

ОСНОВНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В  $Ge_{1-x}Si_x$ 

Р.З. КЯЗИМЗАДЕ

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия  
Баку-370012, пр. Азадлыг, 20

На основе холловских измерений определены энергетические уровни основных примесных состояний глубоких центров (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ni, Fe, S, Se, Te) в системе  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ). Показано, что уровни глубоких примесных центров в  $Ge_{1-x}Si_x$  размыты (расщеплены) в связи с хаотическим характером распределения атомов Ge и Si в решетке кристалла. Усредненные энергии связи всех примесных уровней изменяются линейно с составом кристалла, в соответствии с моделью виртуального кристалла.

Обсуждены вопросы связанные с кратностью возможных зарядовых состояний глубоких центров в Ge, Si и  $Ge_{1-x}Si_x$ .

Спектр глубоких примесных состояний в системе  $Ge_{1-x}Si_x$  изучался в ряде работ (см. например [1-2]). Исследования проводились в германиеподобных составах кристаллов ( $0 \leq x \leq 0,15$ ), дно зоны проводимости которых формируется четырьмя долинами в направлениях  $[111]$ , как и в германии. Вопросы связанные с уширением (расщеплением) примесных состояний глубоких центров, обусловленным хаотическим распределением атомов Ge и Si в решетке матрицы [3] в этих работах не рассматривались. В настоящей работе обобщены результаты исследований спектра основных примесных состояний глубоких примесных центров как акцепторного, так и донорного характера в системе  $Ge_{1-x}Si_x$  с содержанием кремния до 30 ат.%. Охват как германие- так и кремниеподобных составов позволил сделать выводы, основанные на закономерности изменения спектра примесных состояний от состава кристалла и относящиеся ко всему непрерывному ряду твердых растворов  $Ge_{1-x}Si_x$ .

Энергия связи исследуемых примесных уровней определялась из температурных зависимостей коэффициента Холла. В зависимости от соотношения концентраций мелких акцепторных (B) или донорных (Sb) примесей и исследованных глубоких примесных центров (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ni, Fe, S, Se, Te) в кристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$  были реализованы условия, позволяющие выявить и определить энергию активации энергетических уровней из температурных зависимостей концентрации свободных носителей заряда. Концентрации исследованных примесей в кристаллах составляли  $\sim 10^{14} + 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Анализ температурных зависимостей концентрации свободных зарядов, проводился в рамках уравнений электрической нейтральности, с учетом кратности возможных зарядовых состояний примеси [4]. Результаты исследований большого набора образцов, легированных глубокими примесями показали следующее: температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда, обусловленные ионизацией глубокого уровня, не описываются в рамках теории локального уровня определенной энергии активации; увеличение степени компенсации глубокого уровня приводит к росту его эффективной энергии активации. Эти особенности косвенно свидетельствуют о размытии (расщеплении) уровней глубоких примесей в пределах определенного энергетического интервала. Аналогичное явление наблюдалось и другими авторами в твердых растворах  $A^3B^5$ , легированных глубокими при-

месными центрами и носит общий характер [5-7]. Причиной такого размытия 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 которых волновая функция центра отлична от нуля, вместо локальных уровней с одинаковой  $E$ , 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. За величину этого параметра в работе принято такое значение энергии связи уровня, которое в уравнении электрической нейтральности наилучшим образом описывает ход экспериментальной кривой температурной зависимости концентрации свободных носителей в кристалле с нулевой степенью компенсации примесного уровня.

Результаты проведенных расчетов показывают, что усредненные энергии связи всех исследованных примесных уровней в  $Ge_{1-x}Si_x$  изменяются практически линейно с составом кристалла. В таблице представлены значения линейного коэффициента изменения  $dE/dx$  усредненной энергии активации глубоких примесных уровней от концентрации кремния в кристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$ . Здесь же даны литературные данные по энергетическим состояниям различных зарядовых состояний глубоких центров в германии. Отсчет энергии для всех состояний ведется от вершины валентной зоны полупроводника. Рост усредненной энергии активации различных состояний глубоких примесей с концентрацией кремния согласуется с представлениями модели виртуального кристалла для твердых растворов. Такое изменение  $E$  дает возможность получения примесного уровня практически на любом желаемом энергетическом расстоянии от границы запрещенной зоны кристаллов, путем легирования их соответствующей примесью. Данные таблицы позволяют определить энергетическое положение различных уровней и кратность возможных зарядовых состояний исследованных примесей в кристаллах  $Ge_{1-x}Si_x$  любого состава. На рис., на при-

довых состояний этих центров от концентрации кремния в кристалле.

Таблица

Коэффициенты линейного изменения  $dE/dx$  усредненной энергии связи основных примесных состояний глубоких центров с концентрацией кремния в твердых растворах  $Ge_{1-x}Si_x$  и энергетические состояния  $E$  глубоких примесных уровней в германии. Индексы "а" и "д" относятся к акцепторным и донорным уровням, соответственно. Отсчет энергии от вершины валентной зоны.

Примесь	Зарядовое состояние примеси	$E$ , эВ	$dE/dx$ , МэВ/ ат.% Si
Cu	0	0,04а	2,7
	-1	0,33а	4,0
	-2	0,50а	5,0
Ag	0	0,13а	3,6
	-1	0,48а	4,7
	-2	0,67а	5,8
Au	+1	0,04д	3,2
	0	0,15а	3,6
	-1	0,56а	5,5
Zn	-2	0,72а	6,7
	0	0,03а	2,4
	-1	0,09а	4,3
Cd	0	0,05а	5,2
	-1	0,16а	7,5
	0	0,087а	0,68
Ni	-1	0,23а	0,90
	0	0,23а	2,0
	-1	0,45а	8,6
Fe	0	0,35а	2,7
	-1	0,49а	9,1
	0	0,58д	1,8
S	0	0,62д	1,7
Se	0	0,65д	1,9
Te	+1	0,46д	1,0

Изменение ширины запрещенной зоны кристаллов с составом построено по литературным данным. Трехкрат-

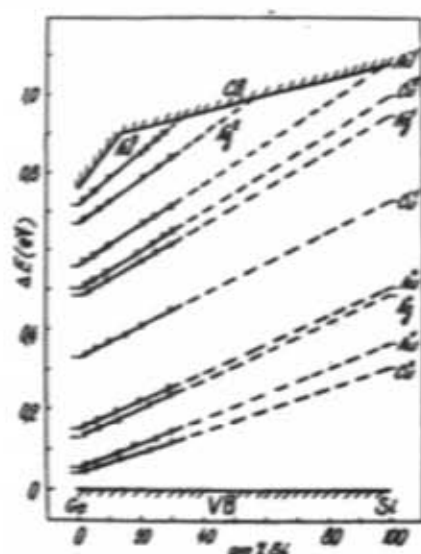


Рис. Схема основных примесных состояний Cu, Ag и Au в  $Ge, Si$  и  $Ge_{1-x}Si_x$ . Кружками обозначены экспериментальные данные.

ное акцепторное действие элементов 1B подгруппы периодической системы в германии объясняется моделью тетраэдрических ковалентных связей. Имея один валентный электрон на внешней оболочке и располагаясь в узлах кристаллической решетки, эти элементы могут принять три электрона из валентной зоны и завершить тетраэдрическую связь. Кроме этого замещающие атомы Au создают еще один донорный уровень, расположенный ниже акцепторных состояний. Как видно из рис., трехкратное акцепторное действие меди во всех составах  $Ge_{1-x}Si_x$  и Si сохраняется. Для примеси Ag трехкратное акцепторное поведение имеет место в составах с содержанием кремния примерно до 60 ат.%. В кристаллах с более высоким содержанием кремния и в Si замещающие атомы серебра являются двукратными акцепторами. Примесь Au в системе  $Ge_{1-x}Si_x$  с содержанием кремния примерно до 27 ат.% создает три акцепторных уровня и один донорный уровень, как и в германии. С увеличением содержания кремния в кристалле, Au становится сначала двукратным, а затем однократным акцептором, при этом остается амфотерной примесью с донорным уровнем, расположенным ниже первого акцепторного состояния. Различие в поведении примесных элементов одной и той же группы периодической системы в Ge, Si и  $Ge_{1-x}Si_x$  свидетельствует о существенной роли индивидуальности глубоких примесных центров в полупроводниках, в отличие от мелких примесей. На основе полученных закономерностей изменения усредненной энергии связи примесных состояний в  $Ge_{1-x}Si_x$  и анализа литературных данных в этом направлении в Ge и Si можно определить критичности возможных зарядовых состояний всех исследованных примесей.

Как было отмечено выше, примесные состояния глубоких центров изучались ранее и другими авторами в германиеподобных составах системы  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ). Полученные в настоящей работе данные находятся в удовлетворительном согласии с опубликованными.

Количественная интерпретация полученных значений энергий связи для глубоких примесных центров в  $Ge_{1-x}Si_x$  в настоящее время не представляется возможной, ввиду отсутствия микроскопической теории. Применение соотношений, полученных в полуфеноменологической теории Глодеану [8] в рамках гелиеподобной модели примесного центра в полупроводниках для двухзарядных центров в системе  $Ge_{1-x}Si_x$  дает результат с такой же степенью точности, как и в случае чистого германия. При этом для эффективного заряда ядра примесного остова, для различных примесей получаются значения от двух до трех, как и в германии.

Резюмируя полученные данные, можно сделать следующее заключение. Характер изменения энергетического спектра основных состояний глубоких примесных центров в системе  $Ge_{1-x}Si_x$  с составом материала и его особенности согласуются с представлениями модели виртуального кристалла, хаотическим характером распределения компонентов в решетке матрицы и трансформациями зонной структуры кристалла твердого раствора.

- [1] *B.H. Tazırov*. Автореферат докт. диссертации, Баку, 1972.  
 [2] *Г.Х. Аждаров*. Автореферат докт. диссертации, Баку, 1981.  
 [3] *L. Samuelson*. Proc. of the XIII Int. Conf. on Defects in Semicond., California, 1984.  
 [4] *Д. Блекмор*. Статистика электронов в полупроводниках., М., 1964, с. 392.  
 [5] *L. Samuelson, Nelsson, Z. Wang, R. Grimmeiss*. Phys.Rev.Let., 1984, v.53, № 15, p.1501-1503.  
 [6] *Г.Х. Аждаров, P.3. Кəзимəзəде, В.В. Мур-Бəзирəв*. ФТП, 1992, т.26, в.3, с.553-556.  
 [7] *P.3. Кəзимəзəде*. ФТП, 1995, т.29, в.6, с.1105-1109.  
 [8] *A. Glodeanu*. Phys.Status Sol., 1967, v.19, № 1, p.K43-K46.

R.Z. Kazımszadə

Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> SİSTEMİNDƏ DƏRİN MƏRKƏZLƏRİN ƏSAS AŞQAR SƏVİYYƏLƏRİ

Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0,3) sistemində Xoll ölçüləri əsasında dərin mərkəzlərin (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ni, Fe, S, Se, Te) əsas aşqar səviyyələrinin aktivləşmə enerjisi təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, kristallarda dərin aşqar səviyyələrin parçalanması Ge və Si-ün matrisədə xaosik paylanması nəticəsidir. Tədqiq olunan bütün aşqar səviyyələrinin orta aktivləşmə enerjisi tərkibdən xətti asılı olaraq dəyişir, bu da virtual kristal modelinə uyğun gəlir.

Ge, Si və Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> kristallarında dərin aşqar mərkəzlərin mümkün olan enerji səviyyələrinin sayı müzakirə edilmişdir.

R.Z. Kyazımszadə

GROUND-STATE ENERGIES OF DEEP IMPURITY CENTRES IN Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>

On the basis of Hall measurements it is found the ground-state energies of deep impurity atoms (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ni, Fe, S, Se, Te) in Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> solid solutions (0 ≤ x ≤ 0,3). It is shown that the splitting of the impurity levels in Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> is due to a random distribution of Ge and Si atoms in a crystal. The averaged activation energies of all explored impurity levels change linearly with crystal composition. This result agrees with the concept of a virtual crystal model.

The number of possible charge states of the impurity atoms in Ge, Si and Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> is discussed.

Дата поступления: 14.11.96

Редактор: Б.Г. Тазиев