

©1994 г.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИМЕСЕЙ В ТРАНСМУТАЦИОННО ЛЕГИРОВАННОМ ГЕРМАНИИ

О. П. Ермолаев

Белорусский государственный университет,

220080, Минск, Беларусь

(Получена 9 августа 1993 г. Принята к печати 16 мая 1994 г.)

Изучена низкотемпературная (до 1.7 К) проводимость германия, облученного большими интегральными потоками быстрых (надкадмиевых) нейтронов. Показано, что электрические свойства такого материала обусловлены только мелкими уровнями радиационных дефектов, которые отжигаются при $\approx 350^\circ\text{C}$. После облучения исходные примеси (Sb, Ga), а также примеси, образующиеся в результате ядерных реакций с нейтронами, становятся электрически неактивными. Примеси начинают проявлять электрическую активность при температурах отжига $T_a > 350^\circ\text{C}$. В результате полного отжига (24 ч при 450°C) все исходные и трансмутационно введенные примеси становятся электрически активными.

Рассмотрена качественная модель, объясняющая поведение исходных (Sb, Ga) и трансмутационно введенных примесей в результате облучения и отжига.

Интерес к трансмутационному легированию (ТЛ) германия связан с более высокой степенью однородности распределения примесей по сравнению с традиционными (металлургическими) методами легирования. В связи с этим важным является вопрос об электрической активности примесей в результате нейтронного облучения и последующего отжига. При облучении в реакторе основной вклад в ТЛ германия связан с тепловыми нейтронами [1].

В работах [2,3] впервые экспериментально была установлена необходимость количественного учета эффекта ТЛ германия при облучении большими интегральными потоками быстрых (надкадмиевых) нейтронов реактора (Φ_f).

Тем не менее в работах [4-7] было показано, что свойства Ge, облученного большими интегральными потоками быстрых (надкадмиевых) нейтронов, определяются исключительно радиационными дефектами (РД), несмотря на достаточно большие концентрации трансмутационно введенных при этом примесей. Это позволило предположить, что примеси после облучения находились в электрически неактивном состоянии (в междоузлиях). Однако моделей, объясняющих поведение

как трансмутационно введенных, так и исходных легирующих примесей при облучении Ge быстрыми (надкадмиевыми) нейтронами реактора и последующем отжиге, в этих работах предложено не было.

Настоящая работа посвящена изучению низкотемпературной проводимости (в интервале 1.7–300 К) и эффекта Холла образцов чистого (нелегированного) с концентрацией носителей $n_0 \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, и легированного галлием ($N_{\text{Ga}}^0 \approx 3.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) или сурьмой ($N_{\text{Sb}}^0 \approx 6.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) германия, помещенных в кадмиевые пеналы толщиной 0.5 мм и облученных различными интегральными потоками Φ нейтронов реактора, при этом поток быстрых нейтронов Φ_f с энергией $E \approx 0.1 \text{ МэВ}$ изменялся в пределах $2 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Изохронный 20-минутный отжиг проводился в интервале температур $T_a = 150 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

В результате облучения исходные образцы стали низкоомными p -типа проводимости. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ в области прыжковой проводимости приведены на рис. 1. Отметим, что качественно ход отжига один и тот же для всех изученных образцов. Вначале наблюдается рост кривых $\lg \rho = f(1/T)$, т.е. сопротивление увеличивается вследствие отжига РД с мелкими уровнями, которые после облучения определяли свойства материала. Интересно, что при температурах отжига $T_a > 350 \text{ }^\circ\text{C}$ кривые удельного сопротивления начинают «опускаться», т.е. сопротивление образцов уменьшается, хотя измерения эффекта Холла показали монотонное уменьшение концентрации дырок (p) при увеличении температуры отжига.

Из кривых, представленных на рис. 1, a, b , т.е. для образцов 1 и 2, облученных меньшими Φ_f , видно, что при $T < 7 \text{ К}$ наблюдается прыжковая проводимость с постоянной энергией активации ε_3 по мелким уровням РД, $E_v + 0.016 \text{ эВ}$, которая была обнаружена и исследована ранее [4,5].

В области прыжковой проводимости с энергией активации ε_3 предэкспоненциальный множитель σ_3 имеет вид [8]

$$\sigma_3 = \rho_3^{-1} \sim \exp \left[- \frac{[1.73 + f(K)]}{aN_m^{1/2}} \right], \quad (1)$$

где a — боровский радиус примеси (дефекта), N_m — концентрация основной примеси, $f(K)$ — функция, слабо зависящая от степени компенсации K (особенно при $K < 0.5$). Так как нами изучались образцы с $K < 0.5$, проводимость σ_3 можно было считать практически не зависящей от K . Из кривых рис. 1, c для образца 4, облученного наибольшим Φ_f , видно, что при $T < 25 \text{ К}$ наблюдается зависимость вида $\sigma \exp[-(T_0/T)^{0.5}]$, что соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (variable range hopping — VRH) в области параболической кулоновской щели [8]. Проводимость такого вида в германии с мелкими уровнями РД наблюдалась ранее в [6,9]. В образце 4 (рис. 1, c) VRH-проводимость имеет место до температур отжига $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах отжига наблюдается прыжковая проводимость с постоянной энергией активации ε_3 . Поэтому в дальнейшем при изучении влияния отжига в этом образце мы анализировали проводимость, измеренную при $T = 4.2 \text{ К}$ ($\sigma_{4.2}$). Отметим, что поведение при отжиге проводимости $\sigma_{4.2}$ для исследованных

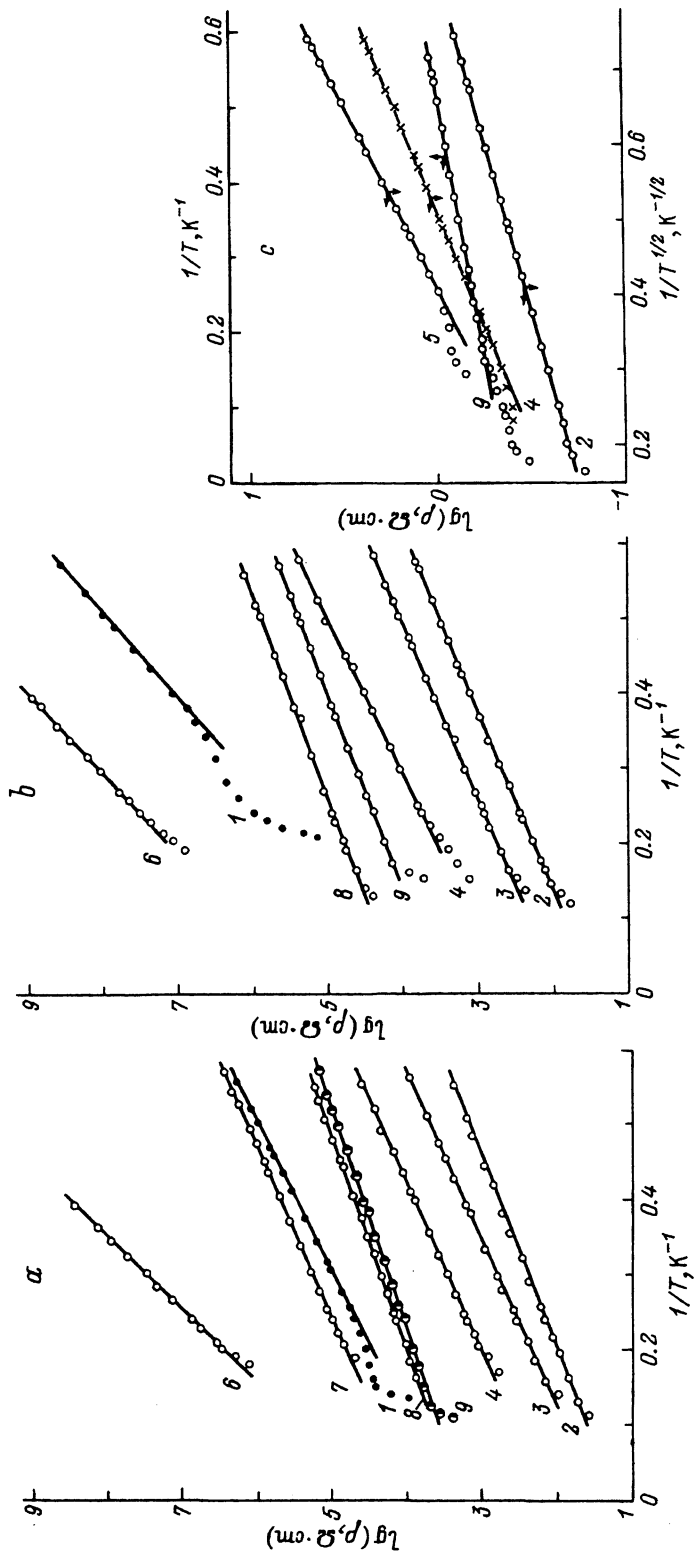


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления. 1 — исходное состояние образца, 2 — после облучения, 3-9 — после отжига при T_a , °С: 3 — 250, 4 — 300, 5 — 325, 6 — 350, 7 — 400, 8 — 425, 9 — 450. а — образец 1, $N_{Ga}^0 = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\Phi_f \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; б — образец 2, $N_{Sb}^0 = 6.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\Phi_f \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; в — образец 4, $n_0 \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi_f \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

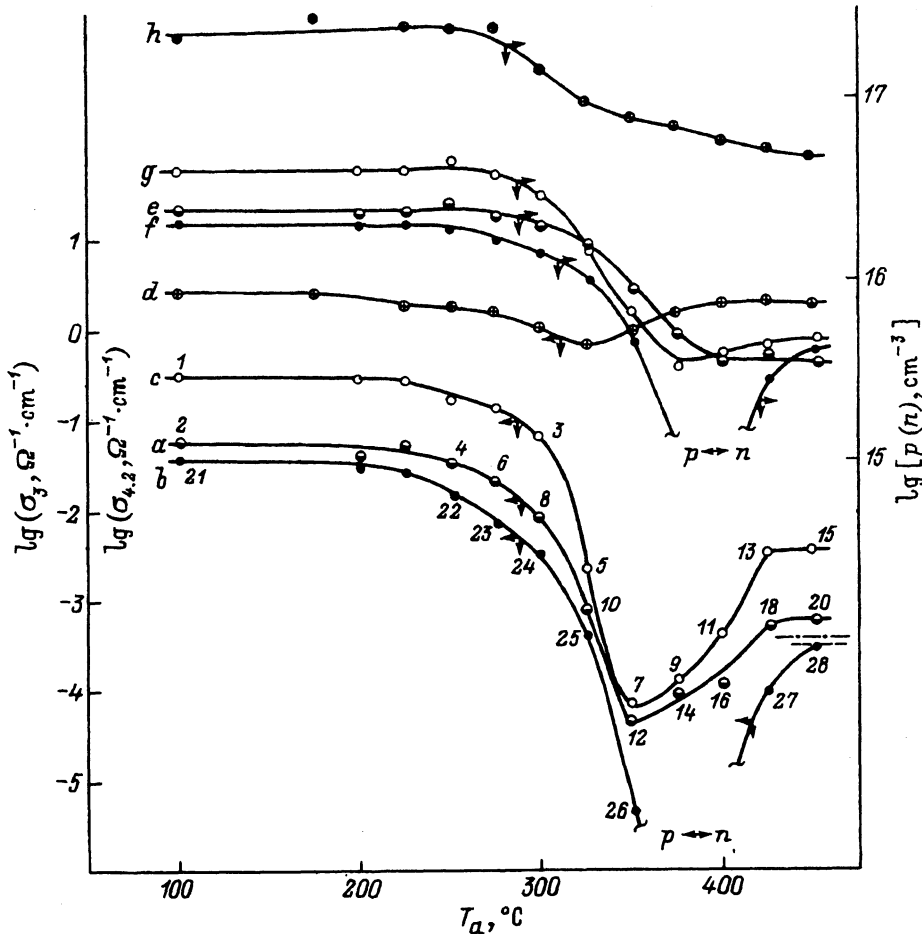


Рис. 2. Зависимость проводимости σ_3 (a, b, c), $\sigma_{4.2}$ (d) и концентрации p или n при 77 К (e, f, g, h) от температуры отжига. a, e — образец 1, b, f — образец 2, d, h — образец 4, c, g — образец 3, $n_0 \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi_f \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Обозначения образцов 1, 2, 4 те же, что на рис. 1. Штриховая линия — исходное значение σ_3 для Ge(Sb), штрихпунктирная — для Ge(Ga).

образцов 1–3 было качественно сходным с изменением при отжиге проводимости σ_3 .

Из рис. 2 видно, что в поведении σ_3 и $\sigma_{4.2}$ при отжиге обнаружился ряд особенностей. В начале при $T_a > 250^\circ \text{C}$ отжиг идет обычным путем, т.е. проводимости σ_3 и $\sigma_{4.2}$ уменьшаются вследствие уменьшения концентрации РД, что подтверждается ходом зависимости концентрации дырок от T_a . Образцы 1 и 2 с исходными концентрациями Ga и Sb соответственно $N_{\text{Ga}}^0 = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Sb}}^0 = 6.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, облученные одним и тем же Φ_f , имеют очень близкие характеристики (σ_3 и p) после облучения и при отжиге до температур $\lesssim 350^\circ \text{C}$, а это подтверждает, что их свойства определяются только мелкими уровнями РД. Затем, достигнув минимума (при $\sim 350^\circ \text{C}$), проводимость начинает увеличиваться, стремясь к предельному состоянию, что свидетель-

ствуется об увеличении концентрации основных примесей, определяющих прыжковую проводимость. Образец 2 с исходной концентрацией $N_{Sb}^0 = 6.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $T_a > 350^\circ\text{C}$ претерпевает p - n -инверсию типа проводимости, после чего и концентрация электронов, и проводимость σ_3 возрастают, стремясь к исходным (предельным) значениям.

Предельным оказалось состояние, полученное в результате полного отжига ($T_a = 450^\circ\text{C}$, 24 ч). Важно отметить, что коэффициенты σ_3 после отжига в области $T_a = 350$ – 400°C для всех образцов имели значения ниже предельного и ниже исходного (для Ge(Ga) и Ge(Sb)). Объяснением может служить возникновение в процессе отжига конкурирующего механизма проводимости, связанного с примесями Ga и Sb. В облученных, но не отожженных образцах исходные примеси и трансмутационно введенная примесь Ga не обладают электрической активностью. В результате отжига при $T_a > 350^\circ\text{C}$ исходные примеси Ga, Sb и Ga, введенные трансмутационным легированием, проявляют электрическую активность.

Из найденных экспериментально значений ρ_3 , с учетом того, что боровские радиусы в Ge(Ga) и Ge(Sb) равны 90 и 43 Å соответственно [8], а в Ge с РД 40 Å [4,5], из зависимости (1) можно определить концентрацию основных примесей, N_m , определяющих прыжковую проводимость. Наблюдается удовлетворительное согласие величин N_m , полученных из анализа удельного сопротивления ρ_3 с измеренными при 77 К значениями концентраций носителей заряда. Для $T_a < 350^\circ\text{C}$ N_m соответствует концентрации РД, а для $T_a > 350^\circ\text{C}$ $N_m \approx N_{Sb}$ (для образца 2) и $N_m \approx N_{Ga}$ (для образцов 1, 3 и 4 с дырочным типом проводимости), с учетом того что компенсация образцов при ТЛ германия составляет $\approx 40\%$. Отметим, что эволюция ядерно-физических данных привела к значению степени компенсации в ТЛ германия $K = 0.3$ [10]. Экспериментальные данные последних лет включают значения K ,

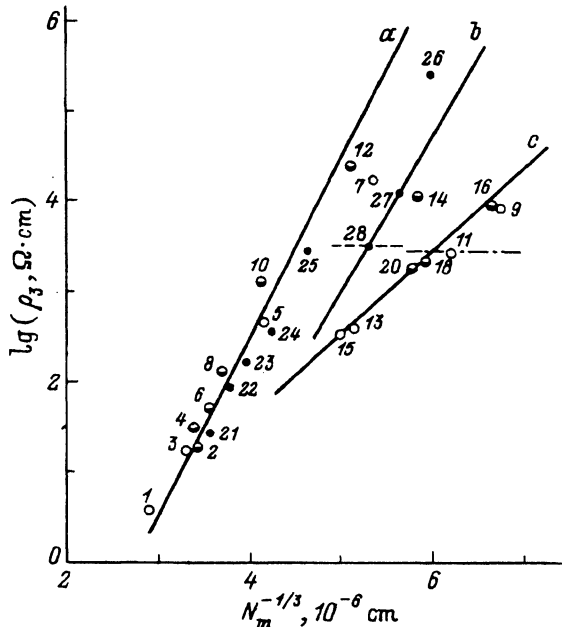


Рис. 3. Удельное сопротивление ρ_3 как функция концентрации основных примесей N_m .
 a — германий с РД, $a = 40 \text{ \AA}$;
 b — германий с Sb, $a = 43 \text{ \AA}$;
 c — германий с Ca, $a = 90 \text{ \AA}$.
 Штриховая линия — исходное значение ρ_3 для Ge(Sb), штрихпунктирная — для Ge(Ga). Номера точек соответствуют номерам на кривых рис. 2.

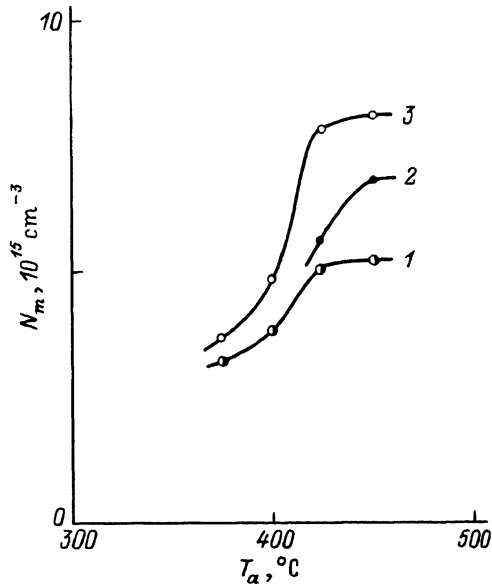


Рис. 4. Зависимость концентрации электрически активных примесей от температуры отжига. Номера кривых соответствуют номерам образцов (см. рис. 1 и 2).

равные: 0.23 [11], 0.27 [12], 0.3 [13], 0.4 [14]. Для случая ТЛ германия надкадмиевыми нейтронами в [15] получено значение $K = 0.54$. Отметим, что в наших экспериментах для образцов 3 и 4, облученных наибольшими Φ , значение компенсации было около 0.45–0.5.

После отжига при $T_a < 350^\circ\text{C}$ экспериментальные точки в координатах рис. 3 хорошо ложатся на прямую с наклоном, соответствующим боровскому радиусу 40 \AA . Это доказывает, что при $T_a = 250\text{--}350^\circ\text{C}$ происходит отжиг РД. В результате отжига при $T_a \approx 350^\circ\text{C}$ экспериментальные точки ρ_3 смещаются с сторону от прямой, а при $T_a > 350^\circ\text{C}$ для образцов 1, 3 и 4 точки хорошо ложатся на прямую, соответствующую боровскому радиусу 90 \AA , а для образца 2 — 43 \AA . Это означает, что определяющим механизмом проводимости после отжига при $T_a \approx 375\text{--}450^\circ\text{C}$ является проводимость по примесям галлия и сурьмы, а не по РД.

На рис. 4 показано увеличение при отжиге концентраций электрически активных примесей галлия и сурьмы. Концентрации примесей определялись из измерений прыжковой проводимости и зависимости (1). Видно, что после отжига образца 3 при $T_a \approx 375^\circ\text{C}$ около половины атомов трансмутационно введенного галлия, бывших после облучения в электрически неактивном состоянии, проявляют электрическую активность как акцепторы. Максимальная концентрация электрически активных примесей (как исходных Sb и Ga, так и трансмутационно введенных) достигается при полном отжиге.

Отметим, что среднее значение коэффициента надкадмиевого легирования (α_{Cd}), определенное из экспериментальных данных для образцов 1 и 2, облученных меньшими Φ_f , оказалось равным $\approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с данными [2]. Однако для образцов 3 и 4, облученных большими Φ_f , такое согласие отсутствует, что, возможно, связано с разными условиями облучения изученных нами образцов (образцы 3 и 4 облучались в другом реакторе).

Процессы, происходящие в результате облучения и отжига в чистом и легированном Ga или Sb германии, можно попытаться объяснить следующим образом. В [4,5] было сделано предположение, что РД, определяющие свойства облученного Ge, представляют собой многовакансионные комплексы. Собственные межузельные атомы Ge_i (а возможно, и их ассоциации), по-видимому, не оказывают существенного влияния на электрические свойства материала [16]. В процессе ТЛ германия нейтронами, прошедшими кадмиевую защиту, из изотопа $^{70}Ge_s$, находящегося в узле, образуется $^{71}Ge_s$, который из-за большой энергии отдачи ядра (~ 200 эВ) переходит в междоузлие. Образующийся затем $^{71}Ga_i$, находясь в междоузлии, не проявляет электрической активности [17].

Рассматривая поведение Ge, исходно легированного примесями Ga и Sb в виде Ga_s^0 и Sb_s^0 , можно допустить по аналогии с кремнием [18], что атомы исходных примесей в результате облучения вытесняются из узлов в междоузлия собственными межузельными атомами Ge_i . В результате появляются атомы Ga_i^0 и Sb_i^0 , которые являются электрически нейтральными, т.е. не проявляют себя как доноры и акцепторы.

В результате высокотемпературного отжига происходит развал многовакансионных комплексов и высвобождение большого числа вакансий. При высоких температурах вакансии, вероятнее всего, обладают большой подвижностью [16] и вступают в реакции с межузельными атомами $^{71}Ga_i$, Ga_i^0 , Sb_i^0 и Ge_i . Это приведет к переходу атомов примесей из междоузлий в узлы и проявлению их электрической активности как акцепторов и доноров.

Полученные из исследования прыжковой проводимости экспериментальные данные об электрической активности примесей в трансмутационно легированном германии и предлагаемая нами модель подтверждаются спектрами примесной излучательной рекомбинации (МИР). В [3] было показано, что образцы Ge, легированные сурьмой или галлием и облученные быстрыми (надкадмиевыми) нейтронами, $\Phi_f \simeq 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$, после облучения (до отжига) не обладали люминесценцией, хотя до облучения наблюдались линии, связанные с исходными примесями. После полного отжига стали наблюдаться линии межпримесной рекомбинации, связанные как с исходными легирующими примесями, так и трансмутационно введенными галлием и мышьяком.

Отметим также, что дезактивация исходных легирующих примесей при облучении Ge быстрыми реакторными нейтронами наблюдалась в [19] при изучении межзонного поглощения.

Возможной альтернативной причиной потери примесями электрической активности может быть образование электрически нейтральных комплексов, включающих исходные легирующие примеси. Однако большое сходство поведения при облучении и отжиге чистого (нелегированного) и легированного Sb и Ga германия, а также то, что комплексы, включающие атомы III группы, малоустойчивы при $T_a > 300$ К (см., например, [16]), позволяет считать образование электрически нейтральных комплексов маловероятным.

Подводя итоги, полученные экспериментальные данные и предлагаемую модель можно представить следующим образом.

А. Облучение

- | | | |
|----|---|--|
| 1. | $\text{Ge}_s \longrightarrow V + \text{Ge}_i$ | Рассеяние быстрых нейтронов. |
| 2. | $V + V + \dots + V \longrightarrow V_m, m > 2$ | Образование многовакансионных комплексов |
| 3. | $^{70}\text{Ge}_s \longrightarrow ^{71}\text{Ga}_i + V$ | ^{71}Ga находится в междоузлии из-за большой энергии отдачи. Потеря электрической активности галлием. |
| 4. | $\text{Ga}_s^0 + \text{Ge}_i \longrightarrow \text{Ga}_i^0 + \text{Ge}_s$ | Вытеснение исходных примесей в междоузлия. |
| 5. | $\text{Sb}_s^0 + \text{Ge}_i \longrightarrow \text{Sb}_i^0 + \text{Ge}_s$ | Потеря ими электрической активности. |

Б. Отжиг при $T_a > 350^\circ\text{C}$

- | | | |
|----|---|--|
| 6. | $V_m \longrightarrow V + V + \dots + V$ | Развал многовакансионных комплексов. |
| 7. | $^{71}\text{Ga}_i + V \longrightarrow ^{71}\text{Ga}_s$ | Активация трансмутационно введенного галлия. |
| 8. | $\text{Ga}_i^0 + V \longrightarrow \text{Ga}_s^0$ | Активация исходных легирующих примесей. |
| 9. | $\text{Sb}_i^0 + V \longrightarrow \text{Sb}_s^0$ | |

Таким образом, обнаруженные экспериментально процессы потери электрической активности примесями (как исходными Ga и Sb, так и трансмутационно введенными) в результате облучения быстрыми (надкадмиевыми) нейтронами и восстановление электрической активности всех примесей при отжиге качественно объясняются предложенной моделью.

Автор выражает благодарность В.П.Доброго за обсуждение некоторых результатов работы.

Список литературы

- [1] К. Ларк-Горовиц. *Полупроводниковые материалы* (М., Иностран. лит., 1954) с. 62.
- [2] С.М. Рывкин, И.С. Шлимак, М.Л. Кожух, В.А. Трунов. *Тр. междунар. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов* (Тбилиси, 1979) с. 789.
- [3] В.П. Доброго, О.П. Ермолаев. *ФТП*, **14**, 1120 (1980).
- [4] В.П. Доброго, О.П. Ермолаев. *ФТП*, **10**, 999 (1976).
- [5] V.P. Dobrego, O.P. Ermolaev, V.D. Tkachev. *Phys. St. Sol. (a)*, **44**, 435 (1977).
- [6] М.Л. Кожух, Н.С. Липкина, И.С. Шлимак. *ФТП*, **19**, 331 (1985); М.Л. Кожух, Н.С. Липкина. *ФТП*, **21**, 284 (1987).
- [7] О.М. Хемеда. Автореф. канд. дис. (Минск, 1990).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., 1979); *ФТП*, **14**, 825 (1980).
- [9] С.П. Ермолаев и др. *Тез. докл. VI Республ. конф. молодых ученых по физике* (Минск, 1980) с. 128.

- [10] S.F. Mughabghab, M. Divadeenam, N.E. Holden. *Neutron cross section BNL-325* (N.Y., Acad. Press., 1981).
- [11] А.Г. Беда, В.В. Вайнберг, Ф.М. Воробкало, Л.И. Зарубин. ФТП, **15**, 1546 (1981).
- [12] Ю.А. Осипьян, В.М. Прокопенко, В.И. Тальянский. ЖЭТФ, **87**, 269 (1984).
- [13] А.Г. Забродский. Письма в ЖЭТФ, **33**, 258 (1981).
- [14] А.Н. Ионов, М.Н. Матвеев, Д.В. Шмикк. ЖТФ, **59**, 169 (1989).
- [15] М.В. Алексеенко, А.Г. Андреев, А.Г. Забродский. Письма ЖТФ, **13**, 1295 (1987).
- [16] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., 1981).
- [17] N. Fukuoka, H. Saito, J.W. Cleland. Japan. J. Appl. Phys., **19**, 11 (1980).
- [18] G.D. Watkins. In: *Radiation Damage in Semiconductors*, ed. by P.Baruch (Dunod, Paris, 1965) p. 97.
- [19] О.А.Новожилов, С.Р. Новиков, Л.И. Мещерская. Препринт № 413 (ЛИЯФ, 1978).

Редактор Л.В. Шаронова
