

УДК 621.592

АКЦЕПТОРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСИ КАДМИЯ В $Ge_{1-x}Si_x$

Г.Х. АЖДАРОВ, М.А. АКПЕРОВ, К.Н. МАМЕДОВ

*Институт Физики АН Азербайджана,
Баку-143, пр. Г.Джавида 33*

Р.З. КЯЗИМЗАДЕ

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
Баку-10, пр. Азадлыг, 20
(Поступило 28.11.95)*

Проведены холловские измерения кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$), легированных кадмием. Показано, что замещающие атомы кадмия - Cd_S в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ и Si являются двукратными акцепторами, как и в германии. Энергии связи акцепторных уровней Cd_S изменяются с составом кристалла x как: $\Delta E_1(x) = E_V + (0,05 + 0,52x)$ эВ и $\Delta E_2(x) = E_V + (0,16 + 0,75x)$ эВ.

Обсуждены вопросы, связанные с расщеплением примесных уровней Cd_S в кристаллах, обусловленным хаотическим распределением Ge и Si в решетке.

В германии, легированном кадмием обнаружены два акцепторных уровня - $E_V + 0,05$ эВ и $E_V + 0,16$ эВ [1]. Установлено, что эти уровни относятся к замещающим атомам примеси - Cd_S , о чем свидетельствует равенство концентраций обоих уровней. Двукратное акцепторное поведение Cd_S в Ge согласуется с моделью тетраэдральных связей в решетке кристалла. Согласно [2, 3] примесь кадмия в кремнии создает два акцепторных уровня - $E_V + 0,55$ эВ и $E_C - 0,45$ эВ. Авторы предполагают, что эти уровни относятся к однократно и двукратно ионизованным атомам Cd_S . В работе [4] сообщается о большом наборе уровней как акцепторного, так и донорного характера, возникающих в запрещенной зоне Si , легированного кадмием. Предполагается, что ряд уровней относится к образованиям ассоциаций атомов кадмия и комплексов с другими примесями и дефектами. Такая тенденция в сочетании с малой растворимостью электроактивных атомов Cd в Si ($\sim 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³ [2]) значительно затрудняет выделение уровней, относящихся к одному и тому же центру и их идентификации.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на определение энергии связи ΔE акцепторных состояний

Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ с целью установления закономерностей изменения ΔE с составом кристалла, а также корректности идентификации соответствующих уровней в Si .

Однородные кристаллы твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием кремния до 30 ат.‰ получались методом выращивания из большого объема [5]. Легирование кристаллов кадмием производилось в процессе выращивания путем закладки в ампулы соответствующего количества этой примеси с учетом коэффициента сегрегации. Для управления степенью компенсации акцепторных уровней кадмия кристаллы одновременно легировались мелкой донорной примесью (Sb). Концентрация электрически активных атомов кадмия в кристаллах составляла $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$. Энергия связи акцепторных уровней кадмия определялась из экспериментальных данных температурной зависимости коэффициента Холла. Концентрация свободных дырок рассчитывалась из данных коэффициента Холла и Холл-фактора дырок [6]. Анализ температурных зависимостей концентрации свободных дырок в кристаллах, в которых проявляется определенный уровень кадмия, производился на основании уравнений электронейтральности [7].

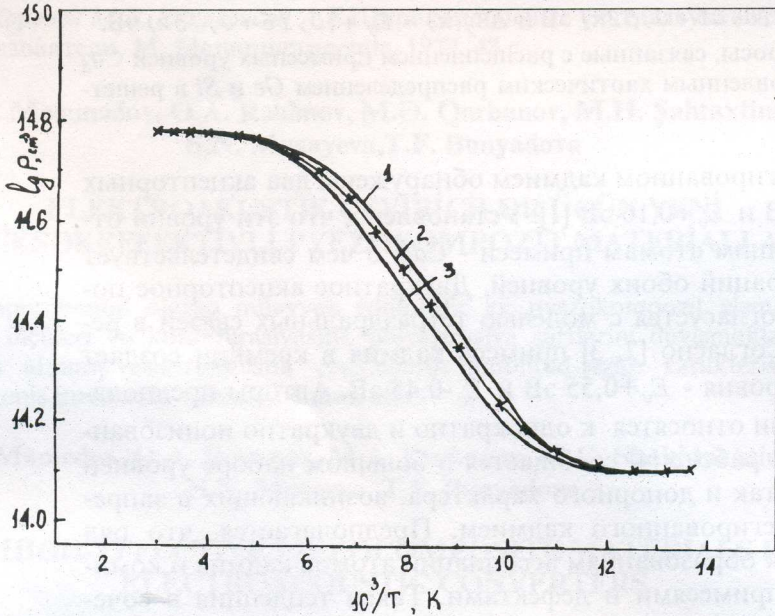


Рис. 1. Зависимости lgP от $10^3/T$ для образца $Ge_{1-x}Si_x$ с 7,95 ат.‰ Si и $N_a = 1,3 \cdot 10^{14}$; $N_{Cd} = 4,7 \cdot 10^{14}$. Крестики - эксперимент; 1-3 - расчет, соответствующий значениям ΔE_1 , равным 0,086; 0,091 и 0,095 эВ.

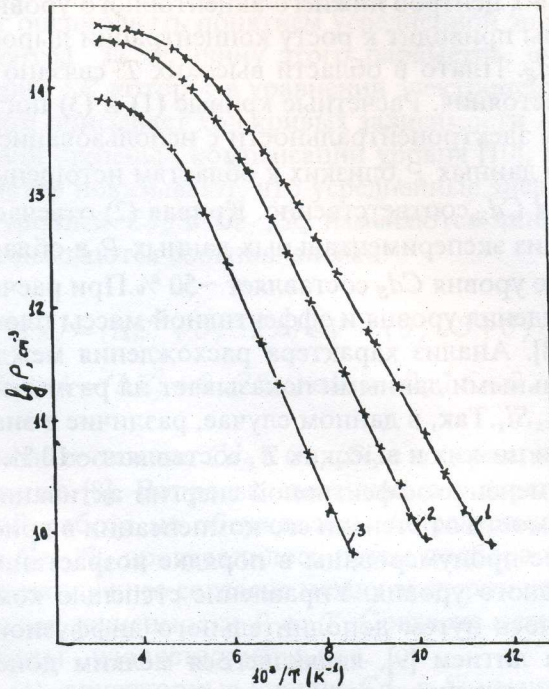


Рис. 2. Зависимости $\lg P$ от $10^3/T$ для образца $Ge_{1-x}Si_x$ с 21,5 ат.% Si с частично компенсированным первым акцепторным уровнем кадмия. Кривые пронумерованы в порядке возрастания степени компенсации уровня примеси.

Результаты исследований широкого ряда образцов $Ge_{1-x}Si_x$ различного состава, легированных кадмием показывают следующие особенности: Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ является двукратным акцептором, температурные зависимости концентрации дырок, обусловленные ионизацией первого или второго акцепторных уровней Cd_S в кристаллах, не описываются в рамках локального примесного состояния с определенной энергией ионизации; увеличение степени компенсации уровней Cd_S приводит к росту ΔE . Последние особенности косвенно свидетельствуют о размытии (расщеплении) уровней Cd_S в пределах определенного энергетического интервала в запрещенной зоне $Ge_{1-x}Si_x$. Рис. 1 и 2, на примере двух кристаллов, в которых проявляется первое акцепторное состояние Cd_S , демонстрируют эти особенности. На рис.1 представлены данные P от T для случая с нулевым уровнем компенсации уровня Cd_S в кристалле с 7,95 ат. % Si. Здесь в области низких температур проводимость обусловлена, в основном, неконтролируемыми

мелкими акцепторными уровнями, имеющимися в кристаллах, выращенных без специального легирования [8]. Эти уровни, полностью ионизированные в рассматриваемой области температур, играют в данном случае роль шунтирующих центров нижнего акцепторного уровня Cd_S . Повышение температуры приводит к росту концентрации дырок, связанному с ионизацией Cd_S . Плато в области высоких T связано с полной ионизацией этого состояния. Расчетные кривые (1) и (3) построены с помощью уравнения электронейтральности с использованием значений ΔE_1 , полученных из данных P , близких к областям истощения и насыщения нижнего уровня Cd_S , соответственно. Кривая (2) отвечает величине ΔE_1 , рассчитанной из экспериментальных данных P в области температур, где заполнение уровня Cd_S составляет $\sim 50\%$. При расчетах значения фактора вырождения уровня и эффективной массы плотности состояний взяты из [8]. Анализ характера расхождения между расчетными и экспериментальными данными показывает на размытие уровня Cd_S в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$. Так, в данном случае, различие в значениях ΔE_1 , вычисленных при низких и высоких T , составляет $\sim 10\%$.

Рис. 2 демонстрирует изменение эффективной энергии активации нижнего уровня Cd_S в зависимости от степени его компенсации в кристалле с 21,5 ат. % Si . Кривые пронумерованы в порядке возрастания степени компенсации примесного уровня. Управление степенью компенсации уровня производилось путем дополнительного диффузионного легирования кристалла литием [9], являющегося мелким донором. Как видно из рис. 2, с увеличением степени компенсации уровня наклон кривых в области низких T растет, что свидетельствует о росте эффективной энергии активации примесного уровня. Отметим, что в случае Ge , независимо от степени компенсации уровня Cd_S , ход кривых зависимости P от T удовлетворительно описывается в рамках локального примесного уровня с $\Delta E_1 = 0,05$ эВ.

Расщепление глубоких уровней в $Ge_{1-x}Si_x$ имеет место и в случае примесей Cu и Zn [10,11]. Аналогичное явление наблюдалось и в твердых растворах A^3B^5 [12] и имеет общий характер. Причиной размытия глубоких примесных уровней в твердых растворах является хаотический характер распределения компонентов в решетке кристалла [12]. Такой характер распределения приводит к тому, что одна и та же примесь, расположенная в различных частях кристалла, находится в окружении различных композиций ближайших атомов. Волновые функции глубоких центров локализованы в непосредственной близости от этих центров и охватывают относительно небольшие объемы кристалла. Поскольку энергия связи глубоких уровней в основном зависит от состава ближайшего окружения примеси, в котором волновая функция электрона (дырки) примеси отлична от нуля, то вместо уровней с одинаковой ΔE , отвечающих энергии активации центра в простом полу-

проводнике, в кристаллах твердых растворов будет иметь место размытие этих уровней в зону.

Учитывая это обстоятельство, здесь, также как и в случае Cu и Zn [10,11], следует оперировать понятием усредненной энергии активации примесного центра. За величину этого параметра, очевидно, можно принять значение ΔE , которое в уравнении электронейтральности наилучшим образом описывает ход кривых зависимости P от T для кристаллов с нулевой степенью компенсации уровня [10]. Результаты проведенных расчетов показывают, что усредненные энергии связи обоих акцепторных уровней Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ изменяются линейно с составом кристалла и описываются соотношениями:

$$\begin{aligned} \Delta E_1(x) &\approx (\Delta E_1^0 + 0,52x) \text{ eV} = (0,05 + 0,52x) \text{ eV} \\ \Delta E_2(x) &\approx (\Delta E_2^0 + 0,75x) \text{ eV} = (0,16 + 0,75x) \text{ eV} \end{aligned} \quad (1)$$

Акцепторные состояния Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si до 15 ат.% изучались и ранее [8]. Вопросы, связанные с уширением примесных уровней в этой работе не обсуждались. Определение энергии связи уровней Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ производилось путем подбора параметров примеси, дающего наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными кривыми зависимости P от T . Согласие между данными [8] и настоящей работы - удовлетворительное.

Согласно (1), акцепторные уровни Cd_S в Si имеют энергии связи: $\Delta E_1 = E_V + 0,57 \text{ эВ}$ и $\Delta E_2 = E_V + 0,91 \text{ эВ} \approx E_C - 0,2 \text{ эВ}$. При перерасчете ΔE_2 к зоне проводимости принято, что ширина запрещенной зоны Si составляет 1,105 эВ [13]. Как видно, в случае первого акцепторного состояния величина ΔE_1 достаточно хорошо согласуется с энергией связи Cd в Si , определенной в [2,3]. Это подтверждает правильность предположения о связи уровня $E_V + 0,55 \text{ эВ}$ с замещающими атомами кадмия. Для второго акцепторного состояния Cd_S различие в значениях ΔE_2 в Si по (1) и данными [3] составляет $\sim 0,25 \text{ эВ}$. Такое существенное различие говорит об иной природе уровня $E_C - 0,45 \text{ эВ}$ в Si .

В заключении отметим, что полученные соотношения позволяют определить такой важный параметр как радиус волновой функции дырок акцепторных состояний Cd_S в кристаллах, если известна полуширина энергетического интервала, в пределах которого размывается примесный уровень [12]. Последнее требует проведения специальных измерений и может явиться предметом дальнейших исследований.

Резюмируя полученные данные, можно сделать следующие выводы. Замещающие атомы кадмия в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ и Si являются двукратными акцепторами, как и в Ge . Усредненные энергии активации первого и второго акцепторных состояний Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ рас-

тут линейно с концентрацией Si в кристалле. Расщепление акцепторных уровней Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ обусловлено хаотическим распределением Ge и Si в решетке кристалла.

Литература

1. Милнс Л. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках.-М., 1977, 562 с.
2. Гуламова М.А., Керимова И.З., Книгин П.И. - ФТП, 1971, т.5, с.778-780.
3. Гринберг И.С., Книгин П.И., Королев Ю.С. - ФТП, 1972, т. 6, В.2, с.410-412.
4. Таиров М.И. - Автореферат канд. дис., Ленинград, 1978.
5. Романенко В.И. Управление составом полупроводниковых кристаллов. М., Металлургия, 1976, 368 с.
6. Агаев Н.А., Мир-Багиров В.В., Аждаров Г.Х. - Материалы VII координационного совещания по исследованию и применению твердых растворов германий-кремний. Баку, 1988.
7. Блекмор Д. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964, 392 с.
8. Аждаров Г.Х. - Автореферат докт. дис., Баку, 1980.
9. Таиров В.И. - Автореферат докт. дис. Баку, 1972.
10. Аждаров Г.Х., Кязимзаде Р.З., Мир-Багиров В.В. - ФТП, 1992, т.26, В.3, с. 553-556.
11. Аждаров Г.Х., Гусейнова Э.С., Кязимзаде Р.З., Мамедов К.Н. Энергия активации первого акцепторного состояния примеси цинка в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$. Препринт № 437, Институт физики, Баку, 1992, 9 с.
12. Samuelson L. - Proc. of the XIII Int. Conf. on Defects in Semicond. California, 1984.
13. Srinivasan K., Sher, Chen A. - Phys. Rev. (B), 1986, v.33, № 2, p. 1026-1035.

Н.Х. Əgdərov, R.Z. Kəzimzadə, M.Ə. Əkbərov, Q.N. Məmmədov

$Ge_{1-x}Si_x$ -DƏ KADMİUM AŞQARININ AKSEPTOR SƏVİYYƏLƏRİ

Kadmium ilə aşqarlanmış $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$) kristallarının Holl ölçmələri aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, kadmiumun əvəzedici atomları- Cd_S Ge -dakı kimi $Ge_{1-x}Si_x$ və Si kristallarında da ikiqat akseptordurlar. Cd_S akseptor səviyyələrinin rabitə enerjiləri kristalın tərkibindən (x -dən) asılı olaraq belə dəyişir:
 $\Delta E_1(x) = E_V + (0,05 + 0,52x)$ eV və $\Delta E_2(x) = E_V + (0,16 + 0,75x)$ eV.

Ge və Si -un qəfəsdə xaotik paylanmasına görə aşqar səviyyələrinin kristallarda parçalanması ilə əlaqədar məsələlər təhlil edilmişdir.

G.Kh. Azhdarov, R.Z. Kyazimzade, M.A. Akperov, K.N. Mamedov

ACCEPTOR STATES OF CD-IMPURITY IN $Ge_{1-x}Si_x$

Hall measurements have been made on Cd -doped $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$). It is shown that substitutional Cd_S atoms are double acceptors in $Ge_{1-x}Si_x$ and Si , as in Ge . The binding energies of Cd_S acceptor levels are found to vary with x , as

$$\Delta E_1(x) = E_V + (0,05 + 0,52x) \text{ eV} \quad \text{and} \quad \Delta E_2(x) = E_V + (0,16 + 0,75x) \text{ eV}.$$

Random-alloy splitting of Cd_S impurity levels in the crystals is discussed.