

Локальные колебательные моды комплекса кислород–вакансия в германии

© В.В. Литвинов, Л.И. Мурин*, Дж.Л. Линдстром†, В.П. Маркевич*, А.Н. Петух

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 29 октября 2001 г. Принята к печати 1 ноября 2001 г.)

Исследовано инфракрасное поглощение обогащенных изотопами ^{16}O и(или) ^{18}O кристаллов Ge n - и p -типа проводимости после облучения электронами с энергией 6 МэВ. Спектры инфракрасного поглощения измерялись при комнатной температуре и 10 К. Дополнительно к известным полосам кислородсодержащих дефектов обнаружены новые линии при 669, 944 и 990 см^{-1} . Отжиг этих полос происходит в области температур 120–140°C и коррелирует с отжигом полосы при 621 см^{-1} , приписанной ранее комплексу кислород–вакансия в Ge. Установлена одинаковость температурного (10 \rightarrow 300 К) и изотопического ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) сдвигов полос при 621 и 669 см^{-1} . Найдено, что эти полосы принадлежат различным зарядовым состояниям центра с уровнем энергии вблизи $E_v + 0.25 \pm 0.03$ эВ. Предполагается, что таким дефектом является комплекс кислород–вакансия (А-центр). Малоинтенсивные полосы при 944 и 990 см^{-1} отнесены к комбинации валентных антисимметричных мод при 621 и 669 см^{-1} с симметричной модой при 320 см^{-1} для нейтрального и отрицательно заряженного состояний А-центра соответственно.

1. Введение

Комплекс кислород–вакансия (VO) или А-центр является одним из основных и наиболее изученных дефектов в кристаллах Si, выращенных методом Чохральского и облученных высокоэнергетическими частицами [1,2]. Центр имеет отрицательное парамагнитное (VO)⁻ и нейтральное (VO)⁰ состояния, с которыми связаны локальные колебательные моды (ЛКМ) при 836 и 885 см^{-1} соответственно. Недавно [3] для двух зарядовых состояний А-центра в Si были обнаружены дополнительные слабые полосы при 1370 и 1430 см^{-1} , приписанные комбинации антисимметричной и симметричной мод колебаний кислорода в составе комплекса.

Идентификация А-центра в Ge является менее определенной из-за малой информативности метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для изучения структуры дефектов в этих кристаллах [4]. Поэтому основным методом контроля А-центров в Ge может служить колебательная ИК спектроскопия (ИК — инфракрасная). До сих пор с комплексом кислород–вакансия в Ge связывают лишь полосу при 620 см^{-1} , которая была обнаружена в работах Уэн [5,6]. Однако наблюдаемый разброс температуры отжига (от 50 до 150°C) полосы при 620 см^{-1} [5–7] делает неоднозначным контроль А-центра по данной полосе и указывает на ее возможную принадлежность лишь одному из зарядовых состояний комплекса. Цель данной работы — дальнейшее исследование ЛКМ А-центра в кристаллах Ge при различном положении уровня Ферми в исследуемых образцах.

2. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы Ge n - и p -типа проводимости, обогащенные изотопами ^{16}O и(или) ^{18}O до концентрации $(1-4) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Концентрация межзельных атомов ^{16}O и ^{18}O определялась по интенсивности полос поглощения в области 856 и 812 см^{-1} с использованием калибровочного множителя $1.25 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$ [8]. Концентрация дырок в исходном p -Ge составляла $p_0 = (1.3-1.7) \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$ и задавалась легированием образцов примесью Ga. Концентрация электронов в исходных кристаллах n -типа варьировалась в диапазоне от $n_0 = 2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ путем легирования примесью Sb или дополнительного введения кислородсодержащих термодоноров (ТД) при температуре 350°C в течение 200 ч. В качестве контрольных образцов использовались кристаллы n -Ge ($\rho \approx 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с низким содержанием кислорода ($< 5 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$). Образцы облучались при комнатной температуре электронами с энергией 6 МэВ в диапазоне потоков $(1-30) \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$.

Измерения ИК поглощения выполнялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 113v при температурах 12 и 300 К со спектральным разрешением 0.5 и 1.0 см^{-1} соответственно. Положение уровня Ферми в измеряемых образцах контролировалось по температурным (80–300 К) зависимостям концентрации носителей заряда, определяемой методом эффекта Холла. Дополнительный контроль типа проводимости исходных и облученных кристаллов осуществлялся с помощью термозонда.

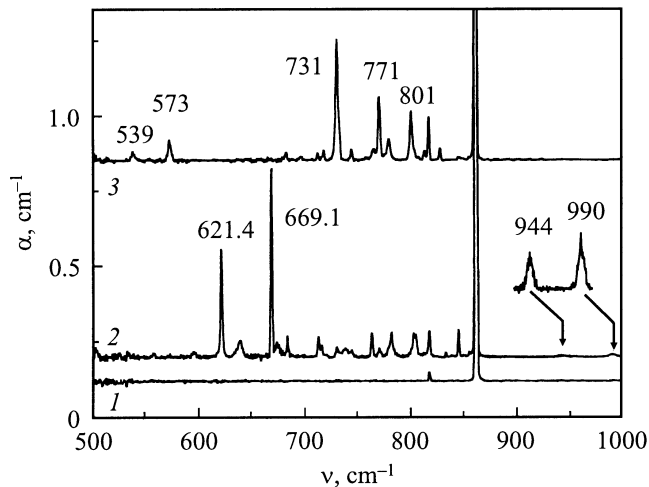


Рис. 1. Низкотемпературные (10 К) спектры поглощения образцов $n\text{-Ge}:\text{}^{16}\text{O}$ в исходном состоянии (1), после облучения потоком электронов $1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (2) и последующего отжига при $T = 160^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (3).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены низкотемпературные спектры образцов $n\text{-Ge}:\text{}^{16}\text{O}$ ($n_0 = 1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) в исходном состоянии, после облучения электронами потоком $1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и после последующего отжига при температуре 160°C в течение 30 мин. Облучение образцов приводило к $n \rightarrow p$ конверсии типа проводимости, к стабилизации уровня Ферми при низких температурах в области $E_v + 0.25 \pm 0.03 \text{ эВ}$ и к введению ряда полос поглощения. Отметим, что ни одна из этих полос не наблюдалась после облучения контрольных кристаллов с низким содержанием кислорода. Обращает на себя внимание присутствие в спектре облученных кристаллов двух наиболее интенсивных полос при 621.4 и 669.1 см^{-1} , первая из которых приписана в работах Уэн [6,7] комплексу кислород–вакансия, а вторая полоса при 669.1 см^{-1} наблюдается впервые. Спектральное положение полос при 621.4 и 669.1 см^{-1} в 1.32 раза отличается от положения соответствующих ЛКМ при 835.8 и 885.2 см^{-1} для нейтрального и отрицательного состояний А-центра в Si [2,3]. Такое же соотношение имеет место и для антисимметричных валентных мод межузельного кислорода (O_i) при 862.5 и 1136.4 см^{-1} в Ge и Si соответственно. К числу ранее ненаблюдавшихся полос можно отнести и две малоинтенсивные полосы при 944 и 990 см^{-1} , которые сдвинуты относительно полос при 621 и 669 см^{-1} на 321 и 323 см^{-1} соответственно и по аналогии с полосами при 1370 и 1430 см^{-1} в Si [3] могут представлять собой комбинационные моды антисимметричного и симметричного колебаний кислорода в двух зарядовых состояниях А-центра.

Полосы при 621.4 и 669.1 см^{-1} сдвигаются до 611 и 657 см^{-1} в спектрах, измеренных при комнатной температуре. Температурный сдвиг обеих полос на ве-

личину 11–12 см^{-1} в 2–3 раза превышает таковой для других полос, связанных с межузельным кислородом и известными кислородсодержащими комплексами в Ge. В спектрах образцов $n\text{-Ge}:\text{O}$, конвертированных облучением в p -тип проводимости, так же как и в спектрах сильно облученных кристаллов $p\text{-Ge}:\text{O}$, полосы при 621.4 и 669.1 см^{-1} имеют сравнимую интенсивность как при 10 К, так и при 300 К (полосы при 611 и 657 см^{-1}). Соотношение между интенсивностями указанных полос не претерпевает заметных изменений при использовании в процессе измерений фильтров, предотвращающих поглощения Ge и, тем самым, перезарядку образцов за счет захвата неравновесных носителей заряда. Это служит свидетельством одновременной реализации двух зарядовых состояний комплексов благодаря стабилизации уровня Ферми на уровне центра в нижней половине запрещенной зоны (вблизи $E_v + 0.25 \pm 0.03 \text{ эВ}$).

Низкотемпературные спектры на рис. 2 для облученных кристаллов $\text{Ge}:\text{}^{18}\text{O}$ и $\text{Ge}:\text{}^{16}\text{O} + \text{}^{18}\text{O}$ показывают изотопический сдвиг ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) обеих полос при 621.4 и 669.1 см^{-1} в низкоэнергетическую область до 589.6 и 635.4 см^{-1} соответственно. При этом квадрат отношения частот $[\nu(^{16}\text{O})/\nu(^{18}\text{O})]^2$ для обеих полос равен 1.11 и совпадает с таковым для антисимметричной валентной моды ν_3 межузельных атомов кислорода (O_i) в $\text{Ge}:(862/818)^2 = 1.11$. Таким образом, обе полосы при 621.4 и 669.1 см^{-1} могут быть отнесены к антисимметричным колебаниям двухвалентных атомов кислорода в составе радиационных дефектов. Отсутствие смешанных мод в спектре Ge, обогащенного смесью изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O , указывает на вхождение в состав данного комплекса одного атома кислорода. Высокая интенсивность полос при 621.4 (589.6) и 669.1 (635.4) см^{-1} по отношению к интенсивности других полос кислородсодержащих дефектов в спектрах облу-

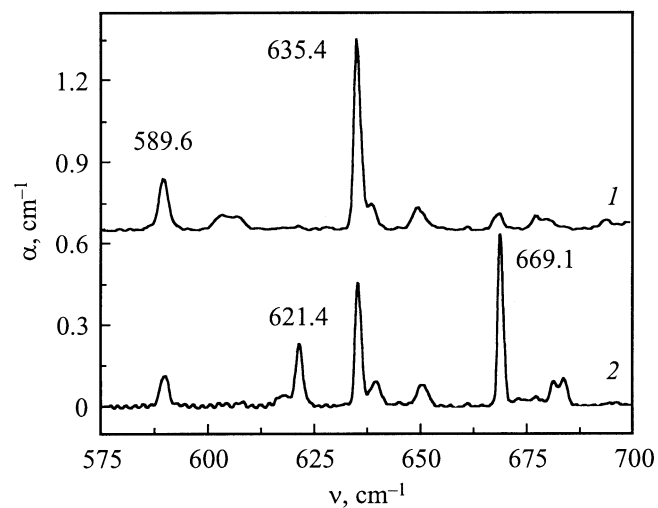


Рис. 2. Спектры поглощения при 10 К образцов $n\text{-Ge}$, обогащенных изотопом ^{18}O (1) и смесью изотопов ^{16}O и ^{18}O (2), после облучения потоком электронов $1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

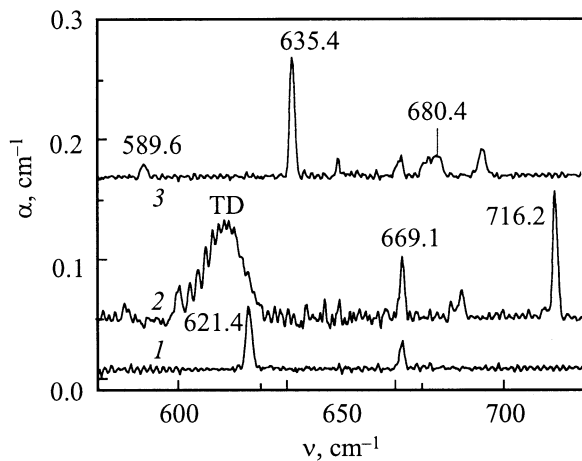


Рис. 3. Низкотемпературные (10 К) спектры поглощения обогащенных изотопами ^{16}O образцов: 1 — $p\text{-Ge}^{16}\text{O}$ и 2 — $n\text{-Ge}$ с термодонорами. Спектр 3 — образец $n\text{-Ge}^{18}\text{O}$. Облучение производилось потоком $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

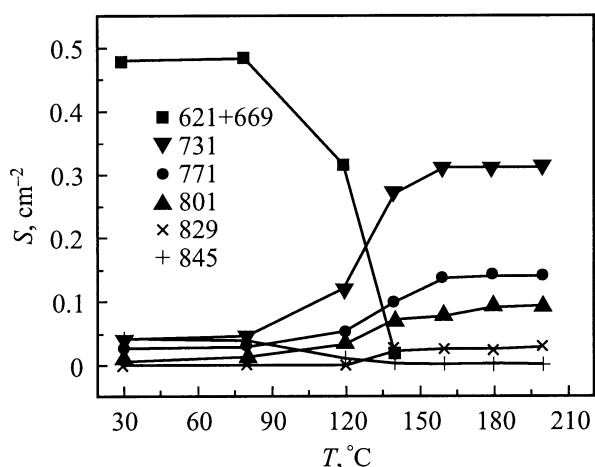


Рис. 4. Зависимости интегральной интенсивности (S) полос от температуры (T) изохронного отжига (в течение 30 мин) кристаллов $n\text{-Ge}^{16}\text{O}$, облученных потоком электронов $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Разные символы соответствуют пикам спектров ($\nu, \text{ см}^{-1}$), указанным цифрами внутри рисунка.

ченных кристаллов $\text{Ge}^{16}\text{O} (^{18}\text{O})$ согласуется с представлениями об их принадлежности к комплексам, являющимся результатом прямого взаимодействия атомов O_i с первичными радиационными дефектами—вакансиями.

В пользу принадлежности полос при 621.4 и 669.1 см^{-1} различным зарядовым состояниям А-центра в Ge свидетельствует и наблюдаемая зависимость их относительной интенсивности от положения уровня Ферми в измеряемых образцах, которая проявляется после облучения и на стадии отжига облученных образцов с различным уровнем и видом легирования. На рис. 3 представлены фрагменты спектров в области данных полос для одновременно облученных электронами образцов $p\text{-Ge}^{16}\text{O}$ ($p_0 = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$),

$n\text{-Ge}^{16}\text{O}$ с предварительно введенными термодонорами ($n_0 = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и $n\text{-Ge}^{18}\text{O}$ ($n_0 \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Низкий поток электронов ($1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) обеспечивал локализацию уровней Ферми вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости в облученных образцах p - и n -типа соответственно. Видно, что после облучения $n\text{-Ge}^{18}\text{O} (^{18}\text{O})$ в спектрах доминирует полоса при 669 (635) см^{-1} , в то время как в облученном $p\text{-Ge}^{16}\text{O}$ — полоса при 621 см^{-1} .

Характерной особенностью спектра 2 (рис. 3) для облученного $n\text{-Ge}^{16}\text{O}$ с предварительно введенными ТД является присутствие интенсивной полосы при 716.2 см^{-1} (707.6 см^{-1} при 300 К). Изотопический аналог данной полосы при 680.4 см^{-1} имеет весьма низкую интенсивность при одинаковом облучении $n\text{-Ge}^{18}\text{O}$ без ТД (ср. спектры 2 и 3 на рис. 3). Полоса при 716 см^{-1} незаметна после облучения $p\text{-Ge}$ и после радиационной $n \rightarrow p$ конверсии $n\text{-Ge}$. Это указывает на ее принадлежность к центрам с энергетическим уровнем в верхней половине запрещенной зоны, скорость формирования которых возрастает в присутствии ТД. Отжиг центров с полосой при 716 см^{-1} происходит в области температур 150–160°С.

В процессе изохронного отжига кристаллов n - и $p\text{-Ge}$, облученных различным потоком электронов, наблюдается относительное изменение интенсивности полос при 621.4 и 669.1 см^{-1} , хотя суммарное значение интегральной интенсивности обеих полос обнаруживает одинаковое поведение при отжиге различных образцов. Как показано на рис. 4, отжиг центра, ответственного за полосы при 621.4 и 669.1 см^{-1} , происходит в интервале температур 120–140°С и сопровождается коррелированным (по температуре и интегральной интенсивности) введением полос при 731, 771 и 801 см^{-1} . В этой же температурной области отжигаются малоинтенсивные моды при 845, 944, 990 см^{-1} и появляются новые полосы при 829, 573 и 539 см^{-1} (см. спектр 3 на рис. 1).

Полученные результаты показывают полную спектроскопическую аналогию полос при 621 и 669 см^{-1} , как и их комбинационных мод при 944 и 990 см^{-1} , с соответствующими ЛКМ для нейтрального и отрицательного зарядовых состояний комплекса VO в Si [1–3]. Большинство исследователей [9–11] связывают с А-центром в Ge акцепторный уровень при $E_c - 0.25 \pm 0.02$ эВ на том основании, что его введение наблюдается в кислородсодержащих кристаллах, а температура отжига (150–160°С) близка к таковой для полосы 621 см^{-1} . Однако при такой идентификации полос и уровня А-центра нельзя объяснить наблюдаемую нами (см. спектры на рис. 1 и 2) реализацию двух зарядовых состояний центров при стабилизации равновесного уровня Ферми в области $E_v + 0.25 \pm 0.03$ эВ. Принадлежность полос при 621.4 и 669.1 см^{-1} центру с уровнем энергии в нижней половине запрещенной зоны представляется весьма правдоподобной и с учетом данных, приведенных в работах [12,13]. Согласно этим работам, облучение обогащенных кислородом кристаллов Ge приводит к эффективному образо-

ванию центров с уровнем $E_v + 0.27$ эВ. Сечение образования этих центров при облучении n -Ge:O гамма-квантами ^{60}Co найдено близким к сечению образования разделенных пар Френкеля [14], а отжиг происходит в той же температурной области, что и отжиг полос при 621.4 и 669.1 см^{-1} .

Для более детального установления природы и соответствия полос при 621.4, 669.1 и 716.2 см^{-1} определенным зарядовым состоянием дефектов планируется проведение комплексных оптических (ИК поглощение) и электрических (релаксационная спектроскопия глубоких уровней) измерений на облученных кислородсодержащих кристаллах Ge n - и p -типа проводимости.

4. Заключение

В облученных быстрыми электронами кристаллах n - и p -Ge, обогащенных изотопами кислорода ^{16}O и (или) ^{18}O , обнаружены новые полосы при 669, 944 и 990 см^{-1} . Наиболее интенсивная из наблюдаемых полос при 669 см^{-1} приписана отрицательному состоянию комплекса кислород–вакансия $(\text{VO})^-$, а известная полоса при 621 см^{-1} отождествлена с его нейтральным состоянием $(\text{VO})^0$. Малоинтенсивные полосы при 944 и 990 см^{-1} отнесены к комбинации валентных антисимметричных мод при 621 и 669 см^{-1} с симметричной модой при 320 см^{-1} . Частоты валентных антисимметричных мод для комплексов $(\text{VO})^0$ и $(\text{VO})^-$ при температурах 10 и 300 К в кристаллах Ge, обогащенных различными изотопами кислорода, приведены

Спектральное положение локальных колебательных мод (в см^{-1}) при температурах 10 и 300 К для комплексов кислород–вакансия в германии

Изотоп кислорода	$(\text{VO})^0$		$(\text{VO})^-$	
	10 К	300 К	10 К	300 К
^{16}O	621.4	611	669.1	657
^{18}O	589.6	578	635.4	624

в таблице. При облучении кристаллов n -Ge с предварительно введенными термодонорами обнаружено эффективное формирование комплексов с полосой при 716 см^{-1} . Сделан вывод о принадлежности A -центру в Ge энергии уровня при $E_v + 0.25 \pm 0.03$ эВ.

Авторы выражают благодарность фонду ИНТАС–Беларусь (проект № 97-0824) за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev. **121**(4), 1001 (1961).
- [2] B. Pajot, S. McQuaid, R.C. Newmann, C. Song, R. Rahbi. Mater. Sci. Forum, **143–147**, 969 (1994).

- [3] J.L. Lindstrom, L.I. Murin, V.P. Markevich, T. Hallberg. Physica B, **273–274**, 291 (1999).
- [4] J. Baldwin. Appl. Phys., **36**(3), 793 (1965).
- [5] R.E. Whan. Appl. Phys. Lett., **6**(11), 221 (1965).
- [6] R.E. Whan. Appl. Phys. Lett., **37**(6), 2435 (1966).
- [7] J.P. Becker, J.C. Corelli. J. Appl. Phys., **36**(11), 3606 (1965).
- [8] E.I. Millett, L.S. Wood, G. Bew. Brit. J. Appl. Phys., **16**, 1593 (1965).
- [9] N. Fukuoka, H. Saito, Y. Kambe. Japan. J. Appl. Phys., **22**, L353 (1983).
- [10] В.В. Литвинов, В.И. Уренев, В.А. Шершель. ФТП, **17**, 1623 (1983).
- [11] J. Fage-Pedersen, A.N. Larsen. Phys. Rev. B, **62**, 10 116 (2000).
- [12] Л.А. Гончаров, В.В. Емцев, Т.В. Машовец, С.М. Рывкин. ФТП, **6**, 424 (1972).
- [13] В.В. Литвинов, В.И. Уренев, В.А. Шершель. ФТП, **18**, 1131 (1984).
- [14] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).

Редактор Т.А. Полянская

Local vibrational modes of an oxygen-vacancy complex in germanium

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

Belarusian State University,
220050 Minsk, Belarus

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

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

Abstract The infrared absorption of n - and p -type Ge crystals enriched with ^{16}O and/or ^{18}O isotopes has been studied after irradiation of the crystals with fast electrons of 6 MeV energy. Absorption spectra were measured at 10 K and 300 K. In addition to absorption bands peculiar to oxygen-related complexes observed in previous studies, new lines were discovered at 669, 944 and 990 см^{-1} . Those lines were annealed out in the temperature range 120–140°C and their annealing behavior coincided with that of a band at 621 см^{-1} earlier ascribed to a vacancy-oxygen (VO) complex in Ge. The bands at 621 and 669 см^{-1} showed identical temperatures (10 K→300 K) and oxygen isotope ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) shifts. It was found that the lines related to different charge states of a defect with the energy level around $E_v + 0.25$ eV. The VO complex (A -center) is suggested to be such a defect. The weakly intense bands at 944 and 990 см^{-1} are identified as combinations of the asymmetric stretching modes at 621 and 669 см^{-1} with a symmetric one at about 320 см^{-1} for the A -center neutral and negatively charged states respectively.