

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ОСОБО ЧИСТОМ ГЕРМАНИИ

Р. И. Глориозова, Л. И. Колесник

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности, 109017, Москва, Россия
(Получена 3.03.1992. Принята к печати 12.03.1992)

Исследован спектр глубоких центров методом емкостной релаксационной спектроскопии в кристаллах германия *p*-типа проводимости с концентрацией носителей заряда $10^{10} + 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от плотности дислокаций и термообработки. Установлено существование двух типов центров — с энергиями ионизации 0.24 и 0.32 эВ, определяющих максимум вблизи 140 К. Обнаружено изменение во времени концентрации глубоких центров.

Глубокие центры в особо чистом германии (ОЧГ) в значительной степени определяют чувствительность и разрешение созданных на его основе детекторов ядерного излучения [1]. Понимание природы глубоких центров создает основу для получения кристаллов с заданной их концентрацией N_c . Исследование спектра глубоких центров в ОЧГ методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) приводит к заключению, что решающая роль в формировании его свойств принадлежит меди [1, 2], при этом считается, что два пика в спектрах, наблюдаемые вблизи 20 и 140 К, относятся к двум зарядовым состояниям центра, создаваемого атомом меди в позиции замещения, Cu_i^- и Cu_i^{--} соответственно. Вместе с тем имеющиеся данные о параметрах указанных центров неоднозначны. Так, анализ литературных данных показывает, что приводимые параметры уровня, приписываемого Cu_i^{--} , колеблются в довольно широких пределах: энергия ионизации, определяемая методом РСГУ, составляет $0.27 \div 0.32 \text{ эВ}$ [3–5], а сечение захвата дырок $10^{-11} \div 10^{-13} \text{ см}^2$ [5, 6]. В одной из работ [3], где медь в германий вводили в процессе выращивания, различные значения энергий ионизации, измеренных методами РСГУ (0.27 эВ) и эффекта Холла (0.32 эВ) [7], связывается с тем, что в первом случае определяемая энергия ионизации включает в себя и температурную зависимость сечения захвата. В то же время в образцах германия после диффузии меди и последующей термообработки с закалкой от 700 °С энергия ионизации для указанного центра, определенная методом РСГУ, составляла 0.32 эВ [4], т. е. совпадала с данными эффекта Холла.

В настоящей работе были исследованы особенности изменения спектра глубоких центров и их параметров в ОЧГ в зависимости от плотности дислокаций N_D и термообработки с целью выяснения природы центров, определяющих пик в области 140 К.

Измерения проводили на кристаллах ОЧГ *p*-типа проводимости с концентрацией носителей заряда при 77 К $p = (N_a - N_d) \approx (10^{10} \div 10^{13}) \text{ см}^{-3}$, выращенных методами Чохральского в атмосфере водорода¹ и направленной кристаллизации. Плотность дислокаций составляла $10 \div 10^4 \text{ см}^{-2}$. Медь в кристал-

¹ Кристаллы были получены по технологии ГИРЕДМЕТ.

Концентрация глубоких центров в кристалле ОЧГ

Условия определения	N_{D_2} см ⁻³	$(N_a - N_p) \cdot 10^{10}$ см ⁻³	$N_f, 10^8$ см ⁻³										$\sum N_{Cu}$ см ⁻³		
			Cu _f 140 K Cu _f ⁻	100 K (Cu, H)	80 K (Cu, Li, H)	70 K	50 K (O ₂)	42 K (V ₂ -H)	37 K (Cu, H)	26 K	20 K Cu _f ⁻	17 K (Cu, Li, H)		15 K (Cu, Li, H)	13 K (Cu, H)
До ТО	≈ 10 10^5	9 15	15 150	15 500	15 30	10 15	— 30	— 500	3 100	1 10	1.5 30	2 100	— 200	— 2	5 · 10 ⁹ 1.5 · 10 ¹¹
После ТО	≈ 10 10^5	1 1	2 0.5	3 0.5	7 10	5 4	— 3	— 4	2 8	— 10	— —	— —	— —	2 2	1.8 · 10 ⁹ 1.7 · 10 ⁹

Примечание. ТО — термообработка.

лы специально не вводилась, а являлась остаточной неконтролируемой примесью. При этом минимальное содержание электрически активной меди, оцениваемое методом РСГУ по суммарной концентрации центров, содержащих медь [1, 2, 8], при условии, что каждый центр содержит по крайней мере один атом меди, составляло $10^9 + 10^{13}$ см⁻³.

Спектр глубоких центров исследовали на спектрометре DLS-82 (Венгрия) в диапазоне температур 10—160 К с использованием барьеров Шоттки Sb-p-Ge. Рабочая частота спектрометра составляла 1 МГц, относительная чувствительность $N_f/p < 10^{-5}$. Частота следования импульсов обычно была 160 Гц при длительности $5 \cdot 10^{-4}$ с. При определении энергии ионизации центров частота импульсов варьировалась в диапазоне $2.5 \div 2.5 \cdot 10^3$ Гц. Выбранная длительность импульса обеспечивала полную перезарядку всех глубоких центров за время импульса. Барьеры Шоттки были изготовлены путем напыления сурьмы в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. Коэффициент β в вольт-амперной характеристике при прямом смещении был ~ 1 , ток насыщения в обратном направлении составлял $10^{-8} + 10^{-7}$ А при диаметре барьерного контакта ~ 7 мм. Вольт-фарадная характеристика в области обратных смещений до -5 В совпадала с теоретической [9] с погрешностью $\leq 5\%$. Такие параметры барьера Шоттки обеспечивали определение концентрации глубоких центров с погрешностью $\sim 20\%$. Расчет концентрации глубоких центров проводился с учетом поправок на последовательное сопротивление [9] и область неполного истощения [10].

В табл. 1 приведены температуры T_{\max} , при которых наблюдаются пики в спектрах РСГУ для основных центров, присутствующих в кристаллах ОЧГ p-типа проводимости, предполагаемая природа этих центров [1, 2, 8], их концентрации, а также суммарная концентрация центров, содержащих медь (N_{Cu}). На рис. 1 (кривая 1) показан спектр глубоких уровней в одном из образцов, полученный методом РСГУ.

В результате проведенных исследований было установлено следующее.

1. В кристаллах ОЧГ существует два типа центров с максимумом вблизи 140 К: «быстрые» — с концентрацией N_f , энергией ионизации $\Delta E_f \approx 0.32$ эВ и сечением захвата $\sigma_f = 2 \cdot 10^{-12}$ см²; «медленные» — с концентрацией N_s , энергией ионизации $\Delta E_s \approx 0.24$ эВ и сечением захвата $\sigma_s = 1 \cdot 10^{-14}$ см². Параметры центров были определены из зависимостей Аррениуса (рис. 2), согласно [11].

Как правило, для образцов с малой плотностью дислокаций до температурной обработки характер-

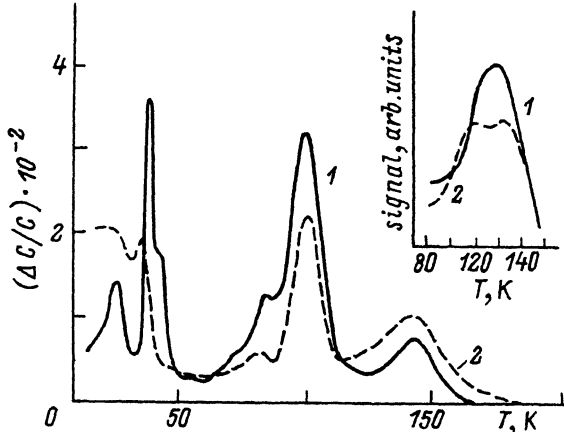


Рис. 1. Спектры глубоких уровней для образца ОЧГ *p*-типа проводимости. 1 — исходное состояние образца; 2 — после хранения образца с барьером Шоттки при 300 К в течение года. На вставке — аналогичные спектры для другого образца.

ны медленные центры. В кристаллах с плотностью дислокаций $N_D \geq 10^3 \text{ см}^{-2}$ пик с максимумом вблизи 140 К всегда определялся быстрыми центрами. Следует отметить также, что плотность дислокаций существенно влияла и на концентрацию центров, содержащих медь. Из табл. 1 видно, что в бездислокационной области кристалла ($N_D \leq 10 \text{ см}^{-2}$) концентрация центров, содержащих медь, составляла $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ и была почти на 1.5 порядка ниже, чем в области с $N_D \sim 10^3 \text{ см}^{-2}$, где она составляла $\sim 1.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Ранее нами было показано [2], что основным источником появления меди в ОЧГ является ее диффузия с поверхности кристалла в объем. Рост концентрации подавляющего большинства глубоких центров с увеличением плотности дислокаций, в том числе и наблюдаемых в области 140 К, отражает тот факт, что с увеличением N_D растут скорость диффузии меди в кристалле [12] и соответственно концентрация центров, содержащих медь.

2. В низкотемпературной области спектров наблюдаются два пика — вблизи 20 и 26 К. Этим пикам соответствуют центры (концентрации N_{20} и N_{26}) с энергиями ионизации 0.039 и 0.05 эВ и сечениями захвата $\sim 4 \cdot 10^{-12}$ и $6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$. Энергия ионизации центров, наблюдаемых при 20 К, с учетом полевой зависимости [4] совпадает с данными эффекта Холла для энергии ионизации атомов меди в позиции замещения в однозарядном состоянии, Cu_i^- — 0.044 эВ [7], а сечение захвата σ_{20} близко к значению сечения захвата Cu_i^- — $2.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ при $T \approx 20 \text{ К}$, определенному из измерений времени жизни в образцах германия, легированных медью [13]. На основании сказанного центры с $T_{\text{max}} = 20 \text{ К}$ можно было бы приписать Cu_i^- . В этом случае их концентрация должна быть равна концентрации других центров, соответствующих атомам меди в позиции замещения в двухзарядном состоянии Cu_i^{2-} . Ими могли бы быть быстрые центры, так как их энергия ионизации совпадает с данными эффекта Холла для Cu_i^{2-} [7]. Вместе с тем сопоставление концентраций центров N_i и N_{20} (рис. 3) показывает, что они не всегда совпадают. Кроме того, наблюдаются случаи, когда быстрые центры вообще отсутствуют (например, в бездислокационных образцах), где пик в области 140 К определяется медленными центрами. Следует отметить, что в работе [3] именно медленные центры приписыва-

² Значение электрического поля в образцах германия при наших условиях измерения составляло $\sim 50 \text{ В/см}$.

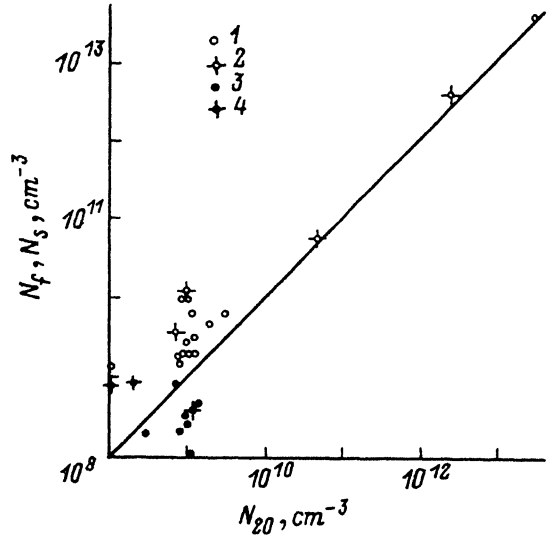
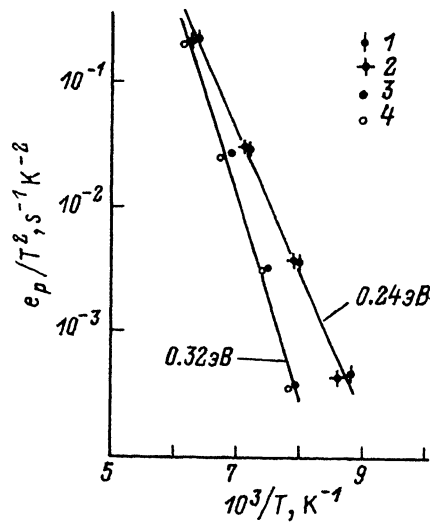


Рис. 2. Зависимости Аррениуса для быстрых и медленных центров. Образцы: 1—3 — исходные; 4 — после термообработки; 1, 2, 4 — с малой плотностью дислокаций; 3 — с $N_D \approx 10^3 \text{ см}^{-2}$. e_p — скорость эмиссии дырок.

Рис. 3. Сопоставление концентраций центров N_f и N_s , наблюдаемых при 140 К, с N_{20} . Образцы: 1, 2 — исходные; 3, 4 — после термообработки; 1, 3 — с малой плотностью дислокаций; 2, 4 — с $N_D \approx 10^3 \text{ см}^{-2}$. Прямая линия соответствует $N_{f,s}/N_{20}$.

ваются Cu_5^{--} , энергия ионизации которых считается заниженной за счет зависимости $\sigma_p(T)$. Однако, как видно из приведенных данных (рис. 3), в исследованных образцах концентрация N_s также не совпадает с N_{20} . Как правило, в исходном состоянии, т. е. до термообработки, отношения N_s/N_{20} и N_f/N_{20} в диапазоне $N_f \sim 10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-3}$ достигали значений 5—10.

3. В образцах ОЧГ, подвергнутых термообработке при 450 °С в течение ~30 ч в условиях геттерирования, пик в области 140 К во всех случаях определялся быстрыми центрами. Как видно из приведенных данных (рис. 3 и табл. 1), и после термообработки концентрации N_f и N_{20} существенно различались. Для подавляющего большинства глубоких центров, в том числе и наблюдаемых в области 140 К, их концентрация после термообработки заметно уменьшалась и практически исчезала ее зависимость от плотности дислокаций. Исходя из предпологаемой природы центров, наблюдаемых при $T_{\text{max}} = 20 \text{ К}$, следовало бы ожидать также уменьшения и их концентрации. Однако, как видно из рис. 3 и табл. 1, концентрация N_{20} в основном не уменьшалась, что заставляет усомниться в том, что эти центры есть Cu_5^- . Таким образом, в спектрах в исследованном диапазоне температур не обнаружены два центра, которые по соотношению их концентраций и поведению при термообработке могли бы быть приписаны Cu_5^- и Cu_5^{--} .

Вся совокупность полученных данных свидетельствует в пользу того, что наблюдаемый в области 140 К пик определяется центрами, представляющими собой электрически активные комплексы с медью разного состава. Именно этим обстоятельством объясняется, вероятно, имеющийся в литературе разброс параметров для центров (по существу приводятся параметры для различных типов центров), наблюдаемых в спектрах РСГУ в области 140 К (табл. 2). И дело не только в том, что имеются четко различающиеся по параметрам два типа центров — быстрые и медленные, но также и в том, что параметры каждого из центров комплексного типа могут зависеть от окружения, термообработки и т. д. Становится также понятным расхождение на несколько порядков значений се-

Таблица 2

Параметры центров, наблюдаемых в области 140 К

E_a , эВ	$K_T K_f, 10^8 \text{ K}^{-2} \text{ c}^{-1}$	$\sigma_p, 10^{-13} \text{ см}^2$	Ссылка
0.277	1.5	1.35	[3]
0.322	14.6	13	[5]
0.308	4	3.6	[1]
0.31	6.1	5.5	[16]
0.32	23	20	Настоящая работа * *
0.24	0.125	0.1	

Примечание. Коэффициент K_f рассчитывался из выражения для скорости эмиссии дырок $K_{TeP} = K_f T^2 \exp(-E_a/kT)$, а $\sigma_p = 9 \cdot 10^{-22} K_T K_f$ [°] (без учета фактора рождения).

чений захвата для центров, определяющих пик в области 140 К (табл. 2), и сечения захвата для атома меди замещения в двухзарядном состоянии $\sigma_p \sim 10^{-18} \text{ см}^2$ [13]. Каких-либо видимых причин для столь сильной зависимости сечения захвата от способа измерений нет. Следует отметить, что, как показывают оценки, при сечении захвата $\sigma_p \sim 10^{-18} \text{ см}^2$ пик, соответствующий Cu_5^{2-} , должен был бы наблюдаться при $T_{\text{max}} \approx 250 \text{ К}$. Принимая во внимание, что в ОЧГ при такой температуре проводимость становится собственной, центры Cu_5^{2-} в таких кристаллах не могли бы быть зарегистрированы даже в том случае, если бы они были. Высказанное выше предположение относительно природы центров не противоречит особенностям поведения меди в германии, склонности ее к взаимодействию с другими остаточными примесями и в первую очередь с водородом. Как известно, водород в кристаллах ОЧГ присутствует на уровне концентрации $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [14]. Наряду с образованием электрически активных центров (табл. 1) он может обусловить и пассивацию примесных центров, в том числе и глубоких [15]. Характерной особенностью реакции с участием водорода является достаточно низкая температура. Если исходить из предположения о важной роли водорода в образовании глубоких центров, определяющих пик в области 140 К, то можно было бы ожидать изменения их концентрации не только при термообработке, когда происходит развал комплексов, включающих медь, но уже при температурах $\sim 300 \text{ К}$.

При наблюдении за поведением глубоких центров в исследованных образцах при хранении их с барьерами Шоттки при 300 К (в течение года) обнаружено изменение концентрации глубоких центров. Сканирование по глубине образца показало, что во всех случаях изменения концентрации глубоких центров происходят в объеме кристалла, в том числе и за пределами области объемного заряда, определяемой диффузионным потенциалом. Отсюда можно заключить, что вклад электрического поля в процессы старения не является определяющим. На рис. 1 (кривая 2 и вставка) показан характер изменений спектра во времени. Как видно из приведенных данных, направление изменений для одного и того же пика (например, в области 140 К) может быть разным. Причины этого требуют дальнейших исследований.

Принимая во внимание тот факт, что эффект старения наблюдается при столь низких температурах, можно предположить, что он скорее всего обусловлен не диффузионными процессами, а перестроечными, например, наличием у глубоких центров метастабильных состояний, в том числе и с участием водорода. С этой точки зрения понятно одинаковое влияние плотности дислокаций и термообработки на концентрацию медленных центров: являясь активным стоком для водорода, дислокации уменьшают вероятность образования медленных центров.

В заключение следует отметить, что эффект старения наблюдался на кристаллах ОЧГ, полученных из разных источников, в частности, и на кристаллах фирмы «Hobboken», т. е. является типичным для кристаллов такого рода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] E. Simoen, P. Clauws, J. Broeks, J. Vennik. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-29, 789 (1982).
- [2] Е. Ф. Астахова, Р. И. Глоризова, Л. И. Колесник, Т. Ф. Корнеева, С. Б. Прохоров. Высокочистые вещества, вып. 4, 147 (1989).
- [3] И. М. Котина, В. В. Курятков, С. Р. Новиков, Т. И. Пирожкова. ФТП, 21, 1039 (1987).
- [4] S. J. Pearton, E. E. Haller, J. M. Kahn. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 17, 2375 (1984).
- [5] E. Simoen, P. Clauws, M. Lamon, J. Vennik. Semicond. Sci. Techn., 1, 53 (1986).
- [6] J. Kamura, F. Hashimoto. Mater. Sci. Forum., 38-41, 537 (1989).
- [7] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках, 562. М. (1977).
- [8] E. E. Haller, G. S. Hubbard, W. L. Hansen. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-24, 48 (1977).
- [9] E. Simoen, P. Clauws, J. Vennik. J. Phys. D: Appl. Phys., 18, 2041 (1985).
- [10] M. Bleicher, E. Lange. Sol. St. Electron., 16, 375 (1973).
- [11] G. L. Miller. Ann. Rev. Mater. Sci., 7, 377 (1977).
- [12] Б. И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках, 384. Л. (1972).
- [13] К. Д. Глинчук, Н. М. Литовченко. Полупроводниковая техника и микроэлектроника, вып. 28, 3 (1978).
- [14] W. L. Hansen, E. E. Haller, P. N. Luke. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-29, 738 (1982).
- [15] S. J. Pearton, J. M. Kahn, W. L. Hansen, E. E. Haller. J. Appl. Phys., 55, 1464 (1984).
- [16] A. O. Ewvaraye, R. N. Hall, T. Y. Soltys. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-26, 271 (1979).

Редактор Л. В. Шаронова
