

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ОЛОВО-ВАКАНСИЯ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ

В. В. Литвинов¹, Ю. М. Покотило¹, А. Н. Петух¹,
В. П. Маркевич², С. Б. Ластовский², Л. И. Хируненко³

¹Белорусский государственный университет, pokotilo@bsu.by

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

³Институт физики НАН Украины

ВВЕДЕНИЕ

Олово в кристаллах кремния и германия является изовалентной примесью с ковалентным радиусом около 0,14 нм, существенно отличающимся от ковалентного радиуса атомов основы 0,11 нм и 0,12 нм в кристаллах Si и Ge соответственно. Предполагается, что возникающее вокруг такой примеси поле упругих напряжений может способствовать захвату радиационно вводимых вакансий в полупроводниковых материалах. Экспериментальные доказательства эффективного захвата примесью олова вакансий в кремнии были получены при изучении кристаллов Si:Sn [1, 2]. Взаимодействие атомов олова с дефектами в Ge до сих пор не изучалось. Следует отметить, что селективный захват вакансий (V) примесью олова в Ge может быть использован как и в Si для выделения реакций, протекающих с участием собственных междоузельных атомов [1, 2]. Идентификация таких реакций и получение надежной информации о свойствах собственных междоузельных атомов очень важны для оптимизации некоторых технологических операций в производстве современных микроэлектронных приборов на базе германия.

Целью данной работы является идентификация комплексов Sn-V в облученных кристаллах Ge, изучение их электронных свойств и термической устойчивости методами релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и эффекта Холла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались кристаллы Ge *n*-типа (Ge:Sn, P) и *p*-типа (Ge:Sn, Ga), легированные оловом и фосфором или галлием в процессе роста. Концентрация олова в исследуемых кристаллах была на уровне 10^{16} – 10^{17} см⁻³, что на 3–4 порядка превышало концентрацию легирующих примесей P ($4 \cdot 10^{13}$ см⁻³) в образцах *n*-типа или Ga ($2,5 \cdot 10^{13}$ см⁻³) в образцах *p*-типа. Концентрация междоузельного кислорода контролировалась методом инфракрасного поглощения и в исследуемых образцах не превышала $1 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Образцы облучались электронами с энергией 6 МэВ, находясь во льду (около 0 °С) или в жидком азоте (около 80 К).

Электрические свойства исследуемых кристаллов в исходном состоянии, после облучения и на стадиях последующего отжига характеризовались путем анализа температурных зависимостей концентрации носителей заряда и спектров DLTS в области температур 80–300 К. Концентрация носителей определялась из измерений постоянной Холла с учетом температурных зависимостей холл-фактора. Спектры DLTS измерялись на диодах Шоттки, изготовленных путем напыления золота на протравленную поверхность кристаллов *n*-типа [3]. Для регистрации электронных ловушек (*E*) методом DLTS на диоды подавалось обратное смещение $V_p = -5$ В и ис-

пользовалось напряжением импульса заполнения $V_n = -0,5$ В. Для перезарядки дырочных ловушек (H) в нижней половине запрещенной зоны n -Ge использовалось прямое смещение барьеров Шоттки импульсами с напряжением $V_n = +1$ В. Спектры обычно записывались при постоянной времени эмиссии $\tau = 1,04$ мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные на рис. 1 спектры DLTS указывают на введение в процессе облучения исследуемых кристаллов Ge:Sn,P при 0°C одной электронной (E_1) и двух дырочных (H_1 и H_2) ловушек. Интенсивность пиков для ловушек E_1 и H_1 сравнима и непосредственно после облучения примерно в 2 раза ниже интенсивности пика для ловушки H_2 . При этом ловушка H_2 не наблюдается после облучения необогащенных оловом образцов, неустойчива при комнатной температуре, а уменьшение ее концентрации сопровождается увеличением интенсивности пиков E_1 и H_1 .

Из температурного смещения максимумов пиков DLTS при измерении серии спектров с различными окнами регистрации были построены кривые Аррениуса и определены энергии активации эмиссии электронов (E_{ne}) и дырок (E_{pe}), а также сече-

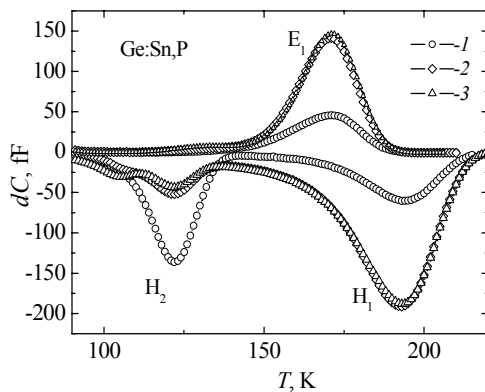


Рис. 1. Спектры DLTS для облученных электронами при 0°C образцов Ge:Sn,P непосредственно после облучения потоком $5 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} (1), после выдержки в течение месяца при комнатной температуре (2) и после 30-минутного отжига при 70°C (3)

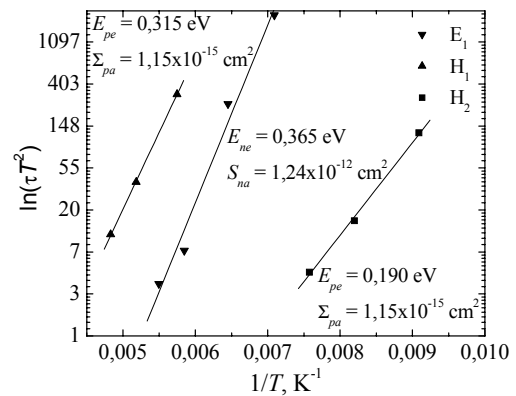


Рис. 2. Кривые Аррениуса и рассчитанные значения параметров для 3-х ловушек, представленных на рис. 1

ния захвата электронов (S_{na}) и дырок (S_{pa}) для электронных и дырочных ловушек соответственно (рис. 2). Найдено, что значения энергии активации эмиссии и сечения захвата электронов и дырок для ловушек E_1 и H_1 в кристалле Ge:Sn,P соответствуют таковым для энергетических уровней $E\langle-/-\rangle$ (пик E_1) и $E\langle-/0\rangle$ (пик H_1) комплекса вакансия-фосфор (E -центр) в кристаллах Ge, не содержащих атомов олова [4].

Дефект с энергией активации эмиссии дырок при $0,19$ эВ (ловушка H_2) наблюдается и в обогащенных оловом образцах Ge p -типа. Представленные на рис. 3 температурные зависимости концентрации дырок (p) после облучения кристаллов Ge:Sn,P при 80 К и последующего нагрева до комнатной температуры указывают на ионизацию в области температур 95 – 140 К дефекта с энергетическим уровнем в нижней половине запрещенной зоны. Этот дефект, как и ловушка H_2 , нестабилен при $T \geq 30^\circ\text{C}$ и

полностью отжигается при 50 °С. Отжиг сопровождается снижением концентрации дырок в высокотемпературной области зависимости $p(T)$, что указывает на акцепторный характер ионизирующегося дефекта.

На рис. 4 представлена температурная зависимость свободной энергии ионизации центра ($E - E_v$), рассчитанная на основе экспериментальных данных рис. 3 и решения уравнения электронейтральности. Решение уравнения электронейтральности в случае ионизации простого акцепторного центра приводит к следующему соотношению:

$$\Delta E = E - E_v = kT \ln \{ N_v (N_a - N_d + N - p) / p [(p - (N_a - N_d))] \}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, N_v – эффективная плотность состояний в валентной зоне; $(N_a - N_d)$ – разностная концентрация мелких акцепторов и доноров; N – концентрация ионизируемого акцепторного центра. Полученные данные могут быть экстраполированы зависимостью вида

$$\Delta E = \Delta H - T\Delta S = (0,16 \pm 0,01) - (6,5 \pm 0,1)kT \quad (2)$$

Из анализа экспериментальных данных значения энтальпии (ΔH) и энтропия (ΔS)

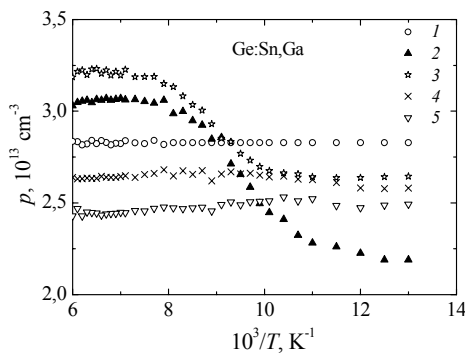


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации дырок для образца Ge:Sn,Ga в исходном состоянии (1), после облучения при 80 К потоком $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и самопроизвольного нагрева до комнатной температуры (2) и последующего изохронного (30 мин) отжига при 30 °С (3), 50 °С (4) и 70 °С (5)

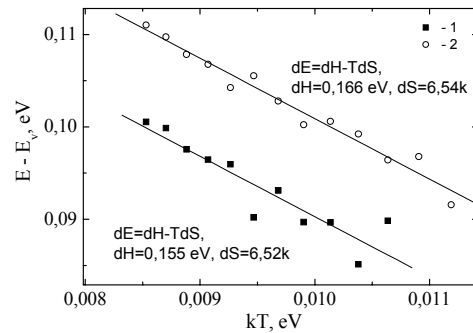


Рис. 4. Температурная зависимость свободной энергии ионизации центра (ΔE) по данным рис. 3 (зависимости 2 и 3)

ионизации центра определены как $0,16 \pm 0,01$ эВ и $(6,5 \pm 0,1)k$ соответственно. Полученные данные позволяют оценить положение энергетического уровня ($E - E_v$) центра для температуры ионизации ($T \approx 100$ К) относительно края валентной зоны (E_v) $E - E_v = 0,10 \pm 0,1$ эВ.

Накопление дефекта только в легированных оловом кристаллах Ge n - и p -типа проводимости позволяет сделать заключение о том, что в его состав входят атомы олова и не входят атомы легирующей примеси. Сопровождающаяся образованием E -центров трансформация дефекта при отжиге указывает на участие в его образовании вакансий. Полученные результаты дают основание приписать центр с акцептор-

ным энергетическим уровнем при $E-E_v=0,10 \pm 0,1$ эВ комплексу Sn-V. Этот комплекс обуславливает в инжекционных спектрах DLTS дырочную ловушку H_2 с энергией активации эмиссии дырок 0,19 эВ, которая близка к энтальпии активации эмиссии дырок 0,14 эВ с энергетического уровня вакансии $E\langle-/-\rangle$ в Ge [5]. Комплекс V-Sn отжигается при температуре около 30 °С. Полученные данные позволяют утверждать, что селективный захват вакансий атомами олова при низкотемпературном ($T \leq 0$ °С) облучении кристаллов Ge может быть использован для выделения и идентификации дефектов междоузельного типа в германии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено экспериментальное подтверждение захвата вакансий атомами олова в кристаллах Ge с образованием электрически активных комплексов атом олова-вакансия. Центру Sn-V принадлежит акцепторный энергетический уровень, расположенный на 0,10 эВ выше потолка валентной зоны. Найдено, что энергия активации эмиссии дырок с этого уровня имеет значение 0,19 эВ. Установлено, что комплексы Sn-V устойчивы до температуры порядка 30 °С и их отжиг в кристаллах, легированных примесями V группы, сопровождается формированием E-центров.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф09К-023) и Фондом фундаментальных исследований Украины (проект №Ф29.1/004).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brelot, A.* Selective trapping of vacancies. Radiation Damage and Defects in Semiconductors: Conference Series / ed. By J. E. Whitehouse. Institut of Physics, London and Bristol, 1973. № 16. P. 191.
2. *Khirunenko, L. I.* Defect-impurity interaction in irradiated tin-doped Cz-Si crystals. / L. I. Khirunenko [et al.] // Physica Status Solidi (c). 2003. V. 123. № 2. P. 694.
3. *Markevich, V. P.* Electronic properties of antimony-vacancy complex in Ge crystals / V. P. Markevich [et al.] // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 8. P. 4078.
4. *Markevich, V. P.* Vacancy-group-V-impurity atom pairs in Ge crystals doped with P, As, Sb, and Bi / V. P. Markevich [et al.] // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. 23. P. 235213–(1–6).
5. *Mesli, A.* Low-temperature irradiation-induced defects in germanium: *In situ* analysis / A. Mesli [et al.] // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 16. P. 165202 (1–16).