

# 快速热处理下镍对锗单晶电学性能的影响

梁萍兰<sup>1</sup>, 郑忠云<sup>2</sup>, 张存磊<sup>1</sup>, 王少锋<sup>1</sup>, 席珍强<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018; 2. 西南油气田分公司, 成都 610051)

**摘 要:** 采用磁控溅射法在 n-Ge 表面镀镍薄膜,通过改变快速热处理时间研究镍对锗单晶的导电型号、电阻率和少子寿命的影响,以及镍在锗中的扩散行为。结果表明:镍在锗中具有向内扩散和向外扩散两种行为,并以受主状态存在,改变了锗内部的载流子的分布;775℃热处理后,镍受主完全补偿原有的施主,使锗由 n 型转变为 p 型,随着热处理时间的增加,电阻率下降,镍受主浓度增加。即使微量的镍就可以使锗的少子寿命直线下降至零点几微秒,这表明镍在锗中会引入深能级。

**关键词:** 锗单晶; 镍; 快速热处理

**中图分类号:** TN304.11

**文献标识码:** A

## 0 引 言

锗及其化合物(如  $\text{GeCl}_4$  和  $\text{GeO}_2$ )由于具有红外波段高透明性、高晶格完整性、高机械强度、高载流子迁移率,近年来,作为关键材料已得到大量应用。锗单晶不仅成功应用于红外光学透镜及窗口、 $\gamma$  射线探测器中,还可作为 III-V 族基光电器件的衬底材料,以及理想的高速集成电路的沟道材料<sup>[1]</sup>。金属污染很容易在锗晶体的生长或晶片加工过程中产生,并损害锗基器件的性能。因此研究锗中金属的行为对于制备高质量的锗基器件具有相当重要的现实意义。

金属杂质在锗中主要以替代位的形式存在,部分以间隙杂质形式存在。一种金属在锗中能够产生多次电离,对应地引入多个能级。因此,金属对锗及器件的影响一直以来是研究的热点<sup>[2-6]</sup>。对于 Ni,最先由 Tyler W W 等<sup>[7]</sup>采用霍尔效应研究了镍在锗中引入的能级;2006 年,Forment S 等<sup>[8]</sup>通过深能级瞬态谱验证了之前的结论,并做了进一步的研究;2010 年,Lauwaert J 等<sup>[9]</sup>研究了其在锗中的少数载流子俘获特性。近年来发展的快速热处理技术是目前广泛应用于材料加工与制备的一种工艺,但关于

快速热处理条件下镍在锗中的电学行为和扩散行为的研究还很少。本文采用磁控溅射法在锗的表面镀上镍薄膜,经过快速热处理,研究其扩散行为和对锗的电学性能的影响。

## 1 实 验

### 1.1 样品预处理

采用厚度约 0.8 mm 的锗单晶片,(111)晶面,导电类型为 n 型,掺杂浓度约为  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,电阻率约为  $35 \Omega \cdot \text{cm}$ ,少子寿命约为  $65 \mu\text{s}$ 。锗单晶片分别于丙酮和无水乙醇中在超声条件下清洗 15 min,再于  $V(\text{HNO}_3) : V(\text{HF}) = 2.5 : 1$  的混合溶液中进行抛光腐蚀,用去离子水漂洗,氮气枪吹干,备用。再采用磁控溅射法在锗片表面镀上厚度约为 100 nm 的镍薄膜。

### 1.2 快速热处理实验

实验采用 RTP-300 型快速热处理炉(北京东之星应用物理研究所研制)。

775℃时镍在锗中的扩散系数和溶解度都比较大,因此选定在该温度下进行热处理。实验条件为  $\text{N}_2$  作保护气氛、775℃下热处理时间分别为 15、30、60、90、120、150、180、210 s。冷却条件为 30 s 内在

热处理腔室中 N<sub>2</sub> 保护下冷却至约 300℃ 后取出冷却至室温。

样品测试前于 V(HNO<sub>3</sub>) : V(HF) = 2.5 : 1 的混合溶液中抛光约 10 s, 以去除表面残余的镍以及化合物。

1.3 样品表征

采用半导体导电型号鉴别仪测试样品的导电型号, 四探针测试仪测试电阻率。少子寿命是在 WT-2000 型 μ-PCD 微波光电导衰减仪上进行的。其原理是利用光照射在半导体中激发出非平衡载流子, 然后停止光照, 测量两端电压或体电阻的变化规律而得出非平衡载流子的衰减过程, 测定其少子寿命。

采用 SSM 2000 型扩展电阻测试仪测试扩展电阻(spreading resistance profiling, SRP), 测试步长为 1 μm, 从而获得样品内部载流子浓度随深度的变化。

2 结果与讨论

2.1 镍对锗的电学行为的影响

2.1.1 镍对锗的电阻率和导电型号的影响

实验结果表明, 样品经热处理后, 导电类型都由原来的 n 型均转变为 p 型, 且电阻率随着热处理时间的延长而减小, 如图 1 所示。当温度达到 775℃ 时, 镍在锗中的扩散系数约为 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>[10], 导致了锗表面大量的 Ni 快速扩散进入锗内部。快速冷却至室温后, 进入锗中的镍主要以单受主的形式固溶在锗中, 与原始 n 型样品中的施主发生补偿效应, 且镍受主的浓度远大于原有施主的浓度, 从而使样品的导电型号改变为 p 型。

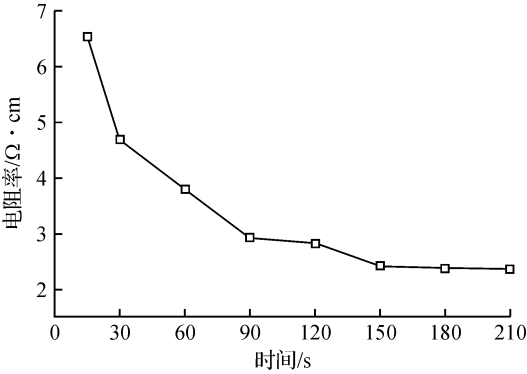


图 1 快速热处理时间对样品电阻率的影响  
注: 热处理后锗片均为 p 型。

由电阻率与载流子浓度的换算关系式:

$$\rho = 1 / q p \mu_p \tag{1}$$

校正迁移率 μ<sub>p</sub> 与镍含量的关系式<sup>[11]</sup>:

$$\mu_p = \mu_{p(0)} [1 + (p / n_{ref})^{1/2}]^{-1} \tag{2}$$

式(1)、式(2)中, ρ 是电阻率, q 是电子电荷量, p

是镍受主浓度, μ<sub>p(0)</sub> 是本征锗的空穴迁移率, 为 1 900 cm<sup>2</sup> / (v · s), n<sub>ref</sub> 为参照浓度, 取 1 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>。

结合式(1)和式(2)可以由电阻率换算出镍受主浓度, 换算所得的结果如图 2 所示。

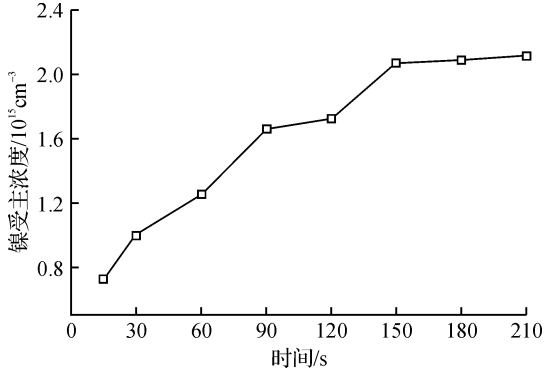


图 2 775℃ 时不同热处理时间样品中 Ni 受主浓度的变化规律

由图 2 看出, 镍受主浓度随着热处理时间的增加而大幅增加。这是因为随着热处理时间的增加, 越来越多的镍扩散进入锗单晶内。当热处理时间大于 150 s 时, 镍受主浓度趋于平稳。这是因为扩散系数是温度的函数, 在相同的温度下镍在锗中的扩散系数恒定, 且镍在锗中的含量已趋于饱和, 因此镍受主浓度不再增加。

2.1.2 镍对锗的少子寿命的影响

775℃ 时不同热处理时间样品的少子寿命变化规律如图 3 所示。由图 3 可以发现, 样品的少子寿命由原始的 65 μs 急剧降低到仅有零点几微秒。这说明样品的少子寿命与热处理时间没有很大的关联, 而与是否有 Ni 的玷污有很大的关系。E<sub>v</sub> + 0.23 eV 能级是主要的复合能级, 它是载流子陷阱和复合中心。室温下, 单受主镍 Ni<sup>2+</sup> 的存在打开了第二复合通道, 即增加了载流子复合的途径, 也增加了受主能级<sup>[12]</sup>。因此, 样品的少子寿命直线下降。

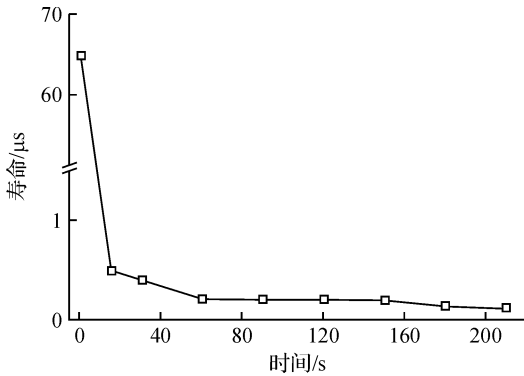


图 3 775℃ 时不同热处理时间样品的少子寿命变化  
注: 时间为 0 的样品表示原始锗片的寿命。

## 2.2 镍在锗中的扩散行为

选取该温度条件下热处理时间分别为 15、150 s 的样品做扩展电阻测试,直接得到载流子浓度随深度变化的情况,测试结果如图 4、图 5 所示。

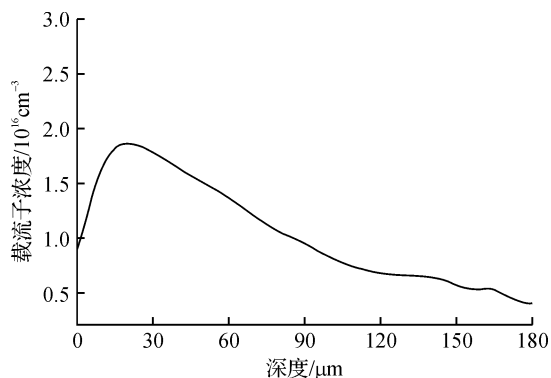


图 4 775℃时 15 s 热处理的样品 SRP 测试结果

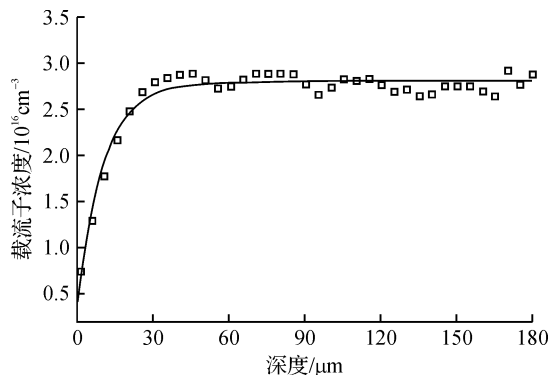


图 5 775℃时 150 s 热处理的样品 SRP 测试结果

图 4 中载流子浓度随深度的增大呈先增大后减小的趋势,在约 20  $\mu\text{m}$  处达到最大值  $1.86 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,而后以稳定的速度减小。图 5 中载流子浓度随深度的增加而增加,到约 30  $\mu\text{m}$  处达到相对稳定值  $2.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,而后形成一个平台,即围绕着相对稳定值在较小的数值范围内波动。镍是锗中扩散较快的元素,其扩散行为可以用 Frank-Turnbull 提出的离解机制<sup>[13]</sup>来理解,通过间隙镍  $\text{Ni}_i$  和替位镍  $\text{Ni}_s$  来定义,一个  $\text{Ni}_i$  和空位结合,产生一个  $\text{Ni}_s$ ,间隙镍控制着输运,替位镍决定溶解度。热处理过程中,锗表面的镍大量扩散进入锗内部。第一部分随着深度的增加,载流子浓度增加,这可能是由于镍具有外扩散行为,如同铝和磷在锗中因向外扩散而大量流失<sup>[14-16]</sup>。目前关于产生外扩散现象的原因还没有统一的认识。一种可能是由于热处理后的冷却过程中,锗中的替位镍形成沉淀,产生不具有电学活性的间隙镍,导致近表面的载流子浓度较低。对比图 4 和图 5 可知,锗中镍向外扩散的深度约为 20~30  $\mu\text{m}$ ,图 5 中的样品热处理时间较长,输运入

锗中的镍含量较大,以受主存在的镍已经完全补偿了原有的施主,镍在锗中的扩散已经达到了最大值;而图 4 中样品由于热处理时间较短,载流子浓度受扩散入锗的有限的镍含量影响,因此载流子浓度的最大值比图 5 要低得多。第二部分随着深度的继续增加,锗内部的位错有足够的提供空位形成  $\text{Ni}_s$ ,这部分主要受镍的自身扩散的控制,因此,图 4 中由于热处理时间只有 15 s,扩散进入锗内部的镍含量有限,载流子浓度逐渐减小;图 5 中由于热处理时间足够长,扩散进入锗内部的镍含量能够维持  $\text{Ni}_i$  向  $\text{Ni}_s$  的稳定转变,载流子浓度在测试误差范围内基本维持不变。

## 3 结 论

a)当热处理温度为 775℃时,锗由 n 型转变为 p 型,随着热处理时间的增加,电阻率呈下降趋势。

b)镍在锗中具有向内扩散和向外扩散两种行为。

c)镍是锗中的少子寿命杀手,少量的镍就可以使锗的少子寿命降至零点几微秒。

## 参考文献:

- [1] 张玉兰,李延君,吕 凯,等. 锗金属单晶材料性能及加工技术研究[J]. 长春理工大学学报, 2005, 28(4): 106-109.
- [2] Tyler W W, Woodbury H H. Scattering of carriers from doubly impurity site in germanium[J]. Physical Review, 1956, 102(3): 647-655.
- [3] Woodbury H H, Tyler W W. Triple acceptor in germanium[J]. Physical Review, 1957, 105(1): 84-92.
- [4] Tyler W W. Deep level impurities in germanium[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1959, (8): 59-65.
- [5] Continenza A, Profeta G, Picozzi S. Transition metal doping in Ge[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 310: 2147-2149.
- [6] Clauws P, Gheluwe J V, Lauwaert J, et al. Deep level transient spectroscopy of transition metal impurities in germanium[J]. Physica B, 2007, 401: 188-191.
- [7] Tyler W W, Newman R, Woodbury H H. Properties of germanium doped with nickel[J]. Physical Review, 1955, 98(2): 461-465.
- [8] Forment S, Vanhellemont J, Clauws P, et al. A deep-level transient spectroscopy study of transition metals in n-type germanium[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2006, (9): 559-563.

- [9] Lauwaert J, Clauws P. Majority carrier capture rates for transition metal impurities in germanium[J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 2330-2333.
- [10] Maesen F, Brenkman J A. The solid solubility and the diffusion of nickel in germanium[J]. Philips' Research Reports, 1954, 9: 225-258.
- [11] Prince M B. Drift mobilities in semiconductors: I germanium[J]. Physical Review, 1953, 92(3): 681-687.
- [12] Claeys C, Simoen E. Germanium-based Technologies: From Materials to Devices: Chapter 5[M]. Amsterdam: Elsevier BV, 2007: 166-168.
- [13] Frank F C, Turnbull D. Mechanism of diffusion of copper in germanium[J]. Physical Review, 104(3): 617-618.
- [14] Itoh T, Ohdomari I. Anneal behavior of aluminum-implanted germanium[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(8): 1002-1006.
- [15] Ohdomari I, Itoh T. Carrier generation in germanium implanted with aluminum at room temperature[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1972, 11(1): 1709-1712.
- [16] Axmann A, Schulz M, Fritzsche C R. Implantation doping of germanium with Sb, As, and P[J]. Applied Physics, 1977, 12: 173-178.

## Effect of Nickel on the Electrical Properties of Single-Crystalline Germanium under Rapid Thermal Processing

LIANG Ping-lan<sup>1</sup>, ZHENG Zhong-yun<sup>2</sup>, ZHANG Cun-lei<sup>1</sup>, WANG Shao-feng<sup>1</sup>, XI Zhen-qiang<sup>1</sup>

(1. Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. PetroChina Southwest Oil&Gasfield Company, Chengdu 610051, China)

**Abstract:** In this paper, nickel film is deposited on the n-type single-crystalline germanium by the magnetron sputtering, then the effects of nickel on the single-crystalline germanium are studied by changing the time of rapid thermal processing, including the electrical properties, minority carrier lifetime and diffusion behavior of nickel. The results show that in-diffusion and out-diffusion happen simultaneously, nickel behaving as an acceptor changes the carrier distribution of germanium. With the heat treatment at 775 °C, the n-type germanium changes to p-type germanium, caused by the nickel compensating the original donor. The resistivity of germanium decreases with increasing time, accordingly, the nickel concentration existing by the acceptor state increases with increasing time. Even a small quantity of nickel can rapidly decrease the minority carrier lifetime of germanium, this shows that the level caused by the nickel is deep level.

**Key words:** single-crystalline germanium; nickel; rapid thermal processing

(责任编辑: 张祖尧)