

ОСНОВНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЗАМЕЩАЮЩИХ АТОМОВ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В КРИСТАЛЛАХ $Ge_{1-x}Si_x$

Р.З. КЯЗИМЗАДЕ

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
Баку 370001, проспект Азадлыг, 20
(Поступило 02.01.96)

На основе холловских измерений кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si до 30 ат., легированных медью, серебром и золотом, определены энергии активации основных примесных состояний замещающих атомов этих элементов. Рассмотрены вопросы, связанные с размытием примесных состояний Cu, Ag и Au в запрещенной зоне $Ge_{1-x}Si_x$, обусловленным хаотическим распределением Ge и Si в матрице. Показано, что усредненные энергии активации ΔE всех исследованных примесных уровней в $Ge_{1-x}Si_x$ растут линейно с концентрацией Si в кристалле. На основе полученных зависимостей ΔE от состава кристалла проанализированы литературные данные по примесным состояниям в кремнии, легированном Cu, Ag или Au, и сделано заключение о кратности возможных акцепторных состояний замещающих атомов этих примесей в $Ge_{1-x}Si_x$ и Si.

Элементы первой группы периодической системы Cu, Ag или Au как в германии, так и в кремнии относятся к разряду глубоких примесных центров. Установлено, что замещающие атомы этих примесей Cu, Ag и Au в германии ведут себя как трехкратные акцепторы в соответствии с моделью тетраэдрических ковалентных связей. Примесь Au, помимо этих акцепторных состояний, создает еще один глубокий донорный уровень. Схема, представленная на рис. 1, демонстрирует расположение основных энергетических состояний этих примесей в запрещенной зоне германия. Данные взяты из монографии Милнса [1]. Обозначения над символами химических элементов отвечают зарядовым состояниям примеси с незаполненным акцепторным или донорным состоянием. В кристаллах кремния, легированных медью, обнаруживаются два глубоких уровня: акцепторный $E_V+0,49$ эВ и донорный $E_V+0,24$ эВ [2]. Авторы работы [2] считают, что эти уровни относятся, скорее, к выпавшей в преципитаты меди, чем к растворенной. Результаты [2] косвенно свидетельствуют о трехкратном акцепторном поведении Cu, в кремнии. В кремнии с примесью серебра обнаружены несколько глубоких уровней как акцепторного, так и донорного характера: $E_V+0,32$ эВ (донор) и $E_C-0,22$ эВ (акцептор) [3]; $E_V+0,26$ эВ (донор) и $E_C-0,28$ эВ (акцептор) [4]; $E_V+0,33$ эВ (донор) и $E_C-0,36$ эВ (акцептор) [5]; $E_V+0,405$ эВ (донор) и $E_C-0,593$ эВ (акцептор) [6]. Идентификация этих уровней не произведена. Примесь золота в кремнии создает один донорный уровень $E_V+0,35$ эВ и один акцепторный уровень $E_C-0,54$ эВ. Считается, что эти уровни относятся к замещающим атомам примеси [7].

Настоящая работа посвящена исследованию энергетического спектра основных состояний замещающих атомов меди, серебра и золота в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Энергетический спектр основных примесных состояний Cu, Ag, и Au, в кристаллах определялся на основании экспериментальных данных температурной зависимости коэффициента Холла в интервале 60-350К. Концентрация замещающих атомов Cu, Ag, и Au, в исследованных образцах составляла $10^{14}-10^{15}$ см⁻³.

Анализ температурных зависимостей концентрации свободных носителей заряда в кристаллах, в которых проявляется определенный уровень исследуемой примеси, производился на основании уравнения

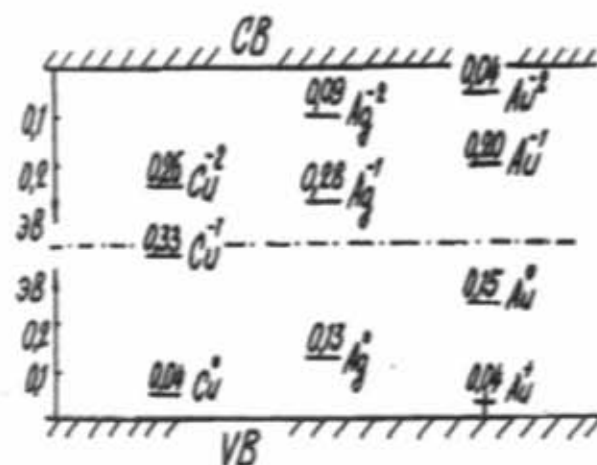


Рис. 1. Схема основных примесных состояний Cu, Ag и Au в германии. Знаки (-) и (+) обозначают акцепторный и донорный уровни, соответственно.

электронейтральности. Полученные результаты указывают на следующие особенности: температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда, обусловленные ионизацией исследуемых примесных состояний, не описываются в рамках локального уровня с определенной энергией активации ΔE ; увеличение степени компенсации примесного уровня приводит к росту ΔE . Эти особенности косвенно свидетельствуют о расщеплении (размытии) исследуемых примесных уровней в запрещенной зоне кристалла.

Размытие глубоких примесных уровней имеет место и в твердых растворах соединений A^3B^5 [8] и носит общий характер. Причиной такого размытия, согласно [8], является хаотический характер распределения компонентов твердого раствора в решетке кристалла. Волновые функции глубоких центров локализованы в непосредственной близости от этих центров и охватывают относительно небольшие объемы кристалла. Эти объемы, в силу хаотического распределения компонентов твердого раствора, будут отличаться друг от друга по составу. Поскольку энергия связи глубоких уровней зависит от композиции ближайшего окружения примеси, в котором волновая функция цент-

ра отлична от нуля, вместо локальных уровней с одинаковой ΔE , отвечающих энергии активации примеси в простом полупроводнике, в твердых растворах будет иметь место размытие этих уровней в зону. Учитывая это обстоятельство, в твердых растворах следует оперировать понятием усредненной энергии активации глубокого примесного центра. Процедура определения величины этого параметра приведена нами в работе [9] для примеси меди в $Ge_{1-x}Si_x$. Суть ее заключается в определении того значения ΔE , которое в уравнении электрической нейтральности наилучшим образом описывает ход экспериментальной кривой температурной зависимости концентрации свободных носителей в кристалле с нулевой степенью компенсации уровня.

Результаты проведенных расчетов показывают, что усредненные энергии связи всех исследованных примесных уровней Cu_2 , Ag_2 и Au_2 в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ изменяются линейно с составом и описываются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \text{для } Cu_2 \quad \Delta E_1^x &= (\Delta E_1^0 + 0,27x) \text{ эВ} = (0,04 + 0,27x) \text{ эВ} \\ \Delta E_2^x &= (\Delta E_2^0 + 0,4x) \text{ эВ} = (0,33 + 0,4x) \text{ эВ} \quad (1) \\ \Delta E_3^x &= (\Delta E_3^0 + 0,5x) \text{ эВ} = (0,50 + 0,5x) \text{ эВ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для } Ag_2 \quad \Delta E_1^x &= (\Delta E_1^0 + 0,36x) \text{ эВ} = (0,13 + 0,36x) \text{ эВ} \\ \Delta E_2^x &= (\Delta E_2^0 + 0,47x) \text{ эВ} = (0,48 + 0,47x) \text{ эВ} \quad (2) \\ \Delta E_3^x &= (\Delta E_3^0 + 0,58x) \text{ эВ} = (0,67 + 0,58x) \text{ эВ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для } Au_2 \quad \Delta E_0^x &= (\Delta E_0^0 + 0,32x) \text{ эВ} = (0,04 + 0,32x) \text{ эВ} \\ \Delta E_1^x &= (\Delta E_1^0 + 0,36x) \text{ эВ} = (0,15 + 0,36x) \text{ эВ} \\ \Delta E_2^x &= (\Delta E_2^0 + 0,55x) \text{ эВ} = (0,56 + 0,55x) \text{ эВ} \quad (3) \\ \Delta E_3^x &= (\Delta E_3^0 + 0,67x) \text{ эВ} = (0,72 + 0,67x) \text{ эВ} \end{aligned}$$

Здесь отсчет энергии для всех уровней ведется от потолка валентной зоны. Для третьего акцепторного состояния меди, второго и третьего акцепторного состояния серебра и золота из экспериментов определялись энергетические расстояния от дна зоны проводимости. Перерасчет энергии к валентной зоне для этих уровней производился с помощью данных работы [10].

Согласно (1), акцепторные состояния Cu_2 в Si имеют следующие энергии: $\Delta E_1 = E_V + 0,31$ эВ, $\Delta E_2 = E_V + 0,73$ эВ, $\Delta E_3 = E_V + 1,00$ эВ. Для основных примесных состояний Ag_2 в Si уравнения (2) дают энергии $\Delta E_1 = E_V + 0,49$ эВ, $\Delta E_2 = E_V + 0,95$ эВ и $\Delta E_3 = E_V + 1,25$ эВ. Поскольку величина ΔE_3 превышает значение ширины запрещенной зоны Si равное 1,105 эВ [10], то очевидно, что Ag_2 в Si ведет себя как двукратный акцептор в отличие от германия.

В случае примеси Au_2 в Si по данным соотношений (3) имеем: $\Delta E_0 = E_V + 0,36$ эВ и $\Delta E_1 = E_V + 0,51$ эВ. Для второго и третьего акцепторных состояний Au_2 энергии связи превышают ширину запрещенной зоны кремния. Это свидетельствует о том, что в Si замещающие атомы золота создают один акцепторный и один донорный уровни.

Рис. 2 демонстрирует ход изменения усредненных энергий связи основных примесных состояний Cu_2 ,

Ag_2 и Au_2 в $Ge_{1-x}Si_x$ согласно соотношениям (1-3). Кружками обозначены экспериментально полученные значения усредненных энергий связей. Как видно

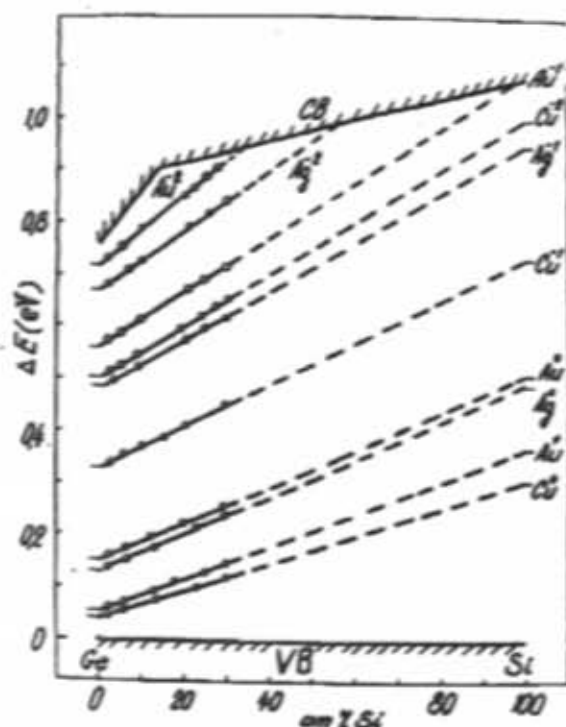


Рис. 2. Зависимости усредненных энергий связи основных примесных состояний Cu_2 , Ag_2 и Au_2 от состава кристалла $Ge_{1-x}Si_x$, построенные по данным соотношений (1-3). Кружками обозначены экспериментально полученные значения.

из рис. 2, Cu_2 в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ и Si ведет себя как трехкратный акцептор, как и в германии. Отсутствие литературных данных по акцепторным состояниям Cu_2 в Si очевидно следует отнести к достаточно малой растворимости замещающих атомов Cu_2 в этом полупроводнике [2, 9]. Рис. 2 показывает, что в $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si примерно до 60 ат.%, Ag_2 ведет себя как трехкратный акцептор. В кристаллах с более высоким содержанием кремния и в Si , Ag_2 является двукратным акцептором. Сопоставление результатов настоящей работы по Ag_2 в Si с соответствующими литературными данными приводит к следующему заключению. Величина ΔE_1 согласно (2) составляет $E_V + 0,49$ эВ и практически совпадает с акцепторным уровнем $E_C - 0,593 \text{ эВ} \approx E_V + 0,51 \text{ эВ}$, определенным в [6]. Однако отнесение этого уровня к первому уровню Ag_2 в Si вызывает сомнения, поскольку авторы [6] не наблюдали каких-либо других уровней, расположенных в верхней половине запрещенной зоны Si . Аналогичные суждения можно привести и для акцепторных уровней, расположенных в верхней половине запрещенной зоны Si [3-5]. В этом случае отсутствие акцепторного уровня в нижней половине запрещенной зоны Si не позволяет отнести его к первому уровню Ag_2 .

Очевидно имеющиеся в литературе данные об энергетических состояниях в кремнии, легированном серебром относятся к различным ассоциациям атомов

Ag и комплексам с другими дефектами. Причиной отсутствия литературных данных по примесным состояниям Ag в Si может быть их малая растворимость, как и в случае примеси Cu . Примесь Au в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием кремния примерно до 27 ат.% создает три акцепторных уровня и один донорный уровень, как и в германии (см. рис. 2). С увеличением содержания кремния в кристаллах, Au становится сначала двукратным, а затем однократным акцепто-

ром, при этом остается амфотерной примесью с донорным уровнем расположенным ниже первого акцепторного состояния. Близость значений энергий связи акцепторного и донорного состояний Au в Si по данным соотношений (3) с экспериментально определенными в кремнии ($E_V+0,35эВ$ и $E_C-0,54эВ$) свидетельствует о правильности предположения о связи этих уровней с замещающими атомами Au в Si .

- [1] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках М., Изд. Мир, 1977, с. 562
- [2] R.N. Hall, J.H. Racette. Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic germanium, silicon and gallium arsenide. J.Appl. Phys., 1964, v.35, n. 2, p. 379-397.
- [3] Б.И. Балтакс, Сюз-Шу-инь. Диффузия, растворимость и влияние примесей серебра на электрические свойства кремния. ФТТ, 1960, т. 2, № 11, с. 2677-2684.
- [4] F.L. Thiel, S.K. Chandhi. Electronic properties of silicon doped with silver. J.Appl.Phys., 1970, v.41, n.1, p.254-263
- [5] W. Fahrner, A. Coetzberger. Determination of deep energy levels in Si by MOS techniques. Appl. Phys. Lett., 1972, v.21, n.7, p.329-331.
- [6] L.D. Yau, C.T. Sah. Measurement of trapped-minority-carrier thermal emission rates from Au , Ag and Co traps in silicon. Appl.Phys.Lett., 1972, v.31, n.4, p.157-158.
- [7] E. Schibbi and A.G. Milnes. Deep Impurities in Silicon. Mater.Sci.Eng., 1967, 2, p.173-180.
- [8] L. Samuelson. Defect levels in semiconductor alloys. Proc.Of the XIII Int.Conf. On Defects in Semicond., California, 1984, p.101-114.
- [9] Г.Х. Аждаров, Р.З. Кязимзаде, В.В. Мур-Багиров. Акцепторные уровни замещающих атомов меди в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$, ФТП, 1992, т. 26, № 3, с.553-556.
- [10] K. Srinivasan, A. Sher, A. Chen. Band structures Si_xGe_{1-x} alloys. Phys. Rev.(B), 1986, v.33, n.2, p.1026-1035.

R.Z. Kazimzade

$Ge_{1-x}Si_x$ KRİSTALLARININ GƏFƏS DÜYÜNLƏRİNDƏ YERLƏŞƏN MİS, GÜMÜŞ VƏ QIZIL ATOMLARININ ƏSAS AŞQAR SƏVİYYƏLƏRİ

Tərkibində 30 at%-ə qədər Si olan mis, gümüş və qızıl olan atomları ilə legiro olunmuş $Ge_{1-x}Si_x$ kristallarında holl ölçmələri əsasında düyünlərdə yerləşən elementlərin əsas aşqar səviyyələrinin aktivləşmə enerjisi təyin edilmişdir. $Ge_{1-x}Si_x$ -in qadağan olunmuş zonasında Cu , Ag və Au -un aşqar səviyyələrinin parçalanmasına baxılmışdır ki, bu da Ge və Si -un matrisində xaosik paylanmasının nəticəsidir. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunan bütün aşqar səviyyələrinin orta aktivləşmə enerjisi ΔE $Ge_{1-x}Si_x$ kristallarında Si -un konsentrasiyasının artması ilə xətti olaraq artır. ΔE -nin kristalın tərkibindən asılılığı əsasında Cu , Ag və Au ilə legiro olunmuş silisiumun aşqar səviyyələri ilə bağlı ədəbiyyat məlumatları analiz edilmiş, və düyünlərdə yerləşən bu aşqar atomların $Ge_{1-x}Si_x$ və Si kristallarındakı mümkün saylı akseptor səviyyələri haqqında nəticə çıxarılmışdır.

R.Z. Kyazimzade

GROUND IMPURITY STATE OF SUBSTITUTIONAL ATOMS OF COPPER, SILVER AND GOLD IN $Ge_{1-x}Si_x$ CRYSTALS

The ground-state binding energies of substitutional Cu , Ag and Au impurity atoms in $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 < x < 0,3$) have been defined on the basis of Hall measurements. It is shown that the averaged activation energies ΔE of all explored impurity levels in $Ge_{1-x}Si_x$ increase linearly with concentration of Si in crystal. Random-alloy splitting of the ground-states of the impurities in the crystals is discussed. A conclusion about multiplicity of possible acceptor states of substitutional atoms of this impurities in $Ge_{1-x}Si_x$ and Si is done.

Редактор: Тазиев Е.Г.