

Исследование методом DLTS пластически деформированного германия *n*-типа после легирования медью

© С.А. Шевченко[¶], А.И. Колюбакин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 25 июня 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

Классический и альтернативный методы релаксационной емкостной спектроскопии использовались для изучения постоянных времен захвата электронов на атомы замещающей меди Cu_s^{2-} и тепловой эмиссии электронов с атомов Cu_s^{3-} в пластически деформированном германии *n*-типа, легированном примесью меди. Определены энергия активации E_σ и величина сечения захвата электронов, энергия третьего акцепторного уровня E_3 , обусловленного атомами Cu_s^{3-} , и энтропия ионизации. Отсутствие уширения уровня E_3 , экспоненциальная кинетика захвата электронов для длительности заполняющего импульса $t_p \lesssim 1$ мс, независимость рекомбинационных параметров атомов $\text{Cu}_s^{2-/3-}$ от плотности дислокаций и низкая их концентрация в деформированных образцах позволяют заключить, что спектры DLTS обусловлены атомами $\text{Cu}_s^{2-/3-}$, расположенными вне цилиндра Рида.

1. Введение

Возрастающее с каждым годом применение кристаллов германия в современной микроэлектронике [1,2] стимулирует всестороннее изучение взаимодействия примесей с дислокациями в этом полупроводнике. Медь является наиболее изученной примесью в кристаллах германия без дислокаций. Атомы замещающей меди Cu_s являются многозарядными центрами безызлучательной рекомбинации, которые сильно уменьшают время жизни носителей тока. Энергии уровней, соответствующие атомам Cu_s с разным числом электронов, были определены методами эффекта Холла и методом релаксационной емкостной спектроскопии (DLTS) [3–9]: $E_1 = E_v + 0.04$ эВ ($\text{Cu}_s^{0/-}$), $E_2 = E_v + 0.32$ эВ ($\text{Cu}_s^{-/2-}$) и $E_3 = E_c - 0.26$ эВ ($\text{Cu}_s^{2-/3-}$). Здесь E_v и E_c — энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости соответственно. Имеются данные о активационной температурной зависимости сечения захвата электронов на атомы Cu_s^{2-} [5,9,10].

В пластически деформированном германии *n*-типа [11] наблюдались несимметрично уширенная линия DLTS, обусловленная деформационными точечными дефектами неизвестной природы, и увеличение амплитуды сигнала DLTS с длительностью заполняющего импульса t_p , которое не описывалось ни экспоненциальной, ни логарифмической функциями. Симметричное или несимметричное уширение DLTS линии связывают со специфическим распределением плотности состояний глубоких примесей, собранных вблизи дислокаций или границ зерен в полупроводниках [12–14]. Локализованные состояния этих примесей образуют протяженный дефект с общим кулоновским барьером, ограничивающим захват свободных носителей. Присутствие такого дефекта приводит к логарифмической зависимости амплитуды сигнала DLTS от длительности заполняющего импульса t_p в отличие от экспоненциальной кинетики заполнения для невзаимодействующих точечных центров [12]. В пластически деформированном германии

p-типа, содержащем деформационные точечные дефекты, амплитуда симметричной линии DLTS не зависит от длительности заполняющего импульса в интервале значений $t_p = 5–500$ мкс, что соответствует заполнению всех точечных центров [15,16]. При этом энергия глубокого уровня близка к энергии, соответствующей атомам замещающей меди $\text{Cu}_s^{-/2-}$ [15]. Поскольку быстро диффундирующая медь может загрязнять кристаллы при пластической деформации, взаимодействовать с дислокациями и способствовать генерации деформационных точечных дефектов, представляется важным знать параметры замещающей меди в присутствии введенных дислокаций. Цель настоящей работы заключается в изучении особенностей линий DLTS и кинетики захвата электронов и определении рекомбинационных параметров атомов $\text{Cu}_s^{2-/3-}$ в германии *n*-типа, легированном этой примесью после пластической деформации.

2. Методика эксперимента

Использовали монокристаллы германия *n*-типа с концентрацией мелких химических доноров $N_d = 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и плотностью ротовых дислокаций менее 10^3 см⁻². Кристаллы деформировались 4-точечным изгибом вокруг оси $\langle 110 \rangle$ при температуре 450°С для введения преимущественно 60-градусных дислокаций. После механической обработки и химической полировки пластически деформированные кристаллы покрывались со всех сторон тонким слоем меди путем термического распыления в вакууме. Диффузию меди проводили в аргоне при температурах 620 и 720°С. С учетом данных о диффузии меди в германии [17] время диффузии выбиралось достаточным для прохождения атомами меди расстояния между двумя ближайшими поверхностями. Насыщенные медью образцы охлаждались со скоростью более 10 К/мин до температуры $T \approx 500^\circ\text{C}$, после чего держатель с образцом вынимался из печи и на воздухе быстро охлаждался до комнатной температуры.

[¶] E-mail: shevchen@issp.ac.ru

Поверхностный слой удалялся механической шлифовкой и химической полировкой. Для оценки концентрации меди, вводимой диффузией, деформированный образец *p*-типа с концентрацией мелких акцепторов $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и плотностью введенных дислокаций $N_D \approx 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ насыщался медью при температуре 720°C и закаливался до комнатной температуры. Измерение эдс Холла показало, что концентрация введенных акцепторов близка к растворимости меди при этой температуре.

Для приготовления диодов Шоттки использовали деформированную и недеформированную части кристаллов. Выпрямляющие контакты наносились путем термического распыления золота через маску, а для омических контактов использовали эвтектику In-Ga. Самодельный DLTS-спектрометр позволял измерять и обрабатывать разными способами кривые релаксации нестационарной емкости диодов Шоттки с короткими и длинными (до секунды) временами релаксации в интервале температур $77\text{--}300 \text{ K}$. На вход измерительного блока, содержащего диод Шоттки, подавалось высокочастотное ($f = 1.5 \text{ МГц}$) напряжение с постоянной амплитудой, а величина тока определялась емкостью диода в данный момент времени. Отбирались диоды, для которых выполнялось условие $R_b \gg R_c \gg R_s$. Здесь R_b — сопротивление барьера Шоттки, обусловленное токами утечки при обратном смещении; $R_c = 1/2\pi fC$ — емкостное сопротивление диода, R_s — последовательное омическое сопротивление образца вне барьера Шоттки. После усиления и детектирования измеряемый сигнал подавался на плату АЦП с частотой дискретизации 2.5 мкс и обрабатывался компьютером. Калибровка сигнала осуществлялась при подключении параллельно диоду конденсатора известной емкости.

Величина C_i сигнала DLTS рассчитывалась как разность средних (за время t_i) емкостей диода на двух участках изотермической кривой релаксации (на участке от 0.5 до $1.5t_i$ и участке от 2.5 до $3.5t_i$), отнесенная к стационарной емкости диода $C_s(T)$ при данной температуре. Для экспоненциального характера релаксации емкости диода рассчитано соотношение между временем интегрирования t_i (при стандартной обработке вместо этого параметра используется частота повторения заполняющих импульсов F) и постоянной времени экспоненциальной релаксации τ_e в максимуме амплитуды C_i^m , наблюдающемся при температуре T_m . В эксперименте при медленном ($\sim 1 \text{ K/мин}$) изменении температуры образца, определяющей величину τ_e , записывались изотермические кривые релаксации $C(t, T)$ в промежутках между заполняющими импульсами при заданных значениях напряжения обратного смещения U_b , амплитуды U_p и длительности заполняющего импульса t_p . Компьютер обрабатывал эти кривые для нескольких (до 9) значений t_i , что практически эквивалентно частотам повторения заполняющего импульса F , отличающимся в 2^8 раз, т.е. за один проход по температуре можно получить до 9 спектров DLTS в виде кривых $C_i(T)$. Это по существу классический метод DLTS, в котором температура образца является независимым переменным

параметром развертки спектра, а каждый из спектров характеризуется своей постоянной величиной t_i .

Если при обработке экспериментальной изотермической кривой релаксации $C(t, T)$ использовать не несколько, а достаточно много значений времени интегрирования t_i , изменяющихся в широком диапазоне (в нашем случае — около 200), то фактически получается также спектр DLTS. При этом независимым переменным параметром развертки спектра уже является время t_i , каждый из спектров характеризуется своей постоянной температурой, а количество новых спектров может быть любым.

В новом варианте амплитуда сигнала DLTS имеет максимум при определенном значении t_i^m . Этот способ обработки также позволяет определить значение τ_e , так как при экспоненциальной релаксации емкости оно связано со значением t_i^m заранее известным соотношением. Но в отличие от случая классического спектра $C_i(T)$, форма спектра $C_i(\lg(t_i))$ не зависит от температуры и параметров глубокого уровня, что значительно упрощает анализ сложного спектра. Экспериментальная изотермическая кривая $C(t, T)$ обрабатывалась при разных временах интегрирования t_i и подгонкой к теоретической кривой определялись значения t_i^m (следовательно, и τ_e) и C_0 для данной температуры. Здесь C_0 — отклонение емкости диода в момент окончания заполняющего импульса относительно стационарного значения C_s . Этот второй вариант обработки кривых $C(t, T)$ позволяет в условиях измерений DLTS определить τ_e и C_0 при любой температуре (пока релаксация еще регистрируется) и в процессе измерения при фиксированной температуре производить многократное изменение амплитуды или длительности заполняющего импульса. Этот способ нахождения значений τ_e и C_0 мы назвали альтернативным методом DLTS и использовали его наряду с классическим методом.

3. Результаты эксперимента

Анализ релаксационных изотермических кривых, измеренных в интервале температур $140\text{--}220 \text{ K}$, показал, что после окончания заполняющего импульса емкость всех изготовленных диодов Шоттки спадает со временем по экспоненциальному закону. При сканировании температуры с фиксированными значениями напряжения обратного смещения U_b , амплитуды U_p и длительности заполняющего импульса t_p классический спектр DLTS состоит только из одной линии, максимум которой сдвигается от температуры $T_m = 190 \text{ K}$ до $T_m = 151 \text{ K}$ при изменении t_i от 1.123 до 287.488 мс . Это эквивалентно уменьшению частоты повторения заполняющего импульса от $F = 223$ до 0.9 Гц соответственно. При уменьшении или увеличении температуры образцов со скоростью $\sim 1 \text{ K/мин}$ спектр DLTS не изменялся. При изменении длительности заполняющего импульса t_p в интервале $0.02\text{--}100 \text{ мс}$ было обнаружено, что амплитуда линий DLTS уменьшается при уменьшении значения t_p и тем сильнее, чем больше время t_i , т.е. чем ниже

температура образца. С учетом результатов исследования исходного германия n -типа методом DLTS [9] мы предположили, что этот факт может быть обусловлен температурной зависимостью сечения захвата электронов σ_n на глубокий центр.

Для проверки этого предположения мы применили альтернативный метод DLTS. В диапазоне температур 140–220 К в среднем через 3 градуса измеряли изотермические релаксационные кривые при заданных обратном смещении U_b и амплитуде заполняющего импульса U_p , но при разных (до 65) значениях длительности заполняющего импульса t_p в диапазоне 0.02–100 мс. Обработкой получали серию кривых $C_i = f(t_i, t_p)$ для каждой температуры. На рис. 1 видно, что экспериментальные кривые $C_i(t_i)$ для фиксированного значения t_p очень хорошо совмещаются со стандартной теоретической кривой (сплошные линии), а их форма не зависит от температуры в указанных координатах. Это позволило определить значения постоянных времени релаксации τ_e и емкости C_0 для многих значений t_p при разных температурах.

Альтернативный метод DLTS позволяет получить также информацию об уширении исследуемого уровня с исключением влияния температурного фактора и параметров образца на форму линии DLTS. Форма линии DLTS была рассчитана для группы уровней, расположенных симметрично относительно уровня с энергией E , причем их энергии и плотность распределения описывались гауссовой функцией распределения с дисперсией σ_f . Поскольку линия DLTS широкая, ее дополнительное

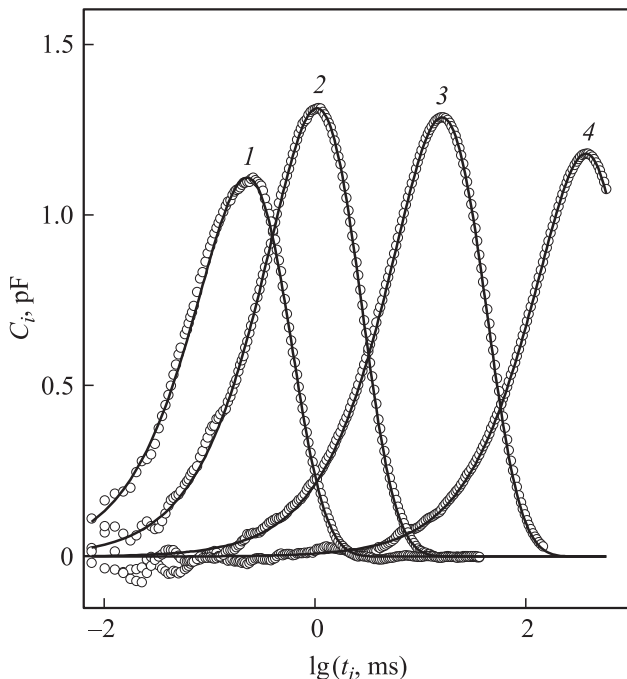


Рис. 1. Линии альтернативного сигнала DLTS для образца 1 при разных температурах, К: 200 (1), 187 (2), 168 (3) и 150 (4). Точки — эксперимент, сплошные линии — расчетные кривые. $U_b = -5$ В, $U_p = 3.5$ В, $t_p = 50$ мс.

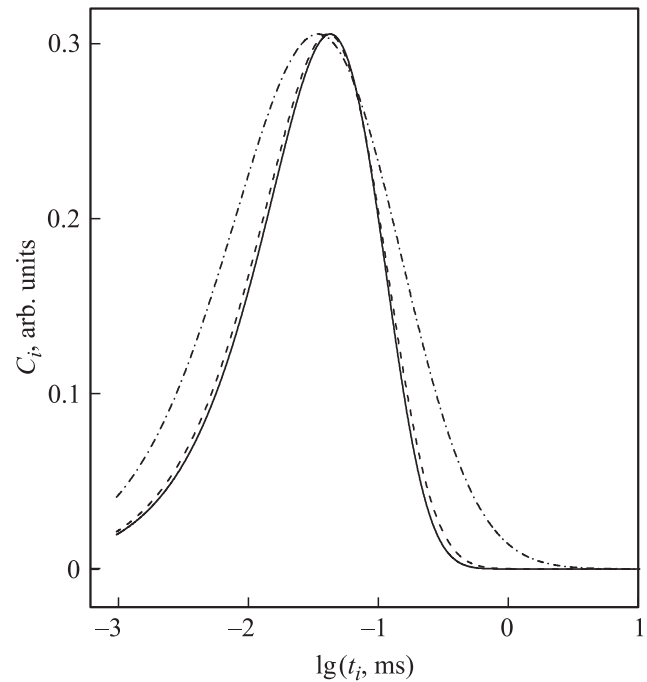


Рис. 2. Линии альтернативного сигнала DLTS для образца 1 при разных значениях дисперсии σ_f энергии глубокого уровня E_3 : $\sigma_f = 0$ (сплошная линия), $\sigma_f = 0.3 k_B T$ (штриховая линия) и $\sigma_f = k_B T$ (штрихпунктирная линия); $T = 200$ К.

уширение становится заметным только начиная со значения $\sigma_f \approx 0.3 k_B T$ (рис. 2). Практическое совпадение экспериментальных и теоретических кривых на рис. 1 означает, что $\sigma_f < 0.3 k_B T \approx 5$ мэВ.

Постоянная времени релаксации τ_e емкости диода Шоттки определяется кинетикой термической ионизации глубокого уровня и равна постоянной времени тепловой эмиссии электронов с глубокого уровня:

$$\tau_e = (\sigma v g N_c)^{-1} \exp(\Delta G/k_B T). \quad (1)$$

Здесь σ — поперечное сечение захвата электронов на глубокий уровень, v — тепловая скорость электронов при данной температуре, g — фактор вырождения глубокого уровня, N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, ΔG — свободная энергия ионизации глубокого уровня (энергия Гиббса), k_B — постоянная Больцмана. Для эффективной массы электронов $m = 0.13 m_0$ (m_0 — масса свободного электрона) тепловая скорость электронов равна $v = (8k_B T/\pi m)^{0.5} = \alpha T^{0.5}$ см/с с $\alpha = 1.7 \cdot 10^6$ см/с \cdot К $^{-0.5}$. Эффективную плотность состояний запишем в виде $N_c = b T^{1.5}$, где $b = 2 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ К $^{-1.5}$. Используя известное выражение, связывающее энергию Гиббса ΔG с энтальпией ионизации ΔH (энергией уровня E в запрещенной зоне [18]) и энтропией ΔS , и предполагая экспоненциальную зависимость сечения захвата электронов от температуры с энергией активации E_σ (с учетом результатов [9])

$$\sigma(T) = \sigma_\infty \exp(-E_\sigma/k_B T) \quad (2)$$

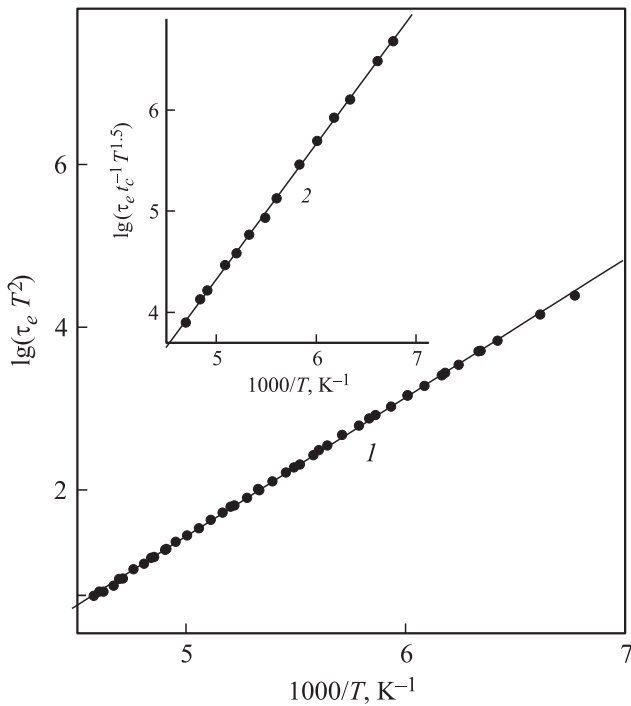


Рис. 3. Температурная зависимость времени эмиссии электронов τ_e с учетом температурного множителя T^2 (линия 1) и температурная зависимость произведения $\tau_e t_c^{-1} T^{1.5}$ (линия 2 на вставке) для образца 1.

получим

$$\tau_e = (\alpha\sigma_\infty g b T^2)^{-1} \exp(-\Delta S/k_B) \exp[(\Delta H + E_\sigma)/k_B T]. \quad (3)$$

Из графика Аррениуса (рис. 3, линия 1) методом наименьших квадратов были определены коэффициент $K = (\alpha\sigma_\infty g b)^{-1} \exp(-\Delta S/k_B)$ перед экспонентой и энергия $E_a = \Delta H + E_\sigma$.

Определенные подгонкой значения емкости C_0 были использованы для нахождения постоянной времени захвата электронов t_c на глубокий центр. Известно [19], что для экспоненциально затухающей со временем релаксационной кривой $C(t)$ и при $t_c \ll \tau_e$ зависимость C_0 от t_p описывается формулой

$$C_0(t_p, t_c) = C_\infty \{1 - \exp(-t_p/t_c)\}. \quad (4)$$

Здесь C_∞ — емкость C_0 при длительности заполняющего импульса $t_p \gg t_c$. Как видно на рис. 4, при $T < 190$ К экспериментальные точки при $t_p \gtrsim 1$ мс не выходят на насыщение, что затрудняет определение t_c из таких кривых. В [19] значения C_∞ и t_c определяли дифференцированием формулы (4) и построением зависимости

$$\ln\left(\frac{dC_0}{dt_p}\right) = \ln\left(\frac{C_\infty}{t_c}\right) - \frac{t_p}{t_c}. \quad (5)$$

Для наших образцов экспериментальная зависимость $\ln(dC_0/dt_p)$ от величины t_p была линейна при

$t_p < 0.4$ мс. Однако во многих случаях при численном дифференцировании наблюдался срыв этой зависимости для минимальных значений t_p , что затрудняло определение t_c . Поэтому для извлечения значений C_∞ и t_c мы использовали идею D. Lang [20] для обработки

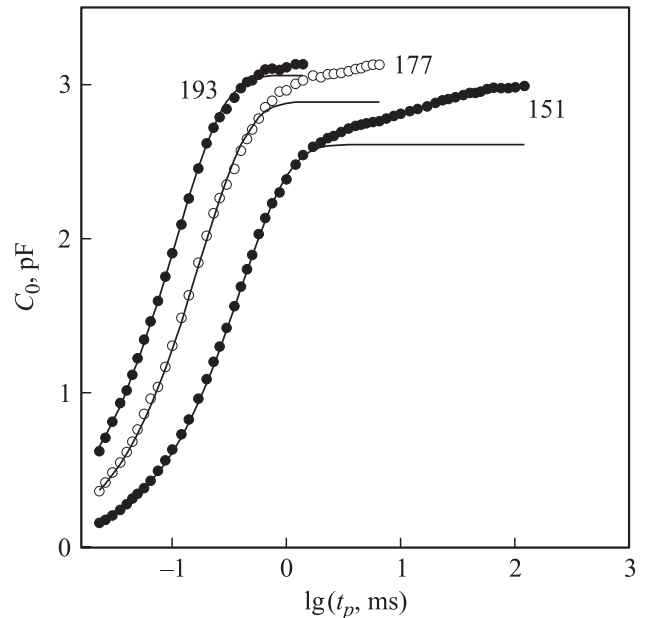


Рис. 4. Экспериментальные значения емкости C_0 (точки) для образца 1 при трех температурах и разных длительностях заполняющего импульса. Сплошные линии рассчитаны по формуле (4).

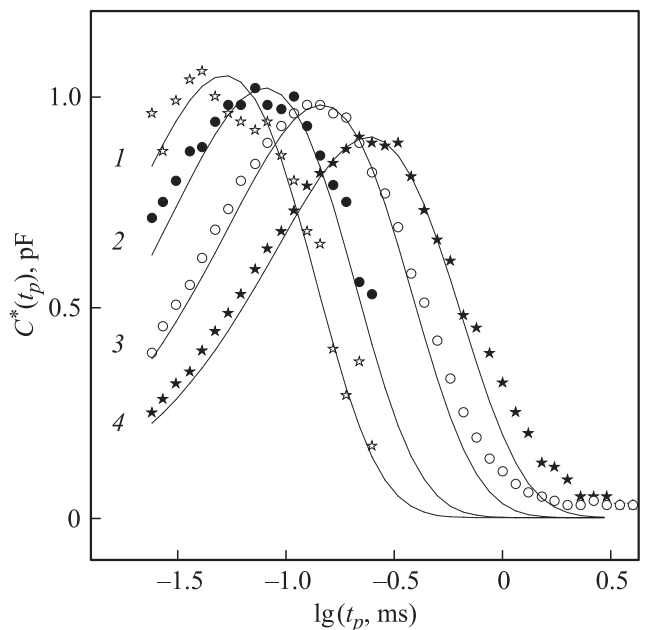


Рис. 5. Функция $C^*(t_p)$ в образце 1 для нескольких температур измерения T, K : 200 (1), 183 (2), 167 (3) и 151 (4). Значки — эксперимент, сплошные линии — стандартные расчетные кривые.

экспериментальных релаксационных кривых $C(t, T)$ с двумя стробами и преобразовали теоретическую зависимость (4) по формуле $C^*(t_p) = C_0(2t_p) - C_0(t_p)$. В полулогарифмическом масштабе (рис. 5) новая кривая $C^*(t_p)$ имеет также стандартную форму с максимумом при некотором значении $\lg(t_{pm})$, для которого $t_c = t_{pm}/\ln 2$. На рис. 5 видно, что отклонение экспериментальных точек от стандартной кривой при больших значениях t_p (из-за отсутствия насыщения на рис. 4) не очень влияет на форму кривой вблизи максимума. Это и позволяет с достаточной точностью определить положение этого максимума при разных температурах, а следовательно, и зависимость $t_c(T)$. Определенные таким способом значения t_c и C_∞ для каждой температуры измерения хорошо согласовались со значениями, которые были менее точно определены по формуле (5).

Используя полученные значения t_c и C_∞ , мы рассчитали зависимость $C_0(t_p, t_c)$ по формуле (4) и получили неплохое согласие с экспериментальными значениями при $t_p \lesssim 1$ мс на рис. 4. Дальнейший рост экспериментальных значений C_0 при $t_p \gtrsim 1$ мс для $T = 151$ и 177 К обусловлен, вероятно, существованием внутри области пространственного заряда (ОПЗ) диода Шоттки переходной области, в которой концентрация электронов уменьшается с увеличением расстояния от границы нейтральной области полупроводника в глубь ОПЗ (так называемый хвост Дебая). При температурах выше 190 К влияние хвоста Дебая ослабевает и проявляется стандартная область насыщения.

С учетом формулы (2) время захвата $t_c = nv\sigma$ электронов на глубокий уровень записывается в виде

$$t_c^{-1}(T) = n\alpha\sigma_\infty T^{0.5} \exp(-E_\sigma/k_B T). \quad (6)$$

Здесь n — концентрация свободных электронов, которая определялась из вольт-фарадных характеристик. Из экспериментальной зависимости $\lg(t_c T^{0.5}) = f(1/T)$, представленной на рис. 6, были определены энергия активации сечения захвата электронов E_σ и множитель перед экспонентой $K_\sigma = (n\alpha\sigma_\infty)^{-1}$, из которого рассчитали значение σ_∞ .

Энтальпию ионизации ΔH можно определить, вычитая энергию E_σ из энергии E_a или используя отношение

$$\frac{\tau_e}{t_c} = \left(\frac{n}{bg}\right) T^{1.5} \exp\left(\frac{-\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (7)$$

которое не содержит сечение захвата. Значения τ_e и t_c были определены при одних и тех же температурах подгонкой теоретических и экспериментальных кривых $C_i = f(t_i, t_p)$. На вставке рис. 3 (линия 2) видно, что экспериментальные точки с хорошей точностью описываются линейной зависимостью $\ln(\tau_e t_c^{-1} T^{1.5})$ от $1/T$. Отсюда определили энтальпию ΔH и множитель перед экспонентой $\ln(n/(bg)) - \Delta S/k_B$, из которого рассчитали величину $\Delta S/k_B$, полагая $g = 1$.

Аналогичные исследования были проведены также на германии n -типа с концентрацией мелких доноров

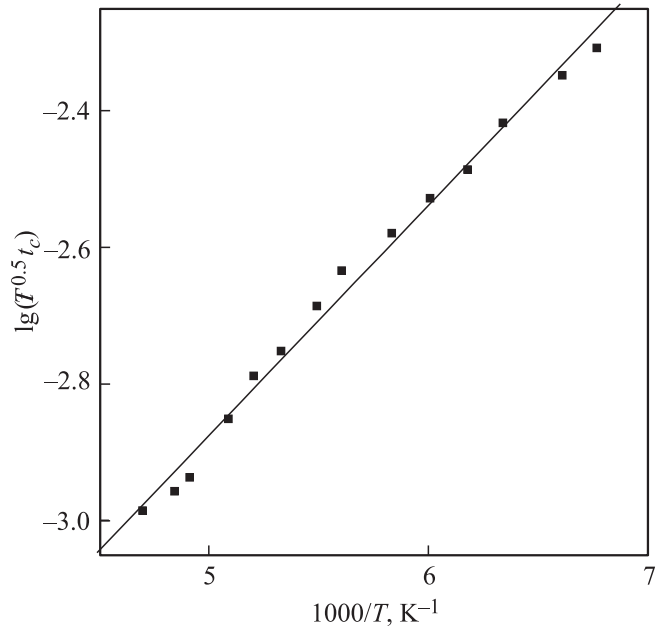


Рис. 6. Температурная зависимость постоянной времени захвата t_c с учетом температурного множителя $T^{0.5}$ в образце 1.

$N_d = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ после пластической деформации, диффузии меди при 720°C и быстрого охлаждения — образец 2 ($N_D \approx 10^7 \text{ см}^{-2}$) и образец 3 (контрольный, $N_D < 10^3 \text{ см}^{-2}$). В таблице приведены энергии E_a и E_σ , энтальпия ΔH , значения σ_∞ и энтропия $\Delta S/k_B$ для исследованных образцов 1–3, а также для германия n -типа с $N_d = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, полученные в [9]. Энергия E_a и энтальпия ΔH определены с точностью ± 0.002 эВ, а разброс значений по трем исследованным образцам составляет ± 0.004 эВ. Усредненная по трем образцам энергия активации E_σ равна 0.063 ± 0.003 эВ.

4. Обсуждение результатов

Характерной особенностью диодов Шоттки, приготовленных на контрольных и пластически деформированных образцах германия n -типа с плотностью дислокаций $N_D = 1.5 \cdot 10^6$ и $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ после легирования примесью меди, является экспоненциальный характер временной релаксации емкости после окончания заполняющего импульса. Этот факт и описанные выше особенности спектров DLIS свидетельствуют о присутствии в образцах моноэнергетического точечного центра. Из таблицы следует, что энтальпия ионизации ΔH глубокого уровня, создаваемого этим центром, хорошо согласуется с энергией $E_3 = E_c - 0.26$ эВ, которая приписывается третьему акцепторному уровню атомов замещающей меди Cu_v^{3-} . Сечение захвата величиной порядка 10^{-19} см^2 характерно для центров с отталкивающим потенциалом. В образцах 1–3 сечение захвата электронов, рассчитанное из данных таблицы, возрастает в среднем от 2 до $5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ при изменении

Образец	$N_d, \text{см}^{-3}$	$N_D, \text{см}^{-2}$	$E_a, \text{эВ}$	$E_\sigma, \text{эВ}$	$\Delta H, \text{эВ}$	$\sigma_\infty, \text{см}^2$	$\Delta S/k_B$
1	$1 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^6$	0.334	0.067	0.267	$2.1 \cdot 10^{-17}$	4.8
2	$5 \cdot 10^{15}$	10^7	0.322	0.060	0.262	$1.7 \cdot 10^{-17}$	4.7
3	$5 \cdot 10^{15}$	$< 10^3$	0.324	0.061	0.263	$1.6 \cdot 10^{-17}$	4.8
4 ([9])	$7 \cdot 10^{13}$	Исходный	0.324	0.065	0.259	$3.4 \cdot 10^{-17}$	3.7

температуры от 140 до 190 К. Примерно такие же значения можно получить из данных по релаксации фототока в недеформированном германии *n*-типа [10], предполагая активационную зависимость $\sigma(T)$. Поэтому мы полагаем, что измеренные в данной работе спектры DLTS обусловлены захватом электронов на атомы Cu_s^{2-} и эмиссией электронов с атомов меди Cu_s^{3-} .

Формула (2) для сечения $\sigma(T)$ соответствует механизму многофононного захвата свободных носителей на отталкивающий центр. Однако в более широком (30–235 К) интервале температур изменение сечения захвата электронов на атомы меди Cu_s^{2-} в германии лучше описывается зависимостью $\sigma \propto \exp(-T_0/T)^{1/3}$, которая учитывает туннельное просачивание электронов сквозь потенциальный барьер центра [10]. Проверка показала, что эта зависимость хорошо описывает и полученные нами экспериментальные данные в узком диапазоне температур.

Исследование температурной зависимости сечения захвата электронов в образцах 1–3 позволило определить область значений t_p , при которых справедлива формула (4). При фиксированном значении длительности заполняющего импульса t_p в диапазоне $t_p \lesssim 1$ мс емкость C_0 уменьшается при понижении температуры (рис. 4), что объясняет зависимость амплитуды классической линии DLTS от времени интегрирования t_i (см. разд. 3). Заполнение глубоких состояний „хвоста Дебая“ при низких температурах способствует дополнительному росту амплитуды линий DLTS при временах $t_p \gtrsim 1$ мс. При повышении температуры от 150 до 190 К емкость C_∞ увеличивается примерно на 15%, а влияние заполнения состояний в „хвосте Дебая“ уменьшается. Поэтому концентрацию введенных атомов Cu_s мы оценивали по соотношению $2(C_0/C_s)N_d$ при $t_p > 1$ мс при 190 К. В деформированных образцах 1 и 2 она равна $N_{\text{Cu}} \approx 6 \cdot 10^{13}$ и $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно, а в контрольном образце 3 — $N_{\text{Cu}} \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Согласно [17], растворимость атомов Cu_s в германии равна $N_{\text{Cu}} \approx 6 \cdot 10^{14}$ и $\sim 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 620 (образец 1) и 720°С (образец 2) соответственно. Это значит, что в исследованных образцах концентрация электрически активной меди, которая проявляется в спектрах DLTS, составляет не более 10% от концентрации меди, введенной за время диффузии. При резком охлаждении образцов после диффузии значительная часть атомов меди собралась, вероятно, вблизи дислокаций. В пластически деформированном кремнии с нахождением примесей некоторых металлов вблизи дислокаций в виде изолированных атомов связывается логарифмическая

зависимость амплитуды DLTS-сигнала от длительности заполняющего импульса t_p и асимметричное уширение уровня, проявляющегося в спектре DLTS. Эти характерные особенности предсказываются теорией [12] для модели протяженного дефекта, который сформирован узким облаком глубоких акцепторов или доноров на расстоянии порядка 1 нм от электрически неактивного ядра дислокаций. Все состояния такого дефекта локализованы и имеют общий кулоновский барьер для захвата основных носителей. В германии же ядро 60-градусных дислокаций электрически активное и коэффициент заполнения оборванных связей электронами равен ~ 0.1 при ~ 150 К, т.е. дислокации окружены областью пространственного заряда (цилиндрами Рида), а высота кулоновского барьера ~ 0.3 эВ [21]. В образцах 1 и 2 радиус цилиндров Рида порядка 10^{-5} см, а расстояние между ними — 10^{-3} и $3 \cdot 10^{-4}$ см соответственно. Поэтому экспоненциальная зависимость емкости C_0 от длительности заполняющего импульса при $t_p \lesssim 1$ мс, отсутствие уширения уровня E_3 и совпадение рекомбинационных параметров атомов $\text{Cu}_s^{2-/3-}$ в образцах с дислокациями и без них означают, что электрическое и деформационное поля дислокаций не влияют на эти параметры.

Хорошо известно, что дислокации являются предпочтительными местами для зарождения и роста преципитатов примесей. В пластически деформированном германии преципитация атомов меди на дислокациях проявляется в уменьшении концентрации электрически активной меди, образующей пересыщенный твердый раствор, после дополнительного прогрева образцов [22]. При температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ скорость преципитации увеличивается с ростом плотности дислокаций N_D : постоянная времени преципитации уменьшается от ~ 20 мин для $N_D \approx 10^6 \text{ см}^{-2}$ до ~ 5 мин для $N_D \approx 10^7 \text{ см}^{-2}$. Мы полагаем, что при использованном режиме охлаждения образцов 1 и 2 большая часть введенных атомов меди оказалась вблизи дислокаций в виде преципитатов или комплексов с другими примесями, а в спектрах DLTS проявляются атомы замещающей меди, расположенные вне цилиндров Рида.

5. Заключение

Для исследования рекомбинационных параметров атомов $\text{Cu}_s^{2-/3-}$ в германии *n*-типа был применен альтернативный метод DLTS, который позволяет при одном проходе по температуре получать большое число значений времен релаксации τ_e и исследовать зависимость

амплитуды сигнала DLTS от длительности заполняющего импульса t_p . Независимость формы линии DLTS для моноэнергетического центра от температуры и параметров образца позволяет лучше разрешать близкие уровни для более сложных спектров DLTS.

Низкая концентрация атомов замещающей меди, регистрируемая методом DLTS в образцах с разной плотностью дислокаций, объясняется нахождением большей части введенных атомов меди вблизи дислокаций в виде преципитатов или комплексов с другими примесями. В спектрах DLTS проявляются электрически активные атомы меди $\text{Cu}_s^{2-/3-}$, расположенные вне цилиндров Рида.

Авторы выражают благодарность В.В. Кведеру за внимание к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН „Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры“.

Список литературы

- [1] E. Simoen, C. Clauws. *Ge-based Technologies: From Materials to Devices* (N.Y., Elsevier, 2007).
- [2] T. Arguirov, M. Kittler, M. Oehme, N.V. Abrosimov, E. Kasper, J. Schulze. *Sol. St. Phenomena*, **178–179**, 25 (2011).
- [3] H.H. Woodbury, W.W. Tyler. *Phys. Rev.*, **105** (1), 84 (1957).
- [4] E. Simoen, P. Clauws, M. Lamon, J. Vennik. *Semicond. Sci. Technol.*, **1**, 53 (1986).
- [5] И.М. Котина, В.В. Курятков, С.Р. Новиков, Т.И. Пирожкова. *ФТП*, **21** (6), 1039 (1987).
- [6] Y. Kamiura, F. Hashimoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (5), 763 (1989).
- [7] F.X. Zach, H. Grimmeiss, E.E. Haller. *Mater. Sci. Forum*, **83–87**, 245 (1992).
- [8] Р.И. Глоризова, Л.И. Колесник. *ФТП*, **27** (4), 545 (1993).
- [9] P. Clauws, G. Huylebroeck, E. Simoen, P. Vermaercke, F. De Smet, J. Vennik. *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 910 (1989).
- [10] В.Г. Алексеева, Н.Г. Жданова, М.С. Каган, С.Г. Калашников, Е.Г. Ландсберг. *ФТП*, **3** (9), 1410 (1969).
- [11] F.H. Baumann, W. Schröter. *Phil. Mag. B*, **48** (1), 55 (1983).
- [12] W. Schröter, J. Kronewitz, U. Gnauert, E. Kiedel, M. Seibt. *Phys. Rev. B*, **52**, 13 726 (1995).
- [13] M. Seibt, V.V. Kveder, W. Schröter, O. Voss. *Phys. Status Solidi a*, **202** (5), 911 (2005).
- [14] Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **36** (12), 1426 (2002).
- [15] S. Shevchenko, A. Tereshchenko. *Sol. St. Phenomena*, **156–158**, 289 (2010).
- [16] F.H. Baumann, W. Schröter. *Phys. Status Solidi a*, **79** (2), K123 (1983).
- [17] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer. *Phys. Rev. B*, **43** (8), 14 465 (1991-II).
- [18] V.V. Kveder, Yu.A. Ossipyan, W. Schröter, G. Zoth. *Phys. Status Solidi a*, **72**, 701 (1982).
- [19] F. Poulin, J.C. Bourgoin. *Phys. Rev. B*, **26** (12), 6788 (1982).
- [20] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45** (4), 3014 (1974).
- [21] А.И. Колубакин, Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко. *ЖЭТФ*, **77** (9), 975 (1979).
- [22] A.G. Tweet. *Phys. Rev.*, **106** (2), 221 (1957).

Редактор Т.А. Полянская

DLTS study of plastically deformed copper doped *n*-type germanium

S.A. Shevchenko, A.I. Kolyubakin

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

Abstract The classical deep level transient spectroscopy (DLTS) and its variation were used to study the time constants of electron capture by substitution Cu_s^{2-} atoms and thermal electron emission from Cu_s^{3-} atoms in plastically deformed Cu-doped *n*-type germanium. Activation energy E_σ and the value of the electron capture cross-section, energy E_3 of the third acceptor level of Cu_s^{3-} atoms and the ionization entropy have been determined. The absence of broadening of level E_3 , the exponential capture kinetics for filling pulse duration $t_p \lesssim 1$ ms, the independence of the $\text{Cu}_s^{2-/3-}$ atom recombination parameters of dislocation density and the low $\text{Cu}_s^{2-/3-}$ atom concentration in the deformed samples enable to conclude that the DLTS spectra are due to the $\text{Cu}_s^{2-/3-}$ atoms outside the Reed cylinders.