

Колебательные моды димеров кислорода в германии

© В.В. Литвинов[¶], Л.И. Мури^{*}, Л. Линдстром[†], В.П. Маркевич^{*}, А.А. Клечко

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

^{*}Институт физики твердого тела и полупроводников,
220072 Минск, Белоруссия

[†]Lund University, Division of Solid State Physics,
S-22100 Lund, Sweden

(Получена 20 ноября 2000 г. Принята к печати 27 ноября 2000 г.)

Исследовано поглощение в инфракрасной области спектра как исходных, так и термообработанных и облученных быстрыми электронами кристаллов Ge с повышенным содержанием изотопов кислорода ^{16}O или ^{18}O . Колебательные полосы поглощения в Ge при 780, 818 и 857 см^{-1} приписаны комплексам из двух атомов кислорода (димерам) ^{16}O , а полосы при 741, 776 и 811 см^{-1} — комплексам из атомов ^{18}O . Установлено, что облучение кристаллов вблизи комнатных температур с последующим отжигом при 120–250°C приводит к увеличению интенсивности полос при 780 и 818 см^{-1} . Полоса при 857 см^{-1} не изменяет свою интенсивность при облучении и по аналогии с Si отождествляется с другой конфигурацией кислородных димеров в Ge. Энергия связи димеров, обуславливающих полосы при 780 и 818 см^{-1} , оценена на уровне 0.35–0.4 эВ.

Образование кислородных димеров (O_{2i}) — пар межузельных атомов кислорода O_i — является начальной стадией распада твердого раствора кислорода в кристаллах Si и Ge. Поэтому адекватное описание всех процессов, связанных с массопереносом и комплексобразованием атомов кислорода в этих кристаллах, не представляется возможным без знания характеристик комплексов O_{2i} . Это предопределяет повышенный интерес к идентификации свойств кислородных димеров и выяснению их микроструктуры [1–3].

Экспериментально димеры кислорода были обнаружены в Si методом колебательной спектроскопии [4]. Три локальные колебательные моды (ЛКМ) при 1060, 1012 и 1105 см^{-1} приписаны O_{2i} в Si. Проведенное теоретическое моделирование структуры димеров [5,6] показывает стабильность комплекса в двух конфигурациях: Si-O_i-Si-O_i-Si (*staggered*) и Si-O_i-Si-Si-O_i-Si (*skewed*). Первые две из указанных выше полос лучше согласуются с рассчитанными ЛКМ для первой конфигурации димера, в то время как высокоэнергетическая полоса при 1105 см^{-1} отнесена ко второй конфигурации [6]. Впервые на существование в Ge комплексов, включающих в свой состав 2 атома кислорода, было указано в работе [7] при изучении изотопического сдвига полосы при 780 см^{-1} в облученных быстрыми электронами образцах. При смешанном легировании кристаллов изотопами кислорода ^{16}O и ^{18}O наряду с полосой 780 см^{-1} обнаруживалось формирование двух новых полос при 739 и 757 см^{-1} . Было предположено, что положение всех трех полос, т.е. 780, 739 и 757 см^{-1} , соответствует изотопическому сдвигу ЛКМ кислорода в комплексах, включающих в свой состав атомы $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ соответственно. Недавно в кристаллах Ge с повышенным содержанием кислорода после их закалки от 900°C были зарегистрированы при комнатной температуре две слабые полосы при 776.5 и 813.7 см^{-1} ,

которые отнесены к кислородным димерам и(или) к термодонорам первого типа [8]. Цель данной работы — дальнейшая идентификация ЛКМ кислородных димеров в Ge путем сравнительного изучения спектров исходных и облученных кристаллов, легированных изотопами кислорода ^{16}O или ^{18}O .

Исследуемые кристаллы легировались кислородом при росте в парах воды ($\text{Ge}:^{16}\text{O}$) или при обогащении Ge изотопами ^{18}O ($\text{Ge}:^{18}\text{O}$). Концентрация межузельного кислорода O_i составляла $(0.9\text{--}2.6) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ и $(1.5\text{--}6.7) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ в образцах $\text{Ge}:^{16}\text{O}$ и $\text{Ge}:^{18}\text{O}$ соответственно. Значение концентрации O_i (N_{O}) определялось по коэффициенту поглощения в максимуме полос при 856 см^{-1} (для $^{16}\text{O}_i$) и 812 см^{-1} (для $^{18}\text{O}_i$) с использованием калибровочного множителя $1.25 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$ [9]. Образцы облучались электронами ($E \approx 4 \text{МэВ}$) потоком $6 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ вблизи комнатной температуры. Термообработка (ТО) образцов проводилась в печи с азотной атмосферой. Спектры поглощения измерялись с помощью фурье-спектрометра Bruker-113v при 10 и 300 К со спектральным разрешением 0.5 и 1.0 см^{-1} соответственно.

На рис. 1 представлены низкотемпературные спектры кристаллов $\text{Ge}:^{18}\text{O}$ и $\text{Ge}:^{16}\text{O}$ в исходном состоянии, а также после облучения быстрыми электронами и последующего отжига при 160°C в течение 30 мин. Спектры 1 и 2 измерены на образцах $\text{Ge}:^{18}\text{O}$ с различной концентрацией $^{18}\text{O}_i$ ($6.7 \cdot 10^{17}$ и $3.1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$), которая значительно превышает содержание $^{16}\text{O}_i$ ($9.6 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$) в $\text{Ge}:^{16}\text{O}$ (спектры 3 и 4). Спектры 2 и 4 облученных образцов в области 680–820 см^{-1} содержат ряд полос, известных из исследований Уэн [7], которые характеризуются изотопическим сдвигом по отношению к кислороду ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$). При этом квадрат отношения частот в максимумах полос $[\nu(^{16}\text{O})/\nu(^{18}\text{O})]^2$ соответствует таковому для антисимметричного валентного колебания O_i ($(862/818)^2 = 1.11$). Интересным является тот факт, что большинство полос, формируемых при отжиге

[¶] E-mail: litvvv@phys.bsu.unibel.by

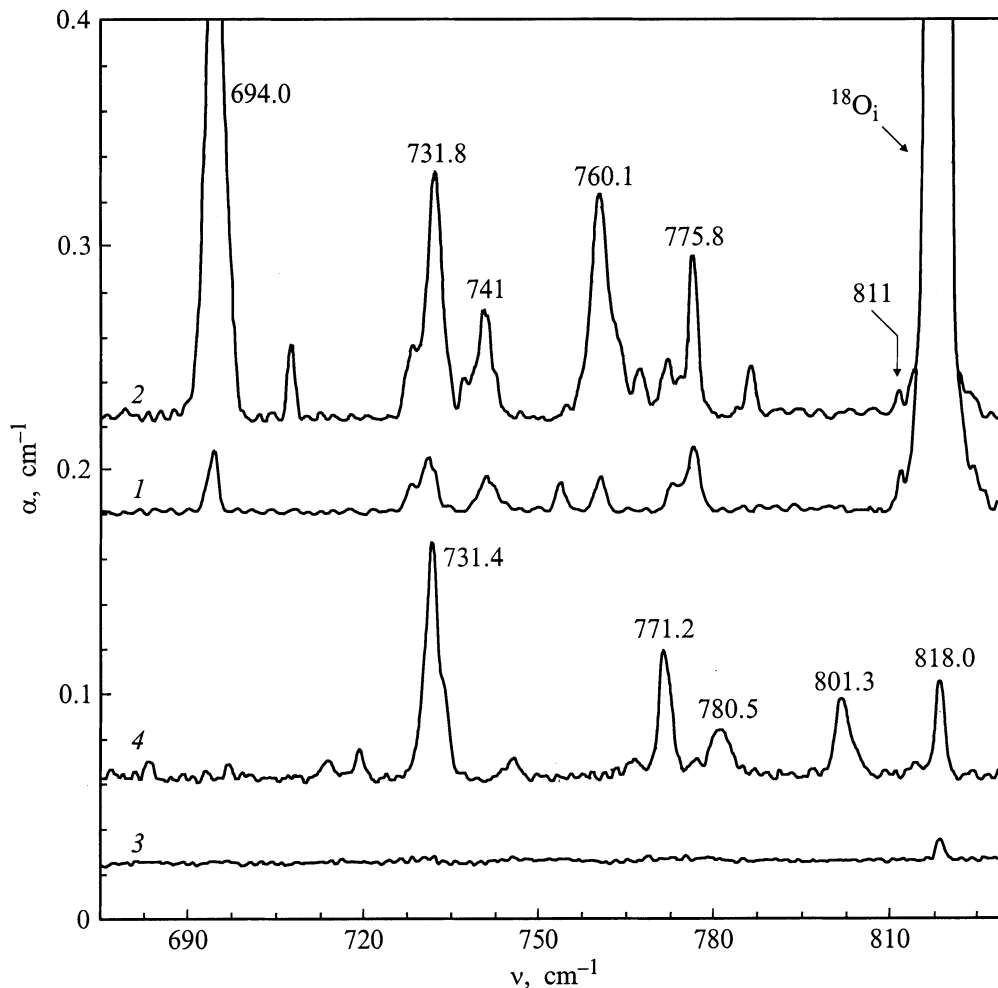


Рис. 1. Спектры поглощения при 10 К кристаллов Ge: ^{18}O (1, 2) и Ge: ^{16}O (3, 4) в исходном состоянии (1, 3) и после облучения электронами с последующим отжигом при 160°C в течение 30 мин (2, 4). Концентрация междузельного кислорода N_{O_i} , 10^{17} см^{-3} : 1 — 6.7, 2 — 3.1, 3, 4 — 0.96.

облученных кристаллов, обнаруживается и в необлученных образцах Ge: ^{18}O с повышенным содержанием кислорода после их самопроизвольного охлаждения от температуры плавления при обогащении изотопами $^{18}\text{O}_i$ (спектр 1). Облучение и последующая ТО кристаллов при температурах 120–250°C приводит лишь к многократному увеличению интенсивности полос, которые наблюдаются в исходных кристаллах с повышенным содержанием O_i (более $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Исключение составляет лишь полоса при 811 см^{-1} , интенсивность которой не претерпевает заметных изменений при облучении и последующем отжиге Ge: ^{18}O (спектры 1 и 2). В спектре 3 исходных образцов Ge: ^{16}O с пониженным содержанием кислорода наблюдается лишь малоинтенсивная полоса при 818.0 см^{-1} , вызванная антисимметричным валентным колебанием (ν_3) остаточных изотопов $^{18}\text{O}_i$ [10].

Изотопический сдвиг и зависимость интенсивности полос при 694, 732, 741, 760, 772 и 776 см^{-1} в Ge: ^{18}O , а также полос при 731, 771, 780, 801, 814 и 818 см^{-1}

в Ge: ^{16}O от концентрации O_i указывают на их связь с кислородосодержащими комплексами. В качестве таковых могут рассматриваться димеры O_{2i} и тримеры O_{3i} кислорода, а также ассоциаты кислорода с собственными дефектами решетки Ge. Принадлежность указанных полос кислородосодержащим термодонорам (ТД) исключается из-за несоответствия их спектрального положения колебательным модам этих центров [11].

Показанное на рис. 2 поведение полос в области 741 и 776 см^{-1} для подвергнутых ТО исходных кристаллов Ge: ^{18}O , а также полос 780 и 818 см^{-1} для Ge: ^{16}O после ТО, соответствует хорошо установленным свойствам димеров кислорода в Si: высокая термическая устойчивость (вплоть до температуры плавления) [12] и непосредственное участие в формировании ТД при пониженных (300–450°C) температурах [13]. Действительно, кратковременная (20 мин) ТО образцов Ge: ^{18}O при 500°C (с последующей закалкой до комнатных температур) ведет к отжигу полос при 694, 732, 760 и 772 см^{-1} при

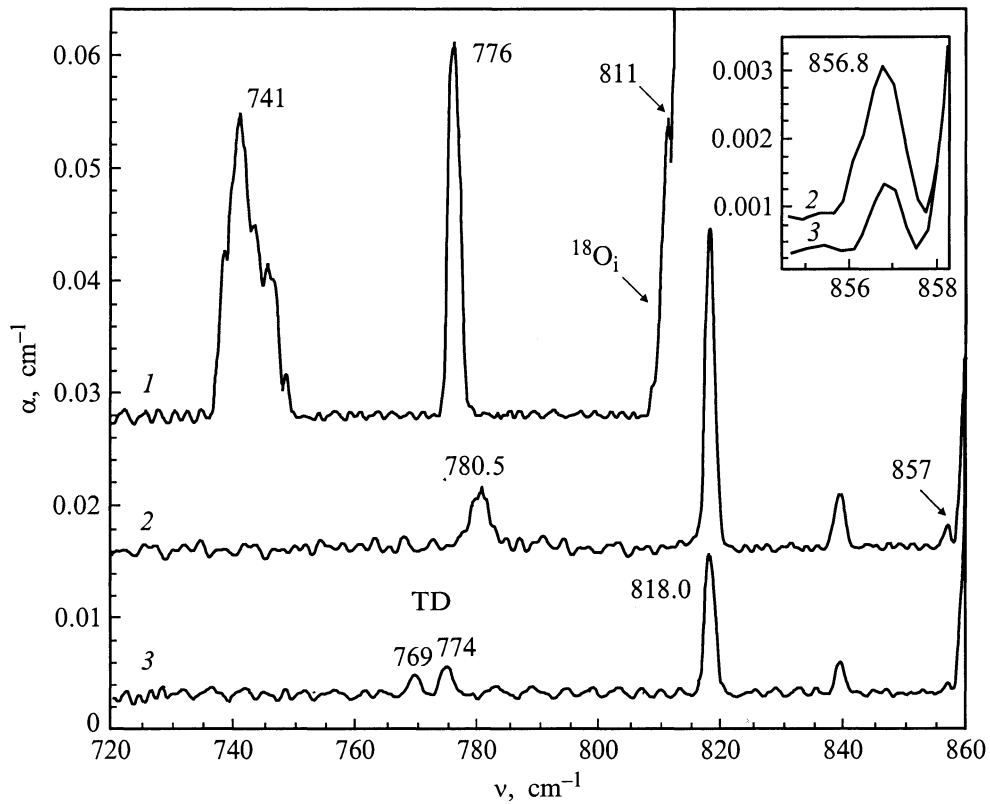


Рис. 2. Спектры поглощения при 10 К кристаллов Ge: ^{18}O (1) и Ge: ^{16}O (2, 3) после термообработки образцов при 500°C в течение 20 мин (1, 2) и при 300°C в течение 15 ч (3). Концентрация межзельного кислорода N_{O} , 10^{17} см^{-3} : 1 — 6.3, 2, 3 — 2.6. На вставке — части спектров 2, 3 при $\nu \approx 857 \text{ см}^{-1}$.

одновременном увеличении интенсивности полос при 741 и 776 см^{-1} . Отметим, что после ТО при 500°C наряду с полосами при 741 и 776 см^{-1} сохраняет свое присутствие в спектре и узкая полоса при 811 см^{-1} , хотя контроль ее интенсивности затрудняется вследствие наложения на край сильного поглощения от $^{18}\text{O}_i$.

Из сопоставления спектров 1 на рис. 1 и 2 также следует, что ТО при 500°C образцов Ge: ^{18}O с повышенным содержанием кислорода приводит к асимметрии полосы при 741 см^{-1} . Эта асимметрия является результатом наложения полосы при 741 см^{-1} на более широкую и менее интенсивную полосу с максимумом при 743–744 см^{-1} . Происхождение последней полосы мы связываем с формированием ТД высокого порядка, колебательные моды которых обуславливают широкую полосу в области 742–745 см^{-1} [11]. Аналогичная ситуация имеет место и в Si. Поглощение кристаллов Si: ^{16}O в области 1012 см^{-1} вызывается двумя видами кислородных комплексов: димерами кислорода, которые существуют в выращенных кристаллах и трансформируются в ТД на начальной стадии ТО при 350–450°C, а также ТД высокого порядка, которые формируются при продолжительном отжиге образцов [12,13].

Спектр 2 на рис. 2 показывает, что после ТО (500°C, 30 мин) образцов Ge: ^{16}O с концентрацией кислоро-

да $2.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ присутствуют полосы при 780, 818 и 857 см^{-1} , которые являются изотопическим аналогом полос при 741, 776 и 811 см^{-1} в Ge: ^{18}O . Последующий нагрев тех же образцов при 300°C в течение 15 ч ведет к формированию ТД первых типов (ТД1 и ТД2 с полосами при 769 и 774 см^{-1} [11]). Этот процесс сопровождается практически полным исчезновением полосы при 780 см^{-1} и полосы при 818 см^{-1} , накладывающейся на колебательную моду ν_3 остаточных изотопов $^{18}\text{O}_i$ (спектр 3 на рис. 2). На вставке к рис. 2 показано, что интенсивность полосы при 857 см^{-1} в процессе ТО Ge: ^{16}O при 300°C также уменьшается. Однако это уменьшение происходит с меньшей скоростью по сравнению с таковой для спада полос при 780 и 818 см^{-1} . Этот факт является свидетельством принадлежности полос при 780 и 818 см^{-1} , с одной стороны, и полосы при 857 см^{-1} , с другой стороны, кислородосодержащим комплексам различной структуры.

Принадлежность полос при 780 и 818 см^{-1} в Ge: ^{16}O , а также полос 741 и 776 см^{-1} в Ge: ^{18}O димерам кислорода вытекает и из результатов анализа спектров, измеренных при комнатной температуре на образцах с различным содержанием $^{18}\text{O}_i$ (рис. 3). Перед измерениями образцы проходили одновременную ТО при 500°C с последующим быстрым погружением в этиленгликоль

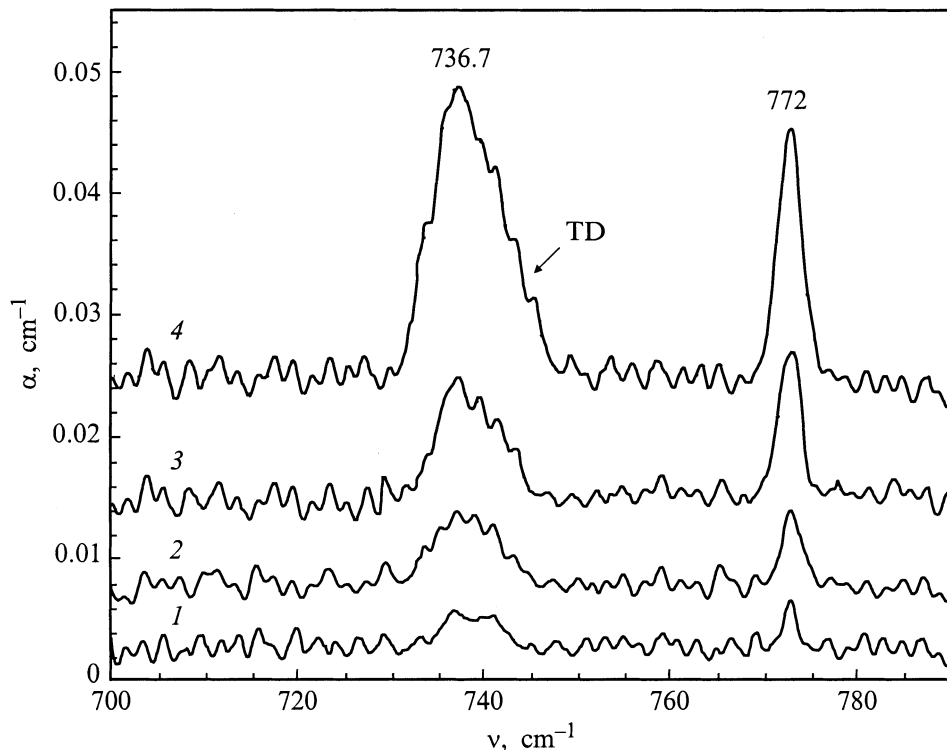


Рис. 3. Спектры поглощения при 300 К кристаллов Ge:18O с различной концентрацией O_i после термообработки при 500°C в течение 20 мин. Концентрация межузельного кислорода N_O, 10¹⁷ см⁻³: 1 — 1.9, 2 — 3.2, 3 — 4.4, 4 — 6.3.

для охлаждения. Видно, что при переходе измерения спектров от 10 К к комнатной температуре имеет место сдвиг полос на примерно 4 см⁻¹ в низкоэнергетическую область, что типично для всех наблюдаемых кислородосодержащих комплексов в Ge. Характерно, что при таком же повышении температуры измерений колебательные моды 1012 и 1060 см⁻¹ для O_{2i} в Si претерпевают незначительное (0.5–1.5 см⁻¹) смещение в область более высоких частот [14]. Поглощение с максимумом в области 737 см⁻¹ (рис. 3) характеризуется высокоэнергетическим "крылом" и отражает ситуацию, представленную в низкотемпературном спектре 1 на рис. 2 при 741 см⁻¹. Моделирование спектра в области 737 см⁻¹ показывает удовлетворительное согласие с экспериментом при наложении полосы при 736.7 см⁻¹ на широкую полосу в области 738–745 см⁻¹. Однако строгая количественная оценка площади полосы при 736.7 затруднена из-за изменения (за счет различного содержания кислорода) спектра фонового поглощения, обусловленного колебательными модами ТД высокого порядка.

Полоса при 772 см⁻¹ (776 см⁻¹ при 10 К) хорошо описывается гауссовым контуром с полушириной порядка 3 см⁻¹ и показывает квадратичную зависимость интегральной интенсивности от концентрации 18O_i в исследуемых образцах (рис. 4). Последнее характерно для полос димеров кислорода в Si и согласуется с выражением для их концентрации (N₂) в условиях достижения равновесия

реакции O_i + O_i ↔ O_{2i} и отсутствия захвата O_{2i} другими центрами [4,15]:

$$N_2 = \frac{N_{O_i}^2 g_2}{N_{sO} g_1} \exp\left(\frac{E_{b2}}{kT}\right), \quad (1)$$

где N_{sO} — плотность состояний для O_i в решетке (для Ge N_{sO} = 8.8 · 10²² см⁻³); g₁ и g₂ — числа возможных

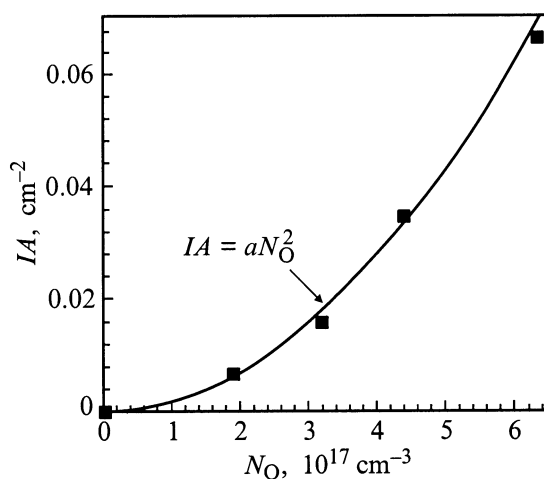


Рис. 4. Интегральная интенсивность (IA) полосы при 772 см⁻¹ в зависимости от концентрации 18O_i по данным рис. 3. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных точек квадратичной зависимостью.

Спектральное положение (ν) и полуширина (Δ) локальных колебательных мод кислородных димеров в Si [19] и Ge

	Si $\nu/\Delta, \text{см}^{-1}$		Ge $\nu/\Delta, \text{см}^{-1}$	
	10 K	293 K	10 K	293 K
$^{16}\text{O}_{2i}$	1012.4/3	1013.0/6	780.5/3	776.5/3.5
	1059.7/6	1061.8/7	818.0/2	813.7/3
	1105/1.2		856.8/1.2	
$^{18}\text{O}_{2i}$	969.3	969.7	740.7/3.5	736.7/4
	1011.9	1012.7	776.0/2.3	772.3/3
	1057		811/1.4	

размещений O_i и O_{2i} в элементарной ячейке полупроводника (для Si и Ge эти величины равны $g_1 = 4$ и $g_2 = 12$); E_{b2} — энергия связи димеров.

Представленные на рис. 4 экспериментальные значения интегральной интенсивности (IA) полосы при 772 см^{-1} аппроксимированы (сплошная линия) квадратичной зависимостью вида: $IA = aN_0^2$, где $a = 1.7 \cdot 10^{-37} \text{ см}^4$. С другой стороны, $IA = kN_2$ и отношение N_2/N_0^2 в формуле (1) определяется отношением коэффициентов a/k . Предполагая равенство дипольных моментов и массы колеблющихся осцилляторов для комплексов O_i и O_{2i} , можно считать коэффициент k равным коэффициенту пропорциональности между интегральной интенсивностью полосы при 812 см^{-1} и концентрацией $^{18}\text{O}_i$. Значение k найдено равным $3 \cdot 10^{-17} \text{ см}$ путем анализа интегральной интенсивности и коэффициента поглощения в максимуме полосы для $^{18}\text{O}_i$ в исследуемых образцах.

Расчет на основе приведенных соотношений и формулы (1) дает значение $E_{b2} = 0.34 \text{ эВ}$. С учетом сделанных допущений и неопределенностей со значением калибровочного множителя для O_i ($1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [9] и $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [16]) энергия связи комплексов O_{2i} в Ge оценивается на уровне $0.35\text{--}0.4 \text{ эВ}$. Найденная величина на $0.05\text{--}0.1 \text{ эВ}$ выше энергии связи O_{2i} в Si [4]. Это соотношение согласуется с более высокой концентрацией ТД в Ge по сравнению с Si при сравнимой концентрации O_i в образцах (см. работу [17]), а также с теоретическим выводом [18] о более высокой стабильности комплексов O_{2i} в Ge по сравнению с Si.

Сопоставление ЛКМ кислородных димеров в Si и Ge (см. таблицу) показывает соответствие их числа, а также аналогию в изотопическом сдвиге и в спектральном положении полос O_{2i} относительно моды ν_3 для O_i в Ge и Si. Действительно, отношения частот $780/1012$, $818/1060$ и $857/1105$ ($741/969$, $776/1011.9$ и $811/1057$) для $^{16}\text{O}_{2i}$ ($^{18}\text{O}_{2i}$) равны 0.77 ± 0.01 и совпадают с отношением частот мод ν_3 $856/1107$ ($812/1058$) для $^{16}\text{O}_i$ ($^{18}\text{O}_i$) в Ge и Si соответственно. Характерные особенности полос при 780 и 818 см^{-1} (741 и 776 см^{-1}) для O_{2i} в Ge: ^{16}O (Ge: ^{18}O) по отношению к их аналогам при 1012 и 1060 см^{-1} (969 и 1011.8 см^{-1}) в

Si: ^{16}O (Si: ^{18}O) заключаются в противоположном характере температурного сдвига и в инверсном соотношении соответствующих полуширин. Особенностью полос при 857 см^{-1} (811 см^{-1}) в Ge: ^{16}O (Ge: ^{18}O) является их нечувствительность к облучению и последующему отжигу кристаллов при температурах $120\text{--}250^\circ\text{C}$. Последнее характерно и для полосы 1105 см^{-1} кислородных димеров в Si [19]. Наблюдаемый в Ge: ^{16}O (Ge: ^{18}O) эффект радиационного усиления полос при 780 и 818 см^{-1} (741 и 776 см^{-1}), с одной стороны, и отсутствие такового для полосы при 857 см^{-1} (812 см^{-1}), с другой стороны, служат подтверждением результатов теоретического моделирования [5,6] о существовании двух различных конфигураций кислородных димеров в Si и Ge.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и гранта INTAS-Белоруссия 97-0824.

Список литературы

- [1] U. Gosele, K.-Y. Ahn, B.P.R. Marioton, T.Y. Tan, S.-T. Lee. *Appl. Phys.*, **A48**, 219 (1989).
- [2] S.A. McQuaid, M.J. Binns, C.Z. Londos, J.H. Tucker, A.R. Brown, R.C. Newman. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1427 (1995).
- [3] R.C. Newman. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, R335 (2000).
- [4] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 93 (1998).
- [5] S. Oberg, C.P. Ewels, R. Jones, T. Hallberg, J.L. Lindstrom, L.I. Murin, P.R. Briddon. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2930 (1998).
- [6] M. Pesola, J. von Boehm, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4022 (1999).
- [7] R.E. Whan. *Phys. Rev.*, **140**, A690 (1965).
- [8] P. Clauws, P. Vanmeerbeek. *Physica B: Condens. Matter.*, **273–274**, 557 (1999).
- [9] E.J. Millett, L.S. Wood, G. Bew. *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 159 (1965).
- [10] E. Artacho, F. Yndurain, B. Pajot, R. Ramirez, C.P. Herrero, L.I. Khirunenko, K. Itoh, E.E. Haller. *Phys. Rev. B*, **56**, 3820 (1997).
- [11] V.P. Markevich, L.I. Murin, V.V. Litvinov, A.A. Klechko, J.L. Lindstrom. *Physica B: Condens. Matter.*, **273–274**, 570 (1999).
- [12] T. Hallberg, J.L. Lindstrom. *J. Appl. Phys.*, **79**, 7550 (1996).
- [13] J.L. Lindstrom, T. Hallberg. *J. Appl. Phys.*, **77**, 2684 (1995).
- [14] T. Hallberg, J.L. Lindstrom, L.I. Murin, V.P. Markevich. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, 361 (1997).
- [15] L.I. Murin, V.P. Markevich. *Proc. 7th Int. Conf. "Shallow-Level Centers in Semicond."* (World Scientific, Singapore, 1997) p. 339.
- [16] W. Kaiser, C.D. Thurmond. *J. Appl. Phys.*, **32**, 115 (1961).
- [17] C.S. Fuller. *J. Phys. Chem. Sol.*, **19**, 18 (1961).
- [18] D.J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 861 (1996).
- [19] J.L. Lindstrom, T. Hallberg, D. Aberg, B.G. Svensson, L.I. Murin, V.P. Markevich. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, 367 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Vibrational modes of oxygen dimers in germanium

V.V. Litvinov, L.I. Murin*, J.L. Lindstrom†,
V.P. Markevich*, A.A. Klechko

Belarusian State University,
220050 Minsk, Belarus

*Institute of Solid State and Semiconductor Physics,
220072 Minsk, Belarus

†Lund University, Division of Solid State Physics,
S-221 00 Lund, Sweden

Abstract Infrared absorption of as-grown, heat-treated and electron irradiated Ge crystals enriched with either ^{16}O or ^{18}O oxygen isotopes has been studied. Vibrational absorption bands at 780, 818 and 857 cm^{-1} (741, 776 and 811 cm^{-1}) were ascribed to di-oxygen complexes (dimers) in Ge: ^{16}O (Ge: ^{18}O). The intensity of the bands at 780 and 818 cm^{-1} were found to increase substantially in irradiated samples upon annealing in the temperature range 120–250°C, while no rise in the intensity of the 857 cm^{-1} band was observed. It has been inferred that there are two configurations of oxygen dimers in Ge similar to the situation in Si. The binding energy of the dimer giving rise to the bands at 780 and 818 cm^{-1} was estimated to be about 0.35–0.4 eV.