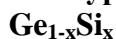


## Влияние примеси меди на энергетические уровни кристаллов твердых растворов



Гашимова А. И.<sup>1</sup>, Гахраманов Н. Ф.<sup>2</sup>, Сардарова Н. С.<sup>3</sup>, Нуруллаев Ю. Г.<sup>4</sup>,  
Бархалов Б. Ш.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Гашимова Айну́р Ихти́яр / Gashimova Aynur Ikhtiyar – диссертант,  
кафедра общей физики,

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит;

<sup>2</sup>Гахраманов Надир Фаррух оглу / Gahramanov Nadir Farrux oglu – доктор физико-математических наук,  
профессор,

кафедра общей физики,

Бакинский государственный университет, г. Баку;

<sup>3</sup>Сардарова Наи́ля Сохра́б / Sardarova Nailya Soxrab - кандидат физико-математических наук, доцент,  
кафедра физики полупроводников;

<sup>4</sup>Нуруллаев Юси́ф Гушу́ оглу / Nurullayev Yusif Gushu oglu – доктор физико-математических наук, профессор,  
кафедра методики преподавания физики,

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит;

<sup>5</sup>Бархалов Бархал Шабан оглу / Barkhalov Barkhal Shaban oglu – доктор физико-математических наук, профессор,  
лаборатория твердотельной электроники,

Институт физики,

Национальная академия наук Азербайджана, г. Баку,

кафедра физики твердого тела,

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Республика Азербайджан

**Аннотация:** в работе исследован первый акцепторный уровень меди в твердом растворе Ge-Si (с 18 ат. % Si). Из выращенных монокристаллов вырезались образцы в виде параллелепипеда, которые затем легировались медью методом диффузии. Создавались условия для равномерного распределения атомов меди в объеме образцов. В легированных медью образцах исследовалась температурная зависимость коэффициента Холла. Из анализа этих зависимостей на основе решения уравнения электронейтральности кристалла определялась энергия активации первого уровня меди для исследованного состава Ge-Si, которая оказалась равной 0,11 эВ.

**Ключевые слова:** бинарный твердый раствор, термодфект, зона плавления, сплав, монокристалл, акцептор, уравнение нейтральности.

В настоящее время большинство широко используемых в различных областях науки и техники преобразовательных и управляющих приборов и устройств изготавливаются на основе полупроводников кремния (Si) и германия (Ge). Германий и кремний между собой образуют систему бинарных твердых растворов, охватывающий широкий интервал. Эти твердые растворы сохраняют все положительные свойства чистых компонентов, и эти свойства непрерывно меняются с изменением состава кристалла. Поэтому с использованием этих твердых растворов можно расширить интервал значений параметров и область применения приборов, изготовленных на их основе. Возможность регулирования физических свойств твердого раствора Ge-Si в широком диапазоне способствует широкому практическому применению этого соединения. Вследствие этого на основе этих твердых растворов можно создавать преобразовательные элементы различного назначения [1-3].

В настоящей работе исследованы уровни, создаваемые атомами меди в бинарных растворах Ge-Si. Сначала (в процессе выращивания монокристалла) кристалл в отдельности легировался примесями донорного типа (Sb) и акцепторного типа (In). Затем методом диффузии вводилась примесь меди (Cu) [4]. В образцах, подвергнутых двойному легированию, соотношение концентрации примесей выбиралось таким образом, чтобы каждый из мультиплетных уровней меди по отдельности мог быть активным в достаточно широком диапазоне температур. Для того чтобы обеспечить правильное соотношение концентраций примесей, была определена температурная зависимость растворения меди в твердом растворе Ge-Si. Эта зависимость примерно линейна и в области, близкой к температуре плавления, носит ретроградный характер. Для того чтобы иметь возможность наблюдать донорный уровень меди, кристалл кроме меди легирован индием, создающим мелкий акцепторный уровень. В этих условиях донорные центры меди отдают свои электроны в центры, созданные индием, и ведут себя как псевдоакцепторные уровни. Первый акцепторный уровень был исследован на образцах p-типа.

Из литературы известно [6, 7], что ширина запрещенной зоны кристалла твердого раствора Ge-Si с ростом в составе кремния в определенном интервале изменяется по линейному закону, и при количестве кремния равном 15 % наблюдается некоторое отклонение от линейной зависимости. Ширина запрещенной зоны при изменении Si в составе от 0 до 15 % определяется выражением

$$E_g = 0,72 + 1,5\alpha \quad (\alpha = 0 \div 0,15),$$

а при изменении Si в составе от 15 % до 100 % определяется выражением

$$E_g = 0,93 + 0,31\alpha \quad (\alpha = 0,15 \div 1).$$

Монокристаллы твердых растворов  $Ge_{1-x}Si_x$  с содержанием 18 ат. % Si были получены методом, описанным в работе [4]. Установлено, что в кристалле  $Ge_{1-x}Si_x$  образуются термодфекты – центры прилипания с различной энергией активации.

Из литературы известно [5], что в твердом растворе  $Ge_{1-x}Si_x$  в области, близком к германию, структура примесных уровней в запрещенной зоне похожа на энергетические уровни кристалла германия.

На рис. 1 показано расположение примесных уровней меди в запрещенной зоне кристалла  $Ge_{1-x}Si_x$ .

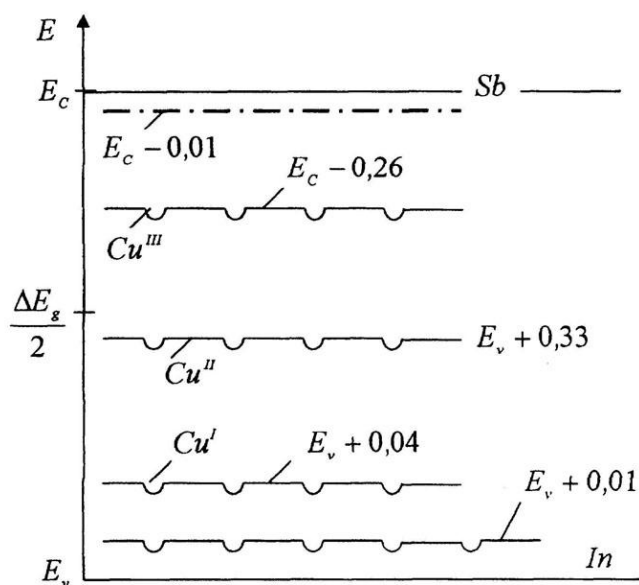


Рис. 1. Расположение примесных уровней Cu, Sb и In в запрещенной зоне кристалла  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $E$  – в эВ)

Акцепторные уровни меди более удобно наблюдать и исследовать в кристалле, легированном другим элементом. Однако, ввиду того, что выращивать кристаллы с собственной проводимостью затруднительно, первый акцепторный уровень меди можно исследовать в образцах р-типа, где концентрация мелких акцепторных центров достаточно меньше концентрации меди. С этой целью были использованы кристаллы Ge, предварительно легированные атомами In и Sb.

На рис. 2 показана температурная зависимость коэффициента Холла для одного из таких образцов. Коэффициент Холла и термо-эдс были исследованы в интервале температур  $100 \div 700$  K.

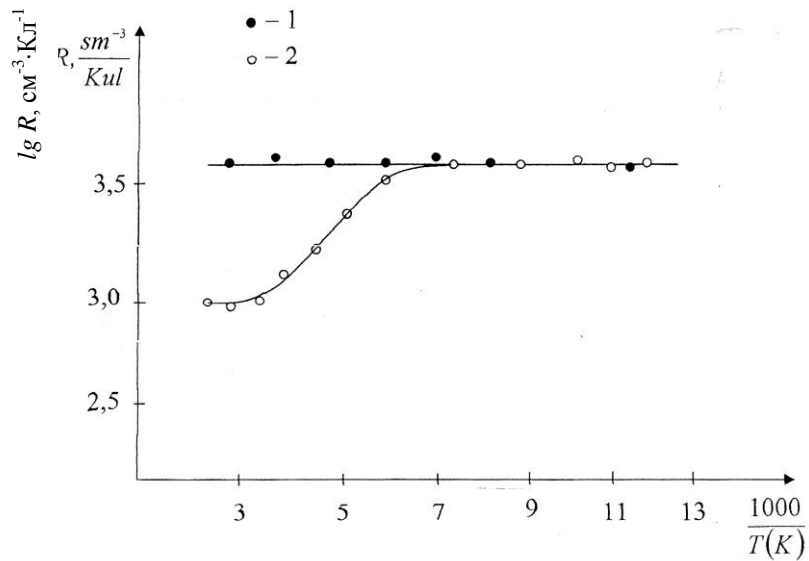


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла для кристалла Ge, нелегированного (1) и легированного (2) атомами примеси Cu

Кривая 1 получена до введения в состав примеси Cu, а кривая 2 – после введения Cu. Из рисунка видно, что до легирования медью даже при температуре жидкого азота примесные уровни в образце истощены, и коэффициент Холла в интервале температур  $77 \div 350 \text{ K}$  остается постоянным. После введения меди (кривая 2) в температурной зависимости коэффициента Холла наблюдается три различных интервала. При низких температурах ( $80 \div 140 \text{ K}$ ) коэффициент Холла остается постоянной, при промежуточных температурах ( $140 \div 250 \text{ K}$ ) этот коэффициент уменьшается и при температурах, близких к комнатной температуре ( $250 \div 450 \text{ K}$ ), стабилизируется и достигает насыщения. Отсюда можно заключить, что в образце образовался новый примесный уровень, оказывающий сильное влияние на его электрические свойства. Этот уровень является первым акцепторным уровнем, созданным атомами меди в твердом растворе системы Ge-Si. При легировании в кристалле образуются также второй и третий акцепторный уровень. Однако в рассматриваемом нами случае, вследствие незначительности влияния этих уровней на проводимость кристалла, они себя не обнаруживают.

Для определения энергии первого уровня примеси меди в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  рассмотрим уравнение электронейтральности для кристалла. Вследствие того, что при температуре жидкого азота мелкие акцепторные уровни оказываются практически истощенными, электрическая проводимость определяется, в основном, вкладом этих уровней. В этом случае при этой температуре вклад примесей меди в проводимость ничтожно мал. В этом интервале значение коэффициента Холла постоянно, а концентрация дырок равна концентрации мелких акцепторных уровней. В промежуточном интервале температур, с ростом температуры электроны с валентной зоны постепенно переходят на первый акцепторный уровень меди, и уровень заполняется электронами. В области высоких температур коэффициент Холла остается постоянным. В этой области концентрация дырок равна сумме концентрации мелких акцепторных центров и концентрации первого акцепторного уровня меди. В этом случае для промежуточного интервала уравнение нейтральности для кристалла выглядит следующим образом [7]:

$$p = N_a + (N_{Cu} - n_{Cu1}) \quad (1)$$

Здесь левая часть выражает концентрацию положительных зарядов, а правая часть - концентрацию отрицательных зарядов в объеме кристалла.  $p$  – концентрация свободных дырок в валентной зоне,  $N_a$  - концентрация мелких акцепторных центров,  $N_{Cu}$  - концентрация первого акцепторного уровня,  $n_{Cu}$  - концентрация нейтральных центров на первом акцепторном уровне меди.

В литературе [6] входящие в (1) величины выражаются следующим образом:

$$p = N_v \exp\left(-\frac{F + \Delta E_g}{kT}\right) \quad (2)$$

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

$$n_{Cu1} = \frac{N_{Cu}}{\frac{1}{\gamma_1} \exp\left(\frac{F + \Delta E_g - \varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) + 1} \quad (4)$$

Здесь  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $F$  – уровень Ферми,  $\varepsilon_{Cu1}$  – энергия активации первого акцепторного уровня меди,  $m_p^*$  – эффективная масса дырок, вычисленная по плотности состояний,  $\gamma_1$  – статистический вес первого акцепторного уровня меди,  $T$  – абсолютная температура,  $h$  – постоянная Планка. Подставив выражения (2)-(4) в уравнение (1), произведем некоторые преобразования:

$$p^2 + \left[ N_a - \frac{1}{\gamma_1} N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) \right] p - (N_a + N_{Cu}) \cdot \frac{1}{\gamma_1} N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) = 0 \quad (5)$$

Упростив уравнение (5), получим:

$$p = \frac{1}{2} \left[ N_a - \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) \right] \left[ 1 \pm \sqrt{1 + \frac{4(N_a - N_{Cu}) N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right)}{\gamma_1 \left[ N_a - \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) \right]^2}} \right] \quad (6)$$

Так как  $p > 0$ , то решение с отрицательным знаком перед корнем не имеет физического смысла. Поэтому его можно проигнорировать. На кривой 2 на рис.2 в промежуточном интервале удовлетворяется условие:

$$\frac{4(N_a + N_{Cu}) \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right)}{\gamma_1 \left[ N_a - \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) \right]^2} \gg 1 \quad (7)$$

В этом случае, если в выражении (6) под корнем по сравнению со вторым членом пренебречь обеими единицами, то выражение  $p$  будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2} \left[ N_a - \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) \right] \cdot 2 \frac{\sqrt{(N_a + N_{Cu}) \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right)}}{\left[ N_a - \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{kT}\right) \right]} = \\ &= \sqrt{\frac{(N_a + N_{Cu}) N_v}{\gamma_1}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{2kT}\right) = C \cdot T^{3/4} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $C$  – постоянная, и выражается следующим образом:

$$C = \left( \frac{(N_a - N_{Cu}) \cdot 2(2\pi k m_p^* / h^2)^{3/2}}{\gamma_1} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Обе стороны уравнения (8) умножим на  $T^{-3/4}$  и прологарифмируем:

$$p T^{-3/4} = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu1}}{2kT}\right).$$

$$\lg(pT^{-3/4}) = \lg C - \frac{0,4343\varepsilon_{CuI}}{2 \cdot 10^3 k} \cdot \frac{1000}{T} \quad (10)$$

Очевидно, что график зависимости  $\lg(pT^{-3/4})$  от  $\frac{1000}{T}$  представляет собой прямую линию, а энергия, соответствующая первому примесному уровню, найденная из угла наклона этой линии, равна:

$$\varepsilon_{Cu} = 0,4 \operatorname{tg} \alpha \text{ (eV)} \quad (11)$$

Здесь  $\operatorname{tg} \alpha$  угловой коэффициент прямой линии. Если в (10) вставить значение  $k \left( k = 8,625 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \right)$  и произвести простое вычисление, получим  $\operatorname{tg} \alpha = 2,518 \varepsilon_{CuI}$ . Для повышения точности расчета  $\varepsilon_{CuI}$  более удобным в использовании является метод, описанный в работе [8]. Здесь использован такой параметр  $p'$ , который может быть определен простым способом и по сравнению с (7) охватывает более широкий интервал:

$$p' = \frac{p^2 - pN_a}{(N_a + N_{Cu}) - p} \quad (12)$$

Здесь,  $p$  - текущая концентрация дырок в интервале, где уровень является активным.  $N_a$  определяется по значению насыщения коэффициента Холла при низких температурах, а сумма  $(N_a + N_{Cu})$  - по значению насыщения коэффициента Холла при высоких температурах.

С другой стороны, параметр  $p'$  выражается следующим образом [8]

$$p' = \frac{N_v}{\gamma_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{CuI}}{kT}\right) \quad (13)$$

А отсюда из линейной зависимости  $\lg(p'T^{-3/4}) - \frac{1000}{T}$  энергии активации первого уровня меди выразится как:

$$\varepsilon_{CuI} = 0,2 \operatorname{tg} \alpha' \quad (14)$$

Угол наклона зависимостей (12) и (13) по сравнению с (10) в два раза больше, здесь мы обозначили угол наклона через  $\alpha'$ . Это повышает точность определения значения  $\varepsilon_{CuI}$  в эксперименте.

На рис. 3 показан график зависимости  $\lg(p'T^{-3/4}) - \frac{1000}{T}$  для первого акцепторного уровня меди.

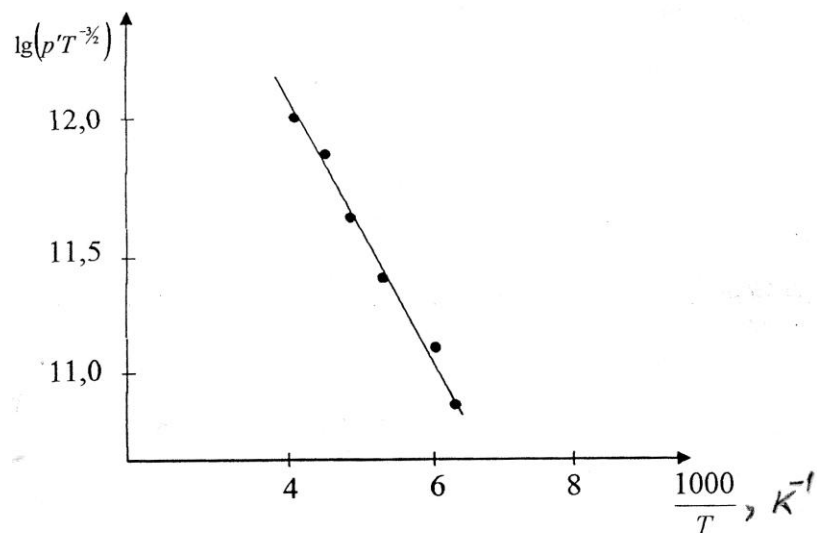


Рис. 3. Зависимость  $\lg(pT^{-3/2})$  от  $\frac{1000}{T}$

В случае, когда содержание примеси меди в кристалле составляет 18 ат. %, энергия активации первого уровня примеси меди, рассчитанная из зависимости угла наклона зависимости, составляет  $\varepsilon_{CuI} = 0,11eV$ .

#### Литература

1. Тагиров В. И. Полупроводниковые твердые растворы германий-кремний. - Баку: Элм - 1983. - 220 с.
2. Бекиров М. Я. Электронные приборы на основе твердого раствора Ge-Si. - Баку: Элм. - 1986. - 140 с.
3. Аббасов Ш. М. Получение чувствительных элементов для тензодатчиков  $Ge_{1-x}Si_x$  / Proc.Intern.Conf. «Tech.Probl.Phys.and Power Engineering». - Баку. - 2002. - P. 75-76.
4. Тагиров В. И., Тагиров У. В., Гахраманов Н. Ф., Садигова С. Р., Агамалиев З. А. Метод выращивания монокристаллов с постоянным поперечным сечением - 2010. - M.S. Патент СГУ. - I. 2010-9993 DR. 07010.
5. Тагиров В. И., Таиров С. И., Кулиев А. А. Шахтактинский М. Г. Получение монокристаллов сплавов Ge-Si // Кристаллография. - 1965. - Т. 10. - С. 751.
6. Агамалиев З. А. Получение монокристаллов твердых растворов Ge-Si усовершенствованным методом и примесные уровни Ag в них: автореф ... дисс. к. ф-м. н. Баку: - 2008. - 25 с.
7. Кязимова В. К., Зейналов З. М. Распределение примесей Al и In в объемных кристаллах твердых растворов Si-Ge при выращивании из расплава / Материалы III Межд. Конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века». 2006. - Москва. - С. 341-343.
8. Тагиров В. И., Тагиров Э. В., Гахраманов Н. Ф. Физика полупроводников. Сумгаит: Изд. СГУ. - 2006. - 210 с.