

ниями второй фазы. Анализ результатов электрических измерений и данных ПЭМ позволяет заключить, что атомы фосфора в кремнии являются центрами сегрегации сурьмы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин В. В., Герасименко Н. Н., Стенин С. И. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 2803.
2. Liefing J.R. // IEEE Trans. Electron Dev. ED-41 1994. С. 50.

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДЕФЕКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ВАКАНСИИ И АТОМЫ КИСЛОРОДА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ

В. П. Маркевич<sup>1</sup>, Л. И. Мурин<sup>1</sup>, В. В. Литвинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНПО «Научно-практический центр НАНБ  
по материаловедению» [murin@iftip.bas-net.by](mailto:murin@iftip.bas-net.by)

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, [litvvv@bsu.by](mailto:litvvv@bsu.by)

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к использованию германия в производстве полупроводниковых приборов, в частности, таких как солнечные элементы с несколькими *p-n*-переходами и наноразмерные полевые транзисторы с германиевой базой и изолирующими пленками на основе материалов с высокой диэлектрической проницаемостью [1]. В отличие от кремния кристаллы германия, выращенные по методу Чохральского по стандартной технологии, содержат относительно небольшие концентрации атомов кислорода,  $[O] < 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Так как примесь кислорода широко используется в технологии производства приборов на основе кремния для улучшения механических свойств пластин и внутреннего гетерирования примесей некоторых металлов, то встает вопрос, будет ли легирование кислородом столь же полезным для производства приборов на базе германия.

Имеющиеся сведения о кислородсодержащих дефектах в кристаллах Ge ограничены. Надежно идентифицированы в Ge лишь междоузельные атомы кислорода ( $O_i$ ) и комплексы вакансия – атом кислорода [1]. Установлено, что междоузельные атомы кислорода являются эффективными ловушками для вакансий в кристаллах как кремния, так и германия [2–7]. Комплекс вакансия–кислород (VO или A-центр) является доминирующим дефектом в кристаллах германия с высоким содержанием кислорода, облученных электронами с энергией  $< 10 \text{ МэВ}$  или гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  при температурах ниже 330 К. Было показано, что A-центр в германии является двойным акцептором с энергетическими уровнями  $E(-/0) \approx E_v + 0.27 \text{ эВ}$  и  $E(2-/1) \approx E_c - 0.21 \text{ эВ}$  [6]. В спектрах инфракрасного (ИК) поглощения облученных кристаллов Ge:O наблюдались интенсивные полосы у 621, 669 и 716  $\text{см}^{-1}$ , которые были приписаны локальным колебательным модам атомов кислорода в составе нейтральных, однократно- и двукратно-отрицательно-заряженных A-центров, соответственно [5, 6].

Опубликовано большое число работ по исследованию термического отжига комплекса VO в кремнии и установлены реакции, приводящие к исчезновению этого дефекта. Считается, что при прогреве облученных кристаллов Si:O при температурах

выше 300 °С *A*-центры становятся подвижными и при миграции захватываются междоузельными атомами кислорода, что приводит к образованию нейтральных комплексов VO<sub>2</sub>, которые ответственны за интенсивную полосу с максимумом у 895 см<sup>-1</sup> в спектрах ИК поглощения [8, 9]. В наиболее устойчивой конфигурации нейтрального VO<sub>2</sub> центра два атома кислорода расположены в вакансии и замыкают ее четыре оборванные связи. Недавно было показано, что наряду с основной конфигурацией дефекта существует устойчивая возбужденная конфигурация VO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, в которой один из атомов кислорода находится в ближайшем к вакансии междоузельном положении [10–12]. Электронная структура VO<sub>2</sub><sup>\*</sup> комплекса в Si подобна электронной структуре *A*-центра и характеризуется наличием акцепторного уровня в верхней половине зоны проводимости [11, 12].

Отжиг *A*-центров в Ge происходит в интервале температур 100–150 °С и, в отличие от кремния, сопровождается появлением целого ряда полос в спектрах ИК поглощения, природа которых не установлена [4, 5, 7]. Не установлены также и основные механизмы отжига комплексов VO в германии. Целью настоящей работы было установление реакций, приводящих к исчезновению *A*-центров при отжигах облученных кристаллов Ge, и идентификация электрически активных дефектов, появляющихся в результате таких реакций.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались образцы из кристалла германия, выращенного по методу Чохральского в атмосфере, содержащей пары воды. Кристалл легировался сурьмой во время роста до концентрации 4 · 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>. Концентрация атомов кислорода в образцах, определенная методом ИК поглощения [13], была около 1.0 · 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Образцы облучались при комнатной температуре электронами с энергией 4 МэВ дозой 2 · 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> или гамма-квантами <sup>60</sup>Со дозой 1 · 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Для обнаружения и исследования электрически активных дефектов в образцах измерялись вольт-фарадные характеристики и температурные зависимости релаксаций емкости вследствие перезарядки глубоких уровней (спектры DLTS) на диодах Шоттки, изготовленных путем термического напыления пленки Au через металлическую маску с отверстиями диаметром 1 мм. 30-минутные изохронные отжиги в интервале температур 80–200 °С с шагом 20 °С и изотермический отжиг образцов при температуре 90 °С проводились в атмосфере сухого азота.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах DLTS облученных образцов Ge:O, записанных при перезарядке глубоких уровней электронами либо дырками, наблюдались доминирующие сигналы от ловушки электронов с энтальпией эмиссии 0.258 эВ от края зоны проводимости и ловушки дырок с энтальпией эмиссии 0.32 эВ от края валентной зоны. Эти ловушки были приписаны ранее первому и второму акцепторным уровням комплекса VO [6]. В работе [6] было показано, что эти ловушки исчезают одновременно при 30-минутном изохронном отжиге облученных образцов Ge:O в интервале температур 100–150 °С. Было установлено также, что скорости отжига этих ловушек совпадают с таковыми для полос поглощения с максимумами у 621 и 669 см<sup>-1</sup>, которые вызваны колебаниями атомов нейтрального и однократно отрицательно заряженного *A*-центра.

На рисунке 1 показаны спектры DLTS, записанные при перезарядке ловушек электронами, после 30-минутных изохронных отжигов при различных температурах образца Ge:Sb+O, облученного гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$ . В спектре облученного кристалла наблюдается доминирующая полоса с максимумом при температуре 160 К. Эта полоса связана с эмиссией электронов с двукратно отрицательно заряженных  $A$ -центров. Уменьшение интенсивности этой полосы с возрастанием температуры отжига происходит одновременно с появлением и возрастанием интенсивности двух полос с максимумами при температурах около 120 и 226 К. Из анализа температурных зависимостей скоростей эмиссии и захвата электронов для ловушек, ответственных за наблюдаемые полосы, энтальпии эмиссии электронов с соответствующих уровней были определены как 0.195 и 0.365 эВ от края зоны проводимости. В последующем соответствующие ловушки будут обозначаться как E(195) и E(365).

На рисунке 2 представлены изменения нормализованной концентрации  $A$ -центров и ловушек E(195) и E(365) с ростом температуры отжига. Изменения нормализованной концентрации появляющихся ловушек с изменением температуры отжига практически одинаковы. Полученные результаты позволяют предположить, что ловушки E(195) и E(365) связаны с двумя зарядовыми состояниями одного и того же дефекта, который появляется одновременно с исчезновением  $A$ -центров.

Подтверждение этого предположения было получено при исследовании кинетики отжига  $A$ -центра и появления ловушек E(195) и E(365) в процессе изотермического отжига при 90 °С образца Ge:Sb+O, который был облучен электронами с энергией 4 МэВ. На рис. 3 показаны спектры DLTS, записанные при перезарядке ловушек электронами, после отжигов различной длительности при температуре 90 °С образца,

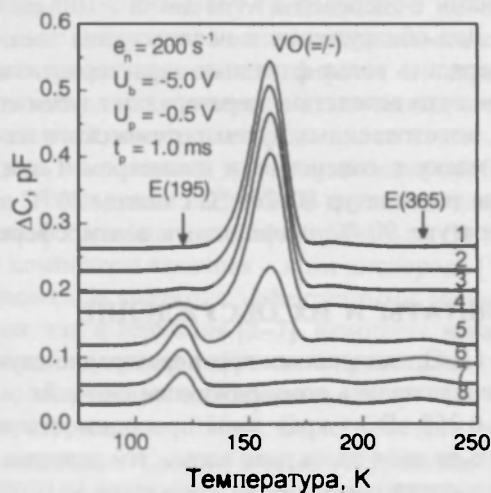


Рис. 1. Спектры DLTS образца после облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  (1) и после 30-минутных отжигов при температурах: 80 °С – 2, 100 °С – 3, 120 °С – 4, 140 °С – 5, 160 °С – 6, 180 °С – 7, 200 °С – 8. Все спектры записаны при одинаковых условиях измерения (указаны на рисунке)

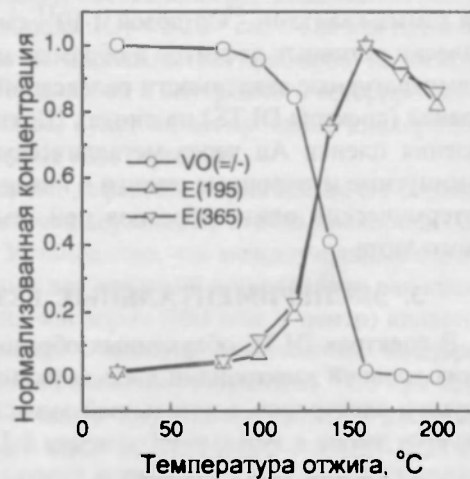


Рис. 2. Изменения нормализованной концентрации ( $N/N_{\text{max}}$ ) электронных ловушек в процессе 30-минутного изохронного отжига облученного  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  образца Ge:Sb+O. спектры DLTS для которого показаны на рис. 1

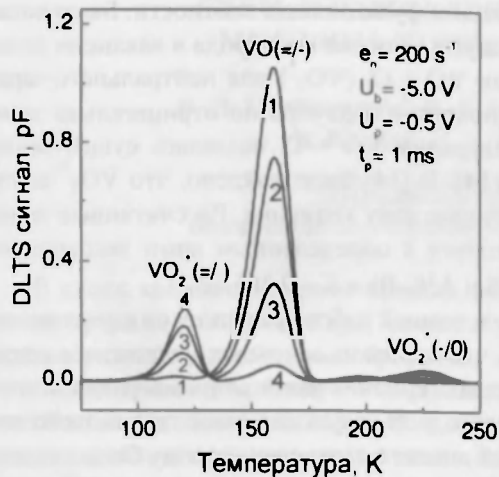


Рис. 3. Спектры DLTS образца Ge:Sb+O, облученного электронами (спектр 1) и подвергнутого изотермическому отжигу при 90 °С (спектры 2 – 4). Длительности отжига в минутах: 2 – 1500, 3 – 5500, 4 – 15 000. Все спектры записаны при одинаковых условиях измерения, которые указаны на рисунке

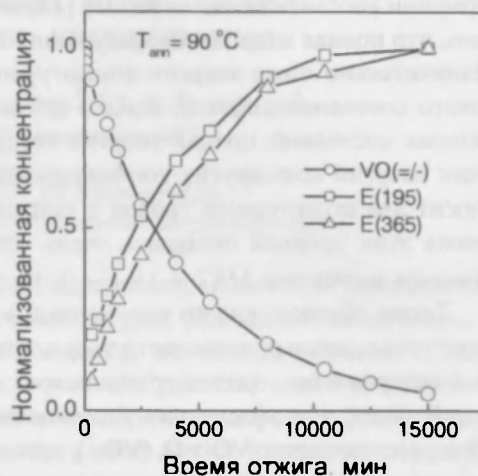


Рис. 4. Изменения нормализованной концентрации ( $N/N_{\text{ан}}$ ) электронных ловушек в процессе изотермического отжига при температуре 90 °С облученного электронами с энергией 4 МэВ образца Ge:Sb+O, спектры DLTS для которого показаны на рис. 3

облученного электронами. Изменения в спектрах с возрастанием длительности отжига сходны с изменениями, наблюдаемыми в процессе изохронного отжига образца, который был облучен  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ . Уменьшение интенсивности полосы А-центра с возрастанием времени отжига происходит одновременно с появлением и возрастанием интенсивности полос ловушек E(195) и E(365). На рис. 4 представлены изменения нормализованной концентрации А-центров и этих ловушек.

Прямые измерения скоростей захвата электронов ловушками показали, что величины сечения захвата для ловушек E(195) и E(365) являются характерными для захвата однократно отрицательно заряженным и нейтральным центрами соответственно. Полученные результаты дают основание для приписывания ловушек E(195) и E(365) второму и первому акцепторному уровню дефекта, который появляется в результате отжига А-центра. Электронная структура этого нового центра подобна электронной структуре А-центра в Ge. Принимая во внимание известные факты о подобии реакций дефектов при облучении и отжиге в кристаллах Si и Ge с близким содержанием примесей, можно предположить, что ловушки E(195) и E(365) в Ge связаны с акцепторными уровнями комплекса, конфигурация которого аналогична конфигурации  $\text{VO}_2^+$  центра в кремнии. Следует отметить, что первый акцепторный уровень этого комплекса расположен вблизи середины запрещенной зоны Ge и обменивается носителями заряда как с зоной проводимости, так и с валентной зоной. Это является главной причиной меньшей интенсивности полосы для ловушки E(365) по сравнению с интенсивностью полосы E(195) в спектрах DLTS, приведенных на рис. 1 и 3.

Устойчивые конфигурации комплекса  $\text{VO}_2$  в различных зарядовых состояниях в германии рассчитывались в работе [14] методом функционала плотности. Было показано, что полная энергия конфигурации с двумя атомами кислорода в вакансии лишь незначительно ниже энергии конфигурации  $\text{VO} + \text{O}_i$  ( $\text{VO}_2^+$ ) для нейтрального зарядового состояния дефекта, однако для однократно и двукратно отрицательно заряженных состояний полная энергия конфигурации  $\text{VO} + \text{O}_i$  оказалась существенно ниже энергий всех других конфигураций [14]. В [14] было найдено, что  $\text{VO}_2^+$  центр вносит два акцепторных уровня в запрещенную зону германия. Рассчитанные положения этих уровней оказались очень близкими к определенным нами экспериментальным значениям  $\Delta H(2/-) = E - 0.195$  эВ и  $\Delta H(-/0) = E_c - 0.365$  эВ.

Таким образом, анализ полученных в настоящей работе результатов с учетом литературных данных позволяет утверждать, что одним из основных механизмов отжига  $A$ -центров в кислородсодержащих кристаллах германия является их миграция и взаимодействие с междоузельными атомами кислорода. В результате такого взаимодействия образуется комплекс  $\text{VO} + \text{O}_i$  ( $\text{VO}_2^+$ ), который вносит в запрещенную зону Ge два акцепторных уровня с энтальпиями ионизации электронов  $\Delta H(2/-) = \bar{\epsilon}_c - 0.195$  эВ и  $\Delta H(-/0) = E_c - 0.365$  эВ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф08МС-044).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Clayes C., Simoen E. (Eds.) // Germanium-based technologies: From materials to devices. Elsevier, Oxford. 2007. P. 449.*
2. *Watkins G. D., Corbett J. W. // Phys. Rev. 1961. Vol. 121. P. 1001–1014.*
3. *Whan R. E. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A690–A698.*
4. *Wanmeerbeek P., Clauws P. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 245201–(1–6).*
5. *Литвинов В. В., Мурин Л. И., Линдстром Л. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 658–661.*
6. *Markevich V. P., Hawkins I. D., Peaker A. R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 1821–1823.*
7. *Wanmeerbeek P., Clauws P., Vrielinck H. et al. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 035203–(1–8).*
8. *Corbett J. W., Watkins G. D., McDonald R. S. // Phys. Rev. 1964. Vol. 135. P. A1381–A1385.*
9. *Svensson B.G., Lindstrom J.L. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. P. 8709–8717.*
10. *Lindstrom J. L., Murin L. I., Svensson B. G. et al. // Physica B. 2003. Vol. 340–342. P. 509–513.*
11. *Murin L. I., Lindstrom J. L., Markevich V. P. et al. // Solid State. Phenom. 2005. Vol. 108–109. P. 223–228.*
12. *Мурин Л. И., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Dobaczewski L. // ФТП. 2006. Т. 40. С. 1316–1320.*
13. *Litvinov V. V., Svensson B. G., Murin L. I. et al. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 033525–(1–5).*
14. *Carvalho A., Torres V. J. B., Markevich V. P. et al. // Physica B. 2007. Vol. 401–402. P. 192–195.*