Электронный спектр и электрофизические свойства германия с двухзарядной примесью золота по обе стороны разнодолинного перехода $L_1 \rightleftharpoons \Delta_1$ при всестороннем давлении до 7 ГПа

© М.И. Даунов[¶], И.К. Камилов, С.Ф. Габибов

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

(Получена 8 июня 2000 г. Принята к печати 16 июня 2000 г.)

Исследованы удельное сопротивление $\rho(P)$ и коэффициент Холла R(P) < 0 в зависимости от гидростатического давления ($P \leq 7 \Gamma \Pi a$) при комнатной температуре в Ge(Au, Sb) с частично заселенным при 0 K двухзарядным уровнем золота E_{Au}^{2-} по обе стороны разнодолинного перехода, происходящего при $P \cong 2.8 \Gamma \Pi a$. В рамках двухзонной модели рассчитаны барические зависимости $\rho(P)$ и R(P), а также холловской подвижности с учетом межзонного рассеяния, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. Определены характеристические параметры носителей заряда и коэффициенты давления энергетических промежутков между краями L_1 - и Δ_1 -подзон зоны проводимости и уровнем E_{Au}^{2-} . Установлено, что положение уровня энергии двухзарядной примеси золота в германии статично относительно потолка валентной зоны. Впервые экспериментально (и по известным значениям зонных параметров) определена эффективная масса плотности состояний электронов в минимуме (100) зоны проводимости германия $m_{d\Delta} = 6^{2/3} (m_{\parallel} \cdot m_{\perp}^2)^{1/3} = 1.05 \cdot m_0$. Показано, что Ge(Au²⁻) может быть использован для контроля гидростатичности давления до 10 ГПа.

Введение

В отличие от примесей так называемого водородоподобного типа теория глубоких примесных центров (независимо от их происхождения) находится еще в начальной стадии развития [1-4], а применяемые грубые приближения и предлагаемые модели "довольно далеки от действительности" [3]. Известно, что в ряде случаев уровни энергии глубоких центров располагаются у краев разрешенных зон и по этой причине только лишь по данным их феноменологического описания с помощью энергии ионизации, сечения захвата и т.п. при атмосферном давлении отличить их от мелких примесных уровней затруднительно. В этой связи исследования изменения энергетического спектра носителей заряда в полупроводниках под воздействием эффективного возмущающего воздействия всестороннего давления, особенно в хорошо изученных модельных объектах моноатомных полупроводников Ge и Si с многозарядными центрами, являются весьма актуальными.

Однако барические изменения спектра даже Ge и Si с уровнями глубокого залегания изучены тем не менее явно недостаточно. Так, например, исследования Ge (Au) [5] и Si (Au) [6] ограничивались лишь измерением удельного сопротивления и давлениями до 0.7 и 3 ГПа соответственно. Значения коэффициентов давления в Ge (Au) $d(E_{Au}^{3-} - E_V)/dP = 29 \text{ мэВ}/ГПа, <math>d(E_{Cu}^{2-} - E_V)/dP = 21 \text{ мэВ}/ГПа [5] и в Ge (Cu) <math>d(E_{Cu}^{3-} - E_V)/dP = 23 \text{ мэВ}/ГПа, <math>d(E_{Cu}^{2-} - E_V)/dP = 23 \text{ мэВ}/ГПа, <math>d(E_{Cu}^{2-} - E_V)/dP = 19 \text{ мэВ}/ГПа [7] как будто свидетельствуют об ослаблении связи с валентной зоной и соответственно об усилении влияния зоны проводимости с приближением уровня к краю последней <math>(E_{Au}^{1-}, E_{Au}^{2-}, E_{Au}^{3-}, E_{Cu}^{3-} - y)$

ветственно одно-, двух-, трехзарядной примеси золота и двух-, трехзарядной примеси меди; E_V — энергия потолка валентной зоны). Однако этот вывод (см., например, [7]) противоречит данным о стабилизации положения уровня энергии глубокого акцептора относительно потолка валентной зоны Si $\langle Au^{1-} \rangle$ [6], InSb $\langle Cr \rangle$ [8], *p*-InAs [9], InAs $\langle Cr \rangle$ [10], CdSnAs₂ $\langle Cu \rangle$ [11–14], хотя в перечисленных полупроводниках, за исключением Si, уровни энергии глубокого акцептора при атмосферном давлении располагаются вблизи края зоны проводимости. Исследования радиационных дефектов, которые, как правило, дают глубокие центры малого радиуса, в условиях гидростатического сжатия в GaAs, InP, GaSb, CdSnP₂, ZGeP₂ показали, что уровни этих дефектов "следят" за валентной зоной [15].

На актуальность проведения исследований электронного транспорта и энергетического спектра носителей при высоком давлении в Ge \langle Au, Sb \rangle указывалось в [13,14]. В этих работах было выдвинуто предположение о существенном влиянии крупномасштабного флуктуационного потенциала на кинетические свойства Ge \langle Au, Sb \rangle при низких температурах в условиях гидростатического сжатия.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования удельного сопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла R(P) при 295 К в кристаллах Ge \langle Au, Sb \rangle с соотношением концентраций примесей N(Au) < N(Sb) < 2N(Au) в диапазоне всестороннего давления до $P = 7 \Gamma \Pi a$ (рис. 1–3).

1. Образцы. Методика измерений

Монокристаллический слиток Ge(Au, Sb) получен методом Чохральского в условиях одновременного легирования двумя разнотипными примесями. Процесс осу-

[¶] E-mail: kamilov@datacom.ru



Рис. 1. Зависимость нормализованного к атмосферному давлению коэффициента Холла от давления при 295 К в образцах *1–3.* Разъяснения относительно давления $P_1 = L\beta^{*-1}_{Li}$, $P_2 = L\beta^{*-1}_{Li}$, $P_3 = L\beta^{*-1}_{\Delta i}$, $P_4(n_{\min})$, $P_5(\Delta = 0)$, $P_6(c = b)$ приведено в разд. 4.



Рис. 2. Зависимость нормализованного к атмосферному давлению удельного электросопротивления от давления при 295 К в образцах 1-3. Разъяснения относительно давлений P_3 и $P_m(\rho)$ приведены в п. 4.

ществлялся в два этапа. На первом этапе проводился синтез исходного материала сплавлением рассчитанных навесок легирующих примесей с германием в рабочей камере установки Чохральского при избыточном давлении аргона. На втором этапе осуществлялся рост кристалла Ge \langle Au, Sb \rangle в вакууме со скоростью 5 мм/ч на монокристаллическую затравку, ориентированную в направлении $\langle 111 \rangle$.

Как показали исследования электрофизических и оптических свойств при атмосферном давлении (рис. 4, таблица), был получен слиток с электронным типом проводимости и с соотношением концентраций примесей N(Au) < N(Sb) < 2N(Au), т.е. с частично заселенным вблизи 0 К уровнем золота, расположенным на расстоянии $E_{\text{Au}}^{2-} = 0.20 \pm 0.01$ эВ от дна L_1 -подзоны зоны проводимости германия. Полученная величина E_{Au}^{2-} согласуется с известными данными [5].

Для генерирования давления применен аппарат высокого давления типа "плоские наковальни с лункой и тороидальной поддержкой". Методика создания и изменения всестороннего давления описана в работе [16]. Тефлоновая ампула с образцом, заполненная жидкостью, вставлялась в отверстие катленитовой прокладки и сжималась двумя твердосплавными пуансонами. В качестве среды, передающей давление, использовалась известная смесь 4:1 метанола и этанола [17] с удовлетворительной, согласно, например, [16], степенью гидростатичности до 10 ГПа. Однако в опубликованном недавно обзоре Е.С. Ицкевича по технике эксперимента при высоком давлении отмечено, что при комнатной температуре и давлениях выше 3 ГПа применяемые органические жидкости затвердевают [18].

Для проверки гидростатичности давления проведены измерения $\rho(P)$ до 9 ГПа на двух идентичных монокристаллических образцах *n*-Ge с $\rho = 1.75 \,\text{Om} \cdot \text{см}$ при 300 K, располагавшихся в измерительной ячейке взаимно перпендикулярно. Совпадение измеренных значений удельного сопротивления при фиксированном да-



Рис. 3. Зависимость нормализованной к атмосферному давлению холловской подвижности от давления при 295 К в образцах 1-3. На вставке — рассчитанная зависимость отношения подвижностей $b = \mu_L/\mu_{\Delta}$ от давления с учетом (сплошная линия) и без учета межзонного рассеяния. Штриховая линия предполагает отсутствие межзонного рассеяния; 4 – теория [25], учитывающая межзонное рассеяние.

влении в обоих образцах при подъеме и спуске давления свидетельствует об отсутствии осевых напряжений, наблюдавшихся ранее в диапазоне $(4 \div 5)$ ГПа при применении в качестве среды, передающей давление, *n*-пентанизоамилового спирта [19]. Кроме того, полученные данные о зависимости R(P) в Ge \langle Au \rangle с уровнем E_{Au}^{2-} подтверждают вывод об удовлетворительной степени гидростатичности давления (см. разд. 3).

Аппарат высокого давления помещался в многовитковый соленоид, позволяющий проводить исследования в полях до 5 кЭ. Благодаря выводу соленоида из области высокого давления объем 60 мм³ рабочей ячейки позволил использовать образцы оптимальных геометрических размеров и стандартные методы измерения R и ρ . Подготовка образцов к измерениям осуществлялась по известной методике [5].

Для исследований при высоком давлении отбирались однородные по своим электрофизическим характеристикам образцы. Измерения R и ρ проводились с двух пар зондов соответственно на образцах в форме прямоугольного параллелепипеда с соотношением ребер 1:2:5. Предельные относительные ошибки измерения удельной электропроводности, коэффициента Холла и холловской подвижности составили соответственно 4, 2 и 5%. Максимальная относительная погрешность в экспериментах со всесторонним давлением при измерениях удельного сопротивления и коэффициента Холла не превышала 5%. Точность измерения относительного изменения кинетических коэффициентов в зависимости от давления выше более чем на порядок.



Рис. 4. Спектральное распределение фоточувствительности при 90 К и температурная зависимость нормализованного к комнатной температуре темнового тока при атмосферном давлении в образце 3.

Параметры исследованных образцов Ge \langle Au, Sb \rangle c Au²⁻ при T = 295 K и при атмосферном давлении

| № образца | - <i>R</i> , см ³ /Кл | ρ , Ом \cdot см | $ R / ho, \ \mathrm{cm}^2/\mathrm{B}\cdot\mathrm{c}$ |
|-----------|----------------------------------|------------------------|--|
| 1 | 4198 | 4.94 | 850 |
| 2 | 4009 | 4.40 | 912 |
| 3 | 3800 | 3.90 | 974 |

Отметим, что коэффициенты давления β_{Li} и $\beta_{\Delta i}$, $m_{d\Delta}$ и другие параметры рассчитаны по относительным изменениям кинетических коэффициентов в зависимости от давления, что, очевидно, существенным образом повышает достоверность их оценок.

2. Результаты эксперимента

Результаты измерений зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла в Ge \langle Au²⁻, Sb \rangle от гидростатического давления показаны на рис. 1, 2. Наблюдаются следующие характерные особенности. Во-первых, зависимости R(P) и $\rho(P)$ по обе стороны разнодолинного перехода при $P_L < 1.5$ ГПа и $P_{\Delta} < 4.5$ ГПа носят экспоненциальный характер, причем $\Delta \ln((\rho/\rho_0)/\Delta P) \approx \Delta \ln((R/R_0)/\Delta P)$. Во-вторых, максимальная величина $\rho_m/\rho_0 \approx 25$ существенно превышает значение $R_m/R_0 \approx 8.5$ в экстремуме. В-третьих, давление, при котором наблюдается максимум удельного сопротивления $P_m(\rho)$, превышает величину $P_m(R)$ для коэффициента Холла.

Характер зависимостей $\rho(P)$ и R(P) в *n*-Ge [19,20] аналогичен, причем при давлениях $P_L < 1.5$ ГПа и $P_{\Delta} > 4.5$ ГПа их относительные изменения совпадают. Однако экстремальные значения в *n*-Ge существенно меньше: $R_m/R_0 = 1.5 \pm 0.1$ при $P_m(R) = (3 \pm 0.1)$ ГПа и $\rho_m/\rho_0 = 5.3 \pm 0.1$ при $P_m(\rho) = (3.4 \pm 0.1)$ ГПа в кристаллах с $\rho = (1.5 \div 12)$ Ом см и с концентрацией электронов $n = (10^{14} \div 10^{15})$ см⁻³ при комнатной температуре и нормальном давлении.

Относительные изменения холловской подвижности $\mu_H(P)/\mu_{H0}$ в *n*-Ge [20] и Ge \langle Au² \rangle (рис. 3) совпадают. В диапазоне давлений 0–4 ГПа μ_H/μ_{H0} убывает в 5 раз, причем при $P \leq 1$ ГПа — 4% на 1 ГПа, а в интервале (2÷3) ГПа — 50% на 1 ГПа. Выше 4 ГПа μ_H/μ_{H0} слабо растет со скоростью 0.6% на 1 ГПа.

3. Обсуждение экспериментальных данных

Очевидно, вышеперечисленные особенности барических зависимостей кинетических коэффициентов определяются, с одной стороны, разнодолинным переходом при $P_5 = 2.8 \Gamma \Pi a$ (см. далее), а с другой стороны, наличием частично заселенного при 0 К уровня энергии E_{Au}^{2-} примеси золота. Благодаря последнему обстоятельству в



Рис. 5. Рассчитанные зависимости нормализованных к атмосферному давлению параметров $n = n_L + n_\Delta$ и $k = N_{Au}^{2-}/N_{Au}^{1-}$ от давления для образца 3 при 295 К.

отличие от *n*-Ge суммарная концентрация электронов в зоне проводимости не является постоянной величиной, а первоначально до $P_4 = 2.7 \Gamma \Pi a$ убывает с ростом давления и далее возрастает (рис. 5). Кроме того, на зависимости $\rho(P)$ и $\mu_H(P)$ заметное влияние в окрестности разнодолинного перехода оказывает межзонное рассеяние (рис. 3).

Для определения основных параметров носителей заряда в рамках двухзонной модели проведены расчеты барических зависимостей кинетических коэффициентов по известным формулам, записанным в следующем виде:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{R_n}{R_0} \frac{(b^2 + c)(1 + c)}{(b + c)^2},$$
(1)

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{R_n}{R_0} \frac{1+c}{b+c} \frac{\mu_{L0}}{\mu_\Delta},\tag{2}$$

$$\frac{\mu_H}{\mu_{H0}} = \frac{b^2 + c}{b + c} \frac{\mu_\Delta}{\mu_{L0}},$$
(3)

где $b = \mu_L/\mu_\Delta$, $c = n_L/n_\Delta$, n_L и n_Δ — концентрация электронов в минимумах L_1 и Δ_1 , μ_L и μ_Δ — их подвижности; $R_n = [(n_L + n_\Delta)e]^{-1}$, e — абсолютная величина заряда электрона. Индекс "0" соотносит параметр к атмосферному давлению. Принято отношение холлфакторов $r/r_0 = 1$.

Воспользуемся распределением Гиббса применительно к Ge(Au^2). Имеем

$$n_{L} = n_{L0} \exp(-\beta_{Li}^{*} \cdot P) \frac{k}{k_{0}},$$

$$n_{\Delta} = n_{\Delta 0} \exp(\beta_{\Delta i}^{*} \cdot P) \frac{k}{k_{0}},$$
(4)

$$k = \frac{N(\mathrm{Sb}) - N(\mathrm{Au}) - n}{2 \cdot N(\mathrm{Au}) - N(\mathrm{Sb}) + n} = \frac{N_{\mathrm{Au}}^{2-}}{N_{\mathrm{Au}}^{1-}}.$$

Физика и техника полупроводников, 2001, том 35, вып. 1

Здесь $\beta_{Li}^* = \beta_{Li}/k_BT = \partial(E_{CL} - E_{Au}^{2-})/\partial P$ и $\beta_{\Delta i}^* = \beta_{\Delta i}/k_BT = |\partial(E_{C\Delta} - E_{Au}^{2-})|/\partial P$ приведенные коэффициенты давления краев L_1 - и Δ_1 -зон относительно уровня E_{Au}^{2-} , k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $n = n_L + n_\Delta$.

Выяснено (рис. 1, 2), что при давлениях $P_L < 1.5$ ГПа и $P_{\Delta} > 4$ ГПа проводимость определяется электронами соответственно L_1 - и Δ_1 -зон. Отсюда при $R_L = R_{\Delta}$ и из (1), (4) следует

$$P_{\Delta} = L/\beta_{\Delta i}^{*} - (\beta_{Li}/\beta_{\Delta i})P_{L} = 7.45 - 2.1 \cdot P_{L}, \quad (5)$$

где $L = \Delta_0^* - \ln(N_{C\Delta}/N_{CL}), \Delta_0$ — междолинный энергетический зазор, N_C и N_{CL} — эффективные плотности состояний соответствующих долин. Из (5) и экспериментальных данных (рис. 1) следует: $P_1 = L/\beta^* = 2.4 \Gamma \Pi a$ $(\beta^* = \beta_{Li}^* + \beta_{\Delta i}^* = \partial (\Delta_0/k_B T)/\partial P)$, $P_2 = L/\beta_{Li}^* = 3.55 \Gamma \Pi a$, $P_3 = L/\beta_{\Delta i}^* = 7.45 \Gamma \Pi a$. Воспользуемся известными величинами $\Delta_0 = 0.18$ эВ и $\beta = 65$ мэВ/ГПа [3,19]. В результате получим: $\beta_{Li}=44$ мэВ/ГПа и $\beta_{\Delta i}=21$ мэВ/ГПа, $c = \exp[\beta^* (P - L/\beta^*)] = \exp[2.55(P - 2.4)]$ (T = 295 K, $P - \Gamma \Pi a$) и $N_{C\Delta}/N_{CL} = 2.65$. По известной величине эффективной массы плотности состояний электронов бърфентили $m_{dL}^* = 4^{2/3} (m_{\parallel} \cdot m_{\perp}^2)^{1/3} = 0.55 \cdot m_0$ [22] и найденной величине отношения $N_{C\Delta}/N_{CL}$ определим эффективную массу плотности состояний электронов Δ_1 зоны: $m_{d\Delta} = 6^{2/3} (m_{\parallel} \cdot m_{\perp}^2)^{1/3} = 1.05 \cdot m_0$. Полученная впервые экспериментально величина $m_{d\Delta}$ согласуется с вычисленной Кардоной и Поллаков [23] и со значением эффективой массы плотности состояний электронов в Si [24].

Для оценки N(Au) и N(Sb) было использовано линеаризующее преобразование

$$\frac{(k/k_0)(n/n_0) - 1}{(k/k_0) - 1} = \frac{1}{k_0} \frac{1 - (n/n_0)}{(k/k_0) - 1} - \frac{2N(\operatorname{Au}) - N(\operatorname{Sb})}{n_0}$$
(6)

в сочетании с методом наименьших квадратов. Таким образом были определены параметры k_0^{-1} и $[2N(Au) - N(Sb)]n_0^{-1}$. Для исследованных кристаллов было получено $N(Sb) = (8 \pm 0.5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N(Au) = (4.2\pm0.4)\cdot10^{15} \text{ см}^{-3}$ и коэффициент заселенности уровня E_{Au}^{2-} при $T \rightarrow 0 [N(Sb) - N(Au)]/N(Au) \cong 0.9$. На рис. 3, 5 приведены результаты оценок b(P), n(P)и k(P).

К характерным точкам, помимо P_1 , P_2 , P_3 (рис. 1) относятся также давление $P_4 = 2.7 \Gamma \Pi a$, где *n* минимально и, соответственно, *k* максимально (рис. 5), давление разнодолинного перехода $P_5 = \Delta_0/\beta = 2.8 \Gamma \Pi a$, совпадающее с $P_m(R)$, давление $P_6 \cong 3 \Gamma \Pi a$, где c = b и R/R_n экстремально, и, наконец, давление $P_m(\rho) = 3.3 \div 3.4 \Gamma \Pi a$, где удельное сопротивление проходит через максимум (рис. 2). Давление P_4 определено по величине отношения концентраций $n_\Delta/n_L = \beta_L/\beta_\Delta = 2.1$ (5), где $\partial n/\partial P = \partial k/\partial P = 0$.

Известно [25], что в Ge в условиях энергетической близости минимумов (111) и (100) заметный вклад

в рассеяние электронов вносит межзонный механизм рассеяния, связанный с обменом носителей заряда между неэквивалентными минимумами. Следуя Натану с соавт. [25], при давлении разнодолинного перехода имеем

$$1 + S = \frac{(\mu_L^*/\mu_{L0}^*)}{(\mu_H/\mu_{H0})} \frac{b^2 + c}{b(b+c)} = \frac{(\mu_L^*/\mu_{L0}^*)(\rho/\rho_0)}{(R_n/R_0)} \frac{(b+c)}{(1+c)b},$$
(7)
$$(1 + S') = \frac{(\mu_\Delta^*/\mu_{\Delta 0})}{(\mu_H/\mu_{H0})} \frac{(b^2 + c)}{b_0(b+c)}$$

$$= \frac{(\mu_\Delta^*/\mu_{\Delta 0})(\rho/\rho_0)}{(R_n/R_0)} \frac{(b+c)}{b_0(1+c)}.$$
(8)

Параметры S и S' характеризуют относительную интенсивность межзонного рассеяния по сравнению с внутризонным для зон L_1 и Δ_1 соответственно. Величины μ_L^*/μ_{L0}^* и $\mu_{\Delta}^*/\mu_{\Delta 0}^*$ характеризуют собой вклад в зависимости от давления μ_L/μ_{L0} и $\mu_{\Delta}/\mu_{\Delta 0}$, не связанный с межзонным рассеянием. Согласно [25], $\mu_L^*/\mu_{L0}^* = 1-4 \cdot 10^{-2} \cdot P$ (ГПа). В соответствии с полученными данными (рис. 3) и в согласии с приведенной в [26] зависимостью $\mu_{\Delta}/\mu_{\Delta 0}$ от давления в *n*-Si $\mu_{\Delta}^*/\mu_{\Delta 0}^* = 1 + 3 \cdot 10^{-2} \cdot P$ (ГПа). Выше было отмечено совпадение барических зависимостей нормализованной холловской подвижности в *n*-Ge [20] и в Ge \langle Au² \rangle .

Величина c(P) известна, и по (7), (8) с учетом вышесказанного были определены параметры *b* в точке разнодолинного перехода, b_0 , *S* и *S'*. Близкое значение отношения подвижностей *b* было получено в точке экстремума зависимости R(P) в *n*-Ge [18]. Данные относительно b(P) приведены на рис. 3. Параметры S = 0.53, S' = 0.26, что соответствует убыванию вследствие межзонного рассеяния μ_L в 1.53 и μ_{Δ} в 1.26 раза в окрестности энергетической близости минимумов (111) и (100).

В [19] по зависимости $\rho(P)$ в *n*-Ge получено S = 3.8и S' = 0.24, что означает убывание μ_L от атмосферного давления к точке разнодолинного перехода примерно в 5 раз. При этом, согласно (7), отношение подвижностей $b \cong 1$. Результат этот противоречит выраженной зависимости R(P) в *n*-Ge. Как отмечалось выше, вблизи 3 ГПа в *n*-Ge [20] наблюдается экстремум и $R_m = R_0 \cong 1.5$, а не $R_m = R_0 \cong 1$ (при $b \cong 1$). Ошибочность результатов количественного анализа в [19] была обусловлена совмещением давления экстремума $P_m(\rho)$ в зависимости $\rho/\rho_0(P)$ и давления разнодолинного перехода, т.е. тем самым не учитывалось увеличение множителя (1 + c)/(b + c) с ростом давления в (2) и был проигнорирован эффект перетекания электронов из L₁- в Δ_1 -минимум. Роль межзонного рассеяния электронов L₁-зоны, таким образом, оказалась преувеличенной. В [25] из количественного анализа зависимости $\rho(P, T)$ в *n*-Ge было отмечено, что параметр S в n-Ge убывает с убыванием температуры и к 295 К согласие теории и эксперимента наблюдается при *S* < 1.

В заключение обсудим принципиально важную проблему о характере воздействия всестороннего давления



Рис. 6. Плотность состояний g(E) (схематически) в сильно легированном компенсированном германии [27] и коэффициент давления для уровней золота по данным [5] (1), по результатам данной работы (3) и для уровней меди по данным [7] (2).

на уровень E_{Au}^{2-} . Полученные величины коэффициентов давления $\beta_{Li} = 44$ мэВ/ГПа и $\beta_{\Delta i} = 21$ мэВ/ГПа практически совпадают с соответствующими значениями барических коэффициентов ширины запрещенной зоны как в Ge [21], так и в Si [26], причем коэффициент $\beta_{\Delta i}$ в Ge $\langle Au^{2-} \rangle$ определен впервые.

Однако опубликованные данные о коэффициентах давления уровней энергии многозарядных центров золота [5] и меди [7] в германии β_{Li} в Ge \langle Au^{2- \rangle} (рис. 6) как будто свидетельствуют об их убывании по мере удаления уровня от края валентной зоны, т. е. об ослаблении связи с валентной зоной.

Имеются две причины, приводящие к занижению величин этих коэффициентов, определяемых по барической зависимости концентрации носителей. Это, во-первых, необходимость применения статистики Гиббса. В выражении для концентраций носителей появляется множитель (к в (4) для случая двухзарядного уровня золота в германии), зависящий от заселенности уровня. Его величина при фиксированной температуре и давлениях, меньших давления разнодолинного перехода $P_5 \cong 2.8 \, \Gamma \Pi a$, с увеличением Р возрастает, в то время как концентрация электронов убывает (рис. 5). Обычно полагают [7], что если в приближении $n \sim \exp(-E_i/kT)$ из наклона зависимости $\ln n(10^3/T)$ полученное значение E_i приблизительно равняется энергии активации примесного центра, то параметр k можно считать константой. Однако также $n_L \sim T^{3/2}$ и рост температуры компенсируется убыванием k(T). При фиксированной же температуре рост k с давлением существенным образом ослабляет зависимость $n_L(P)$. Количественный анализ полученных экспериментальных результатов (рис. 1,4) и данных, приведенных в [7], показал, что возникающая при этом ошибка — занижение коэффициента давления — сопоставима с его величиной.

В [5] было принято во внимание это обстоятельство и для получения достоверных результатов в Ge(Au) барические измерения проводились при низких температурах. Однако в легированном и компенсированном германии такие слабо растворимые примеси как Au, Hg, Си с высокой степенью вероятности создают кластеры. К этому же приводит компенсация *n*-Ge в результате облучения быстрыми нейтронами [27]. Вследствие компенсации при малых концентрациях носителей в области низких температур формируется крупномасштабный потенциальный рельеф. Именно этой причиной объяснялись наблюдавшиеся аномалии в температурных зависимостях R(T) и $\rho(T)$ в *n*-Ge(Au) с трехзарядным уровнем золота при низких температурах [28] и в $\mu_L(T)$ в *n*-Ge(Cu) с трехзарядным уровнем меди при Т ≤ 290 К [7]. При фиксированной низкой температуре с увеличением давления концентрация носителей убывает, эффект экранирования случайного потенциала свободными носителями ослабляется и возрастает соответственно амплитуда случайного потенциала. В итоге имеет место сильное флуктуационное искривление зон, усиливающееся с ростом давления, с плотностью состояний в предельном случае, изображенной на рис. 6. При наличии уровня энергии глубокого примесного центра в запрещенной зоне будет наблюдаться переход к состоянию типа сильно легированный полностью компенсированный полупроводник [11–14], когда случайные колебания потенциальной энергии достигают величин, сопоставимых с энергией активации носителей на примесных центрах. Это неизбежно приведет к занижению коэффициентов давления энергетических промежутков, определяемых по барической зависимости концентрации электронов, как это имело место в [5].

В данной работе благодаря достижению достаточно высоких давлений, позволивших провести измерения кинетических коэффициентов по обе стороны разнодолинного перехода, и высокой фиксированной температуре T = 295 K удалось избежать ошибок, обусловленных влиянием степени заселенности уровня энергии глубокого центра и влиянием случайного потенциала.

Заключение

1. Согласно вышеизложенным результатам и данным работ [6–11, 15,21,29–32] о величинах коэффициентов давления энергетических промежутков между уровнями энергий глубоких примесных акцепторных и донорных центров и краями зон в полупроводниках, абсолютное значение энергий этих состояний по отношению к вакууму слабо зависит от давления. Они статичны относительно краев тех зон, положение которых под воздействием давления также мало изменяется по отношению к вакууму. Это обусловлено тем, что характер воздействия гидростатического сжатия на энергию глубоких примесных состояний зависит от движения под давлением всей структуры энергетического спектра, а не какой-то небольшой его части. Поэтому необходимо

Физика и техника полупроводников, 2001, том 35, вып. 1

учитывать вклад в формирование волновой функции глубокого примесного центра не только ближайших одной или двух зон, но и влияние удаленных энергетических зон.

2. Кристаллы Ge(Au²) могут быть использованы для контроляя степени гидростатичности давления до 10 ГПа. Линейные экстраполяции $\ln R(P)$ из областей малых и больших давлений по обе стороны от разнодолинного перехода $L_1 \rightleftharpoons \Delta_1$ при удовлетворительной степени гидростатичности должны пересекаться при давлении $P_1 = L/\beta^* = 2.3 \, \Gamma \Pi a$, определяемом известными величинами $N_{C\Delta}/N_{CL}$, Δ_0 и β^* . Таким образом, исследования, проведенные на модельном для физики полупроводников объекте — германии, свидетельствуют, что современный уровень техники высокого давления позволяет проводить прецизионные измерения кинетических характеристик кристаллов полупроводников в зависимости от всестороннего давления до 10 ГПа в магнитном поле и использовать полученные данные не только для качественных выводов, но и для оценок характеристических и зонных параметров.

Презентация части результатов данной работы осуществлена на конференциях [33,34].

Авторы признательны Р.К. Арсланову за участие в измерениях и Р.Х. Акчурину за приготовление монокристаллического слитка Ge(Au, Sb).

Настоящие исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 97–02–16545 и 99-02–17280.

Список литературы

- [1] Л.В. Келдыш. ЖЭТФ, 45, 364 (1963).
- [2] К.Б. Толпыго. ФТТ, 11, 2846 (1969).
- [3] В.А. Тележкин, К.Б. Толпыго. ФТП, 16, 1337 (1982).
- [4] И.М. Цидильковский. Концепция эффективной массы (Екатеринбург, УрО РАН, 1999).
- [5] M.G. Holland, W. Paul. Phys. Rev., 128, 43 (1962).
- [6] M.I. Nathan, W. Paul. Phys. Rev., 128, 38 (1962).
- [7] Э.Г. Пель, В.И. Фистуль, А. Ягшыгельдыев, А.Г. Яковенко. ФТП, 14 (6), 1220 (1980).
- [8] В.В. Попов, М.Л. Шубников, С.С. Шалыт, В.В. Косарев. ФТП, 11, 1914 (1977).
- [9] М.И. Даунов, И.К. Камилов, А.Б. Магомедов, А.Ш. Киракосян. ФТП, 33 (1), 36 (1999).
- [10] А. Плиткас, А. Крокус, Л.А. Балагуров, Э.М. Омельяновский. ФТП, 14, 2123 (1980).
- [11] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, В.И. Данилов. ФТП, 25 (3), 467 (1991).
- [12] И.К. Камилов, М.И. Даунов, В.А. Елизаров, А.Б. Магомедов. ЖЭТФ, 104, вып. 1(7), 2436 (1993).
- [13] М.И. Даунов, И.К. Камилов, А.Б. Магомедов. ЖЭТФ, 111
 (2), 562 (1997).
- [14] М.И. Даунов, И.К. Камилов, В.А. Елизаров, А.Б. Магомедов, В.И. Данилов. Докл. РАН, 357 (5), 612 (1997).
- [15] В.Н. Брудный. Изв. вузов. Физика, 29, № 8, 84 (1986).
- [16] L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov. Phys. St. Sol. (a), 46, 305 (1978).

- [17] G.J. Piermani, S. Block, J.D. Barnett. J. Appl. Phys., 44 (12), 5377 (1973).
- [18] Е.С. Ицкевич. ПТЭ, № 3, 6 (1999).
- [19] А. Джайяраман, Б. Косицкий. Тр. IX Межд. конф. полупр., Москва, 1, 51 (1968).
- [20] M.I. Daunov, A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, L.A. Saypulaeva, S.F. Gabibov. Abstract. VIII Int. Conf. on High Pressure Semiconductor Physics (Thessaloniki, Greece, 1998) p. 97.
- [21] В. Пол, Д. Варшауэр. В кн.: Твердые тела под высоким давлением (М., Мир, 1966) гл. 8.
- [22] B. Levinger, L. Frankl. J. Phys. Chem. Sol., 20, 281 (1961).
- [23] F. Pollak, M. Cardona. Phys. Rev., 142, 530 (1966).
- [24] M.R. Samuelsen. Phys. St. Sol. (b), 43, K 83 (1971).
- [25] M.I. Nathan, W. Paul, H. Brooks. Phys. Rev., 124, 391 (1961).
- [26] M.J. Holland, W. Paul. Phys. Rev., 128 (1), 30 (1962).
- [27] А.Р. Гаджиев, С.М. Рывкин, И.С. Шлимак. Письма ЖЭТФ, 15, 605 (1972).
- [28] В.С. Вавилов, А.М. Идалбаев, И.А. Курова, А. Энрикес. ФТП, **2**, 407 (1980).
- [29] М.И. Даунов, А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габибов, В.А. Елизаров. Деп. в ВНИТИ № 2038.
 В. 96 от 20.08.1996. 16 с.; Известия вузов. Физика, № 12 (1996). Аннотация, с. 128.
- [30] M.I. Daunov, A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, L.A. Saypulaeva. Abstract 7th Int. Conf. on High Pressure Semiconductor Physics (Gemany, 1996) P.B. 23.
- [31] E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, E.A. Zvereva. Phys. St. Sol. (b). 211, 539 (1999).
- [32] И.М. Цидильковский. В кн.: Электронный спектр бесщелевых полупроводников (Свердловск, УрО РАН, 1991).
- [33] R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, M.I. Daunov, I.K. Kamilov, A.B. Magomedov, R.Kh. Akchurin. Abstract XXXVII of the European High Pressure Research Group Meeting (Monpellier, France, 1999) P1–04.
- [34] М.И. Даунов, И.К. Камилов, Р.Х. Акчурин, А.Б. Магомедов, С.Ф. Габибов. Тез. докл. IV Росс. конф. по физике полупроводников (Новосибирск, 1999) с. 84.

Редактор В.В. Чалдышев

Electron spectra and electrophysical properties of germanium with double-charge gold impurity on both sides of different valley transition $L_1 \rightleftharpoons \Delta_1$, at a hydrostatic pressure up to 7 GPa.

M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov

Institute of Physics of Daghestan Science Center, Russian Academy of Sciences, 367003 Makhachkala, Russia