

## О ПРИРОДЕ «АНОМАЛЬНЫХ» DLTS-СПЕКТРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ С ДИСЛОКАЦИЯМИ

Бочкарева Н. И., Рувимов С. С.

В монокристаллах  $n$ -Ge с ростовыми дислокациями обнаружена корреляция между пиком DLTS-спектра, связываемого с вакансионно-кислородными комплексами с донорными уровнями  $E_c - 0.21$  эВ, и плотностью микродефектов, выявляемых методом селективного травления. Показано, что скопления этих комплексов на дислокациях и в микродефектах приводят к электрической неоднородности кристалла и к избыточным проводимости и емкости исследуемых диодов Шоттки Au— $n$ -Ge. Обсуждается механизм формирования аномальных DLTS-спектров. Сделано заключение, что скопление кислородных комплексов в котрелловской атмосфере дислокаций приводит к компенсации мелких акцепторных состояний, ассоциирующихся с дислокациями. Высказаны предположения об участии вакансионно-кислородных комплексов с донорными уровнями  $E_c - 0.21$  эВ в дислокационной фотолуминесценции. Предполагается, что донорно-акцепторное взаимодействие в расщепленных дислокациях обуславливает наблюдавшиеся в Ge серии бесфонных линий дислокационной фотолуминесценции.

*Введение.* DLTS-спектр монокристаллов  $n$ -Ge, выращенных методом Чохральского, связывался в работе [1] со скоплениями вакансионно-кислородных комплексов с донорными уровнями  $E_c - 0.21$  эВ в котрелловских атмосферах ростовых дислокаций. О локализации наблюдаемых комплексов на дислокациях свидетельствует увеличение амплитуды пика  $A_D$  (0.21 эВ) при увеличении плотности ростовых дислокаций от  $10$  до  $10^4$  см $^{-2}$ . В данной работе представлены новые результаты DLTS-исследований монокристаллов  $n$ -Ge с ростовыми дислокациями и на основе их анализа уточняются изложенные в [1] представления о природе DLTS-спектров.

Исследовались монокристаллы  $n$ -Ge, выращенные методом Чохральского, с плотностью ростовых дислокаций от  $5 \cdot 10^3$  до  $5 \cdot 10^4$  см $^{-2}$  (концентрация нескомпенсированных доноров  $3 \cdot 10^{13}$ , концентрация кислорода  $2 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ ). Барьеры Шоттки для DLTS-измерений формировались напылением в вакууме золота. Омические контакты изготавливались втиранием эвтектики In—Hg.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

*DLTS-спектры и природа идентифицированных дефектов.* На рис. 1 представлены DLTS-спектры монокристаллов  $n$ -Ge с различной плотностью ростовых дислокаций, измеренной по плотности ямок травления на плоскости (100). Спектры состоят из двух пиков  $A_D$  и  $B_D$ , соответствующих уровням  $E_c - 0.21$  и  $E_c - 0.39$  эВ соответственно. Доминирующий пик  $A_D$  аналогичен DLTS-пикам, наблюдавшимся в [1, 2] и приписанному вакансионно-кислородным комплексам, имеющим донорный характер. Из рисунка видно, что амплитуда DLTS-сигнала уменьшается с увеличением плотности ростовых дислокаций от  $5 \cdot 10^3$  до  $5 \cdot 10^4$  см $^{-2}$ . Отметим также, что сравнение полученных спектров с DLTS-спектрами деформированного Ge с плотностью дислокаций  $1.5 \cdot 10^7$  см $^{-2}$  [3] показывает

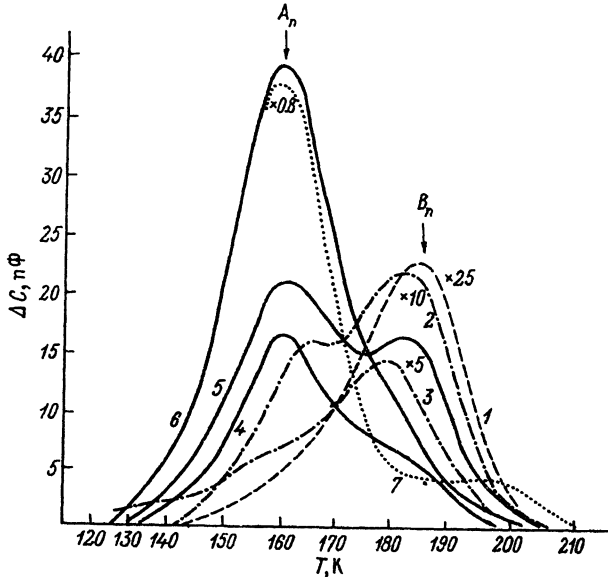


Рис. 1. DLTS-спектры монокристаллов *n*-Ge.

Плотность дислокаций,  $\text{см}^{-2}$ : 1 —  $5 \cdot 10^4$ ; 2, 3 —  $2 \cdot 10^4$ ; 4 —  $6 \cdot 10^4$ ; 7 —  $5 \cdot 10^3$ . Плотность микродефектов,  $\text{см}^{-2}$ : 1 —  $10^4$ ; 2, 3 —  $2 \cdot 10^4$ ; 4 —  $6 \cdot 5 \cdot 10^4$ ; 7 —  $10^5$ .  $t_1 = 2$ ,  $t_2 = 10$  мс.  $f = 150$  кГц.

отсутствие существенного различия в амплитудах DLTS-сигналов в области пика  $A_n$ , хотя плотности дислокаций различаются почти на 3 порядка.

Оказалось, что в исследуемых образцах *n*-Ge существует корреляция между амплитудой пика  $A_n$  (0.21 эВ) и плотностью структурных микродефектов, обнаруженных методом селективного травления (рис. 1). Размеры микродефектов, выявляемые металлографией, ~ 3 мкм, плотность  $10^4$ — $10^5$   $\text{см}^{-2}$ . На расстоянии ~ 30 мкм вокруг дислокаций микродефекты не обнаруживаются. Была замечена связь между скоростью выращивания кристалла и плотностью микродефектов.

Учитывая размеры и плотность наблюдаемых дефектов, а также отсутствие дефектов дислокационной природы или преципитатов в области микродефектов, можно предположить, что они представляют собой кислородсодержащие агломераты точечных дефектов, присутствие которых в кристаллах Ge и Si отмечалось ранее [4, 5].

Из DLTS-спектров, представленных на рис. 1, видно, что чем больше плотность микродефектов и меньше плотность дислокаций, тем больше амплитуда пика  $A_n$ , несмотря на значительный разброс амплитуд пиков спектра в образцах, вырезанных из одного слитка. Характер корреляции между амплитудой пика  $A_n$  (0.21 эВ), связываемого с вакансионно-кислородными комплексами, и плотностью дислокаций и микродефектов свидетельствует о локализации этих центров как на дислокациях, так и в микродефектах и подтверждает сделанное в [1] предположение, что дислокации служат эффективными стоками для преципитации вакансионно-кислородных комплексов. В результате в образцах с меньшей плотностью дислокаций и большей плотностью микродефектов дислокации могут быть декорированы комплексами в большей степени.

В [1] был сделан вывод, что наблюдаемые спектры формируются в результате растекания тока по боковой поверхности и не могут быть интерпретированы согласно общепринятым представлениям о механизме релаксации барьерной емкости, обусловленном тормозной эмиссией электронов с глубоких уровней в зону проводимости. Характерное время релаксации емкости связывалось с

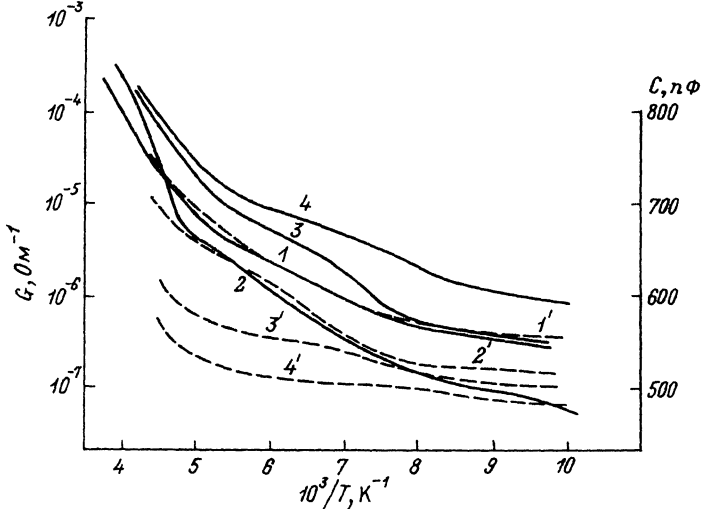


Рис. 2. Температурные зависимости статической проводимости (1—4) и емкости (1'—4') ( $f = 150$  кГц) диодов Шоттки Au—n-Ge.

Плотность микродефектов —  $10^5$  см $^{-2}$ , плотность дислокаций —  $5 \cdot 10^3$  см $^{-2}$ . Обратное смещение, В: 1, 1' —  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 2, 2' — 1.5; 3, 3' — 3; 4, 4' — 6.

сопротивлением растекания и емкостью приповерхностного барьера. Исследования электрических характеристик образцов с большой плотностью микродефектов позволяют уточнить механизм формирования DLTS-спектра, предложенный в [1].

*Зависимости проводимости и емкости от температуры и напряжения.* На рис. 2 приведены температурные зависимости статической проводимости  $G$  и емкости  $C$  обратно смещенных диодов Шоттки. Отметим, что обратные ВАХ исследуемых диодов при  $T < 200$  К, аналогичные представленным в [1], характеризуются двумя ступеньками в области 1 и 10 В, каждая из которых состоит из участка, имеющего тенденцию к насыщению, и последующего сверхлинейного участка ВАХ.

Можно отметить корреляцию между статической проводимостью и емкостью. Так, и проводимость, и емкость уменьшаются при уменьшении температуры, причем часть емкости образца, зависящая от температуры, которую можно определить как избыточную емкость  $C_0(T) = C(T) - C(77 \text{ К})$ , изменяется как логарифм проводимости. На температурных зависимостях проводимости в области температур 240—190 К имеются участки с энергией активации, близкой к 0.2 эВ, при понижении температуры наблюдается плато. С увеличением обратного смещения величина плато падает и температурная зависимость емкости, так же как и проводимости, ослабевает. Плато на температурной зависимости емкости распространяется в область низких температур, как и плато на температурных зависимостях проводимости.

*Избыточная нелинейная проводимость.* Избыточную проводимость при обратном смещении, которая наблюдалась при  $T < 240$  К и ранее в диодах Шоттки Au—n-Ge, сформированных на Ge, содержащем дислокации, введенные при деформации [6], или ростовые дислокации [1], можно связать со скоплением центров с уровнями  $E_c - 0.21$  эВ на дислокациях и в микродефектах.

Как известно, с дислокациями в Ge ассоциируются мелкие акцепторные состояния [7, 8], закрепляющие уровень Ферми на дислокации вблизи края валентной зоны при достаточно большой плотности дислокаций. Природа этих состояний в настоящее время остается неясной. Возможно, они принадлежат

оборванными связями дислокаций или вакансиям, стекающим на дислокации. Доноры кислородных комплексов могут компенсировать акцепторные состояния, удерживая уровень Ферми вблизи  $E_c - E_g/2 - 0.21/2$  эВ либо (при достаточно большой концентрации кислородных комплексов) вблизи  $E_c - 0.21$  эВ. Так как с вакансиями в кластерах ассоциируются также мелкие акцепторные состояния, вакансионно-кислородные комплексы могут оказывать и в кластерах компенсирующее действие. Учитывая размеры микродефектов, можно предположить, что они, как и дислокации, могут быть заряжены.

Кластеры, расположенные вблизи поверхности, закрепляя уровень Ферми, могут приводить к флуктуациям поверхностного потенциала как в области контакта Шоттки, так и на боковой поверхности и обуславливать избыточную проводимость с энергией активации, близкой к 0.2 эВ, как через барьер Шоттки, так и по боковой поверхности.

Рассмотрим возможный механизм возникновения активационной поверхностной проводимости. Как известно, при старении поверхности  $n$ -Ge наблюдаются искривление зон в приповерхностной области вниз и переход поверхностной проводимости от  $p$ -типа к  $n$ -типу [9], обусловленные увеличением встроенного положительного заряда в поверхностной окисной пленке. Фиксированный заряд в окисле экранируется суммарным зарядом подвижных носителей и носителей, захваченных в поверхностные состояния и на уровни глубоких центров в области приповерхностного изгиба зон. При этом исходные неоднородности потенциала в области микродефектов и дислокаций, а также в области контактов при понижении температуры приводят к возникновению поверхностных дрейфовых барьеров. Так, при вымораживании носителей заряда на уровне  $E_c - 0.21$  эВ вакансионно-кислородных комплексов в области микродефектов и дислокаций, выходящих на поверхность, захваченный заряд в слое объемного заряда приповерхностного изгиба зон увеличивается и соответственно уменьшается заряд подвижных носителей на поверхности. Это может приводить к активационной поверхностной проводимости с энергией активации 0.21 эВ. Активационный характер избыточной проводимости может обуславливать и вымораживание носителей в области заряженных микродефектов и дислокаций, находящихся вблизи боковой поверхности, так как при увеличении отрицательного заряда дислокации или микродефекта увеличиваются высота и ширина создаваемого им барьера, а следовательно, изменяются высота и ширина эффективного дрейфового барьера на поверхности.

Внешнее напряжение сглаживает неоднородности потенциального рельефа и снимает дрейфовые барьеры, что приводит к сверхлинейному росту тока с напряжением и ослаблению температурной зависимости проводимости (рис. 2).

*Избыточная емкость обратно смещенных диодов.* Учитывая наблюдающуюся корреляцию между статистической проводимостью и емкостью, можно предположить, что емкостная проводимость, увеличивающаяся с температурой, возникает не только за счет емкости приповерхностного барьера при растекании тока по поверхности [1], но и в основном из-за сдвига фаз между током и тестирующим напряжением при движении носителей в приповерхностной области.

Избыточная емкость  $C_0(T)$ , зависящая от температуры, наблюдается в области напряжений 0—1 В, соответствующей ступеньке на ВАХ — участку сверхлинейного роста тока. Это дает основания связать наблюдающийся сдвиг фаз между поверхностным током и тестирующим высокочастотным напряжением и избыточную емкость с существованием дрейфового барьера, предположив, что из-за захвата электронов на мелкие поверхностные уровни или в мелкие потенциальные ямы и модуляции высоты барьеров емкостная составляющая высокочастотной поверхностной проводимости превышает статистическую проводимость. При измерении емкости к барьерной емкости диода добавляется емкость, связанная с модуляцией высоты дрейфовых барьеров. Так как емкостная проводимость  $\omega C_0$  при снятии барьеров высокочастотным напряжением пропорциональна заряду

подвижных носителей на поверхности  $Q$ , а заряд захваченных носителей  $Q_s/kT \sim Q/kT \sim \varphi \sim \ln G$ , то  $\omega C_0 \sim \ln G$ , если предположить, что статистическая проводимость определяется током, протекающим через эффективный дрейфовый барьер высотой  $\varphi$ .

При больших смещениях, снимающих дрейфовые барьеры, поверхностная проводимость увеличивается, а емкость уменьшается, их температурная зависимость ослабевает.

*Механизм формирования DLTS-спектра.* Долговременные релаксации емкости при переключении напряжения, определяющие DLTS-спектры, связаны с долговременными релаксациями проводимости.

При переключении обратного напряжения от меньшего к большему дрейфовые барьеры снимаются полем и проводимость скачком возрастает, а емкость уменьшается. Захват основных носителей заряда приводит к восстановлению дрейфовых барьеров, уменьшению проводимости и увеличению емкости до стационарного значения. Так как процесс захвата самотормозящийся, характерное время релаксации емкости увеличивается в процессе релаксации до величины  $R_0 C_0$  ( $R_0 = 1/G_0$ , где  $G_0$  — проводимость при нулевом смещении). Долговременная релаксация емкости с характерным временем  $R_0 C_0$ , попадающим в «окно скоростей» при измерениях DLTS-спектра, приводит к формированию пика  $A_n$  (0.21 эВ).

Захват неосновных носителей также приводит к увеличению емкости с характерным временем накопления носителей, генерированных в области объемного заряда приповерхностного барьера, и пику  $B_n$  (0.39 эВ) -DLTS-спектра, характеризующемуся энергией активации, близкой к  $E_g/2$ .

*Вакансионно-кислородные комплексы и дислокационная люминесценция.* Изложенная выше интерпретация DLTS-спектров согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании дислокаций в Ge другими методами. В частности, идентифицирование кислородсодержащих комплексов с донорными состояниями позволяет, по нашему мнению, дать непротиворечивую интерпретацию данных по дислокационной фотолюминесценции в Ge, природа которой до сих пор дискутируется в литературе.

Так, наблюдавшиеся в работе [10] увеличение ширины полосы излучения и относительное увеличение длинноволновой компоненты ( $h\nu = 0.48$  эВ) в спектре дислокационной люминесценции при  $T = 160$ — $200$  К можно связать с переходами с уровней  $E_c - 0.21$  эВ в валентную зону. Это подтверждается энергетическим положением этой линии, совпадающим с энергетическим положением уровня  $E_c - 0.21$  эВ относительно валентной зоны  $-E_v + 0.48$  эВ (при  $T = 200$  К  $E_g = 690$  мэВ), а также тем фактом, что фотолюминесценция наблюдается вплоть до  $T = 200$  К, где, как следует из температурных зависимостей проводимости (рис. 2), происходит ионизация центров с уровнями  $E_c - 0.21$  эВ.

Данные DLTS о существовании в области дислокаций в Ge наряду с акцепторными донорными центрами дают также основания привлечь для объяснения серий бесфононных линий дислокационной фотолюминесценции, наблюдавшихся в Ge в полосе 430—550 мэВ [8], модель механизма дислокационной люминесценции в Si, которая связывает тонкую структуру излучения с донорно-акцепторным взаимодействием [11].

С учетом энергетического положения линий серии является вероятным участие в рекомбинации доноров — вакансионно-кислородных комплексов с уровнями  $E_c - 0.21$  эВ и акцепторов с уровнями  $E_v + 0.075$  и  $E_v + 0.010$  эВ, наблюдавшихся при введении дислокаций в [8]. При этом ширина и форма спектра дислокационной фотолюминесценции кристалла Ge, связанные с фиксированными расстояниями между донорами и акцепторами, могут определяться размерами кластеров или, согласно модели [11], шириной расщепления дислокаций, возможно, также зависящей от степени декорирования дислокаций кислородом, как это наблюдалось в Si [12].

**Заклучение.** Таким образом, можно заключить, что вакансионно-кислородные комплексы с донорными уровнями  $E_c - 0.21$  эВ образуют скопления на ростовых дислокациях и в микродефектах и оказывают в этих областях компенсирующее действие. Кластеры приводят к возникновению поверхностных дрейфовых барьеров, что проявляется как в стационарных, так и в нестационарных электрических характеристиках диодов Шоттки. Активационный характер избыточной поверхностной проводимости в этой модели объясняется уменьшением подвижного заряда на поверхности при вымораживании носителей на уровни комплексов  $E_c - 0.21$  эВ. Избыточная емкость диодов Шоттки связывается с модуляцией высоты дрейфовых барьеров. Переключение обратного напряжения снимает дрейфовые барьеры, но захват электронов на уровни комплексов приводит к восстановлению барьеров, что сопровождается медленной релаксацией избыточным проводимости и емкости, обуславливающей формирование аномальных DLTS-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бочкарева Н. И. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 3. С. 537—544.
- [2] Grimmeiss H. G., Montelius L., Larsson K. // Phys. Rev. 1988. V. 37. N 12. P. 6916—6227.
- [3] Baumann F. H., Schroter W. // Phil. Mag. 1983. V. 48. N 1. P. 56—61.
- [4] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Мурина Т. М., Петрова Е. А., Прохорцов А. М., Тигиняну И. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 6. С. 1137—1141.
- [5] Воронков В. В., Мильвидский М. Г., Резник В. Я., Пузанов Н. И., Эйдензон А. М. // Кристаллография. 1990. Т. 35. В. 5. С. 1197—1204.
- [6] Del Pennino U., Mantovani S. // Phys. St. Sol.(a). 1976. V. 38. N 1. P. 109—113.
- [7] Schroter W. // Phys. St. Sol. 1967. V. 21. P. 211—224.
- [8] Изотов А. Н., Колдобакин А. И., Шевченко С. А., Штейман Э. А. // ДАН СССР. Сер. физическая. 1989. Т. 305. В. 5. С. 1104—1107.
- [9] Ржанов А. В. // Электронные процессы на поверхности полупроводников. М., 1971. С. 480.
- [10] Гиппиус А. А., Вавилов В. С. // ФТТ. 1964. Т. 6. В. 8. С. 2362—2368.
- [11] Sauer R., Alexander H., Kisielowski-Kemmerich Ch. // Proc. XIV Int. Conf. Def. Semicond. Paris, 1986. P. 763—768.
- [12] Аристов В. В., Снигирева Н. И., Феклисова О. В., Ходос И. И., Якимов Е. Б., Ярыкин Н. А. // Тр. V Межд. конф. «Свойства и структура дислокаций». М.—Черноголовка, 1986. С. 12—17.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Получена 18.10.1991  
Принята к печати 26.12.1991