

О природе полосы поглощения дивакансии 5560 см^{-1} в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

© Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Хируненко[¶], Н.В. Абросимов⁺⁺, В. Шрёдер*

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

*Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черногловка, Россия

⁺Институт роста кристаллов,
D-12489 Берлин, Германия

(Получена 17 января 2001 г. Принята к печати 24 января 2001 г.)

Обнаружено, что в монокристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в процессе облучения быстрыми электронами образуются два типа центров: дивакансии V_2 , характерные для кремния, и V_2^* — комплексы дивакансий V_2 с атомами германия ($V_2\text{Ge}$), а полоса поглощения вблизи 5560 см^{-1} является суперпозицией двух полос поглощения, соответствующих этим центрам. При изохронном отжиге диффундирующие V_2 взаимодействуют с атомами германия, приводя к дополнительному образованию V_2^* . Центры V_2^* более термостабильны, чем V_2 , и температура их отжига повышается с увеличением содержания германия.

Одним из основных радиационных дефектов в кремнии, выращенном как методом бестигельной зонной плавки, так и методом Чохральского, является дивакансия V_2 . Образоваться дивакансия может как первичный радиационный дефект при действии излучения и как вторичный, в результате взаимодействия вакансий при их термически активированной миграции. Свойства дивакансий в кремнии изучены достаточно хорошо. В результате исследований методами электронного парамагнитного резонанса, инфракрасного поглощения, фотопроводимости и емкостной спектроскопии глубоких уровней было установлено, что дивакансия в кремнии может существовать в четырех зарядовых состояниях: $V_2^=$, V_2^- , V_2^0 , V_2^+ [1–7]. В инфракрасных (ИК) спектрах поглощения дивакансиям соответствуют три полосы поглощения вблизи 2500 , 2760 и 5560 см^{-1} , принадлежащие состояниям V_2^- , V_2^+ и V_2^0 соответственно. По интенсивности в максимуме полосы вблизи 5560 см^{-1} обычно оценивают концентрацию вводимых при облучении дивакансий [8]. Что касается твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, то имеется всего несколько работ, посвященных исследованию в них свойств дивакансий. Так, в работе [9] с помощью ИК спектроскопии исследовались дивакансии V_2^0 по полосе поглощения вблизи 5560 см^{-1} в поликристаллических образцах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), облученных нейтронами или протонами. Было обнаружено, что с увеличением содержания германия полоса поглощения смещается в низкочастотную сторону, причем сдвиг, по заключению авторов, коррелирует с изменением постоянной решетки при изменении компонентного состава. Авторы наблюдали также повышение термостабильности дивакансий в кристаллах, обогащенных кремнием, и снижение термостабильности в кристаллах, обогащенных германием. В работах [10,11] при исследовании тонких слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ показано, что не наблюдается изменения термостабильности дивакансий в зависимости от компонентного состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, но наблюдается

уменьшение энthalпии активации уровня дивакансии V_2^+ относительно валентной зоны при увеличении содержания германия.

Для монокристаллических образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ свойства дивакансий исследовались в основном при концентрации германия менее 1 ат%. В настоящей работе приведены полученные нами новые данные о природе полосы поглощения дивакансии вблизи 5560 см^{-1} в монокристаллических образцах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с содержанием германия до 15 ат%.

Монокристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ p -типа проводимости (легированные бором) выращивались методом Чохральского в Институте роста кристаллов (Берлин, Германия) [12,13]. Концентрации кислорода и углерода определялись по интенсивности полос инфракрасного поглощения на длинах волн 9 и 16 мкм и составляли $(7-9) \cdot 10^{17}$ и $(2-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Содержание германия в образцах определялось с помощью рентгеновского микроанализатора JСХА-733 и изменялось от 0.8 до 15 ат%. Для выявления особенностей влияния германия на свойства дивакансий исследовались контрольные кристаллы кремния, не содержащие германия и близкие по параметрам к твердым растворам $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Образцы облучались быстрыми электронами с энергией 4 МэВ при температурах $T_{\text{ит}} \approx 300$ и 90 К. Доза облучения составляла $(3.5-6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Проводился изохронный (20 мин) отжиг облученных образцов в интервале температур $T_{\text{анн}} = 100-400^\circ\text{C}$. С помощью инфракрасной фурье-спектроскопии исследовались процессы образования и отжига дивакансий V_2^0 (по полосе поглощения 5560 см^{-1}) и их зависимость от содержания германия в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Полученные спектры коэффициента поглощения (α) для образцов, облученных при температуре $T_{\text{ит}} \approx 300$ К дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, приведены на рис. 1. Как видно, с увеличением содержания германия в образцах наблюдается постепенный сдвиг полосы поглощения V_2^0 в сторону низких частот. Зависимость величины смещения полосы поглощения V_2^0 (изменения энергии ΔE) от содержания германия в образцах приведена на рис. 2. Здесь же

[¶] E-mail: lukh@iop.kiev.ua

Фах: (44) 265 55 88

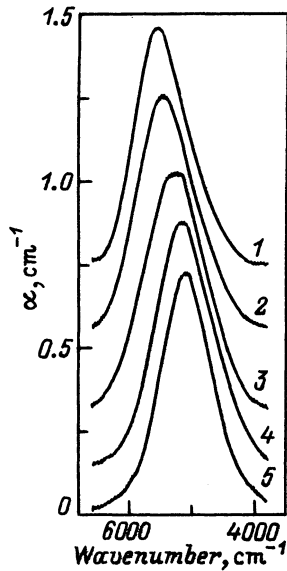


Рис. 1. Спектры поглощения в области 5560 см^{-1} для образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, облученных электронами дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. N_{Ge} , ат%: 1 — 0, 2 — 3.5, 3 — 8.5, 4 — 11.5, 5 — 15.

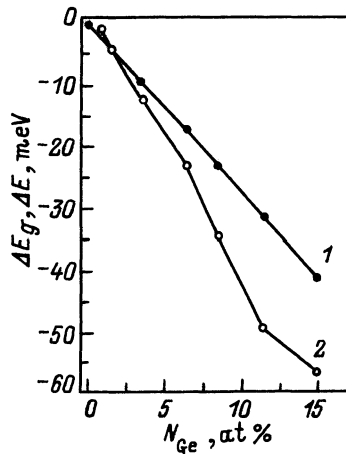


Рис. 2. Зависимости изменения E_g (1) [14] и величины смещения полосы поглощения V_2^0 (2) от содержания германия в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

для сравнения приведена аналогичная зависимость для изменения ширины запрещенной зоны E_g (ΔE_g) согласно [14]. Из сравнения видно, что зависимость для сдвига полосы поглощения не совпадает с зависимостью для изменения E_g в противоположность тому, что сообщалось в работе [9]. При концентрациях германия $N_{\text{Ge}} \lesssim 1.7$ ат% величина сдвига полосы V_2^0 близка к изменению E_g , а при более высоких концентрациях сдвиг полосы V_2^0 намного превышает изменение E_g . Оценки концентраций дивакансий по интенсивности полосы поглощения вблизи 5560 см^{-1} показали, что не наблюдается заметного влияния германия в области исследуемых концентраций на эффективность введения дивакансий, в то время как ранее нами наблюдалось снижение эффективности введения А-центров в этих кристаллах [15].

Интересные особенности поведения полосы поглощения, соответствующей V_2^0 , были обнаружены при изохронном отжиге образцов. На рис. 3 приведены экспериментальные данные для кристаллов с содержанием германия 3.5 ат%. В области температур $T_{\text{ann}} = 150\text{--}240^\circ\text{C}$ происходит изменение высокочастотного крыла полосы поглощения, максимум полосы постепенно сдвигается в сторону низких частот и наблюдается некоторое увеличение ее интенсивности (рис. 3, кривая 3 — V_2^*). Все эти изменения происходят в пределах исходной полосы поглощения. Такие изменения характерны для всех исследуемых в работе концентраций германия и происходят они в области одних и тех же температур отжига независимо от содержания германия. В контрольных образцах кремния в области температур $T_{\text{ann}} = 150\text{--}240^\circ\text{C}$ наблюдается отжиг значительной части дивакансий (рис. 4, кривая 1), сопровождающийся дополнительным образованием центров вакансия-кислород (А-центров). Для всех исследуемых кристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ отжиг в этом температурном интервале не приводит к каким-либо

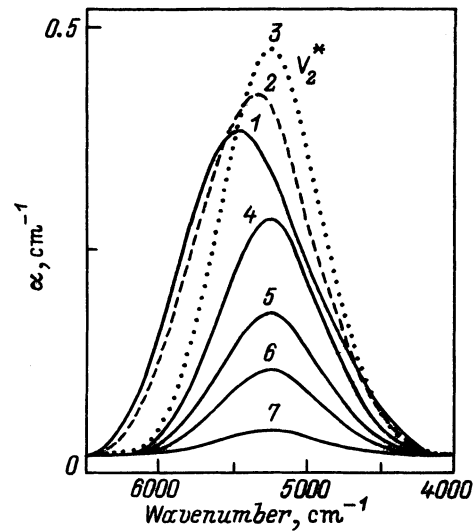


Рис. 3. Полоса поглощения вблизи 5560 см^{-1} до отжига (1) и ее поведение при отжиге образцов $\text{Si}_{0.065}\text{Ge}_{0.035}$ (2–7). T_{ann} , $^\circ\text{C}$: 2 — 180, 3 — 240, 4 — 310, 5 — 320, 6 — 330, 7 — 335.

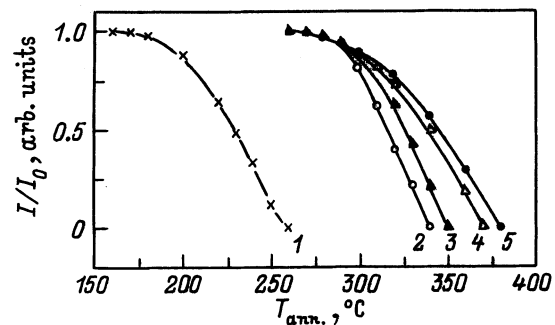


Рис. 4. Относительное изменение интенсивности (I/I_0) полос поглощения V_2^0 в Si (1) и V_2^* в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (2–5) при отжиге. N_{Ge} , ат%: 2 — 3.5, 3 — 6.5, 4 — 8.5, 5 — 11.5.

изменениям в области поглощения, соответствующего А-центрам.

При дальнейшем повышении температуры отжига интенсивность образовавшейся в результате отжига при $T_{\text{ann}} = 150\text{--}240^\circ\text{C}$ полосы V_2^* остается вначале неизменной и затем полоса начинает постепенно уменьшаться как целое, сохраняя свое положение. Результаты отжига — поведение полосы V_2^* (интенсивность в максимуме) — для исследуемых образцов приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4 температура исчезновения полосы V_2^* выше температуры исчезновения полосы дивакансии 5560 см^{-1} в кремнии и повышается с увеличением содержания германия в образцах. Это не согласуется с результатами, полученными в работах [10,11] при исследовании тонких слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ методом емкостной спектроскопии глубоких уровней. Авторами этих работ было показано, что не наблюдается изменения термостабильности дивакансий в зависимости от компонентного состава образцов.

Известно, что дивакансии в кремнии отжигаются вследствие их диффузии по решетке, пока они не будут захвачены ловушкой (стоком); при этом они могут диффундировать на большие расстояния по решетке кремния без диссоциации [1]. Энергия активации диффузии дивакансии $\sim 1.25 \text{ эВ}$, в то время как энергия ее диссоциации выше 1.6 эВ . V_2 эффективно взаимодействует с примесями I с образованием комплексов $V_2 + I$ (например, эффективно образуются комплексы $V_2\text{O}$, $V_2\text{O}_2$, HV_2 , SnV_2 , Sn_2V_2 , и т.д.) [16–20].

Наблюдаемые нами особенности поведения полосы поглощения вблизи 5560 см^{-1} в образцах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при отжиге в интервале температур $T_{\text{ann}} = 150\text{--}240^\circ\text{C}$ — изменение высокочастотного крыла полосы поглощения, сдвиг максимума полосы, увеличением ее интенсивности, отсутствие стадии "отрицательного отжига" А-центров — позволяют сделать предположение, что в кристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в этом интервале температур при термически активированной диффузии V_2 происходит их взаимодействие с примесями (ловушками) и при этом V_2 трансформируется в другие комплексы V_2^* . Учитывая, что содержание германия в исследуемых образцах намного превышает концентрации всех возможных стоков в образцах, и именно этим они отличаются от контрольного кремния, логично сделать предположение, что при отжиге происходит взаимодействие диффундирующих дивакансий с атомами Ge с образованием центров $V_2\text{Ge}$, которым и соответствует полоса V_2^* .

Для подтверждения сделанного предположения о сложной структуре полосы поглощения вблизи 5560 см^{-1} в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ были проведены исследования образцов, облученных при температурах $T_{\text{irr}} \lesssim 90 \text{ K}$. Как известно, при этой температуре облучения идет эффективное образование центров GeV и практически все вакансии захватываются атомами германия, что сказывается на эффективностях введения вторичных вакансионных дефектов [21,22]. На рис. 5 приведены спектры поглощения, снятые при $T = 4.2 \text{ K}$ для Si и для

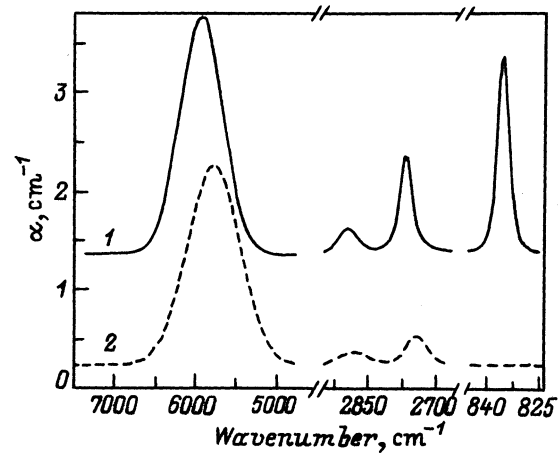


Рис. 5. Спектры поглощения Si (1) и $\text{Si}_{0.065}\text{Ge}_{0.035}$ (2), облученных при $T_{\text{irr}} \leq 90 \text{ K}$ электронами дозой $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

образца с содержанием германия 3.5 ат%, облученных дозой $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{irr}} \leq 90 \text{ K}$. Как видно, сразу после облучения в спектре поглощения $\text{Si}_{0.065}\text{Ge}_{0.035}$ не наблюдается полосы поглощения $\sim 835 \text{ см}^{-1}$, соответствующей А-центрам. Однако не наблюдается заметного влияния германия на полосу поглощения дивакансий вблизи 5560 см^{-1} и, соответственно, на концентрацию дивакансий, определенную по интенсивности этой полосы. Хотя, как известно, эффективность образования вторичных V_2 вследствие взаимодействия вакансий с вакансией при используемых нами энергиях и дозах облучения в материале, полученном по методу Чохральского, должна быть ниже чем А-центров, а эффективность образования центров GeV, учитывая высокую концентрацию германия, намного превышает эффективность введения вторичных и А-, и V_2 -центров [6,21] и, следовательно, должно наблюдаться влияние германия на образование дивакансий.

Для более детального выяснения влияния содержания германия на образование дивакансий в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нами исследовалось также зарядовое состояние дивакансии V_2^+ , которому в спектре соответствует полоса поглощения вблизи 2760 см^{-1} и ее фоновое повторение, наблюдаемое со стороны высоких энергий от полосы. Как видно из рис. 5, полоса поглощения вблизи 2760 см^{-1} в $\text{Si}_{0.065}\text{Ge}_{0.035}$ сдвигается в сторону низких частот по сравнению с Si на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ (против $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ для полосы в области 5560 см^{-1}) и уменьшается по интенсивности. Сравнение площадей под полосами V_2^+ показывает, что происходит уменьшение концентрации дивакансий в $\text{Si}_{0.065}\text{Ge}_{0.035}$ по сравнению с Si, что, как отмечалось выше, и должно наблюдаться в условиях низкотемпературного облучения. Проведенный изохронный отжиг образцов показал, что отжиг центров, которым соответствует полоса поглощения V_2^+ , в $\text{Si}_{0.065}\text{Ge}_{0.035}$ проходит аналогично отжигу дивакансий в кремнии и полоса исчезает в интервале температур $T_{\text{ann}} = 180\text{--}260^\circ\text{C}$, что согласуется с результатами, полученными в [10,11]. Все

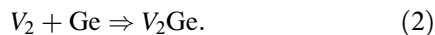
эти факты свидетельствуют в пользу сделанного нами предположения о сложной природе полосы поглощения вблизи 5560 см^{-1} .

Как видно из рис. 3 и как показывают результаты разложения полос поглощения вблизи 5560 см^{-1} на составляющие, наблюдаемая в спектре сразу после облучения $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ полоса во всех исследуемых образцах является суперпозицией двух полос: одна соответствует дивакансиям V_2^0 , другая — обнаруженным центрам V_2^* , причем вклад от V_2^* в полосу поглощения увеличивается с увеличением содержания германия. Таким образом, образование V_2^* происходит и в процессе облучения. Так как атомы германия являются эффективными стоками для вакансий, то, очевидно, при облучении устремляющиеся к атомам германия вакансии ассоциируются с ними в комплексы $V_2\text{Ge}$.

Таким образом, образование центров V_2^* может происходить в результате двух реакций: первой — во время облучения,



и второй, термически стимулированной реакции



С учетом сложной структуры полосы поглощения дивакансии вблизи 5560 см^{-1} наблюдаемый в эксперименте сразу после облучения сдвиг полосы в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ по сравнению с Si можно, очевидно, объяснить наложением двух факторов — сдвигом, связанным с изменением ширины запрещенной зоны с составом, и вкладом от полосы поглощения, соответствующей V_2^* . С увеличением содержания германия вклад в полосу поглощения от V_2^* увеличивается, чем и объясняется, вероятно, отклонение зависимости величины сдвига полосы от аналогичной зависимости для изменения E_g .

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что в монокристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при облучении образуются V_2 , характерные для кремния, и комплексы V_2 с атомами германия — $V_2\text{Ge}$, а полоса поглощения вблизи 5560 см^{-1} является суперпозицией двух полос поглощения, соответствующих поглощению этими двумя центрами. Отсутствие влияния германия на накопление дивакансий, оцененное по полосе поглощения вблизи 5560 см^{-1} , объясняется тем фактом, что мы в нашем эксперименте измеряем суммарную концентрацию дивакансий и обнаруженных центров V_2^* . Таким образом, интенсивность в максимуме полосы поглощения в области 5560 см^{-1} в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ не может быть использована для оценки концентрации вводимых при облучении дивакансий.

Следует подчеркнуть, что все описанные выше особенности спектров поглощения в области дивакансий проявляются при высоких концентрациях германия. Это означает, что при исследовании процессов дефектообразования в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, по всей вероятности, необходимо различать область низких и высоких концентраций германия в кремнии. Влияние германия на процессы образования

вторичных радиационных дефектов в кремнии в области низких концентраций германия ($< 1\text{ ат}\%$), когда атом германия можно рассматривать как обычную изовалентную примесь, будет преимущественно определяться полями упругих напряжений, создаваемых атомами германия в кремнии. Этим, очевидно, и объясняется наблюдавшееся ранее снижение эффективности введения всех вторичных радиационных дефектов [22], и это подобно тому, что наблюдается, например, для примеси олова в кремнии [23,24]. В области высоких концентраций германия происходит изменение энергетической структуры, изменяются вероятности взаимодействий дефектов и сечения их образования — этим и будут определяться процессы образования радиационных дефектов.

Список литературы

- [1] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev., **138**, A543 (1965).
- [2] J.W. Corbett, G.D. Watkins. Phys. Rev., **138**, A555 (1965).
- [3] R.C. Young, J.C. Corelli. Phys. Rev. B, **5**, 1455 (1972).
- [4] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins. Phys. Rev., **152**, 761 (1966).
- [5] B.G. Svensson, M. Willander. J. Appl. Phys., **62**, 2758 (1987).
- [6] Л.С. Смирнов. *Вопросы радиационной технологии полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1980) с. 20.
- [7] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981) с. 42.
- [8] L.J. Cheng, J. Lori. Phys. Rev., **171**, 856 (1968).
- [9] H.J. Stein. J. Appl. Phys., **45**, 1954 (1974).
- [10] E.V. Monakov, A.N. Larsen, P. Kringhøj. J. Appl. Phys., **81**, 1180 (1996).
- [11] A.N. Larsen. Sol. St. Phenom., **69–70**, 43 (1999).
- [12] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, V. Alex, A. Gerhardt, W. Schröder. J. Cryst. Growth, **166**, 657 (1996).
- [13] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, W. Thieme, A. Gerhardt, W. Schröder. J. Cryst. Growth, **174**, 182 (1997).
- [14] E.R. Johnson, S.M. Christian. Phys. Rev., **95**, 560 (1954).
- [15] Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Хируненко, В.И. Яшник, Н.В. Абросимов, В. Шрёдер, М. Нёне. ФТП, **34**, 1030 (2000).
- [16] Y.H. Lee, J.C. Corelli, J.W. Corbett. Phys. Lett., **60** A, 55 (1977).
- [17] J. Lennart Lindström, Bengt G. Svensson. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **59**, 45 (1986).
- [18] G. Davies, E.C. Lightowers, R.C. Newman, A.S. Oates. Semicond. Sci. Technol., **2**, 524 (1987).
- [19] P. Stallinga, P. Johannesen, S. Herstrom, K. Bonde Nielsen, B. Bech Nielsen, J.R. Byberg. Phys. Rev. B, **58**, 3842 (1998).
- [20] M. Fanciulli, J.R. Byberg. Phys. Rev. B, **61**, 2657 (2000).
- [21] A. Breloet, J. Charlemagne. Proc. Int. Conf. Rad. Effects in Semicond. (London–N.Y.–Paris, 1971) p. 161.
- [22] Л.И. Хируненко, В.И. Шаховцов, В.К. Шинкаренко, Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец. ФТП, **21**, 562 (1987).
- [23] М.Г. Соснин, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. ФТП, **15**, 786 (1981).
- [24] B.G. Svensson, J. Svensson, J.L. Lindström, G. Davies, J.W. Corbett. Appl. Phys. Lett., **51**, 2257 (1987).

Редактор Л.В. Шаронова

On the nature of the 5560 cm^{-1} divacancy absorption band in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin,
N.V. Abrosimov^{+*}, W. Schröder*

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03039 Kiev, Ukraine,

*Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

⁺Institute of Crystal Growth,
D-12489 Berlin, Germany

Abstract It has been shown that in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ single crystals two type centers are formed during irradiation: divacancies V_2 , that are characteristic of silicon, and V_2^* , which are complexes of V_2 with Ge atoms ($V_2\text{Ge}$). As a result, the absorption band near 5560 cm^{-1} is a superposition of two absorption bands corresponding to these centres. During an isothermal annealing, an interaction of the diffusing V_2 with Ge atoms takes place and the additional formation of the V_2^* is observed. The V_2^* centres are more thermally stable than the V_2 ones and their annealing temperature rises with the increase in the Ge content.