

## МОДИФИКАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В Ge ФОНОВЫМИ ПРИМЕСЯМИ

А.П. Долголенко

Институт ядерных исследований НАН Украины  
03028, пр. Науки, 47, Киев, Украина, e-mail: odolgolenko@kinr.kiev.ua

Предложена модель модификации основных уровней известных радиационных дефектов в германии: энергия Hubbard является независимой от числа электронов на радиационном дефекте, а её величина зависит от природы фоновых примесей вблизи вакансионного дефекта. Если вблизи вакансионного дефекта расположен междоузельный атом кислорода, то энергия отрицательно заряженного акцепторного дефекта понижается на 0,06 эВ, а донорного повышается на ту же самую величину. Междоузельный атом германия изменяет уровни дефекта на 0,03 эВ. Атом углерода в междоузлии изменяет энергию вакансионного дефекта на 0,035 эВ, но в противоположном направлении. Модификация вакансионных дефектов не изменяет энергию нейтрального уровня дефекта в запрещённой зоне германия.

### Введение

На фоне подавляющего успеха в исследовании радиационных дефектов в Si [1] весьма скромно смотрятся подобные исследования в Ge. И основная причина — ограниченность применимости ЭПР в Ge [2]. В кремнии акцепторным радиационным дефектам привольно в n-типе, а донорным в p-Si, так как они могут захватывать носители из соответствующих зон. А в p-Ge акцепторным дефектам нет возможности захватывать электроны, а донорные радиационные дефекты отсутствуют, например  $V^+$  [3]. Даже с появлением DLTS метода, как видно из литературы, такие исследования в Ge дают значительный разброс при определении наблюдаемых энергетических уровней радиационных дефектов. Попытки разделить дефекты по их интервалам отжига часто приводят к замешательству, когда несколько радиационных дефектов отжигаются в той же самой температурной области [4]. Использовались многие не прямые методы: изменялась концентрация легирующей примеси или фоновых примесей кислорода, углерода и водорода [5]. Изменялась энергия или вид ядерных частиц и измерялась скорость введения радиационных дефектов с ИК подсветкой в процессе облучения [6] и без подсветки. И только значительный прогресс в эпитаксиальном выращивании толстых слоёв  $Si_{1-x}Ge_x$  на кремниевой подложке удалось показать, что радиационные дефекты акцепторного и донорного типа уменьшают энергию в запрещённой зоне с увеличением концентрации Ge в кремнии [7, 8]. Это позволило увидеть различное поведение положительной и отрицательной дивакансии в зависимости от  $x$ . Несомненным успехом является утверждение, что в Ge положительно заряженной вакансии не существует [3], а также предположение, что рост концентрации  $E_{0,23}$  при комнатной температуре обусловлен захватом междоузельного атома германия ( $I_{Ge}$ ) [9]. Вблизи вакансии  $I_{Ge}$  создаёт давление до нескольких килобар на ближайшие атомы от вакансии и понижает энергетическое положение уровней на 0,03-0,09 эВ [10]. Считается, что уровень E - центра ( $E_c-0,37^{e-}$ ) эВ определён достаточно надёжно [11]. Уровень  $E_{0,29}$  приписан дивакансии, а  $E_{0,27-A}$  - центру [9]. Свободная энергия ионизации, скорость эмиссии и сечение захвата электронов были измерены для основных ловушек носителей, которые произво-

дятся в n-Ge облучением электронами при комнатной температуре [12].

### Уровни дивакансии в германии

Моливер доказал, что дивакансия в кремнии, согласно двухмодовой дисторсии Яна-Теллера, обладает двухъямным потенциалом [13]. Энергии нейтральной дивакансии в первой и второй конфигурации должны отличаться на величину 0,07 эВ. Экспериментально показано [14], что в кремнии энергия Hubbard ( $E_H$ ) для дивакансии в  $Q_1$  конфигурации равна 0,165 эВ, а в  $Q_2$  конфигурации 0,25 эВ и не зависит от числа захваченных электронов. Показано, что в n-типе проводимости  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $0 < x < 0,5$ ) дивакансии уменьшают энергетическое положение акцепторных уровней относительно дна зоны проводимости, а в p-типе относительно потолка валентной зоны за счёт повышения энергии валентной зоны [7]. Это правило относится и к другим радиационным дефектам, например E-центрам, которые подробно были исследованы в работе [11].

На рисунках 1а, б представлены результаты такого поведения акцепторных и донорных уровней дивакансии, полученные в работе [7]. Наблюдалось отсутствие непрерывности  $\sim 0,07$  эВ в положении  $V_2(-/0)$  уровня дивакансии, когда он пересекает середину запрещённой зоны, как можно видеть на рис.1б. После пересечения середины запрещённой зоны  $Si_{1-x}Ge_x$  отрицательно заряженная также как и положительно заряженная дивакансия относительно дна зоны проводимости не изменяют своего положения при увеличении концентрации германия в кремнии. Всё выше сказанное позволяет определённо утверждать, что наблюдаемый разрыв  $\sim 0,07$  эВ как раз и связан с конфигурационным переходом дивакансии из  $Q_1$  в  $Q_2$  конфигурацию. На рис.1а есть все основания предположить, что наблюдается нейтральный уровень дивакансии, которая из  $Q_1$  конфигурации  $E_c-0,53$  эВ при определённой концентрации германия переходит в  $Q_2$  конфигурацию  $E_c-0,45$  эВ.

Зависимость ширины запрещённой зоны ( $E_g$ )  $Si_{1-x}Ge_x$  от концентрации германия в кремнии можно определить согласно выражениям [7]:

$$E_g(x) = E_g(Si) - 0.43 \cdot x + 0.206 \cdot x^2, (x < 0,85);$$

$$E_g(Si) = 1.169 - \alpha \cdot T^2 / (\beta + T),$$

При  $\alpha=4,9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К;  $\beta=655$  К,  $T=300$  К,  $x=0,5$ ,

то  $E_g(x)=0,9565$  эВ.

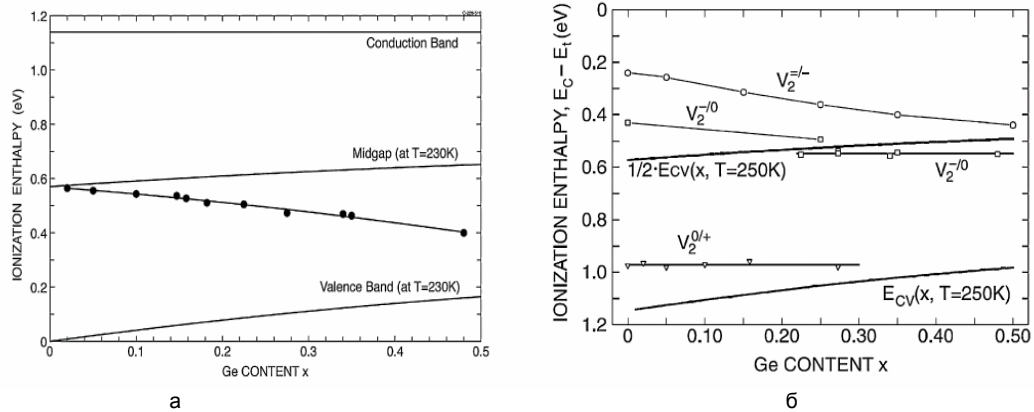


Рис. 1. Энтальпия ионизации дивакансии в различных зарядовых состояниях: в нейтральном (а) и в отрицательно заряженных и положительном состоянии (б) относительно зоны проводимости  $Si_{1-x}Ge_x$  в зависимости от концентрации германия ( $x$ ) в кремнии [7]

Определив положение уровней дивакансии в  $Si_{1-x}Ge_x$  относительно потолка валентной зоны при  $x = 0,5$  и учитывая повышение энергии валентной зоны при переходе к германию, получим положение уровней дивакансии в запрещенной зоне в  $Q_1$  и  $Q_2$  конфигурациях в монокристаллах Ge. Уровни различных зарядовых состояний дивакансии в германии в зависимости от конфигурации  $Q_1$  или  $Q_2$  представлены в таблице 1. В таблице представлены также уровни дивакансии, модифицированные фоновыми примесями: кислородом и углеродом.

### Модификация уровней дивакансии

В работе [15] предложена схема уровней собственных радиационных дефектов, которая базируется не только на литературных данных. Она учитывает следующие положения: (j) радиационные дефекты создают дополнительные уровни энергии электронов в запрещенной зоне, причем собственные дефекты в кремнии амфотерны; (jj)

при захвате одного или второго электрона на акцепторные уровни дивакансии или димежузлия положение их в запрещенной зоне кремния изменяется на величину  $\Delta E_0 = 0,165 \pm 0,005$  эВ, а в случае вакансий или междоузлий – это значение удваивается; (jjj) присоединение углерода к дивакансии повышает энергетическое положение акцепторных уровней дивакансии на величину  $\Delta E_1 = 0,035$  эВ и понижает энергию донорных уровней, а присоединение кислорода к дивакансии понижает энергию акцепторных уровней и повышает энергетическое положение донорных уровней дивакансии на величину  $\Delta E_2 = 0,06$  эВ [15]. Исходя из того, что энергии Hubbard дивакансии в  $Q_1$  и  $Q_2$  конфигурациях в Si и Ge соответственно равны и не зависят от числа захваченных электронов, можно предположить, что модификация дивакансии в германии в  $Q_1$  конфигурации примесями O и C будет изменять энергетические уровни акцепторные и донорные на ту же самую величину как и в кремнии.

Таблица 1 — Уровни дивакансии в германии при модификации их фоновыми примесями

Зарядовое состояние	$V_2(Q_1)$ , эВ	$V_2C_i$ , эВ	$V_2O_i$ , эВ	$V_2CO_i$ , эВ	$V_2Cl_{Ge}$ , эВ	$I_{Ge}$ , эВ	$I_{2Ge}$ , эВ
3-/2-	$E_c-0,25$	$E_c-0,245$	$E_v+0,235$	$E_c-0,325$	$E_c-0,235$	$E_c-0,19$	$E_c-0,135$
2-/1-	$E_v+0,25$	$E_v+0,32$	$E_v+0,13$	$E_v+0,20$	$E_v+0,26$	$E_v+0,14$	$E_c-0,30$
-/0	$E_v+0,085$	$E_v+0,12$	$E_v+0,025$	$E_v+0,06$	$E_v+0,09$		$E_v+0,20$
0/0	$E_v-0,08$	$E_v-0,08$	$E_v-0,08$	$E_v-0,08$	$E_v-0,08$		$E_v+0,035$
$E_H$ , эВ	0,165	0,20	0,105	0,14	0,17	0,33	0,165

### Модификация уровней А – центра

Следует внести еще некоторые уточнения в модель модификации радиационных дефектов, таких как дивакансия и А – центры в Ge. Присоединение межузельного атома германия понижает энергетическое положение акцепторного уровня А – центра на 0,03 эВ и повышает энергию донорного уровня на 0,03 эВ. В случае присоединения димежузлия к А – центру энергетическое положение его акцепторного уровня изменяется уже на 0,06 эВ аналогично модификации дива-

кансии атомом кислорода. Углерод модифицирует А – центры так же, как и дивакансии.

### Выводы

Приведены значения энергетических уровней дивакансии в германии в разных конфигурациях. Показано, что у радиационных дефектов в Ge отсутствуют донорные уровни, а энергия Hubbard у дефектов такая же, как и в кремнии. При модификации радиационных дефектов фоновыми примесями положение их нейтральных уровней в

Таблица 2 — Уровни А-центров в германии при модификации их фоновыми примесями

Зарядовое состояние	VO <sub>i</sub> , эВ	VO <sub>i</sub> I <sub>Ge</sub> , эВ	VO <sub>i</sub> I <sub>2</sub> Ge, эВ	VO <sub>i</sub> C, эВ	VO <sub>i</sub> P, эВ	VO <sub>i</sub> Cl <sub>Ge</sub> , эВ
-/0	E <sub>c</sub> -0,20	E <sub>c</sub> -0,23	E <sub>c</sub> -0,26	E <sub>c</sub> -0,165	E <sub>c</sub> -0,13	E <sub>c</sub> -0,19
0/0	E <sub>v</sub> +0,17	E <sub>v</sub> +0,17	E <sub>v</sub> +0,17	E <sub>v</sub> +0,17	E <sub>v</sub> +0,17	E <sub>v</sub> +0,17
E <sub>n</sub> , эВ	0,295	0,265	0,235	0,33	0,365	0,30

запрещённой зоне не изменяется. Энергия Hubbard является независимой от числа электронов на радиационном дефекте, а её величина зависит от фоновых примесей вблизи вакансионного дефекта. Фоновые примеси изменяют акцепторные и донорные уровни радиационных дефектов в германии так же, как и в кремнии, а дивакансии в германии и кремнии модифицируют только в Q<sub>1</sub> конфигурации с большей дисторсией решетки.

### Список литературы

1. *Watkins G.D., Troxell J.R. and Chatterjee A.P.* Vacancies and interstitials in silicon // *Defects and Radiation Effects in Semiconductors*. - 1978. - Conf.Ser. № 46. - Bristol-London, 1979. - P. 16-30.
2. *Trueblood D.L.* Electron paramagnetic resonance in electron-irradiated Germanium // *Phys. Rev.* - 1963. - Vol. 161, № 3. - P. 828-833.
3. *Pecheur P., Kauffer E. and Gerl M.* Tight-binding study of the lattice vacancy in semiconductors // *Defects and Radiation Effects in Semiconductors*. - 1978. - Conf.Ser. № 46. - Bristol-London, 1979. - P. 174-179.
4. *Mooney P.M., Poulin F., and Bourgoin J.C.* Annealing of electron-induced defects in n-type germanium // *Phys. Rev. B.* - 1983. - Vol. 28, № 6. - P. 3372-3377.
5. *Haller E.E.* Defects in Germanium: New results and novel methods // Intern. Conf. on radiation physics of semiconductors and related materials. - Тбилиси: Из-во Тбилисского университета, 1980. - С. 233-248.
6. *Stein H.J.* Light-Sensitive defect formation by electron and neutron irradiation of n- and p-type Ge near 80 K // *J. Appl. Phys.* - 1972. - Vol. 43, № 1. - P. 138-144.
7. *Larsen A.N., Hansen A.Bro, Mesli A.* Irradiation- induced defects in SiGe // *Materials Science and Engineering B.* - 2008. - Vol. 154-155. - P. 85-89.
8. *Skardi H., Hansen A.Bro, Mesli A., Larsen A.N.* The divacancy in particle-irradiated, strain-relaxed SiGe // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* - 2002. - Vol. 186. - P.195-200.
9. *Fage-Pedersen J. and Larsen A.N., Mesli A.* Irradiation-induced defects in Ge studied by transient spectroscopies // *Phys. Rev. B.* - 2000. - Vol. 62, 15. - P.10116-10125.
10. *Емцев В.В., Машовец Т.В., Михнович В.В.* Пары Френкеля в германии и кремнии // ФТП. - 1992. - Т. 26, № 1. - С. 22-44.
11. *Larsen A.N., Mesli A.* The hidden secrets of the E-center in Si and Ge // *Physica B.* - 2007. - Vol. 401-402. - P. 85-90.
12. *Poulin F. and Bourgoin J.C.* Characteristics of the electron traps produced by electron irradiation in n-type germanium // *Phys. Rev. B.* - 1982. - Vol. 26, № 12. - P. 6788-6794.
13. *Моливер С.С.* Метод открытой оболочки для электронной структуры дивакансии кремния // ФТТ. - 1999. - Т. 41, № 3. - С. 404-410.
14. *Долголенко А.П.* Электронные уровни конфигураций дивакансий в кремнии // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». - 2012, - № 5(81). - С. 13-20.
15. *Dolgolenko A.P., Litovchenko P.G., Varentsov M.D., Gaidar G.P., Litovchenko A.P.* Particularities of the formation of radiation defects in silicon with low and high concentration of oxygen // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 2006. Vol. 243, № 8. - P. 1842.

## MODIFICATION of RADIATION DEFECTS In Ge by BACKGROUND IMPURITY

A.P. Dolgolenko

*Institute of nuclear researches of HAN of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

*e - mail: odolgolenko@kinr.kiev.ua*

Model of modification of basic levels of the known radiation defects in a germanium is offered: energy of Hubbard is independent of number of electrons on a radiation defect, and her size depends on nature of base-line admixtures near-by a vacancy defect. If near-by a vacancy defect the interstitial atom of oxygen is located, then energy of the negatively charged acceptor defect falls down on 0,06 eV, and energy of donor rises on the same size. The interstitial atom of germanium changes the levels of defect on 0,03 eV. The atom of carbon in the interstitial site changes energy of vacancy defect on 0,035 eV, but west-to-east. Modification of vacancy defects does not change energy of neutral defect level in the band gap.