

## ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ЛЕГИРОВАННОМ ГЛУБОКИМИ ПРИМЕСЯМИ И ОБЛУЧЕННОМ ГЕРМАНИИ

Быковский В. А., Голубев Н. Ф., Долгих Н. И.

Исследовалась низкотемпературная ( $T=4.2$  К) фотолюминесценция (ФЛ) легированных глубокими примесями Pd, Ni, Au и облученных электронами кристаллов германия. В процессе отжига облученных материалов в спектрах ФЛ обнаружены электронно-колебательные полосы излучения с бесфоновыми линиями. Установлено, что энергетическое положение линий зависит от типа мелкой донорной примеси. Проведенный анализ условий и процессов дефектообразования и отжига позволил предположить образование комплексов  $T_i D_i V_i$ , включающих междоузельные атомы переходных металлов  $T_i$ , доноры  $D_i$  и вакансии.

Возможность внедрения атомов переходных металлов в узлы и междоузлия кристаллической решетки, незавершенность внешней и  $d$ -электронных оболочек и, как следствие, многозарядность приводят к значительному многообразию процессов комплексообразования их с мелкими примесями и собственными дефектами [1, 2]. Исследование этих процессов является естественным продолжением и дополнением изучения дефектообразования с участием остаточных технологических (С, О) и мелких примесей в полупроводниках [2, 3]. В настоящей работе методом низкотемпературной люминесценции исследовалось радиационное дефектообразование в кристаллах германия, легированных глубокими примесями переходных металлов.

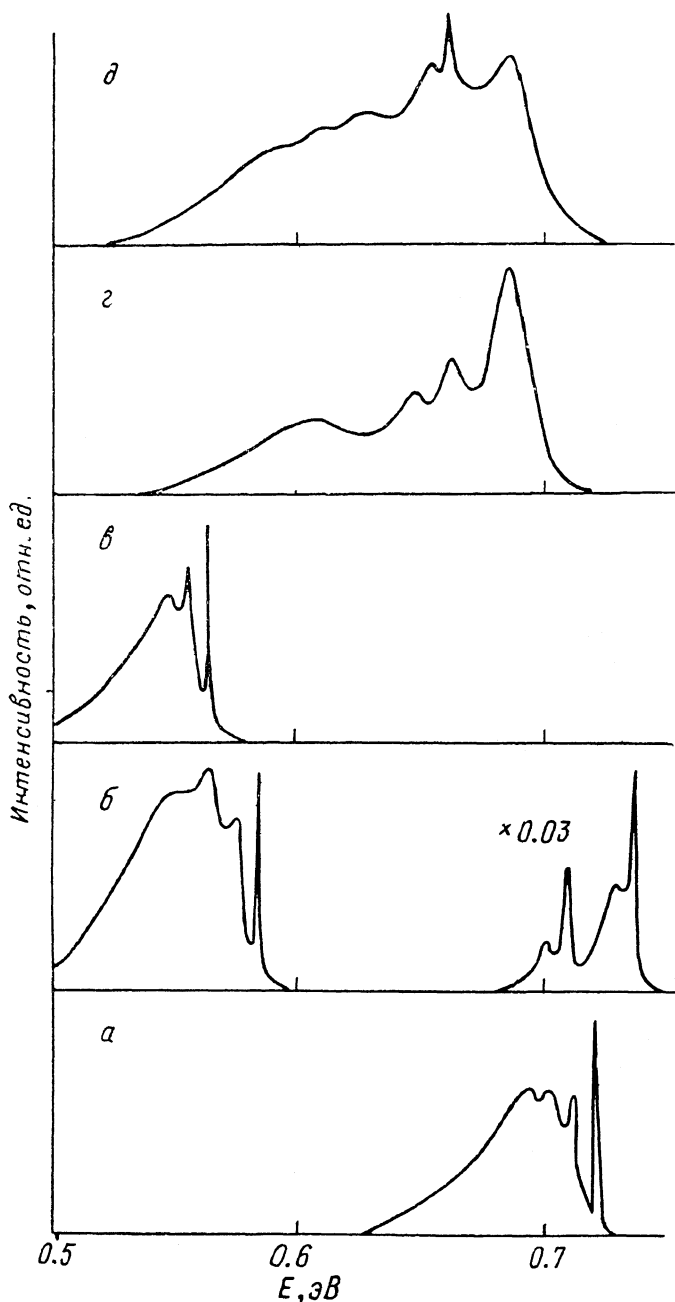
### М е т о д и к а

Исходные кристаллы германия представляли собой легированные донорами Р, As, Sb, Bi материалы с концентрацией электронов  $n=1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Диффузионное легирование образцов переходными металлами осуществлялось из напыленных или электролитически осажденных слоев при  $T=860-890$  °С в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 6—24 ч с последующей закалкой в воду. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре электронами с энергией  $E=4.7$  МэВ. Методика исследования спектров фотолюминесценции при  $T=4.2$  К и подготовки образцов изложена в [4].

### Э к с п е р и м е н т а л ь н ы е р е з у л ь т а т ы

*Германий, легированный палладием.* Исходные материалы для диффузии представляли легированные сурьмой кристаллы с  $n=5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и специально не легированные с  $n, p \approx 1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Ранее было установлено [5], что при легировании палладием в кристаллы германия вводятся центры  $P_1$  с уровнем  $E_c - 0.18$  эВ и  $P_2$  с уровнем  $E_c + 0.03$  эВ. Они идентифицированы как комплексы атомов Pd с донорной примесью ( $P_1$ ) и замещающие атомы Pd<sup>-</sup> ( $P_2$ ). Хотя эти центры вводились в значительных концентрациях [ $P_1$ ]  $\approx 8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> и [ $P_2$ ]  $\approx 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, характерных полос и линий излучения в спектрах ФЛ не обнаружено. В процессе отжига облученных электронами кристаллов  $n$ -Ge (Sb, Pd) в спектрах ФЛ обнаружена электронно-колебательная полоса с бесфоновой

линией (БФЛ) излучения 0.720 эВ (см. рисунок, *a*). БФЛ представляет собой дублет с расстоянием между компонентами 0.36 мэВ. В колебательном крыле полосы присутствуют линии, соответствующие переходам с испусканием одного (8.5 мэВ) и двух (18.4 мэВ) акустических *TA*-фононов [6]. Отмеченная полоса



Спектры фотолуминесценции при  $T=4.2$  К кристаллов германия, легированных глубокими примесями и облученных электронами.

Материал: *a* — Ge(Sb, Pd), *б* — Ge(As, Pd), *в* — Ge(Sb, Ni), *г-д* — Ge(Sb, Au). Доза облучения: *a-г, в* —  $5 \cdot 10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>, *г* — исходный. Температура отжига, °С: *a, б* — 400; *в, д* — 450.

наблюдалась в образцах, облученных потоками электронов  $(0.3 \div 1) \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> после отжига их в интервале температур  $T_{отж} = 300 - 450$  °С. Полоса характерна для исходных кристаллов Ge(Sb) с концентрацией электронов  $n = (0.1 \div 1) \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и сохранивших после диффузии примеси Pd проводимость *n*-типа.

В процессе отжига образцов при  $T_{\text{отж}} \geq 460$  °С эта полоса в спектрах ФЛ исчезала. Исследованием электрических свойств таких материалов установлено, что на высокотемпературной стадии отжига  $T_{\text{отж}} = 360-460$  °С происходят распад комплексов  $P_1+V$  и восстановление концентрации центров  $P_1$  [7]. Это указывает на несомненную связь электронно-колебательной полосы с БФЛ 0.720 эВ с комплексами  $P_1+V$ .

Для выяснения роли мелких примесей в формировании центров излучательной рекомбинации проводилось исследование на кристаллах, легированных мелкими донорами P, As, Bi. В образцах Ge (As, Pd) обнаружена полоса с БФЛ 0.585 эВ (см. рисунок, б), а в Ge (Bi, Pd) — две БФЛ 0.623 и 0.660 эВ. Этот результат указывает на непосредственное вхождение мелких доноров в состав комплексов.

*Германий, легированный никелем.* Диффузия никеля осуществлялась в аналитичные по уровню легирования мелкими донорами Sb образцы, как и в случае примеси Pd. После диффузии в спектрах ФЛ таких материалов характерных полос и линий излучения мы не обнаружили.

В спектрах ФЛ облученных электронами образцов Ge (Sb, Ni) на высокотемпературной стадии отжига  $T_{\text{отж}} = 300-450$  °С обнаружена электронно-колебательная полоса с БФЛ 0.565 эВ (см. рисунок, в). Эта полоса характерна для кристаллов с исходным уровнем легирования  $n = (0.1 \div 1) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Общий вид электронно-колебательной полосы, фоновые повторения, отношение интенсивностей полосы и БФЛ весьма схожи с характеристиками полосы в облученных кристаллах Ge (Sb, Pd) (см. рисунок, а).

В спектрах ФЛ легированных Ni и облученных образцов, но с мелкими донорными примесями P, As, Bi характерных полос не обнаружено. Если бы мелкие доноры только реализовывали определенные зарядовые состояния примесных атомов Ni и радиационных дефектов, то указанная линия проявлялась бы во всех типах этих материалов. Следовательно, можно утверждать, что донорные примеси реализуют не только зарядовые состояния компонент комплексов, но и входят, как в случае Sb, в их состав.

*Германий, легированный золотом.* Исследовались серийные материалы, легированные золотом в процессе роста. В материалах  $n$ -типа концентрации атомов Au и Sb составляли  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1.8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> соответственно. В материалах  $p$ -типа концентрация примеси Au была  $4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. В спектрах ФЛ исходных материалов обнаружена полоса излучения с максимумом 0.684 эВ (см. рисунок, г). Форма спектрального распределения интенсивности этого излучения и значительная полуширина полосы  $\sim 20$  мэВ характерны для оптических переходов зона—глубокий уровень [8]. Можно предположить, что обнаруженная полоса обусловлена переходами на глубокие донорный  $E_V + 0.04$  эВ или акцепторный  $E_C - 0.04$  эВ уровни атомов золота [8].

В спектрах ФЛ кристаллов  $n$ -Ge (Sb, Au), облученных потоком электронов  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, в процессе отжига при  $T_{\text{отж}} = 300-500$  °С обнаружена полоса излучения 0.661 эВ (см. рисунок, д). На завершающих стадиях отжига интенсивность этой полосы падала и восстанавливалась полоса 0.684 эВ, характерная для исходного материала. Это указывает на взаимодействие атомов золота с радиационными дефектами с образованием центров излучательной рекомбинации. Отметим слабую интенсивность полос излучения как в исходных, так и в облученных образцах.

## Обсуждение результатов

Из представленных экспериментальных результатов следует, что примеси переходных металлов (Pd, Ni, Au) в германии эффективно взаимодействуют с радиационными дефектами, что проявляется в образовании центров излучательной рекомбинации. В предшествующих работах [7, 10] по исследованию электрофизических свойств таких материалов было установлено, что комплексообразование определяется зарядовыми состояниями радиационных дефектов и примесей переходных металлов. Их зарядовые состояния можно обеспечить введением мелких легирующих примесей. Наблюдаемые сдвиг энергетического положения или появление БФЛ в спектрах ФЛ материалов Ge (Sb, Pd), Ge (As,

Pd), Ge (Sb, Ni) в зависимости от типа донорной примеси указывают на непосредственное вхождение донорных примесей в состав комплексов. В итоге все изложенное позволяет сделать вывод о трехкомпонентном составе комплексов, включающих атомы переходного металла, донора и радиационный дефект<sup>1</sup>. Высокотемпературная стабильность комплексов до  $T_{отж} = 450-500$  °C позволяет предположить участие вакансий. Действительно, исследование облученных нейтронами кристаллов германия показывает, что радиационные дефекты вакансионного типа отжигаются при высоких температурах ( $T_{отж} = 400-500$ °C)<sup>[8]</sup>. Для образования в значительных количествах трехкомпонентных комплексов, когда концентрации составляющих их доноров, глубоких примесей и вакансий менее  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, следует предположить высокую подвижность по крайней мере двух компонент [11]. Быстрая диффузия переходных металлов (Pd, Ni) обусловлена их миграцией по междоузлиям [12], что может привести к локализации их в междоузлиях вблизи донорной примеси. Результаты работ [13, 14] указывают на то, что атомы Au в германии при облучении переходят в междоузлия и мигрируют по кристаллу. Проведенный анализ позволяет нам предположить структуру комплексов  $T_i D_j V$ . На идентичность структуры комплексов в Ge (Sb, Pd), Ge (As, Pd) и Ge (Sb, Ni) указывает сходство в деталях формы электронно-колебательных полос в спектрах ФЛ, что отражает пространственную структуру и симметрию центров [15]. Структура комплексов в кристаллах Ge (Sb, Au) требует исследований.

Проанализируем процесс образования и распада при отжиге центров излучательной рекомбинации. В процессе диффузионного легирования палладием образуются комплексы атомов Pd с донорами Sb (центры  $P_1$ ), которые при облучении взаимодействуют с радиационными дефектами, а на заключительной стадии отжига происходит их полное восстановление [7]. Поскольку при  $T_{отж} = 350-450$  °C, что значительно ниже температуры диффузии, маловероятен переход междоузельных атомов Pd<sub>i</sub> в узлы, то, следовательно, они создаются в процессе диффузии с образованием центров Pd<sub>i</sub>D<sub>j</sub>. При облучении эти центры взаимодействуют с вакансиями.

К сожалению, в случае легирования германия никелем, электрическими измерениями не обнаружено взаимодействия радиационных дефектов с междоузельными атомами Ni<sub>i</sub> или перехода  $Ni_i \rightleftharpoons Ni_i$  в процессе облучения и отжига [10]. Результаты исследования распада твердых растворов внедрения в германии указывают на существование междоузельных атомов Ni [16]. В родственном материале кремнии обнаружены изоэлектронные ловушки, представляющие собой ассоциации междоузельных атомов переходных металлов и мелких примесей [17]. Поэтому мы склонны считать, что центры Ni<sub>i</sub>D<sub>j</sub> могут образовываться в процессе диффузии.

Для атомов золота переход их в междоузлия, по-видимому, происходит в процессе облучения. На это указывает низкий коэффициент диффузии  $D \approx 2 \cdot 10^9$  см<sup>2</sup>/с при  $T = 880$  °C [9], что связано с миграцией золота по узлам. Предполагаемый в [13, 14] переход  $Au_i \rightleftharpoons Au_i$  находит подтверждение в появлении БФЛ 0.661 эВ при облучении с последующим ее исчезновением и восстановлением полосы 0.684 эВ, характерной для исходного материала.

Предложенный механизм предполагает образование центров излучательной рекомбинации непосредственно в процессе облучения. Но рекомбинационное излучение наблюдается при  $T_{отж} \geq 300$  °C. Необходимо, однако, учесть, что исследуемые материалы, кроме переходных металлов, содержали донорные примеси. Они, хотя и в меньшей степени [7], чем в кристаллах, легированных только донорами, но взаимодействуют с вакансиями. Исследование спектров ФЛ кристаллов Ge (Sb) показывает, что излучательная рекомбинация существенно подавляется при облучении. Отжиг радиационных дефектов типа DV, DVV при  $T \geq 300$  °C [2, 3] приводит к восстановлению времени жизни неосновных носителей и появлению характерного излучения. Мы полагаем, что процесс отжига происходит с участием междоузельных атомов Ge<sub>i</sub>, покидающих стоки

<sup>1</sup> Представленное рассмотрение в основном относится к примесям Pd, Ni. Для примесей Au экспериментальных данных недостаточно для установления роли мелких доноров в дефектообразовании.

и рекомбинирующих с входящими в состав комплексов вакансиями. Здесь предложен простейший тип трехкомпонентного комплекса, две компоненты которого, несомненно, являются переходным металлом и донорной примесью. Предполагать более сложную структуру и схему образования, отжига комплекса экспериментальные данные не позволяют.

Кроме рассмотренных примесей, исследовалось радиационное дефектообразование в кристаллах германия, диффузионно легированных примесями Fe, Co, Cu, Ag, Pt. Однако достоверных данных не получено. Имеется результат по образованию центра излучательной рекомбинации с БФЛ 0.626 эВ при легировании Pd, Ni, Co, но с участием неидентифицированной фоновой примеси. Дефект устойчив до  $T_{отж} \leq 300$  °С, а тип мелкой донорной примеси (Sb, As) не влияет на энергетическое положение БФЛ. Это указывает на сложность процессов дефектообразования с участием переходных металлов. Например, в таких материалах, как Si,  $A^{III}B^V$ , простое введение этих примесей в процессе роста приводит к образованию центров излучательной рекомбинации [1, 17]. В германии же они участвуют в процессах радиационного дефектообразования, подобно остаточным примесям С, О в кремнии [2, 3], германии [2, 4]. Прогресс в понимании поведения примесей переходных металлов в полупроводниках требует дальнейших исследований.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Емцеву, О. П. Ермолаеву, Л. Ф. Макаренко за предоставление кристаллов германия, легированных донорами Р, As, Bi, и облучение образцов.

#### Список литературы

- [1] Мельяновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 192 с.
- [2] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [3] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 294 с.
- [4] Быковский В. А., Мудрый А. В., Поскребышев В. П., Ткачев В. Д. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 3. С. 479—483.
- [5] Голубев Н. Ф., Латышев А. В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 9. С. 1806—1808.
- [6] Уханов Ю. Н. Оптические свойства полупроводников. М., 1977. 368 с.
- [7] Голубев Н. Ф., Латышев А. В. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 6. С. 1166—1171.
- [8] Павков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М., 1973. 456 с.
- [9] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.
- [10] Голубев Н. Ф., Латышев А. В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 2. С. 327—330.
- [11] Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 654 с.
- [12] Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., 1972. 384 с.
- [13] Васильева Е. Д., Далуда Ю. Н., Емцев В. В., Машовец Т. В. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 2. С. 385—391.
- [14] Бояркина Н. И., Смирнов Л. С., Стась В. Ф. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 2. С. 376—378.
- [15] Стоунхэм А. Теория дефектов в твердых телах: электронная структура дефектов в диэлектриках и полупроводниках. Т. 1. М., 1978. 571 с.
- [16] Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М., 1977. 240 с.
- [17] Mohring H. D., Weber J., Sauer R. // Phys. Rev. B. 1984. V 30. N 2. P. 894—904.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Минск

Получена 10.04.1989  
Принята к печати 29.06.1989