

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЯ С МНОГОЗАРЯДНЫМИ АКЦЕПТОРАМИ I ГРУППЫ В ГЕРМАНИИ

Котина И. М., Курятков В. В., Новиков С. Р., Прокофьева Т. И.

Исследуются изменения спектра энергетических состояний, сечений рекомбинации и зарядовых состояний многозарядных акцепторов Cu, Ag и Au при образовании комплексов с литием в германии. Анализируются факторы, определяющие изменения. Используются методы емкостной спектроскопии глубоких центров.

Несмотря на большое внимание, уделяющееся исследованию комплексообразования в полупроводниках, ряд вопросов, связанных с взаимодействием, в котором участвуют многозарядные примеси, остается невыясненным. К ним относятся: 1) условия образования многозарядных комплексов (концентрация реагирующих компонент, их зарядовые состояния); 2) факторы, определяющие изменение энергии связи для каждой из орбиталей многозарядной примеси; 3) степень изменения сечений фотоионизации и рекомбинации примесей при образовании комплексов. Выяснение этих вопросов важно как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В настоящей работе на примере взаимодействия лития с многозарядными акцепторами I группы Cu, Ag и Au в германии исследуется изменение спектра энергетических уровней, сечений рекомбинации и зарядовых состояний акцепторов при образовании комплексов.

Для исследования использовался *p*-Ge, выращенный в вакууме, с концентрацией кислорода 10^{14} см^{-3} , легированный галлием в концентрации $(1 \div 2) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Многозарядные акцепторы Cu, Ag и Au вводились в кристаллы во время их роста в концентрации $N_A = (1 \div 7) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Литий вводился путем диффузии при $380 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15—35 мин. Такой режим приводил к образованию плавного *p*—*n*-перехода и обеспечивал наличие областей с различной концентрацией лития при одинаковой концентрации акцепторов. В настоящей работе приводятся данные, полученные при исследовании тех областей, где концентрация лития находилась в пределах $N_A < N_{\text{Li}} < 2N_A$.

Измерения проводились в области температур $50 \div 250 \text{ K}$ на барьерах Шоттки методами ИРЕ и DLTS на установке, описанной в работе [1].

На рис. 1 приведен спектр DLTS для образцов, содержащих серебро и литий. На этом спектре пик I соответствует уровню серебра $E_v + 0.13 \text{ эВ}$ [2], а пики II, III, IV — уровням $E_v + 0.08$, $E_v + 0.17$ и $E_v + 0.33 \text{ эВ}$ соответственно. Пики II—IV появляются только после введения лития, причем это сопровождается уменьшением концентрации индивидуальной примеси серебра в образцах. Характерным является также то, что уровни $E_v + 0.17$ и $E_v + 0.33 \text{ эВ}$ всегда содержатся в образцах в равной концентрации, т. е. принадлежат одному и тому же центру.

Аналогичные измерения были проведены на образцах, содержащих золото и литий. В спектре DLTS (рис. 2), кроме пика I, соответствующего уровню золота $E_v + 0.15 \text{ эВ}$ [2], имеются пики II—IV, соответствующие уровням с энергиями ионизации $E_v + 0.18$, $E_v + 0.21$ и $E_v + 0.39 \text{ эВ}$. При этом, как и в случае образцов с серебром, два уровня $E_v + 0.21$ и $E_v + 0.30 \text{ эВ}$ (пики III, IV) принад-

лежит одному центру и появление новых уровней сопровождается уменьшением концентрации индивидуальной примеси золота.

На рис. 3 представлен спектр DLTS образцов, содержащих медь и литий. Кроме уровней меди $E_p + 0.32$ эВ [2] (пик I), появляется новый уровень $E_p + 0.18$ эВ, соответствующий пику II.

Исследование верхней половины запрещенной зоны производилось методом ИРЕ по генерации электронов. Заполнение уровней электронами при этом осуществлялось путем подсветки со стороны базы диода светом с длиной волны из области собственного поглощения германия. Проведенные измерения показали, что в верхней половине запрещенной зоны имелись только уровни исходных акцепторов.

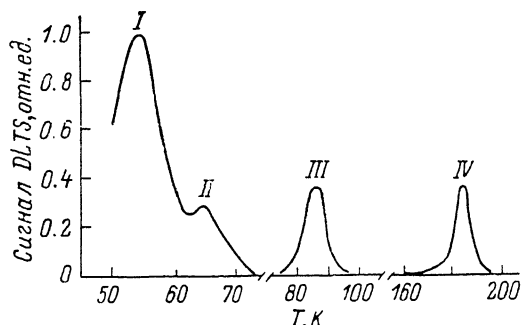


Рис. 1. Спектр DLTS образцов, содержащих серебро и литий.

Пики: I — серебро $E_p + 0.13$, II — $E_p + 0.08$, III — $E_p + 0.172$, IV — $E_p + 0.33$ эВ; $\tau_{\max} = 1.82$ мс.

Таким образом, введение лития в кристаллы, содержащие многозарядные акцепторы, привело к образованию комплексов, энергетические уровни которых расположены в нижней половине запрещенной зоны германия. Для определения природы образовавшихся комплексов и их зарядовых состояний были исследованы зависимости энергий ионизации от величины среднего электрического поля.

Известно, что при генерации носителей в притягивающем поле центра имеет место эффект Пула—Френкеля [3], состоящий в уменьшении энергии терми-

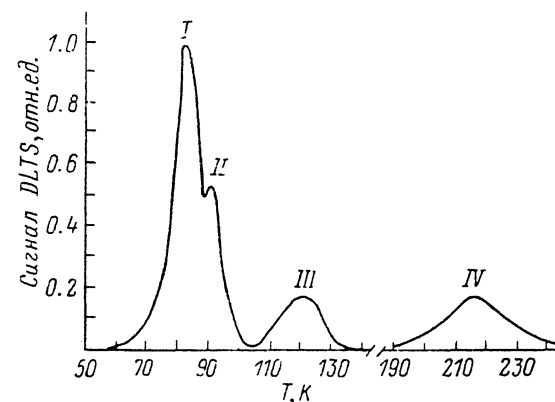


Рис. 2. Спектр DLTS образцов, содержащих золото и литий.

Пики: I — золото $E_p + 0.15$, II — $E_p + 0.18$, III — $E_p + 0.21$, IV — $E_p + 0.39$ эВ.

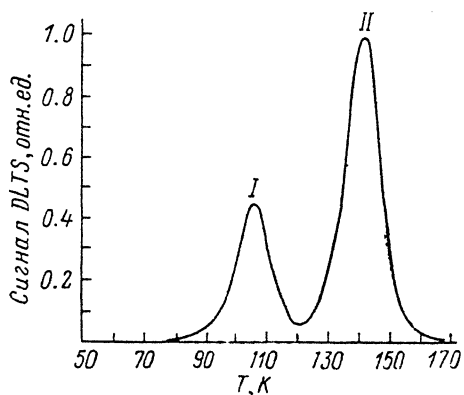


Рис. 3. Спектр DLTS образцов, содержащих медь и литий.

Пики: I — медь $E_p + 0.32$, II — $E_p + 0.18$ эВ; $\tau_{\max} = 1.82$ мс.

ческой ионизации центра при приложении внешнего электрического поля E на величину

$$\Delta E_a = a \sqrt{E}, \quad (1)$$

где a — константа Пула—Френкеля.

Впервые на глубоких центрах в германии эффект Пула—Френкеля наблюдался в работах [2, 4]. При этом было обнаружено, что величина константы Пула—Френкеля зависит от зарядового состояния центра. Так, для центров Си и Ni с зарядом (-1) она оказалась равной соответственно $1.4 \cdot 10^{-4}$ Кл \times $V^{1/2} \cdot \text{см}^{1/2}$ [4] и $9 \cdot 10^{-5}$ Кл \cdot $V^{1/2} \cdot \text{см}^{1/2}$ [2], а для центров меди с зарядом (-2) — $2 \cdot 10^{-4}$ Кл \cdot $V^{1/2} \cdot \text{см}^{1/2}$.

В настоящей работе исследование эффекта Пула—Френкеля производилось путем измерения спектров DLTS при различных напряженностях электрического поля. Для всех центров увеличение электрического поля приводило к сдвигу спектров DLTS в сторону меньших температур, что свидетельствовало об уменьшении энергии ионизации уровней. Величина энергии ионизации определялась из выражения для скорости термической ионизации в предположении независимости сечения захвата от температуры

$$\tau_p = (AT^2)^{-1} \exp \frac{E_a - \Delta E_a}{kT}. \quad (2)$$

Оказалось, что уменьшение энергии ионизации с увеличением электрического поля происходит по закону \sqrt{E} , т. е. имеет место эффект Пула—Френкеля. Последнее свидетельствует об акцепторной природе наблюдаемых комплексов. Определенные величины констант Пула—Френкеля для всех уровней комплексов приведены в таблице. Сравнение их с вышеприведенными константами для известных центров дает основание считать, что уровни $E_p + 0.17$ (CuLi), $E_p + 0.39$ (AuLi) и $E_p + 0.33$ эВ (AgLi) принадлежат центрам с зарядом (-2) , все остальные уровни — центрам с зарядом (-1) .

Таким образом, из всей совокупности полученных данных можно сделать однозначный вывод: в результате взаимодействия лития с акцепторами I группы в германии при концентрации лития и акцепторов в пределах $N_A < N_{Li} < 2N_A$ образуются двухзарядные и однозарядные комплексы, имеющие акцепторный характер. Этими комплексами в соответствии с моделью Рейсса, Фуллера, Морина [5] являются соответственно двухионный комплекс ALi и трехионный комплекс $A2Li$.

Если сопоставить энергии ионизации комплексов с энергиями ионизации индивидуальных примесей, то оказывается, что энергия связи для каждой из орбиталей примеси изменяется в присутствии лития в пределах погрешности на одну и ту же величину. Более того, это изменение одинаково для всех примесей. Действительно, для серебра $E_p + 0.65 \xrightarrow{+Li} E_p + 0.33$, $E_p + 0.46 \xrightarrow{+Li} E_p + 0.17$ эВ; для золота $E_p + 0.70 \xrightarrow{+Li} E_p + 0.39$, $E_p + 0.54 \xrightarrow{+Li} E_p + 0.21$ эВ; для меди $E_p + 0.48 \xrightarrow{+Li} E_p + 0.18$ эВ. Интересно отметить, что в случае комплекса CuLi должен быть еще уровень $E_p + 0.018$ эВ ($E_p + 0.3 \xrightarrow{+Li} E_p + 0.018$). Такой уровень действительно наблюдался Халлером в работе [6], однако был приписан комплексу Cu2Li.

Вопрос об изменении энергии связи электрона с донором в присутствии акцептора для водородоподобных примесей рассматривался в работе [7]. Было показано, что образование донорно-акцепторных пар в случае, когда расстояние между примесями R больше борковского радиуса a_0 , приводит к уменьшению энергии связи на величину

$$\delta E_A = -\frac{q^2}{\epsilon R} \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{2R}{a_0} \right) \right]. \quad (3)$$

Здесь первый член представляет собой потенциал, создаваемый акцептором в месте нахождения донора, второй член описывает поправки к этому потенциалу, обусловленные наличием распределения электронной плотности.

Параметры глубоких уровней комплексов лития с Cu, Au и Ag в германии

Комплексе	E_a , эВ (10%) *	σ_p , см ² (90%) *	$a \cdot 10^4$ (30%) * B ^{1/2} · см ^{1/2}
(CuLi)	0.020	—	—
(Cu2Li)	0.025	—	—
(CuLi) ²⁻	0.18	$8 \cdot 10^{-15}$	1.8
(Cu2Li) ⁻	0.18	$5 \cdot 10^{-13}$	0.3
(AuLi) ⁻	0.21	$1 \cdot 10^{-14}$	0.3
(AuLi) ²⁻	0.39	$8 \cdot 10^{-15}$	2.2
(Ag2Li) ⁻	0.08	$3 \cdot 10^{-15}$	0.6
(AgLi) ⁻	0.17	$5 \cdot 10^{-13}$	0.5
(AgLi) ²⁻	0.33	$8 \cdot 10^{-15}$	2.0

Примечание. * В скобках указана погрешность измерений.

Анализ выражения (3) показывает, во-первых, что основной вклад в изменение энергии связи дает первый член и, во-вторых, что наблюдаться будут только пары с межзонным расстоянием, превышающим $2 a_0$, т. е. большим 50 \AA .

В случае многозарядных примесей энергии ионизации в десятки раз больше энергий ионизации мелких водородоподобных примесей, поэтому в этом случае будут проявляться пары с межзонным расстоянием, в десятки раз меньшим. Можно предполагать, что изменение энергии при этом будет определяться соотношением между радиусом орбитали r и межпримесным расстоянием R . Если расстояние между примесями R меньше радиуса орбитали, то экранирование потенциала донора не будет, и изменение энергии связи может определяться потенциалом $e^2/\epsilon R_0$.¹ При R , больших r , как и в случае водородоподобных примесей, должен быть член, учитывающий экранирование потенциала донора. Исходя из этих соображений, мы можем интерпретировать полученные экспериментальные данные следующим образом. Так как изменение энергии связи при образовании двухионных комплексов одинаково для всех акцепторов, то расстояние между ионами во всех парах LiA одно и то же. Независимость величины изменения энергии связи от радиуса орбитали примеси обусловлена тем, что расстояние R меньше r . В этом случае, если принять диэлектрическую проницаемость германия $\epsilon=16$ даже на малых расстояниях от примеси, изменение энергии связи на 0.3 эВ соответствует расстоянию между примесями $R=2.8 \text{ \AA}$. Последнее совпадает с расстоянием между узлом решетки и тетраэдрическим междоузлем в направлении $\langle 100 \rangle$. Литий, как известно, проявляет донорные свойства, находясь в тетраэдрическом междоузлии [8], а многозарядные акцепторы Ag , Au , Cu занимают узлы. Следовательно, можно предполагать, что при образовании пар с многозарядным акцептором, когда этот акцептор однократно отрицательно заряжен, как это было в наших экспериментах, литий располагается в следующем ближайшем междоузлии.

При образовании трехионного комплекса изменение энергии связи дырки с двухионным комплексом уже различно для различных примесей. Как видно из таблицы, оно минимально для комплекса LiCu и максимально для комплекса LiAg . Выяснение причин этого явления требует дальнейших исследований.

Определенные значения сечений захвата дырки комплексами находятся в полном соответствии с их акцепторной природой. Однако следует отметить, что их можно использовать лишь как оценочные из-за недостаточной точности определения сечений захвата по методу DLTS.

Таким образом, впервые исследовано влияние образования комплексов на энергию связи дырки для каждой из орбиталей акцептора. Показано, что, когда расстояние между взаимодействующими ионами меньше радиуса орбитали, величина изменения энергии связи определяется потенциалом, создаваемым донором в месте нахождения акцептора.

В полном соответствии с теорией Рейса, Фуллера, Морина наблюдалось, что взаимодействие между многозарядными акцепторами I группы и литием в германии приводит к образованию комплексов, имеющих акцепторный характер. Число зарядовых состояний этих комплексов меньше числа зарядовых состояний исходных акцепторов на число ионов лития в комплексе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Курятков В. В., Тубольцев Ю. В. — Препринт ЛИЯФ. Л., 1987. № 1257.
- [2] Котина И. М., Корятков В. В., Новиков С. Р., Пирожкова Т. И. — ФТП, 1987, т. 21, в. 6, с. 1039—1043.
- [3] Frenkel J. — Phys. Rev., 1938, v. 54, N 8, p. 647—648.
- [4] Pearton S. J., Haller E. E., Kahn J. M. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1984, v. 17, N 13, p. 2375—2379.
- [5] Reiss H., Fuller C., Morin F. — Bell Syst. Techn. J., 1956, v. 35, N 3, p. 535—656.
- [6] Haller E. E., Hubbard G. S., Hansen W. L. — IEEE Trans. Nucl. Sci., 1977, v. NS-24, N 1, p. 48—52.
- [7] Slater I. M. — Quant. Theory Molec. Sol., 1963, v. 1, p. 50.
- [8] Weiser K. — Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1427—1429.

¹ Отличие от $e^2/\epsilon R$ в этом случае может быть связано с поляризацией волновой функции.