

Об энергетических уровнях серебра в твердых растворах Ge-Si

© В.И. Тагиров*, З.А. Агамалиев+, С.Р. Садыхова, А.Ф. Гулиев, Н.Ф. Гахраманов

Сумгаитский государственный университет,
Сумгаит, Азербайджан

* Бакинский государственный университет,
AZ-1073/1 Баку, Азербайджан,

+ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 7 февраля 2011 г. Принята к печати 21 июня 2011 г.)

Посвящена излучению примесных состояний элемента IV подгруппы серебра в твердом растворе Ge-Si, содержащем 18 ат% Si. Донорный уровень Ag обнаружен в кристаллах, двукратно легированных галлием и серебром, а его первый акцепторный уровень — в кристаллах, легированных только серебром. Монокристаллы получались вытягиванием из расплава с применением подпитывающего слитка. Легирование галлием обеспечивалось введением его в подпитывающий слиток, а Ag вводился в кристаллы методом диффузии. Из анализа температурной зависимости коэффициента Холла и уравнения электрической нейтральности кристалла определены глубины залегания донорного уровня и первого акцепторного уровня Ag от вершины валентной зоны, которые соответственно оказались равными 0.06 и 0.29 эВ.

Элемент IV подгруппы Au в германии, являясь, в основном, примесью замещения, показывает амфотерное поведение и в запрещенной зоне кристалла создает один донорный и три акцепторных уровня. Другие элементы IV подгруппы Ag и Cu в Ge также проявляют по три акцепторных уровня, в то же время у них донорный уровень не обнаружен. В Si все эти примесные элементы создают по одному донорному и акцепторному уровню. Идентичность конфигурации валентных электронов и кристаллической структуры дает основание считать, что названные примеси в Ge и Si должны вести себя одинаково. Исследование этих примесей в твердых растворах Ge-Si может проливать свет на наблюдаемые странности. Кроме того, глубокие примесные уровни, создаваемые этой группой примесей в Ge-Si, могут быть полезными для практического применения. С другой стороны, экспериментальный материал, накопленный относительно поведения глубоких примесей в зависимости от состава твердых растворов Ge-Si, может быть полезным для развития теории глубоких примесных уровней в полупроводниках.

Данная работа посвящена изучению поведения серебра в твердом растворе Ge-Si, содержащем 18 ат% Si. Особые условия созданы для выявления донорного уровня Ag в кристалле.

Для исследования всех дискретных состояний амфотерных примесей подгруппы IV требуются особые условия легирования кристалла. Для выявления глубокого донорного уровня, расположенного в нижней половине запрещенной зоны, требуется наличие в кристалле дополнительно мелкой акцепторной примеси, уровень которой находится ниже него на расстоянии, превышающем kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). А для выявления глубокого акцепторного уровня, расположенного в верхней половине запрещенной зоны, требуется наличие в кристалле дополнительно

мелкой донорной примеси, уровень которой находится выше него на расстоянии, превышающем kT .

На рис. 1 схематически показаны мелкие акцепторный и донорный уровни (ϵ_a и ϵ_d), донорный (ϵ_{Ag}^I) и три акцепторных уровня (ϵ_{Ag}^I , ϵ_{Ag}^{II} , ϵ_{Ag}^{III}) серебра в твердых растворах Ge-Si. Из схемы ясно, что в кристалле Ge-Si, легированном только серебром, невозможно обнаружить его донорный уровень, ибо переходы из донорного уровня Ag в зону проводимости будут пренебрежимо малы по сравнению с собственными переходами. При двойном легировании кристалла серебром и мелкой акцепторной примесью донорный уровень Ag отдает свои электроны мелкому акцепторному уровню (его компенсирует), а сам при определенных температурных условиях действует как акцепторный уровень (псевдоакцепторный уровень). Первый акцепторный уровень Ag можно исследовать без дополнительного легирования кристалла. Второй и третий акцепторные уровни Ag могут быть исследованы, если в кристалл дополнительно вводить мелкую донорную примесь подбором соответствующего соотношения их концентраций.

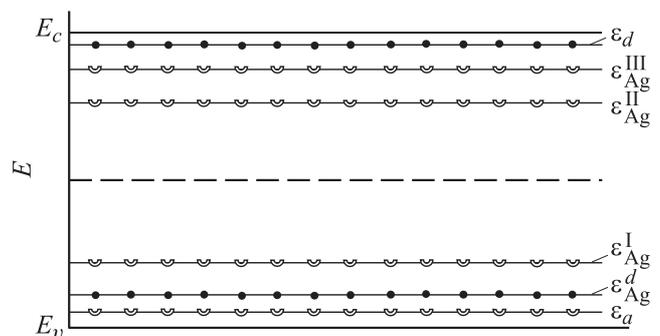


Рис. 1. Схема примесных уровней в твердых растворах Ge-Si. Мелкие уровни: ϵ_a — акцепторный и ϵ_d — донорный. Уровни серебра: акцепторные — ϵ_{Ag}^I , ϵ_{Ag}^{II} , ϵ_{Ag}^{III} и донорный — ϵ_{Ag}^d .

* E-mail: n_gakhramanov@mail.ru

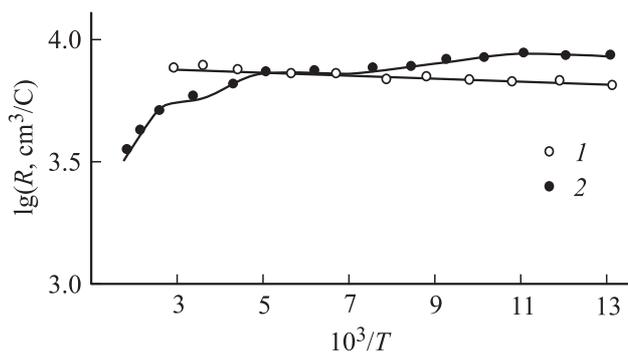


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла R одного из образцов p -типа проводимости: 1 — до и 2 — после легирования серебром.

В качестве мелкой донорной примеси мы использовали сурьму (Sb), а акцепторной примеси — галлий (Ga).

Монокристаллы твердых растворов Ge-Si получались методом, описанным в работе [1]. Ga вводился в подпитывающий слиток. Sb вводилась в расплав через газовую фазу. Концентрация сурьмы в кристалле регулировалась варьированием величины давления ее пара.

Коэффициент распределения Ag в Ge $k = 3 \cdot 10^{-6}$ слишком мал, а его максимальная растворимость ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) [2] ограничена. Поэтому вводить Ag в кристаллы в ходе кристаллизации со значительной концентрацией не удастся. Большая скорость диффузии Ag в Ge и Si (при 850°C коэффициент диффузии порядка $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [2]) делает возможным введение его в кристаллы методом диффузии. Ag из водного раствора соли AgNO_3 электролитически наносилось на образцы, имеющие вид прямоугольного параллелепипеда с размерами $15 \times 3 \times 1 \text{ мм}$, которые затем подвергались изотермическому отжигу в вакууме при температурах $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Время отжига выбиралось, согласно решению уравнения диффузии [3], таким образом, чтобы в объеме образцов атомы Ag распределялись равномерно.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента Холла (R) одного из образцов p -типа проводимости до (кривая 1) и после легирования серебром (кривая 2). Образец специально подбирали таким образом, чтобы концентрации мелкого акцепторного уровня (N_a) и Ag (N_{Ag}) были приблизительно одинаковыми. Как мы отметили выше, это создает благоприятное условие для выявления донорного уровня Ag в кристалле. До легирования Ag в интервале $77\text{--}300 \text{ К}$ остается практически постоянным (кривая 1). Это означает, что во всем исследуемом температурном интервале мелкие акцепторные центры полностью истощены. Ход кривой 2 показывает, что после легирования кристалла серебром в образце проявились себя два новых примесных уровня. Один из них, проявивший себя в высокотемпературной области, идентифицируется как первый акцепторный уровень Ag. Низкотемпературный наклон кривой 2 связан с донорным уровнем Ag. Кон-

центрация мелких акцепторных центров (N_a) несколько больше, чем концентрация донорного уровня Ag (N_{Ag}). Поэтому донорный уровень Ag не полностью компенсирует мелкие акцепторные центры. Остаток этих центров ионизируется переходами электронов из валентной зоны в мелкие центры. Именно с этими переходами связано низкотемпературное насыщение R на кривой 2.

При полном истощении донорного уровня Ag наблюдается еще одно насыщение R в промежуточной области, что позволяет определить концентрацию донорных центров Ag в кристалле. Истощение первого акцепторного уровня Ag сопровождается высокотемпературным насыщением R , за которым следует резкое уменьшение R , связанное с наступлением собственной проводимости кристалла. Обозначим концентрации дырок, соответствующие насыщениям R , через p_1 , p_2 и p_3 соответственно (начиная с низкотемпературного значения). Вычисленные значения p_1 и p_2 таковы: $p_1 = 5.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $p_2 = 9.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При вычислениях мы приняли, что рассеяние носителей тока происходит на тепловых колебаниях решетки.

Из рис. 2 ясно, что $N_a = p_2$, а концентрацию донорного уровня серебра N_{Ag}^d можно определить из следующего соотношения:

$$p_2 - p_1 = N_{\text{Ag}}^d. \quad (1)$$

По современному представлению все уровни Ag создаются одними и теми же центрами, поэтому концентрации его различных уровней одинаковы:

$$N_{\text{Ag}}^1 = N_{\text{Ag}}^d = N_{\text{Ag}} = 3.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}.$$

Здесь N_{Ag}^1 — концентрация первого акцепторного уровня Ag.

Используя низкотемпературный наклон кривой 2 на рис. 2, мы можем определить глубину залегания донорного (т.е. псевдоакцепторного) уровня Ag. Для этого нужно исходить из анализа уравнения электрической нейтральности кристалла, которое в данном случае имеет следующий вид:

$$p + (N_{\text{Ag}}^d - n_{\text{Ag}}) = N_a. \quad (2)$$

здесь p — концентрация свободных дырок в валентной зоне, n_{Ag} — концентрация центров донорного уровня Ag, занятых электронами при данной температуре. Выражение n_{Ag} таково:

$$n_{\text{Ag}} = \frac{N_{\text{Ag}}^d}{\frac{1}{\gamma_{\text{Ag}}^d} \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon^d - \Delta E_g - F}{kT}\right) + 1}, \quad (3)$$

где ΔE_g — ширина запрещенной зоны, $\Delta\varepsilon^d$ — энергетическое расстояние от донорного уровня Ag до вершины валентной зоны, F — уровень Ферми электронов, отсчитываемый от дна зоны проводимости, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, γ_{Ag}^d — степень вырождения донорного уровня серебра.

Напишем также формулу концентрации свободных дырок в валентной зоне:

$$p = N_v \exp\left(-\frac{\Delta E_g + F}{kT}\right),$$

где

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi kT m_p}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (5)$$

h — постоянная Планка, m_p — эффективная масса дырок, вычисленная по плотности состояний валентной зоны.

Введем также новое обозначение:

$$p' = \gamma_{Ag}^d N_v \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon^d}{kT}\right). \quad (6)$$

Учитывая (3), (4) и (6), из соотношения (2) после несложных выкладок получим [4]:

$$p' = \frac{p^2 - p(N_a - N_{Ag}^d)}{N_a - p}. \quad (7)$$

Видно, что температурную зависимость параметра p' можно вычислить из (7) и кривой 2 рис. 2. С другой стороны, по выражению (6) зависимость $\lg(p'T^{-\frac{3}{2}})$ от $\frac{1000}{T}$ представляет собой прямую, по углу наклона которой можно определить $\Delta \epsilon^d$ по формуле

$$\Delta \epsilon^d (\text{эВ}) = 0.2 \operatorname{tg} \alpha, \quad (8)$$

α — угол наклона прямой.

На рис. 3 приведена зависимость $\lg(p'T^{-\frac{3}{2}})$ от $\frac{1000}{T}$, по которой вычисленное значение глубины залегания донорного уровня Ag , отсчитываемой от вершины валентной зоны, равно $\Delta \epsilon_{Ag}^d = 0.06$ эВ.

Глубину залегания первого акцепторного уровня Ag в кристаллах Ge-Si ($\Delta \epsilon_{Ag}^I$) можно определить по высокотемпературному наклону кривой 2 рис. 2. Однако,

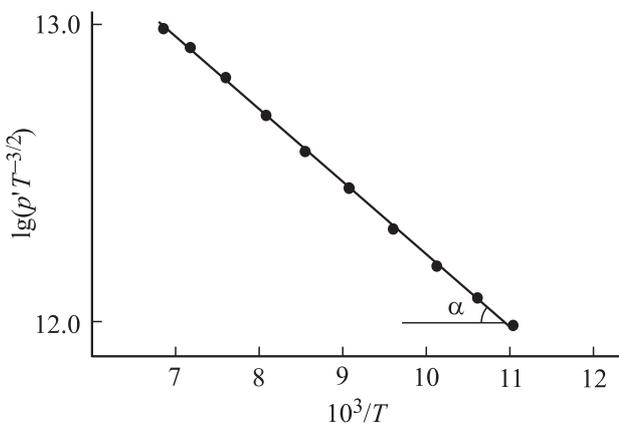


Рис. 3. Зависимость величины $p'T^{3/2}$ от температуры, по которой вычисленное значение глубины залегания донорного уровня Ag , отсчитываемой от вершины валентной зоны, составляет $\Delta \epsilon_{Ag}^d = 0.06$ эВ.

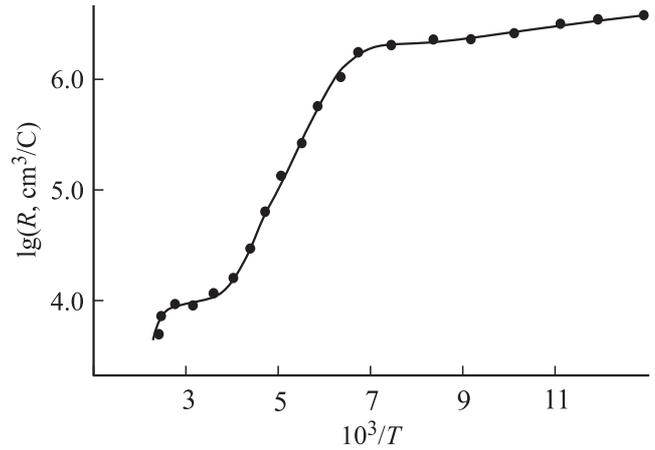


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента Холла R в образце p -типа, в котором концентрация серебра много больше концентрации мелкого акцептора.

поскольку температурный интервал, в котором активен этот уровень, очень мал (к тому же высокотемпературное насыщение R не совсем четкое), уровень $\Delta \epsilon_{Ag}^I$ определить с большой точностью невозможно. Первый акцепторный уровень Ag исследовался в кристалле p -типа, в котором концентрация Ag значительно превышает концентрацию мелкого акцептора. На рис. 4 представлена температурная зависимость R , полученная в одном из таких образцов. При высоких и промежуточных температурах R имеет два насыщения, между которыми первый акцепторный уровень Ag находится в активном состоянии. Из анализа рис. 4 следует, что в кристалле концентрация мелких акцепторов значительно меньше концентрации Ag . Поэтому в низкотемпературной области наблюдается слабый наклон R , связанный с той частью центров донорного уровня Ag , которые компенсировали мелкий акцепторный уровень.

Запишем уравнения электрической нейтральности для первого акцепторного уровня Ag :

$$p = n_{Ag}^I, \quad (9)$$

где n_{Ag} — концентрация электронов на первом акцепторном уровне Ag :

$$n_{Ag}^I = \frac{N_{Ag}^I}{\gamma_{Ag}^I \exp\left(\frac{\epsilon_{Ag}^I - F}{kT}\right) + 1}. \quad (10)$$

Здесь ϵ_{Ag}^I — энергия, соответствующая первому акцепторному уровню Ag в запрещенной зоне кристалла, γ_{Ag}^I — статистический вес этого уровня. Величину ϵ_{Ag}^I можно выразить следующим образом:

$$\epsilon_{Ag}^I = -\Delta E_g + \Delta \epsilon_{Ag}^I,$$

где $\Delta \epsilon_{Ag}^I$ — глубина залегания первого акцепторного уровня Ag , отсчитываемая от вершины валентной зоны.

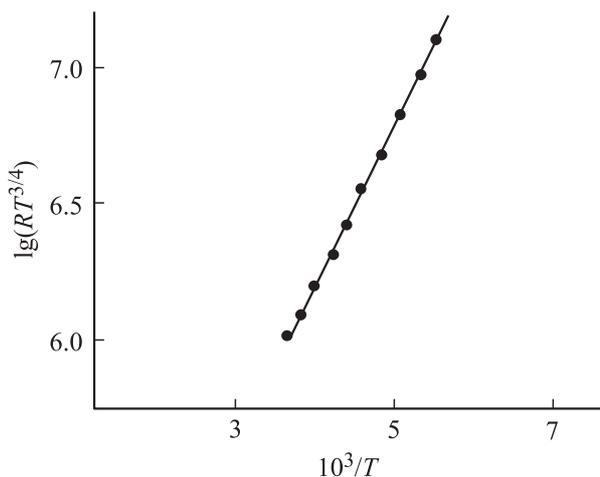


Рис. 5. Зависимость величины $RT^{3/4}$ от температуры, по которой вычисленное значение глубины залегания акцепторного уровня серебра, отсчитываемой от вершины валентной зоны, составляет $\Delta\varepsilon_{\text{Ag}}^I = 0.29$ эВ.

Не трудно показать, что решение (9) относительно p имеет следующий вид:

$$p = C_1 T^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{\text{Ag}}^I}{2kT}\right), \quad (11)$$

где C_1 — известная постоянная.

Отсюда видно, что $\Delta\varepsilon_{\text{Ag}}^I$ можно определить из линейной зависимости $\lg(RT^{\frac{3}{4}})$ от $1000/T$, представленной на рис. 5 как

$$\Delta\varepsilon_{\text{Ag}}^I = 0.4 \operatorname{tg} \alpha, \quad (12)$$

α — угол наклона. Таким образом, для $\Delta\varepsilon_{\text{Ag}}^I$ получено значение $\Delta\varepsilon_{\text{Ag}}^I = 0.29$ эВ.

Результаты данной работы находятся в хорошем согласии с результатами работы [5], в которой исследованы глубокие примесные состояния Ag в твердых растворах Ge-Si, содержащих (0–15) ат% кремния.

Список литературы

- [1] В.И. Тагиров, С.И. Таиров, А.А. Кулиев, М.Г. Шахтагинский. Кристаллография, **10**, 751 (1965).
- [2] А.А. Бугаев, В.Е. Косенко, Е.Г. Миселюк. ЖТТ, **27**, 1171 (1957).
- [3] Б.Н. Болтакс. Диффузия в полупроводниках (М., ФМЛ, 1961).
- [4] В.И. Тагиров, Б.С. Алиева. ФТП, **4**, 2182 (1970).
- [5] Б.С. Алиева. Автореф. канд. дис. (Баку, Ин-т физики АН АзССР, 1971).

Редактор Т.А. Полянская

On energy levels of AgInGe-Si alloys

V.I. Tahirov*, Z.A. Agamaliev⁺, S.R. Sadixova,
A.F. Guliev, N.F. Gahramanov

Sumgayit State University,
Sumgayit, Azerbaijan

* Baku State University,
AZ-1073/1 Baku, Azerbaijan

* Institute of Physics,
Azerbaijan Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Energy levels of Ag in Ge-Si (18 at% Si) alloys have been investigated. Single crystals were grown by pulling from a melt using a feeding alloy. The donor level of Ag was revealed in crystals doped by a shallow acceptor impurity (Ga) and Ag, but the first acceptor level of Ag — doped by Ag only. Ga added into the feeding alloy, then the grown crystals were doped by Ag by diffusion method. Activation energies of the levels have been determined analyzing temperature dependence of the Hall coefficient and the charge neutrality equation of the crystal. The values of the activation energies are: 0.06 eV (for the donor level), 0.29 eV (for the first acceptor level).