

Ускоренное формирование термодоноров в облученном германии: спектроскопия локальных колебательных мод

© А.А. Клечко, В.В. Литвинов, В.П. Маркевич*, Л.И. Мурин*

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220013 Минск, Белоруссия

(Получена 24 марта 1999 г. Принята к печати 5 апреля 1999 г.)

Образцы обогащенного кислородом Ge облучались быстрыми электронами ($E = 4 \text{ МэВ}$) при 80°C и подвергались изохронному ($100\text{--}340^\circ\text{C}$) и изотермическому (350°C) отжигам. Спектры инфракрасного поглощения измерялись при комнатной температуре. Обнаружено, что предварительное облучение кристаллов $\text{Ge}(\text{Sb}, \text{O})$, приводит к ускоренному введению полос поглощения в области 600 и 780 см^{-1} в процессе термообработки при 350°C . Эти полосы приписаны локальным колебательным модам термодоноров. Из исследования отжига полос следует, что за ускоренное формирование термодоноров ответственны радиационные комплексы с локальными колебательными модами при $770\text{--}780 \text{ см}^{-1}$. В качестве таких комплексов предполагаются димеры кислорода.

Термодоноры (ТД), формируемые в процессе термообработки ($300\text{--}500^\circ\text{C}$) обогащенных кислородом кристаллов кремния [1] и германия [2], являются одними из наиболее изучаемых дефектов в полупроводниках. Однако, несмотря на длительную историю (более 40 лет) исследований [3,4], остаются неясными их структура и механизм образования.

Большинство современных моделей ТД базируются на представлении этих центров в виде комплексов, состоящих из электрически активного ядра с разным числом присоединенных к нему атомов кислорода. Последовательное формирование ряда (до 16 типов в Si) двойных доноров с различающимися энергетическими уровнями вблизи края зоны проводимости [5,6] хорошо коррелирует с поведением группы локальных колебательных мод (ЛКМ) в спектральных областях $975\text{--}1015$ и $724\text{--}748 \text{ см}^{-1}$ в Si [7], а также при 786 и 600 см^{-1} в Ge [6,8]. Две группы колебательных полос термодоноров связываются с двумя различными модами колебаний атомов кислорода в ядре ТД [7].

Предполагается [3,4], что важную роль в процессах формирования термодоноров играют димеры кислорода. Недавно получено экспериментальное доказательство существования этих комплексов в Si и проведена идентификация их ЛКМ [9–11]. Установлено также, что формирование димеров и, соответственно, генерация ТД ускоряются в процессе облучения кристаллов Si при повышенных температурах ($280\text{--}400^\circ\text{C}$) [11,12].

Идентификация димеров кислорода в Ge до сих пор не проведена, хотя эффект ускоренного формирования ТД наблюдался ранее после облучения кристаллов γ -квантами ^{60}Co при комнатной температуре [13,14]. Представленные в [13,14] результаты были получены на основе измерений коэффициента Холла, которые не дают информацию о поведении электрически не активных центров, участвующих в процессе формирования ТД. В связи с этим представлялось целесообразным провести исследование влияния предварительного облучения на

образование термодоноров в Ge с использованием более информативного метода спектроскопии ЛКМ. Необходимо отметить, что впервые данный метод был успешно применен к исследованию процессов радиационного дефектообразования в кислородсодержащем германии еще в 60-х годах [15,16]. В облученных кристаллах $\text{Ge}(\text{O})$ автору [15,16] удалось обнаружить целый ряд колебательных полос, обусловленных кислородсодержащими центрами, а также проследить их трансформацию в процессе изохронного отжига. Однако только одна из этих полос (620 см^{-1}) была предположительно идентифицирована как колебательная мода комплекса вакансия–кислород (А-центра). Природа остальных полос до сих пор остается не выясненной.

В настоящей работе исследовались кристаллы $\text{Ge}(\text{Sb}, \text{O})$ (удельное сопротивление $\rho = 4.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с концентрацией межузельного кислорода (O_i) $1.65 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, который вводился при росте кристаллов в атмосфере паров воды. Для сравнительного анализа использовались образцы $\text{Ge}(\text{Sb})$ ($\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с низким ($\leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) содержанием O_i . Концентрация O_i определялась из измерений коэффициента поглощения в максимуме полосы 855 см^{-1} с использованием калибровочного множителя $1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [17]. Образцы толщиной 6 мм облучались с двух сторон электронами с энергией 4 МэВ при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$, интегральная доза облучения составляла $2 \times 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Изохронный (25 мин с шагом 20°C в интервале температур $100\text{--}340^\circ\text{C}$) и изотермический (при 350°C) отжиги проводились на воздухе. Регистрация спектров инфракрасного (ИК) поглощения осуществлялась при комнатных температурах на спектрофотометре "Specord 75 IR" и на спектрометре Фурье с разрешением 1 см^{-1} .

Облучение кристаллов $\text{Ge}(\text{Sb}, \text{O})$ быстрыми электронами приводило к снижению концентрации межузельного кислорода на величину $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и появлению ряда полос радиационных дефектов. Наиболее интенсивные из

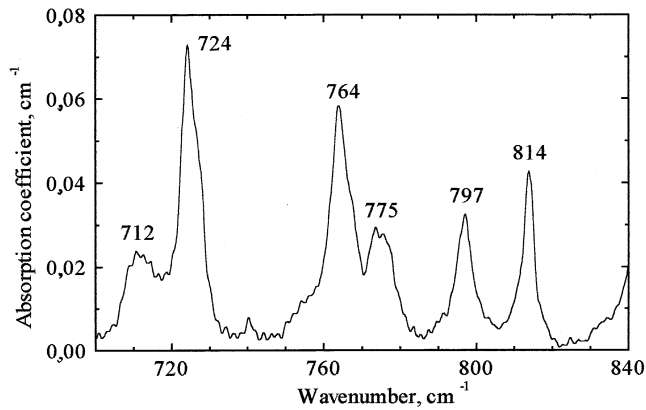


Рис. 1. Спектр ИК поглощения $\text{Ge}(\text{Sb},\text{O})$ после облучения электронами потоком $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

них наблюдались в спектральной области $700\text{--}820 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Ни одна из приведенных на рис. 1 полос не обнаруживается в спектрах облученных кристаллов $\text{Ge}(\text{Sb})$ с низким содержанием кислорода, что позволяет связать данные полосы с колебательными модами кислородсодержащих дефектов. Следует отметить, что в спектре облученных кристаллов $\text{Ge}(\text{Sb},\text{O})$ отсутствовала полоса при 620 см^{-1} , т.е. полоса А-центров ($V\text{--O}$). Известно, что эти центры обладают относительно невысокой термической устойчивостью в Ge ($\leq 100^\circ\text{C}$ [16]). Поэтому уже в процессе облучения наших кристаллов мог происходить отжиг А-центров, т.е. их диссоциация и (или) трансформация в комплексы $V\text{--O}_2$ и O_{2i} , как это имеет место в Si при повышенных температурах облучения [12]. Эти комплексы, по-видимому, ответственны за некоторые из наблюдаемых полос (см. рис. 1). Кроме того, весьма вероятно, что в Ge взаимодействие собственных межузельных атомов с кислородом также приводит к формированию оптически активных комплексов, стабильных при температурах $T > 100^\circ\text{C}$, что и обуславливает многообразие наблюдаемых полос.

При проведении изохронного отжига облученных образцов $\text{Ge}(\text{Sb},\text{O})$ заметного изменения спектра ИК поглощения не наблюдалось вплоть до температур $240\text{--}260^\circ\text{C}$. На стадии $260\text{--}340^\circ\text{C}$ полосы при 712 , 724 , 764 , 797 и 814 см^{-1} исчезали с одновременным увеличением интегрального поглощения в области $770\text{--}780 \text{ см}^{-1}$ и появлением новых малоинтенсивных полос при 767 и 790 см^{-1} . Последующий изотермический отжиг при 350°C приводил к формированию двух широких полос с максимумами при 777 и 600 см^{-1} (рис. 2, кривые 1). Их формирование хорошо коррелировало с понижением удельного сопротивления образцов, т.е. с генерацией ТД. Такие же полосы обнаруживаются и в процессе термообработки исходных кристаллов $\text{Ge}(\text{Sb},\text{O})$ (рис. 2, кривые 2). Эти результаты с учетом ранее известных фактов [6–8] позволяют достаточно однозначно связать данные полосы с двумя колебательными модами ТД в Ge .

Из спектров, приведенных на рис. 2, видно, что интегральная интенсивность полос поглощения ТД в предварительно облученных кристаллах намного превосходит таковую для исходных образцов, прошедших такую же термообработку (350°C , 15 ч). Обращает на себя внимание и тот факт, что максимумы обеих полос ТД в предварительно облученных образцах сдвинуты на $7\text{--}8 \text{ см}^{-1}$ в высокоэнергетическую область относительно максимумов полос ТД для исходных кристаллов. Для достижения той же интенсивности и спектрального положения полос ТД в исходных кристаллах требуется более длительный (> 50 ч) отжиг при температуре 350°C . Сдвиг максимума полос ТД по мере увеличения длительности термообработки кристаллов при температуре 350°C наблюдался ранее [18] и коррелировал с последовательным формированием в преобладающих концентрациях ТД более высокого порядка. Следовательно, разница в интенсивности и положении максимумов полос ТД для исходных и облученных кристаллов свидетельствует о том, что предварительное облучение $\text{Ge}(\text{Sb},\text{O})$ приводит не только к увеличению суммарной скорости генерации термодоноров, но и ускоряет существенно весь процесс их последовательного формирования (трансформации).

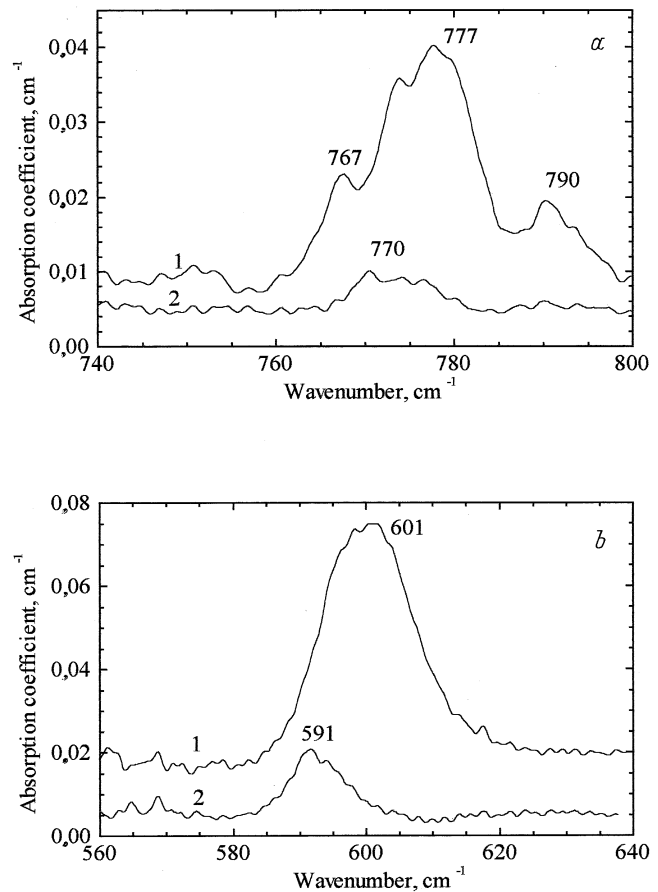


Рис. 2. Спектр ИК поглощения в области высокоэнергетической (а) и низкоэнергетической (б) мод ТД в предварительно облученных (1) и исходных (2) образцах $\text{Ge}(\text{Sb},\text{O})$ после их термообработки при температуре 350°C (15 ч).

Таким образом, результаты спектроскопических исследований подтверждают данные электрических измерений [13,14] об ускоренном формировании ТД в предварительно облученных кристаллах Ge. Это ускорение, вероятнее всего, связано с формированием в процессе облучения и последующего отжига комплексов с локальными колебательными модами в области $770\text{--}780\text{ см}^{-1}$. В облученных кристаллах именно эти центры предшествуют термодонорам и в их состав, согласно [16], входят два атома кислорода. Кроме того, положение ЛКМ этих центров практически совпадает с таковым для высокоэнергетической моды термодоноров, т.е. эти центры могут представлять собой структурную единицу, формирующую ТД. Совокупность этих фактов позволяет предположить, что такими центрами являются димеры кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта INTAS-BELARUS 97-0824.

Список литературы

- [1] C.S. Fuller, N.B. Ditzenberger, N.B. Hannay, E. Buhler. *Phys. Rev.*, **96**, 833 (1954).
- [2] J. Bloem, C. Haas, P.J. Penninng. *J. Phys. Chem. Sol.*, **12**, 22 (1959).
- [3] *Proc. of the NATO Advanced Workshop on the Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon* (Exeter, U.K., 1996), ed. by R. Jones, NATO ASI Series, 3. High Technology [Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996] v. 17.
- [4] *Oxygen in Silicon*, ed. by F. Shimura. *Semiconductors and Semimetals* (Academic. London) v. 42 (1994).
- [5] W. Gotz, G. Pensl, W. Zulrhner. *Phys. Rev. B*, **46**, 4312 (1992).
- [6] P. Clauws. *Mater. Sci. Eng. B*, **36**, 213 (1996).
- [7] T. Hallberg, J.L. Lindstrom. *J. Appl. Phys.*, **79**, 7570 (1996).
- [8] W. Kaiser. *J. Phys. Chem. Sol.*, **23**, 255 (1962).
- [9] L.I. Murin, V.P. Markevich. *Proc. of the NATO Advanced Workshop on the Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon* (Exeter, U.K., 1996), ed. by R. Jones [Kluwer Academic Publ.] p. 103.
- [10] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 93 (1998).
- [11] L.I. Murin, V.P. Markevich. *Proc. 7th Int. Conf. on Shallow-Level Centers in Semicond.*, ed. by C.A.J. Ammerlaan and B. Pajot (World Scientific, Singapore, 1997) p. 339.
- [12] J.L. Lindstrom, T. Hallberg, D. Aberg, B.G. Svensson, L.I. Murin, V.P. Markevich. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, pt 1 (1997).
- [13] В.В. Литвинов, В.И. Уренев. *ФТП*, **18**, 716 (1984).
- [14] V.V. Litvinov, G.V. Pal'chik, V.I. Urenov. *Phys. St. Sol. A*, **115**, K9 (1989).
- [15] R.E. Whan. *Phys. Rev.*, **140**, A 690 (1965).
- [16] R.E. Whan. *Appl. Phys. Lett.*, **6**, 221 (1965).
- [17] E.I. Millet, L.S. Wood, G. Bew. *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 159 (1965).
- [18] V.V. Litvinov, V.A. Bykovski, N.I. Dolgikh. *Proc. 23rd Int. Conf. on the Phys. of Semicond.* (Berlin, Germany, July 1996), ed. by M. Scheffler and R. Zimmermann (World Scientific, Singapore) v. 4, p. 2609.

Редактор В.В. Чалдышев

Enhanced formation of thermal donors in an irradiated germanium: local vibrational mode spectroscopy

A.A. Klechko, V.V. Litvinov, V.P. Markevich*, L.I. Murin*

Belarussian State University,
220050 Minsk, Belarus

* Institute of Solid State and Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Belarus,
220013 Minsk, Belarus

Abstract Oxygen-rich Ge samples were irradiated with fast electrons ($E = 4\text{ MeV}$) at 80°C and subjected to isochronal ($100\text{--}340^\circ\text{C}$) and isothermal (350°C) annealings. Infra-red absorption spectra were measured at room temperature. Preliminary irradiation is found to enhance strongly the development of the absorption bands in the range $600\text{ and }780\text{ cm}^{-1}$ upon heating the Ge(Sb,O) crystals at 350°C . The bands are assigned to local vibrational modes (LVMs) of thermal donors (TDs). It is inferred from the annealing studies that a radiation-induced complex with the LVMs at about $770\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ is likely responsible for the enhanced growth of TDs. The oxygen dimer is suggested to be such a complex.