

## Формирование и отжиг радиационных дефектов в легированных оловом кристаллах германия *p*-типа

© В.В. Литвинов<sup>¶</sup>, А.Н. Петух, Ю.М. Покотило, В.П. Маркевич\*, С.Б. Ластовский\*

Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Беларусь

\* Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь

(Получена 1 ноября 2011 г. Принята к печати 7 ноября 2011 г.)

Исследовалось влияние олова на формирование и отжиг радиационных дефектов в кристаллах германия *p*-типа, облученных электронами с энергией 6 МэВ при температуре 80 К. Показано, что в облученных кристаллах Ge:Sn,Ga после нагрева до температуры 300 К доминируют акцепторные комплексы SnV с энтальпией ионизации дырок при 0.16 эВ. Эти комплексы исчезали при отжиге облученных кристаллов в интервале температур 30–75°C. Отжиг облученных кристаллов в области температур 110–150°C приводил к формированию глубоких центров с донорным уровнем при  $E_v + 0.29$  эВ, который предположительно приписывается комплексу олово–межузельный атом галлия.

### 1. Введение

Одной из ключевых проблем в производстве наноразмерных электронных приборов на основе кристаллов германия *p*-типа является ускоренная диффузия легирующих донорных примесей, вводимых ионной имплантацией [1]. Это ускорение связывают с диффузией донорных примесей в Ge по вакансионному механизму [2]. Предложенные до сих пор методы подавления ускоренной диффузии легирующих донорных примесей в Ge оказались успешными лишь частично [3,4].

Недавно [5–7] нами было показано, что в легированных оловом и фосфором кристаллах (Ge:Sn+P), облученных быстрыми электронами при комнатной температуре либо при  $T = 80$  К, атомы олова являются эффективной ловушкой как для вакансий (V), так и для комплексов фосфор–вакансия (VP). Поэтому легирование кристаллов Ge оловом может быть использовано для подавления ускоренной диффузии донорных примесей из имплантированного слоя.

Влияние же атомов олова на поведение акцепторных примесей в облученных кристаллах Ge остается невыясненным. Поэтому в данной работе исследуется влияние олова на формирование и отжиг радиационных дефектов в легированных оловом кристаллах германия *p*-типа.

### 2. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы Ge:Sn+Ga, легированные оловом и галлием в процессе роста. Концентрация олова в исследуемых кристаллах была на уровне  $10^{16}$ – $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что на 3–4 порядка превышало концентрацию легирующей акцепторной примеси. В качестве образцов сравнения использовались не легированные оловом кристаллы с содержанием примеси Ga на уровне  $8 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация междузельного кислорода в

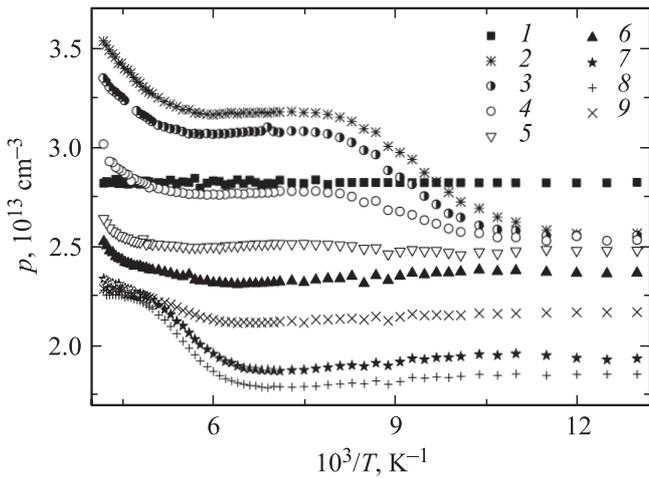
образцах контролировалась методом инфракрасного поглощения и в исследуемых образцах не превышала  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Образцы облучались электронами с энергией 6 МэВ дозой  $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, находясь в жидком азоте, и подвергались изохронному (30 мин) отжигу в области температур 30–290°C.

Электрические свойства исследуемых кристаллов в исходном состоянии, после облучения и на стадиях последующего отжига характеризовались путем анализа температурных зависимостей концентрации дырок в области температур 80–300 К. Концентрация дырок определялась из стандартных измерений постоянной Холла с учетом температурной зависимости холл-фактора, которая устанавливалась на основе данных изменения постоянной Холла в исходных образцах.

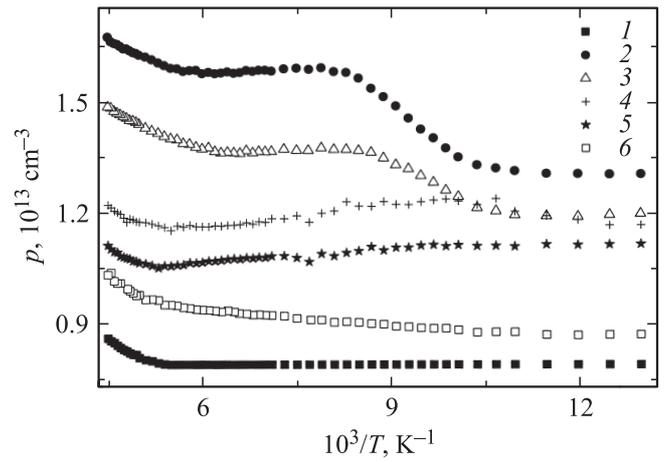
### 3. Экспериментальные результаты

Представленные на рис. 1 и 2 температурные зависимости концентрации дырок *p* после облучения и последующего нагрева легированных и не легированных оловом кристаллов до комнатной температуры указывают на ионизацию в области температур 95–120 К дефектов с энергетическими уровнями в нижней половине запрещенной зоны. При этом концентрация вводимых облучением уровней в легированных оловом образцах более чем в 2 раза превышает соответствующее значение для уровней в образцах сравнения. Отжиг дефектов сопровождается снижением концентрации дырок в высокотемпературной области зависимостей  $p(T)$ , что является свидетельством акцепторного характера принадлежащих им уровней. Кроме того, в процессе изохронного отжига кристаллов Ge:Sn,Ga при температурах 100–150°C идет формирование более глубокого центра с ионизацией при температурах 160–200 К. Отжиг этого дефекта при  $T > 170$ °C сопровождается повышением концентрации дырок в низкотемпературной области зависимости  $p(T)$ , указывая на донорный характер принадлежащих ему уровней.

<sup>¶</sup> E-mail: aif-minsk@ibb.by



**Рис. 1.** Температурные зависимости концентрации дырок для образца Ge : Sn, Ga в исходном состоянии (1), после облучения и самопроизвольного нагрева до комнатной температуры (2) и последующего изохронного отжига при  $T$ , °C: 3 — 30, 4 — 50, 5 — 70, 6 — 90, 7 — 130, 8 — 150, 9 — 290.



**Рис. 2.** Температурные зависимости концентрации дырок для образца Ge : Ga в исходном состоянии (1), после облучения, самопроизвольного нагрева до комнатной температуры и последующего изохронного отжига при  $T$ , °C: 2 — 50, 3 — 90, 4 — 150, 5 — 190, 6 — 210.

Свободная энергия ионизации ( $\Delta E$ ) наблюдаемых центров определялась на основе анализа экспериментальных зависимостей концентрации дырок в температурной области их ионизации. Несложные преобразования уравнения электронейтральности приводят к следующим соотношениям для определения  $\Delta E$  в случае акцепторного (1) и донорного (2) уровней:

$$\Delta E = E - E_V = k_B T \times \ln \left\{ \frac{N_V(N_A - N_D + N - p)}{p[(p - (N_A - N_D))]} \right\}, \quad (1)$$

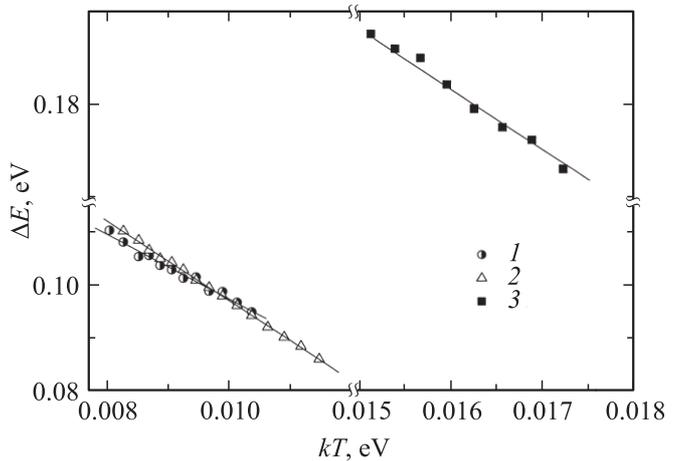
$$\Delta E = E - E_V = k_B T \times \ln \left\{ \frac{N_V(N_A - N_D - p)}{p[(p - (N_A - N_D - N))]} \right\}, \quad (2)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $N_V$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне,  $(N_A - N_D)$  — разностная концентрация мелких акцепторов и доноров,  $N$  — концентрация акцепторного или донорного уровней.

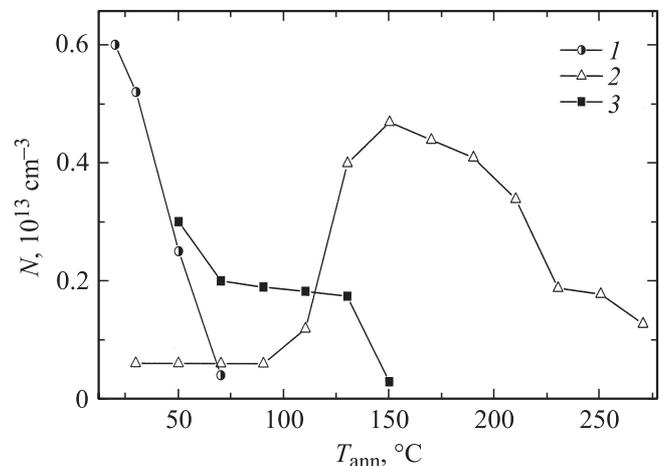
Результаты расчета температурных зависимостей свободной энергии ионизации наблюдаемых центров Д1, Д2 и Д3 по данным, представленным на рис. 1 и 2, показаны на рис. 3 и могут быть экстраполированы зависимостью вида

$$\Delta E = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия ионизации и  $\Delta S$  — энтропия ионизации дефектов. Полученные значения энтальпии и энтропии ионизации центров приведены в таблице, отражая введение в Ge : Sn, Ga двух дефектов с энтальпией ионизации 0.16 (Д1) и 0.29 эВ (Д2), а в Ge : Ga — одного дефекта с энтальпией ионизации 0.17 эВ (Д3). Значения энтропии ионизации указанных центров находятся в интервале значений  $(6.5-7.5)k_B$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости свободной энергии ионизации ( $\Delta E$ ) по данным рис. 1 (зависимости 2 и 8) и рис. 2 (зависимость 2) для образцов Ge : Sn, Ga (1 и 3) и Ge : Ga (2).



**Рис. 4.** Зависимость концентрации ( $N$ ) центров Д1 (1), Д2 (2) и Д3 (3) от температуры изохронного отжига образцов Ge : Sn, Ga (1 и 2) и Ge : Ga (3).

Электронные параметры радиационных дефектов в легированных оловом образцах (Д1 и Д2) и в образце сравнения (Д3)

Обозначение центров	Тип уровней	Энтальпия ионизации, эВ	Энтропия ионизации, эВ/К
Д1	Акцепторный	$0.16 \pm 0.01$	$(6.5 \pm 0.2)k_B$
Д2	Донорный	$0.29 \pm 0.01$	$(7.0 \pm 0.2)k_B$
Д3	Акцепторный	$0.17 \pm 0.01$	$(7.4 \pm 0.2)k_B$

Представленные на рис. 4 изменения концентрации всех трех центров с температурой изохронного отжига показывают различную температурную устойчивость акцепторных центров Д1 (30–90°C) и Д3 (130–150°C) в образцах Ge : Sn, Ga и Ge : Ga соответственно. Формирование центра Д2 в кристаллах Ge : Sn, Ga происходит при температурах (110–150)°C, а сам центр устойчив вплоть до температуры 290°C.

#### 4. Обсуждение результатов

Разница на примерно 60°C в интервалах температур отжига акцепторных центров Д1 и Д3 в образцах Ge : Sn, Ga и Ge : Ga не позволяет приписать их одному и тому же дефекту, несмотря на близость величин энтальпии их ионизации (0.16 эВ для Д1 и 0.17 эВ для Д3). В пользу различной природы центров Д1 и Д3 свидетельствует и существенно (более чем в 2 раза) различная скорость их введения при одинаковых условиях облучения. Энергия ионизации и температуры отжига центров Д1 и Д3 хорошо согласуются с таковыми для комплексов SnV [5,6] и дивакансии [8] в кристаллах германия соответственно.

Относительно природы донорного центра Д2 с энтальпией ионизации дырок при 0.29 эВ можно отметить следующее. Тот факт, что этот центр наблюдается только в легированных оловом образцах, указывает на его связь с атомами Sn. Формирование центра Д2 не коррелирует со стадией диссоциации комплекса SnV (Д1), что делает маловероятным участие его в образовании вакансий. Этот центр не наблюдался методом DLTS в процессе отжига легированных Sn и фосфором кристаллов Ge, что может быть свидетельством возможной связи центра Д2 с легирующей примесью Ga.

Возможным механизмом формирования Д2 может быть взаимодействие атомов олова с межузельными атомами Ga ( $Ga_i$ ), которые, согласно [9], могут образовываться путем вытеснения атомов галлия из узлов собственными межузельными атомами Ge (механизм замещения по Уоткинсу). Интересно, что межузельным атомам Ga ( $Ga_i$ ) принадлежит, по данным [9], донорный уровень с энтальпией ионизации дырок 0.34 эВ, близкой к наблюдаемой для дефекта Д2. Анализ высокотемпературных участков ( $4 < 1000/T < 6$ ) температурных зависимостей концентрации дырок, приведенных на рис. 1 и 2, указывает на присутствие в облученных

кристаллах Ge : Sn, Ga и Ge : Ga центра с глубоким уровнем, близким к  $E_V + 0.34$  эВ. Точное определение его параметров и концентрации на основе данных эффекта Холла затруднено вследствие того, что ионизация этого дефекта накладывается на ионизацию собственных атомов германия. Однако видно, что исчезновение глубоких уровней при  $E_V + 0.34$  эВ в процессе отжига образцов Ge : Sn, Ga предшествует появлению центра Д2. Все это указывает на возможную принадлежность дефекта Д2 одной из конфигураций комплекса олово–межузельный атом галлия ( $SnGa_i$ ).

#### 5. Заключение

Установлено, что облучение кристаллов Ge : Sn, Ga электронами с энергией 6 МэВ приводит к преимущественному введению комплексов SnV с энтальпией ионизации дырок  $0.16 \pm 0.01$  эВ, в то время как в не легированных оловом кристаллах *p*-типа доминирующим дефектом является дивакансия с близкой энтальпией ионизации дырок ( $0.17 \pm 0.01$  эВ). В процессе отжига облученных кристаллов Ge : Sn, Ga обнаружено формирование при температурах (110–150)°C дефектов с донорным уровнем при  $E_V + 0.29$  эВ, который предположительно приписан комплексу олово–межузельный атом галлия ( $SnGa_i$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке, полученной от Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф09К-023).

#### Список литературы

- [1] A.R. Peaker, V.P. Markevich, B. Hamilton, I.D. Hawkins, J. Slotte, K. Kuitunen, F. Tuomisto, A. Satta, E. Simoen, N.V. Abrosimov. *Thin Sol. Films*, **152–154**, 517 (2008).
- [2] H. Bracht, S. Brozman. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **9**, 471 (2006).
- [3] M. Koike, Y. Kamata, T. Ino, D. Hagishima, K. Tatsumura, M. Koyama, A. Nishiyama. *J. Appl. Phys.*, **104**, 023523 (2008).
- [4] P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, I. Zergioti, N. Cherkashin, A. Claverie. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **11**, 372 (2008).
- [5] В.В. Литвинов, Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, В.П. Маркевич, С.Б. Ластовский, Л.И. Хируненко. В сб. науч. тр. IV Междунар. науч. конф. „*Материалы и структуры современной электроники*“ (Минск, Издательский центр БГУ, 2010) с. 168.
- [6] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, V.V. Litvinov, Yu.M. Pokotilo, S.B. Lastovsky, J. Coutinho, A. Carvalho, M.J. Rayson, P.R. Briddon. *J. Appl. Phys.*, **109**, 083 705 (2011).
- [7] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, V.V. Litvinov, Yu.M. Pokotilo, A.N. Petukh, S.B. Lastovsky, J. Coutinho, M.J. Rayson, P.R. Briddon. *Sol. St. Phenomena*, **178–179**, 392 (2011).
- [8] M.C. Petersen, A.N. Larsen, A. Mesli. *Phys. Rev. B*, **82**, 075 203 (2010).
- [9] V.I. Kolkovskiy, M.C. Petersen, A. Mesli, J. Van Gheluwe, P. Clauws, A.N. Larsen. *Phys. Rev. B*, **78**, 233 201 (2008).

Редактор Л.В. Беляков

## Formation and annealing of radiation-induced defects in *p*-type Ge crystals doped with tin

V.V. Litvinov, A.N. Petukh, Ju.M. Pokotilo,  
V.P. Markevich\*, S.B. Lastovskii\*

Belarusian State University,  
220050 Minsk, Belarus

\* Scientific-Practical Materials Research Center  
of the National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

**Abstract** Effects of tin impurity atoms on formation and thermal elimination of defects induced in *p*-type germanium crystals by irradiation with 6 MeV electrons at 80 K have been studied. It is shown that the dominant defect induced by the irradiation and following heating up to 300 K in Ge : Sn, Ga is tin–vacancy complex, which has an acceptor level with enthalpy of hole ionization 0.16 eV. Sn–V complexes have disappeared upon annealing of the irradiated crystals in the temperature range 30–75°C. Upon annealing of the irradiated Ge : Sn, Ga crystals in the temperature range 110–150°C a defect with a donor level at  $E_V + 0.29$  eV is formed. It is suggested that this level is related to a complex incorporating tin and interstitial gallium atoms.