

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСИ ГЕРМАНИЯ С СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В КРЕМНИИ

Емцев В. В., Клиnger П. М., Фистуль В. И., Шмарцев Ю. В.

Исследованы процессы дефектообразования в n -Si с изовалентной примесью германия. Показано, что при этом образуются акцепторные комплексы германий—вакансия ($[\text{GeV}]$), находящиеся в одном зарядовом состоянии. Принадлежащие этим комплексам энергетические уровни расположены в полосе $\sim E_c - (0.05 \div 0.08)$ эВ. Комплексы $[\text{GeV}]$ отжигаются в температурном диапазоне 220 \div 300 К, причем температура отжига уменьшается с ростом концентрации германия. Положение энергетических уровней и особенности кинетики отжига указанных комплексов обусловлены наличием в кремнии примесных скоплений атомов германия и неоднородностью упругих напряжений, вызванной различием в размерах этих скоплений. Проведена оценка среднего гидростатического давления, обусловленного примесными скоплениями атомов германия в кремнии. Соответствующие смещения энергетических уровней $[\text{GeV}]$ могут составлять по порядку величины ≈ 10 мэВ, что согласуется с экспериментальными данными настоящей работы.

Введение. Изовалентная примесь германия (Ge) в монокристаллах кремния и особенности ее взаимодействия с дефектами структуры вызывают интерес в силу нескольких причин. Во-первых, Ge образует с кремнием непрерывный ряд твердых растворов, обладая практически неограниченной растворимостью [1]. Во-вторых, изовалентная примесь Ge, замещая атомы кремния в узлах кристаллической решетки, образует электрически неактивные центры, колебательные полосы которых можно обнаружить с помощью ИК спектроскопии. В-третьих, примесные атомы Ge, обладая большим, чем атомы матрицы, ковалентным тетраэдрическим радиусом, являющиеся эффективными ловушками вакансий. При этом образуется комплекс $[\text{GeV}]$, впервые идентифицированный при исследовании ЭПР в облученном кремнии [2]. ЭПР спектры этого центра ($\text{Si}-\text{G26}[\text{GeV}]^-$, $\text{Si}-\text{G27}[\text{GeV}]^+$) подобны спектрам изолированной вакансии в соответствующем зарядовом состоянии с той лишь разницей, что в ближайшем окружении вакансии находится примесный атом Ge. Вакансия в рассматриваемом комплексе связана слабо, что приводит к ее низкой стабильности — вакансия освобождается уже при $T \geq 220$ К. Тем не менее наличие примеси Ge в кремнии, как мы увидим далее, может оказать заметное влияние на образование радиационных дефектов даже при комнатной температуре.

Исследование электрических свойств комплекса $[\text{GeV}]$ до настоящего времени не проводилось, что и определило цель представленной работы.

1. И с с л е д у е м ы й м а т е р и а л и м е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Были исследованы монокристаллы n -Si, выращенные по методу Чохральского и легированные фосфором и германием. Концентрация мелкой примеси фосфора в них составила $\sim (1 \div 2) \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. Содержание электрически неактивных примесей определялось по интенсивности известных полос ИК поглощения — 1100 см $^{-1}$ (кислород), 607 см $^{-1}$ (углерод); концентрация германия определялась по «навеске», использованной при легировании расплава, с учетом коэффициента распределения Ge в кремнии. Соответствующие концентрации находились в диапазонах $(8 \div 11) \cdot 10^{17}$, $(0.7 \div 1.8) \cdot 10^{17}$ и $(0.4 \div 20) \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

Кроме того, для сравнения были использованы контрольные образцы аналогичного кремния, не содержащего Ge.

Облучение γ -квантами ^{60}Co проводилось при $T=78$ и 300 К (соответствующие мощности дозы составили $\sim 1.3 \cdot 10^{12}$ и $\sim 1.6 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$ /с). Облученные образцы подвергались изохронному отжигу в интервале $T=100 \div 300$ К с шагом 20 К и длительностью 10 мин. Измерялись и анализировались температурные зависимости концентрации электронов проводимости $n(T)$ в исходных и облученных при 300 К образцах в диапазоне 20 \div 300 К; для образцов, облученных при температуре жидкого азота, диапазон постепенно расширялся от 20 К до температуры отжига. Облучение, отжиг образцов и измерение их электрических параметров проводилось в темноте.

2. Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, наклон активационного участка зависимости $n(T)$ в кристаллах $\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$, облученных при $T=78$ К, существенно увеличивается с ростом дозы облучения. Полученная нами максимальная величина составила ≈ 80 мэВ. Отметим, что при $T > 100$ К кривые $n(T)$ для исходных и облученных образцов практически совпадают. Из этого следует, что при облучении не образуются донорные центры с уровнями в интервале $\sim E_c - (0.05 \div 0.1)$ эВ и акцепторные центры с уровнями ниже $\sim E_c - 0.1$ эВ. Поскольку концентрация фосфора в образцах, облученных при 78 К и отожженных при 300 К, совпадает с исходной величиной (рис. 1), мы заключаем, что концентрация фосфора практически не изменяется в процессе облучения. То же самое наблюдалось и в образцах контрольных, не содержащих Ge (отсутствуют в заметной концентрации E-центры, стабильные при $T < 400$ К). Наблюдаемое увеличение наклона активационного участка может быть связано только с образованием акцепторных центров с уровнями выше $\sim E_c - 0.1$ эВ. Проведенный на основе решения соответствующего уравнения электронейтральности (с использованием статистики носителей заряда [3]) анализ кривых $n(T)$ показал, что эти акцепторы не могут иметь один дискретный уровень. Действительно, наличие такого уровня с энергией, разной, например, $E_c - 0.08$ эВ [что соответствует максимальному наклону $n(T)$], привело бы к появлению второго, наряду с фосфорным, активационного участка на зависимости $n(T)$, что экспериментально не зарегистрировано. Поэтому обнаруженное значительное увеличение эффективной энергии активации $n(T)$ может быть связано с образованием целого набора акцепторных компенсирующих уровней, распределенных в полосе $\Delta E_A \approx E_c - (0.05 \div 0.08)$ эВ (см. вставку на рис. 1). Именно существованием такой полосы можно объяснить факт плавного увеличения энергии активации с ростом дозы облучения (рис. 1).

Поскольку действительное распределение акцепторных уровней по энергиям в полосе ΔE_A неизвестно, для описания процессов образования и отжига дефектов мы будем использовать относительное изменение эффективной энергии активации

$$\varepsilon = \frac{E_{\text{эфф}} - E_P}{E_P},$$

где $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации, определяемая по наклону активационного участка $n(T)$, E_P — энергия ионизации фосфора в исходном кристалле.

Как видно из рис. 2, при больших дозах облучения ($\Phi \geq 10^{17}$ см $^{-2}$) наблюдается тенденция к насыщению роста величины ε .

Рассмотрим далее результаты изохронного отжига дефектов. Как видно из рис. 1, отжиг до комнатной температуры приводит к полному восстановлению исходных зависимостей $n(T)$ (ср. кривые 1 и 4). Оказалось, что кинетика изохронного отжига зависит от содержания примеси Ge в образцах (рис. 3). Так, если при $N_{\text{Ge}} = 4 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ отжиг происходит эффективно в две стадии, то при $N_{\text{Ge}} = 2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ он становится практически одностадийным. Из того же рис. 3 видно, что по мере роста N_{Ge} введенные облучением акцепторные дефекты становятся менее стабильными: сдвиг температуры полного восстановления исходных электрических параметров материала составляет несколько десятков градусов.

В соответствии с полученными данными рассматриваемые акцепторные центры не появлялись при облучении кристаллов Si<Ge> при $T=300$ К, а также контрольных образцов (как при 300 К, так и при 78 К). Во всех этих случаях наблюдалось образование акцепторных комплексов вакансии—атом кислорода (А-центр).

Отметим, что в результате облучения при 300 К в кристаллах с примесью Ge скорость введения А-центров $\gamma_{iA} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, тогда как в контрольных образцах $\gamma_{iA} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ (последний результат согласуется с известными лите-

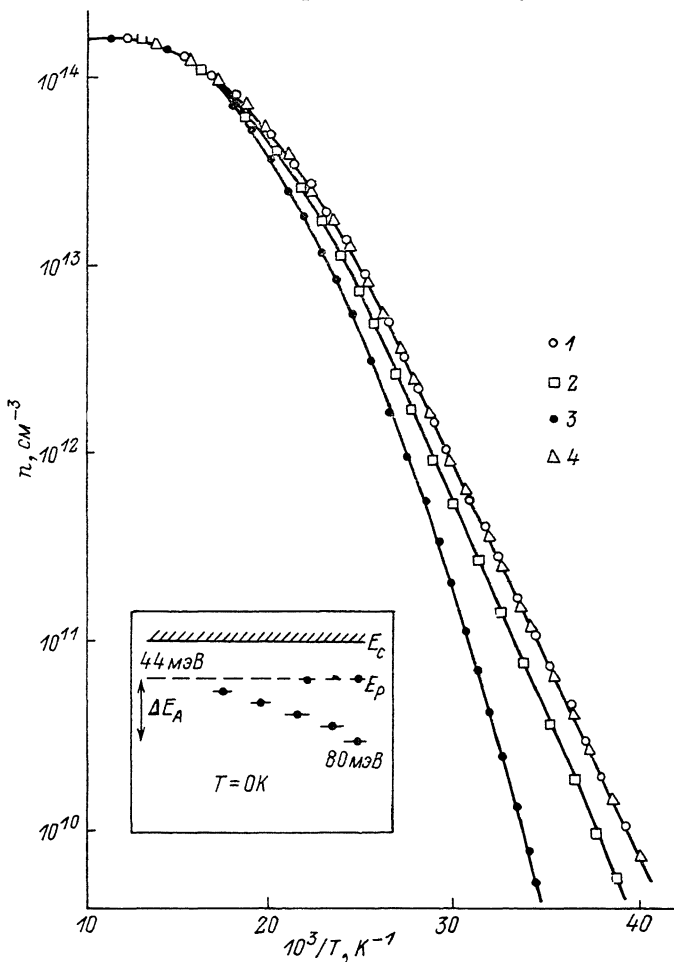


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации электронов в исходном (1), облученном (2, 3) и отожженном при 300 К (4) n -Si<Ge>.

Концентрация германия $\sim 2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$. Температура облучения 78 К. Доза облучения $\Phi \cdot 10^{-16}$, см $^{-2}$: 2 — 9, 3 — 14. Относительное изменение энергии активации $n(T)$, e: 1, 4 — 0; 2 — 0.52; 3 — 0.74. На вставке — фрагмент энергетической диаграммы n -Si<Ge>, облученного при $T=78$ К.

ратурными данными по γ -облучению [4]). Таким образом, введение Ge заметно подавляет скорость введения А-центров под действием γ -лучей при 300 К.

Обсудим теперь природу центров, образующихся при низкотемпературном облучении Si<Ge>. Известно, что пары Френкеля в кремнии (первичные дефекты, возникающие при радиационном воздействии) неустойчивы при $T=78$ К; они в основном аннигилируют и лишь небольшая доля родившихся пар разделяется на свободные компоненты — вакансии V и собственные межузельные атомы Si_I . Эти собственные точечные дефекты подвижны в n -Si при температуре облучения и захватываются различными примесными атомами; эффективными ловушками для V являются примеси кислорода (O), германия (Ge), элементов V группы (в частности, P), для Si_I — примеси кислорода, углерода (C),

элементов III группы (в частности, В); (см., например, [5, 6]). Мы идентифицируем обнаруженные нами при низкотемпературном облучении акцепторные центры как комплексы [GeV] по следующим признакам.

1. Поскольку в исследованных материалах концентрации $N_{Ge} \gg N_O \gg N_P$, в процессах захвата V доминирует изovalентная примесь Ge (см. также [6]).

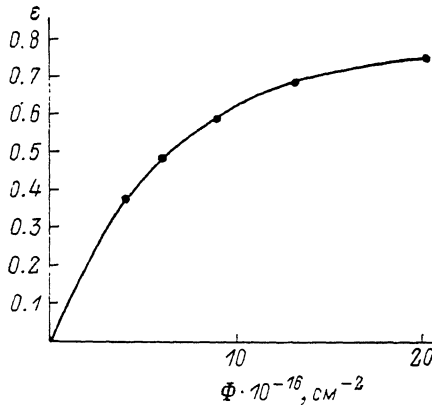


Рис. 2. Дозная зависимость относительного изменения энергии активации $n(T)$ в кристаллах $n\text{-Si}\langle\text{Ge}\rangle$, облученных при $T=78$ К.

Концентрация германия $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

При этом заметим, что среди электрически активных дефектов в облученных образцах n -типа доминирует только один тип акцепторов радиационного происхождения.

2. Тип электрической активности рассматриваемых дефектов соответствует данным ЭПР [2], согласно которым комплекс [GeV] может проявлять акцепторные свойства.

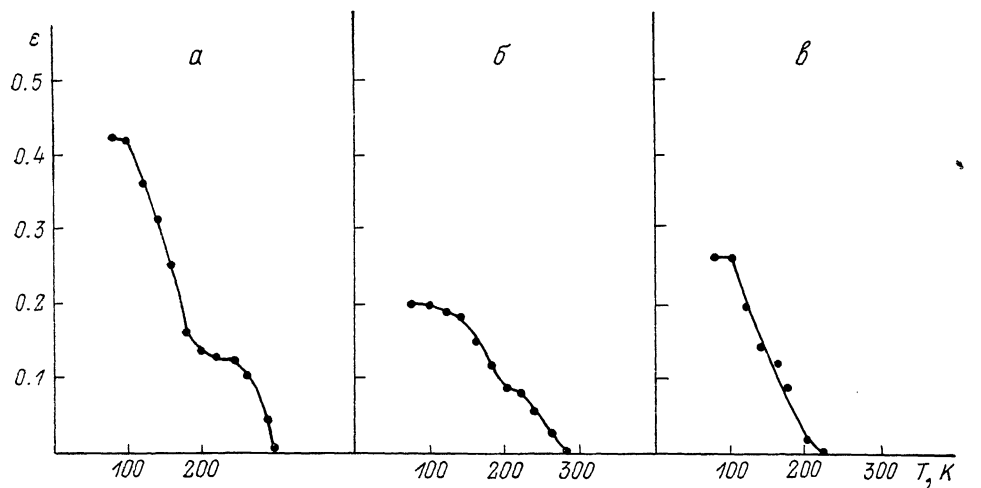


Рис. 3. Кривые изохронного отжига радиационных дефектов в $n\text{-Si}\langle\text{Ge}\rangle$, облученном при 78 К.

Концентрация примеси германия $N_{Ge} \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$: а — 0.4, б — 10, в — 20. Доза облучения $\Phi \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-2}$: а — 9, б — 5, в — 4.

3. «Размазка» акцепторных состояний обсуждаемых дефектов в полосу нескольких десятков мэВ свидетельствует о наличии вакансии в их составе, так как только комплексы вакансионного типа в силу их локальной «мягкости» обладают высокой тензочувствительностью.

4. Дефекты нестабильны при комнатной температуре и температурный интервал их эффективного отжига согласуется с аналогичными ЭПР данными для комплекса [GeV] [2].

5. Дефекты содержат изovalентные примесные атомы Ge, так как в контрольных образцах при аналогичных условиях низкотемпературного γ -облучения

среди акцепторов радиационного происхождения только A -центры, устойчивые и при комнатной температуре.

При введении примесных атомов Ge в кристаллической решетке кремния могут возникать упругие напряжения. Например, в работе [7] для образцов $\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$ наблюдалось неоднородное уширение линии ИК поглощения фосфора (на величину ~ 1 мэВ) при концентрации Ge, сравнимой с нашими значениями. Подобный эффект авторы [7] связывают с возникновением упругих напряжений в кристаллической решетке кремния при введении атомов Ge. Со своей стороны, мы заметим, что упругие напряжения обусловлены различием тетраэдрических ковалентных радиусов изовалентных атомов матрицы и примеси и могут быть локально усилены при неоднородном распределении самой изовалентной примеси. Так, в работе [8] было сделано заключение, что при выращивании кристаллов $\text{Ge}\langle\text{Si}\rangle$ примесные атомы Si неоднородно распределяются в кристаллической решетке германия, образуя скопления из 30–150 атомов. Поскольку германий и кремний образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов, можно предположить, что и в кристаллах $\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$ примесные атомы Ge также образуют скопления различных размеров.

Наличие вакансии в комплексе $[\text{GeV}]$ приводит к значительному смягчению кристаллической решетки в ближайшем окружении, что в свою очередь вызывает заметную чувствительность энергетических состояний этого комплекса к упругим напряжениям из-за кластеризования изовалентной примеси: при однородном распределении примеси образование энергетической «полосы» комплексов $[\text{GeV}]$ в несколько десятков мэВ труднообъяснимо (особенно для материалов со сравнительно низким содержанием Ge).

Ясно, что энергетические состояния комплексов $[\text{GeV}]$, находящиеся внутри примесных скоплений, будут возмущены. Оценим возможное возмущение в рамках самой простой модели, в которой скопления изолированы и сферически симметричны, а кристалл рассматривается как анизотропный упругий континуум. Деформация в таких скоплениях возникает, как мы указывали, из-за различия тетраэдрических ковалентных радиусов примесных атомов и атомов матрицы (соответственно 1.22 и 1.18 Å).

Для определения деформации воспользуемся уравнением равновесия упругого анизотропного континуума [9]

$$\partial\sigma_{ik}/\partial x_k = 0, \quad (1)$$

где σ_{ik} — тензор механических напряжений, x_k — соответствующая координата. Для того чтобы сделать явной зависимость от параметров кристалла и дефектов, запишем выражение для плотности свободной энергии F [9, 10]

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \lambda_{klij} u_{kl} u_{ij} - O_{kl} u_{kl} C(r) \quad (2)$$

и соотношение, связывающее F и σ_{ik} [11],

$$\sigma_{kl} = (\partial F / \partial u_{kl})_{T, C}, \quad (3)$$

где λ_{klij} — тензор упругих модулей; u_{ij} — тензор деформации; $C(r)$ — концентрация дефектов в скоплении ($r=0$ соответствует центру сферического скопления радиуса R), $O_{ik} = K\Omega_{ik}$ [12], K — коэффициент всестороннего сжатия; Ω_{ik} — тензор интенсивности центров дилатации. Для упрощения расчетов будем считать эти центры дилатации изотропными, т. е. $\Omega_{ik} = \Omega_0 \delta_{ik}$, где $\Omega_0 = \Delta V / (VN)$, V , N — объем и концентрация атомов матрицы, ΔV — изменение объема кристалла, отнесенное к одному примесному атому германия. На основании вышеприведенных соотношений (2) и (3) преобразуем (1) в систему уравнений

$$\lambda_{klij} u_{ij, l} = O_{kl} \nabla_l C(r), \quad (4)$$

индекс после запятой в $u_{ij, l}$ означает дифференцирование по соответствующей координате. Для кристаллов кубической симметрии, используя кристаллографическую систему координат, можно записать

$$\lambda_{iklm} = \lambda \delta_{ik} \delta_{lm} + G (\delta_{il} \delta_{mk} + \delta_{im} \delta_{kl}) + \mu \sum_{p=1}^3 \delta_{ip} \delta_{kp} \delta_{lp} \delta_{mp}, \quad \text{где } \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i=j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

и λ , G , μ — упругие модули. Для решения уравнений (4) необходимо задать $C(r)$, так как при произвольной функции $C(r)$ аналитическое решение получить не удается. Здесь мы воспользуемся решением системы уравнений (1), полученным в [13] для модельной функции:

$$C(r) = \begin{cases} C_0 \frac{R}{r} \sin\left(\frac{\pi r}{R}\right), & r \leq R, \\ 0, & r > R. \end{cases}$$

Таким образом, используя подход, описанный выше, в [13] было получено выражение для среднего гидростатического давления, оказываемого дефектами внутри скопления (в действительности, давление анизотропно),

$$P(r, \theta, \varphi) = - \frac{K^2 \Omega_0 C_0}{(\lambda + 2G + \mu)} I(r, \theta, \varphi); \quad (5)$$

здесь мы не приводим функцию I полярных координат из-за сложности (θ и φ — полярный и азимутальный углы соответственно), но заметим, что $I \sim r^{-3}$ при $r \gg R$. Для оценки P были приняты следующие значения параметров: $\lambda = 6.4 \cdot 10^{10}$ Па, $G = 7.9 \cdot 10^{10}$ Па, $\mu = -5.7 \cdot 10^{10}$ Па, $K = 9.8 \cdot 10^{10}$ Па [14]; $\theta = \varphi = 0$ (углы, при которых абсолютное значение P максимально); $R \approx 30 \text{ \AA}$ (по аналогии с оценками размеров скоплений примесных атомов кремния в кристаллах $\text{Ge}(\text{Si})$, см. выше). Расчеты показали, что при r , сравнимых с R , эффективное давление составляет $\geq 10^8$ Па. Учитывая, что вакансии и вакансионные комплексы в кремнии являются довольно «мягкими» дефектами с тензочувствительностью ≤ 10 мэВ/кбар (см., например, [15, 16]), мы заключаем, что сдвиг соответствующего уровня внутри скопления может составлять по порядку величины 10 мэВ; последнее качественно согласуется с экспериментальными данными настоящей работы.

Мы полагаем, что на начальной стадии облучения в основном проявляются примесные скопления больших размеров. Так как величина $E_{\text{эфф}}$ (или ϵ) плавно растет с дозой облучения (рис. 1, 2), то можно сделать вывод, что большим по величине скоплениями соответствуют ближайшие к E_F акцепторные уровни комплексов [GeV] (в полосе ΔE_A).

Данные изохронного отжига согласуются с вышеизложенной интерпретацией эксперимента. Действительно, с ростом N_{Ge} должны уменьшаться флуктуации в размерах скоплений примеси Ge. Поэтому доминировать будут скопления примерно одинакового размера, и отжиг дефектов, связанных с ними, будет происходить практически на одной стадии (рис. 3, в). При меньшей N_{Ge} будут экспериментально проявляться скопления разного размера, и, следовательно, температурные стадии отжига рассматриваемых дефектов могут разделиться (рис. 3, а, б).

В заключение остановимся на вопросах, требующих дальнейших исследований.

Во-первых, на основании полученных в настоящей работе данных комплекс [GeV] идентифицируется как акцептор с зарядовыми состояниями $Z_A = -1$ и $Z_A = 0$ (при смещении уровня Ферми от $\approx E_c - 0.04$ до $\approx E_c - 0.08$ эВ); в этом отношении рассматриваемый дефект отличается от изолированной вакансии в n -Si с зарядовыми состояниями V^{2-} и V^- [5], хотя амфотерность электрических свойств вакансии сохраняется и для комплекса [GeV]. В связи с обсуждаемым вопросом обратим внимание на следующее обстоятельство. В обычных условиях, для того чтобы энергия активации, определяемая по наклону соответствующего участка зависимости $n(T)$ (рис. 1) для облученного материала заметно отличалась от энергии ионизации фосфора, необходимо сильно компенсировать мелкие донорные состояния акцепторами радиационного происхождения (в данном случае — комплексами [GeV]⁻). При использованных дозах облучения это свидетельствует о большом сечении образования вторичных дефектов ($\sigma_d \approx 10^{-25}$ см² для $Z_A = -1$).

Во-вторых, при отжиге комплексов [GeV] (после низкотемпературного облучения) не наблюдалось образования А-центров в сравнимой концентрации в отличие от данных по электронному облучению Si⟨Ge⟩ [6]. Были предприняты попытки зарегистрировать ЭПР спектр Si—SL1 с помощью эффекта спин-зависимой рекомбинации с чувствительностью к А-центрам $\leq 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [17]. Однако указанный спектр не наблюдался, что также подтверждает отсутствие А-центров после отжига комплексов [GeV]. В этой связи интересен вопрос о роли примесных скоплений изовалентной примеси германия в процессах образования и отжига вторичных дефектов с участием электрически неактивных примесей в кремнии (кислород, углерод).

Авторы признательны Р. Ф. Витман за проведенные измерения спектров ИК поглощения, В. А. Храмцову за измерения ЭПР облученных образцов и В. В. Михновичу за помощь при оценке упругих напряжений, обусловленных примесными скоплениями.

Список литературы

- [1] Stohr H., Klemm W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1939. V. 241. N 4. P. 305—424.
- [2] Watkins G. D. // Trans. IEEE. 1969. V. NS-16. N 6. P. 13—18.
- [3] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.
- [4] Зубрилов А. С., Ковешников С. В. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1989. № 1342.
- [5] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [6] Brelot A., Charlemagne J. // Proc. Int. Conf. Rad. Eff. Semicond. London—N. Y.—Paris, 1971. P. 161—169.
- [7] Мильвидский М. Г., Хируненко Л. И., Шаховцов В. И. // Препринт ИФ АН УССР. Киев, 1986. № 29.
- [8] Шлимак И. С., Эфрос А. Л., Янчев И. Я. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 2. С. 257—261.
- [9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М., 1965. 204 с.
- [10] Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М., 1981. 296 с.
- [11] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., 1982. 624 с.
- [12] Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки. М., 1972. 280 с.
- [13] Артемьев В. А., Михнович В. В. // Деп. в ЦНИИ «Электроника». М., 1987. № 4631/87.
- [14] Акустические кристаллы / Под ред. М. А. Шаскольской. М., 1982. 632 с.
- [15] Семенюк А. К., Назарчук П. Ф. // ФТП. 1985. Т. 5. В. 7. С. 1331—1333.
- [16] Лебедев А. А., Султанов Н. А. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1986. № 1080.
- [17] Emtsev V. V., Khramtsov V. A., Schmalz K. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 120. P. K15—K18.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 22.01.1991
Принята к печати 31.01.1991