

ОБ АМФОТЕРНОМ ПОВЕДЕНИИ СЕРЕБРА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ge-Si.

В.И. ТАГИРОВ

*Бакинский Государственный Университет
AZ-1148, Баку, 3.Халилова, 23*

З.А. АГАМАЛИЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

А.Ф. ГУЛИЕВ, С.Р. САДЫХОВА, Н.Ф. ГАХРАМАНОВ

*Сумгаитский Государственный Университет
A35000 г. Сумгаит 43-й квартал СГУ, тел. (99412) 481274*

Работа посвящена изучению энергетических уровней серебра в твердом растворе Ge-Si, содержащем 18 ат.% Si. Монокристаллы получались вытягиванием из расплава с применением подпитывающего слитка. Донорный уровень Ag обнаружен в кристаллах, двукратно легированных галлием и серебром, а его первый акцепторный уровень – легированных только серебром. 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 эВ и 0,29 эВ.

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 Hall coefficient and the charge neutrality equation of the crystal. The values of the activation energies are: 0,06 eV (for donor level) and 0,29 eV (for the first acceptor level).

Элемент IV подгруппы (Au) в германии, являясь, в основном, примесью замещения, показывает амфотерное поведение и в запрещенной зоне кристалла создает один донорный уровень и три акцепторных уровня. Другие элементы I В 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, которая до сих пор отсутствует.

Настоящая 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 IV подгруппы 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, превышаю-

щем 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 .

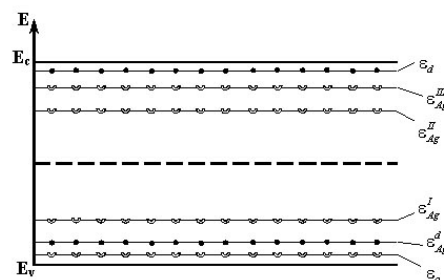


Рис.1 Мелкие акцепторный и донорный уровни (ϵ_a и ϵ_d), донорный (ϵ_{Ag}^d) и три акцепторных уровня ($\epsilon_{Ag}^I, \epsilon_{Ag}^{II}, \epsilon_{Ag}^{III}$) серебра в твердых растворах Ge-Si.

На рис.1 схематически показаны мелкие акцепторный и донорный уровни (ϵ_a и ϵ_d), донорный (ϵ_{Ag}^d) и три акцепторных уровня ($\epsilon_{Ag}^I, \epsilon_{Ag}^{II}, \epsilon_{Ag}^{III}$) серебра в твердых растворах Ge-Si. Из схемы (рис.1) ясно, что в кристалле Ge-Si, легированном только серебром, невозможно обнаружить его донорный уровень. Ибо переходы из донорного уровня Ag в зону проводимости будут пренеб-

режимо малы по сравнению с собственными переходами. При двойном легировании кристалла серебром и мелкой акцепторной примесью донорный уровень Ag отдаёт 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 уровни Ag могут быть исследованы, если в кристалл дополнительно вводить мелкую донорную примесь подбором соответствующее соотношение их концентраций.

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

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

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 удается. Большая скорость диффузии Ag в Ge и Si (при 850°C коэффициент диффузии порядка $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ [2]) делает возможным введение его в кристаллы методом диффузии – Ag из водного раствора соли AgNO_3 электролитически наносилось на образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами $15 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$, 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.

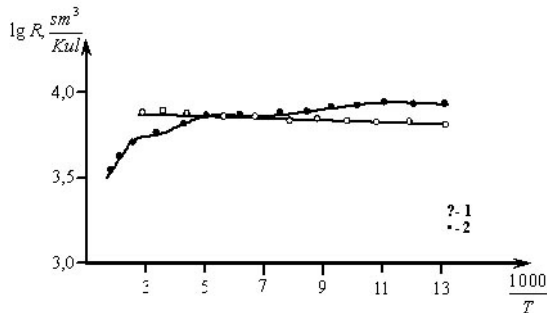


Рис.2 Температурная зависимость коэффициента Холла (R) образца p -типа проводимости до (1) и после легирования серебром (2).

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 подбирался 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 $77\div 300\text{K}$ R 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 при высокотемпературной области, идентифицируется как первый акцепторный уровень Ag. Низкотемпературный наклон кривой 2 связан с донорным уровнем Ag. Концентрация мелких акцепторных центров (N_a) несколько больше, чем концентрация донорного уровня Ag (N_{Ag}^d). Поэтому донорный уровень Ag не полностью компенсирует мелкие акцепторные центры. Остаток этих центров ионизируется переходами электронов из валентной зоны в них. Именно этими переходами связано низкотемпературное насыщение R на кривой 2.

При полном истощении донорного уровня Ag наблюдается еще одно насыщение R в промежуточной области. 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). Их вычисленные значения таковы: $P_1 = 5,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $P_2 = 9,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $P_3 = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При вычислении мы приняли, что рассеяние носителей тона происходит на тепловых колебаниях решетки.

Из рис.2 следует, что $N_a = P_2$, а концентрацию первого акцепторного уровня N_{Ag}^I можно определить из следующего соотношения.

$$N_{Ag}^I + N_a = P_3 \quad (1)$$

Отсюда можно найти концентрацию серебра в образце. По современному представлению все уровни Ag создаются одними и теми же центрами, поэтому концентрации его различных уровней одинаковы:

$$N_{Ag}^I = N_{Ag}^d = N_{Ag} = 3,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$$

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

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

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

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

где ΔE_g - ширина запрещенной зоны, $\Delta \epsilon^d$ - энергия активации псевдо-акцепторного (донорного) уровня Ag, F - уровень ферми, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, γ_{Ag}^d - степень выражения донорного уровня серебра.

Напишем также формулу концентрации свободных дырок в валентной зоне:

$$P = N_v \exp\left(-\frac{\Delta E_g + F}{kT}\right) \quad (4)$$

где

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

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

Введем так же новое обозначение:

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

Учитывая (3), (4) и (6), из (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, как следует из (6), зависимость $\lg\left(p'T^{-\frac{3}{2}}\right)$ от

$\frac{1000}{T}$ представляет собою прямую, по углу наклона которой можно определить $\Delta \epsilon^d$ по формуле:

$$\Delta \epsilon^d = 0,2 \cdot \text{tg} \alpha \quad (\text{эВ}) \quad (8)$$

α - угол наклона прямой.

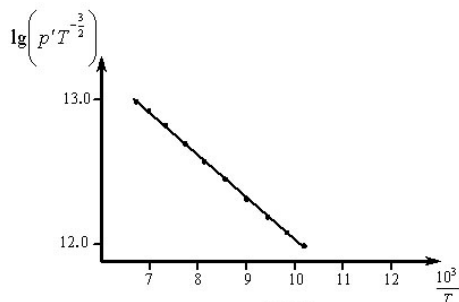


Рис.3 Зависимость $\lg\left(p'T^{-\frac{3}{2}}\right)$ от $\frac{1000}{T}$

На рис.3 приведена зависимость $\lg\left(p'T^{-\frac{3}{2}}\right)$ от

$\frac{1000}{T}$, по которой вычисленное значение глубины зале-

гания донорного уровня Ag, отсчитываемой от вершины валентной зоны, равно $\epsilon^d = 0,06$ 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 поскольку температурный интервал, в котором активен этот уровень, очень мал, то при этом $\Delta \epsilon_{Ag}^I$ 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 (R_2) и промежуточных (R_3) температурах R имеет два насыщения, между которыми первый акцепторный уровень Ag находится в активном состоянии. Соответствующие концентрации дырок обозначим p^{II} и p^{III} . 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.

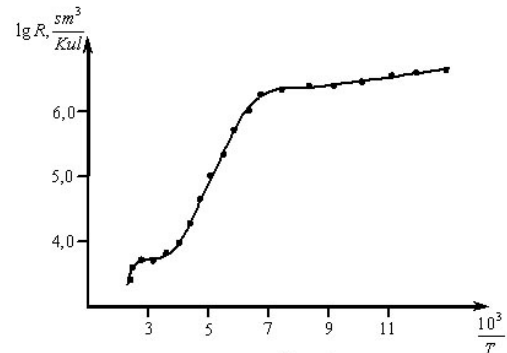


Рис.4 Зависимость коэффициента Холла (R) от температуры ($\frac{10^3}{T}$)

Запишем уравнения электрической нейтральности для первого акцепторного уровня Ag:

$$P = N_{Ag}^I - n_{Ag}^I \quad (9)$$

где n_{Ag}^I - концентрация нейтральных центров первого акцепторного уровня Ag:

$$n_{Ag}^I = \frac{N_{Ag}^I}{\frac{1}{\gamma_1} \exp\left(\frac{F - \epsilon_{Ag}^I + \Delta E_g}{kT}\right) + 1} \quad (10)$$

Здесь ϵ_{Ag}^I - глубина залегания первого акцепторного уровня Ag в кристалле, γ_1 - его статистический вес.

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

$$P = C_1 T^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{Ag}^I}{2kT}\right) \quad (11)$$

ОБ АМФОТЕРНОМ ПОВЕДЕНИИ СЕРЕБРА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ge-Si

где C_1 - известная постоянная.

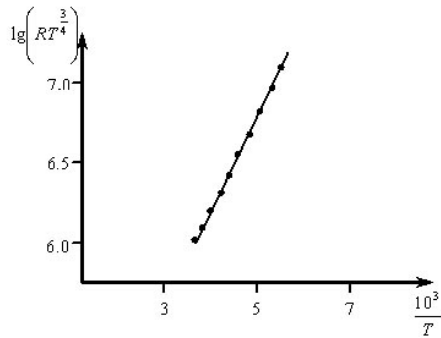


Рис.5 Зависимость $\lg\left(RT^{\frac{3}{4}}\right)$ от $\frac{1000}{T}$

Отсюда видно, что ε_{Ag}^I можно определить из линейной зависимости $\lg\left(RT^{\frac{3}{4}}\right)$ от $\frac{1000}{T}$, представленной на рис.5.

$$\varepsilon_{Ag}^I = 0,4tg\alpha \quad (12)$$

α_1 - угол наклона.

Таким образом, для ε_{Ag}^I получено значение $\varepsilon_{Ag}^I = 0,29 \text{ эВ}$.

Результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с данными работ [5-8], в которых исследованы примесные состояния Ag в твердых растворах Ge-Si.

- | | |
|--|---|
| <p>[1]. В.И.Тагиров, С.И.Таиров, А.А.Кулиев, М.Г.Шахтастинский Получение монокристаллов сплавов Ge-Si. «Кристаллография», 10, 751, 1965.</p> <p>[2]. А.А.Бугай, В.Е.Косенко, Е.Г.Миселюк ЖТТ, 27, 1171, 1957.</p> <p>[3]. Б.Н.Болтакс Диффузия в полупроводниках. Из-во ФМЛ, М., 1961.</p> <p>[4]. В.И.Тагиров, Б.С.Алиева Об определении глубины залегания примесных уровней в полупроводниках. ФТП, 4, 2182, 1970.</p> <p>[5]. Б.С.Алиева Исследование механизмов рассеяния дырок и поведения примесей меди, серебра в твер-</p> | <p>дых растворах Ge-Si. Дисс. на соис.степ.канд.физ.-мат. наук., Баку, 1971.</p> <p>[6]. G.Kh.Azdarov, R.Z.Kyazimzade, M.Hostut Deep impurity levels in $Ge_{1-x}Si_x$ alloys. Solid State Communications 111 (1999) 675-679.</p> <p>[7]. R.Z.Kyazimzade Ground-State Binding Energies of Substitutional Cu, Ag and Au Impurity Atoms in $Ge_{1-x}Si_x$ Crystals. Tr. J. of Physics 20 (1996), 1160-1165.</p> <p>[8]. Р.З.Кязимзаде Основные примесные состояния замещающих атомов меди, серебра и золота в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$. «Физика» 1996 т.2 №1 стр. 39-41</p> |
|--|---|