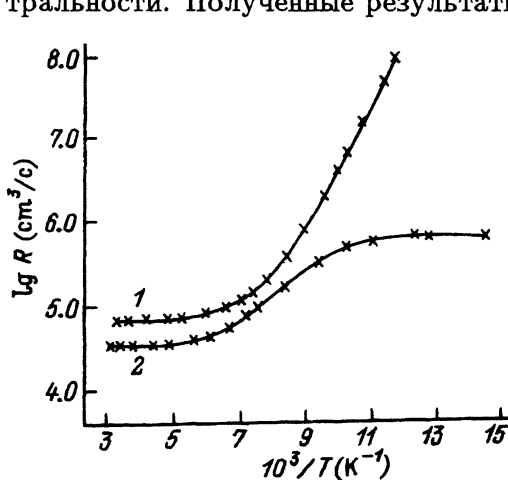


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла R_H кристаллов $\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$, в которых проявляется третье акцепторное состояние примеси Ag_s . Компенсации: 1 — частичная, 2 — нулевая.

ности: температурные зависимости концентрации свободных-носителей заряда, обусловленные ионизацией атомов или ионов серебра, не описываются в рамках локального примесного уровня с определенной энергией активации ΔE ; увеличение степени компенсации уровней приводит к росту их энергии активации. Эти особенности косвенно свидетельствуют о расщеплении (размытии) уровней Ag_s в запрещенной зоне твердых растворов.

Расщепление акцепторных состояний в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ имеет место также в случае примеси меди [7] и носит общий характер для глубоких центров в твердых растворах. Причиной такого расщепления является следующее [8]. Известно, что в твердых растворах компоненты в решетке кристалла размещаются по закону случайного распределения (хаотически). В этом случае одна и та же примесь замещения, в нашем случае Ag_s , в $Ge_{1-x}Si_x$ может находиться в различном окружении. Поскольку волновые функции глубоких центров локализованы в непосредственной близости от них, неидентичность ближайшего окружения примеси, находящейся в разных узлах решетки, приводит к различной энергии активации этих примесей. Таким образом, вместо уровней с одинаковым значением ΔE , отвечающих энергии активации глубокого центра в простом полупроводнике, в твердых растворах имеет место размытие этих уровней в полосу. Учитывая это обстоятельство, в твердых растворах следует оперировать понятием усредненной энергии активации глубокого примесного центра. Величину этого параметра для уровней Ag_s определяли так же, как и в случае примеси меди в $Ge_{1-x}Si_x$ [7], а именно находилось то значение ΔE , которое в уравнении электрической нейтральности наилучшим образом описывает ход кривых температурной зависимости концентрации дырок (электронов) в кристаллах с нулевой степенью компенсации уровня. Отметим, что максимальное отклонение величины ΔE от усредненного значения при различных T для каждого состава составляет не более $\pm 5\%$, как и в случае примеси Cu_s [7].

Результаты проведенных расчетов показывают, что усредненные энергии активации всех трех акцепторных уровней Ag_s в $Ge_{1-x}Si_x$ изменяются линейно с составом:

$$\begin{aligned}\Delta E_1^x &= (\Delta E_1^0 + 0.36x) \text{ эВ}, \\ \Delta E_2^x &= (\Delta E_2^0 + 0.47x) \text{ эВ}, \\ \Delta E_3^x &= (\Delta E_3^0 + 0.58x) \text{ эВ}\end{aligned}\quad (1)$$

где $\Delta E_1^0 = 0.13$, $\Delta E_2^0 = 0.48$, $\Delta E_3^0 = 0.67$. Отсчет энергии уровней ведется от потолка валентной зоны. Для второго и третьего акцепторных состояний Ag_s из экспериментов определялись энергетические расстояния от дна зоны проводимости, ввиду нахождения их в верхней половине запрещенной зоны. Перерасчет энергии к валентной зоне для этих уровней производился по данным [9].

Согласно (1) акцепторные состояния Ag_s в Si имеют значение $\Delta E_1 = E_v + 0.49 \text{ эВ}$, $\Delta E_2 = E_v + 0.95 \text{ эВ}$ и $\Delta E_3 = E_v + 1.25 \text{ эВ}$. Величина ΔE_3 , соответствующая состоянию Ag^{--} , превышает значение ширины запрещенной зоны Si. Отсюда ясно, что Ag_s в Si может проявиться только как двукратный акцептор (Ag^0 и Ag^-) в отличие от Ge. На

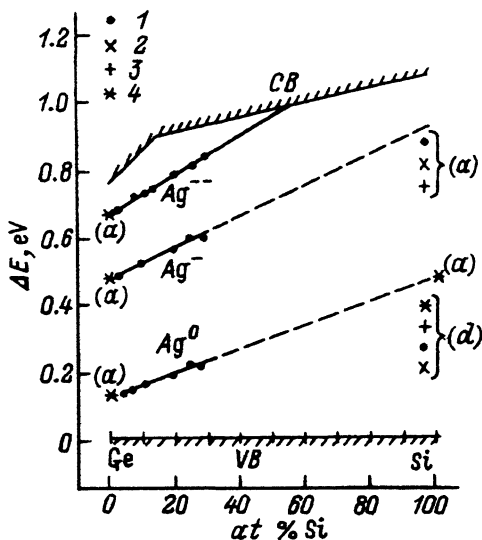


Рис. 2. Схема основных примесных состояний в Ge, Si и $Ge_{1-x}Si_x$, легированных серебром [(a) — акцептор, (d) — донор]. Энергии уровней в Si представлены по литературным данным: 1 — [2], 2 — [3], 3 — [4], 4 — [5], Черными кружками отмечены также результаты данной работы для $x \leq 0.3$.

рис. 2 показан ход изменения энергий активации акцепторных состояний Ag_s в $Ge_{1-x}Si_x$ согласно (1). (Изменение ширины запрещенной зоны $Ge_{1-x}Si_x$ с составом построено по данным [9]). Темными кружками обозначены экспериментально полученные значения энергий. Там же представлены литературные данные по уровням, наблюдаемым в Ge и Si легированных серебром. На рис. 2 показано, что в $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si до примерно 60 ат% Ag_s ведет себя как трехкратный акцептор. В кристаллах с более высоким содержанием кремния и в самом Si Ag_s остается двукратным акцептором.

Как видно на рис. 2, расчетное значение ΔE_1 в Si, согласно (1), фактически совпадает с акцепторным уровнем, определенным в работе [5]. Однако отнесение этого уровня к первому акцепторному уровню Ag_s в Si вызывает сомнение, поскольку авторы [5] не наблюдали какие-либо другие уровни, расположенные в верхней половине запрещенной зоны Si. Аналогичные суждения можно привести и по акцепторным уровням, расположенным в верхней половине запрещенной зоны Si [2-4]. В этом случае отсутствие акцепторного уровня в нижней половине запрещенной зоны Si не позволяет отнести найденные уровни к Ag_s . Причиной отсутствия литературных данных по акцепторным состояниям атомов Ag_s в Si очевидно является малая растворимость серебра с образованием именно такого типа дефектов. Такая ситуация имеет место и в случае Cu_s в Si [7,10].

Резюмируя полученные данные, можно сделать следующее заключение. В кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si до приблизительно 60 ат% атомы Ag_s являются трехкратными акцепторами, как и в Ge. В $Ge_{1-x}Si_x$ при $x \gtrsim 0.6$ и в самом кремнии замещающие атомы примеси серебра ведут себя как двукратные акцепторы. Энергия активации акцепторных состояний Ag_s в $Ge_{1-x}Si_x$ растет линейно с содержанием кремния в кристалле. В твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ имеет место размытие (расщепление) акцепторных уровней Ag_s , обусловленное хаотическим распределением матрицы.

- [1] Л. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).
- [2] Б.И. Болтакс, Сюэ-Ши-инь. *ФТТ*, **2**, 2677 (1960).
- [3] F.L. Thiel, S.K. Gandhi. *J. Appl. Phys.*, **41**, 254 (1970).
- [4] W. Fahrner, A. Goetzberher. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 329 (1972).
- [5] L.D. Yau, C.T. Sah. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 157 (1972).
- [6] E. Schibli, A.G. Milnes. *Mater. Sci. Eng.*, **2**, 173 (1867).
- [7] Г.Х. Аждаров, Р.З. Кязимзаде, В.В. Мир-Багиров. *ФТП*, **26**, 553 (1992).
- [8] L. Samuelson. *Proc. XIII Int. Conf. on Def. Semicond.* (USA, California, 1984).
- [9] K. Srinivasan, A. Sher, A. Chen. *Phys. Rev. B*, **33**, 1026 (1986).
- [10] R. Hall, J.H. Racette. *J. Appl. Phys.*, **35**, 379 (1964).

Редактор Т.А. Полянская

Ground impurity states of substitutional silver atoms in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ crystals

R.Z. Kyasimzade

State Oil Academy, 370000 Baku, Azerbaijan
