

## ПРОЯВЛЕНИЕ ПАР ФРЕНКЕЛЯ В $p$ -ГЕРМАНИИ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИИ

Емцев В. В., Машовец Т. В., Полоскин Д. С.

Описаны опыты по изучению радиационного дефектообразования в особо чистом германии  $p$ -типа при низкотемпературном (4.2 К)  $\gamma$ -облучении. Показано, что в очень малых концентрациях возникают дефекты [сечение их образования  $(2\div 4) \cdot 10^{-29}$  см<sup>2</sup>], отжигающиеся при 35—45 К, которые могут быть сопоставлены с близкими парами Френкеля. Дано объяснение малости величины сечения образования пар Френкеля в  $p$ -Ge. Наблюдались также дефекты акцепторного типа, предположительно идентифицируемые как дивакансии, положительные которых можно оценить как  $E_v + 0.2$  эВ.

*Введение.* Ряд работ был посвящен обнаружению и изучению пар Френкеля в германии  $n$ -типа после его облучения при  $T < 10$  К электронами с энергией  $\sim 1$  МэВ [<sup>1-3</sup>] и  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со [<sup>4-6</sup>]. Наблюдающиеся при таком облучении изменения параметров материала обусловлены появлением акцепторных состояний, приписываемых вакансиям  $V$ . Вакансии отжигаются практически полностью в процессе аннигиляции с межузельными атомами Ge, при 65 после электронного [<sup>1-3</sup>] и при 55 К после  $\gamma$ -облучения [<sup>5</sup>]. Различие температур обусловлено разницей в распределении пар по расстояниям между  $V$  и Ge, так как средняя энергия комптон-электронов при  $\gamma$ -облучении <sup>60</sup>Со менее 1 МэВ (она составляет  $\approx 660$  кэВ).

Нет никаких оснований считать, что процесс образования пар Френкеля в  $p$ -германии может быть в чем-то отличным от такого процесса в  $n$ -Ge, тем более что при облучении обычно реализуется высокий уровень возбуждения электронной подсистемы. При этом в условиях облучения одинаковыми оказываются зарядовые состояния  $V$  и Ge, а также условия их перезарядки, радиационно-стимулированной миграции и т. п. Тем не менее попытки обнаружить и исследовать пары Френкеля или их компоненты в  $p$ -германии наталкиваются на значительные трудности; они прежде всего обусловлены тем, что вакансии (неподвижны в условиях облучения при  $T \leq 10$  К) обладают акцепторными состояниями, ионизация которых не может быть реализована в материале с дырочной проводимостью при электрических измерениях.

Поскольку межузельные атомы Ge, в условиях облучения при криогенных температурах подвержены радиационно-стимулированной миграции, то можно надеяться обнаружить компенсирующее действие лишь той части межузельных атомов, которые не проаннигилировали с вакансиями и не ушли на стоки.

Другая трудность состоит в том, что при облучении германия  $p$ -типа  $\gamma$ -лучами в жидком гелии на поверхности образцов возникают слои с высокой проводимостью [<sup>7</sup>], что крайне затрудняет изучение дефектообразования в объеме образца. Это препятствие удалось преодолеть с помощью соответствующих защитных покрытий [<sup>8</sup>], что и сделало возможным выполнение настоящей работы. В опытах по электронному облучению образование подобных низкоомных приповерхностных слоев не наблюдалось, поскольку образцы, как правило, не имели непосредственного контакта с жидким гелием.

Оказалось, что в опытах по электронному облучению никаких изменений параметров  $p$ -германия непосредственно после облучения не наблюдается, и

лишь под воздействием последующей ИК засветки проявляются донорные состояния образованных при облучении дефектов [9]; сечение образования этих дефектов во много раз меньше сечения образования вакансий в *p*-Ge.

В настоящей работе описаны опыты по изучению радиационного дефектообразования в особо чистом германии *p*-типа при низкотемпературном  $\gamma$ -облучении. Оказалось, что использование такого материала позволяет ответить на некоторые из упомянутых вопросов.

### Методика эксперимента

Исследовались в основном образцы сверхчистого германия *p*-типа, с концентрацией алюминия  $(0.8 \div 2) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и компенсацией 70—80 %. Слиток 606 был выращен в Лоуренсовской лаборатории Калифорнийского университета (Беркли, США); выращивание производилось в тигле из синтетического кварца в атмосфере азота. Согласно [10], при такой технологии концентрация кислорода составляет  $\sim 4 \cdot 10^{14}$ , концентрация кремния  $\sim 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , концентрации углерода и водорода очень низки. Кроме того, измерения проводились на чистом *p*-Ge с концентрацией Al  $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и компенсацией 50—60 %.

Образцы облучались  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  с интенсивностью  $1.3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  при 4.2 и 78 К.

После облучения при той же температуре могла быть осуществлена ИК подсветка через Ge-фильтр.

Температурные зависимости концентрации дырок до и после облучения, после ИК подсветки и на разных стадиях отжига (в том же кристате) снимались в интервале 4.2—300 К и анализировались на основе соответствующих уравнений электронейтральности с помощью автоматизированной системы на базе микро-ЭВМ «Мера-60».

### Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены зависимости  $p(T)$  для исходного и облученного образцов соответственно чистого и сверхчистого германия.

Совместное рассмотрение и тщательный анализ этих и подобных зависимостей позволяют утверждать, что при облучении образуется целый ряд центров

Дефекты, образующиеся в чистом и сверхчистом *p*-Ge при низкотемпературном  $\gamma$ -облучении

Радиационный дефект	Электрическая активность	$T_{\text{обл.}}$ , К	Сечение образования $\sigma \cdot 10^{20}$ , $\text{см}^2$	Температура отжига, К
Компенсирующие центры I типа	Донор	4.5 77	$2 \div 4$ Не образуются	35—45
Компенсирующие центры II типа	То же	4.5 77	$3 \div 5$ Не образуются	100—120
Компенсирующие центры III типа	» »	4.5 77	$\leq 10$	140—160
$\approx E_v + (0.02 - 0.04 \text{ эВ})$	?	4.5 77	$2 \div 3$ Не образуются	35—45
$\approx E_v + 0.04 \text{ эВ}^*$	Акцептор	4.5 77	$\approx 8$ $\approx 5$	220—260
$\approx E_v + 0.09 \text{ эВ}^{**}$	То же	4.5 77	$\approx 7$ $\approx 5$	220—260
$\approx E_v + 0.14 \text{ эВ}$	» »	4.5 77	$\approx 60$ $\approx 30$	180—220
$\approx E_v + 0.2 \text{ эВ}$	» »	4.5 77	$\approx 150$ $> 100$	180—220

Примечание. \* Эти дефекты отличны от замещающих атомов меди (акцепторные центры  $E_v + 0.043 \text{ эВ}$ ); концентрация последних в сверхчистом германии не превышала  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  и практически не изменялась после облучения и отжига.

\*\* Эти дефекты отличны от ростовых дефектов  $E_v + 0.08 \text{ эВ}$ , концентрация которых в сверхчистом германии не превышала  $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  и практически не изменялась после облучения и отжига.

как донорной, так и акцепторной природы. Параметры этих центров приведены в таблице. Анализ зависимостей  $p(T)$  позволяет констатировать, что в исследованном материале исходные концентрации мелких акцепторных состояний атомов III группы и компенсирующих доноров V группы практически не изменяются в ходе облучения и отжига до 300 К, т. е. эти примесные атомы не взаимодействуют с V и Ge. В то же время в легированном германии с концентрацией акцепторов III группы (галлий), превышающей  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , и компенсацией 2—3 % Ge, взаимодействует с галлием, а вакансии — с сурьмой [11]. Следует считать, что в условиях облучения происходит «предзахват» Ge, гал-

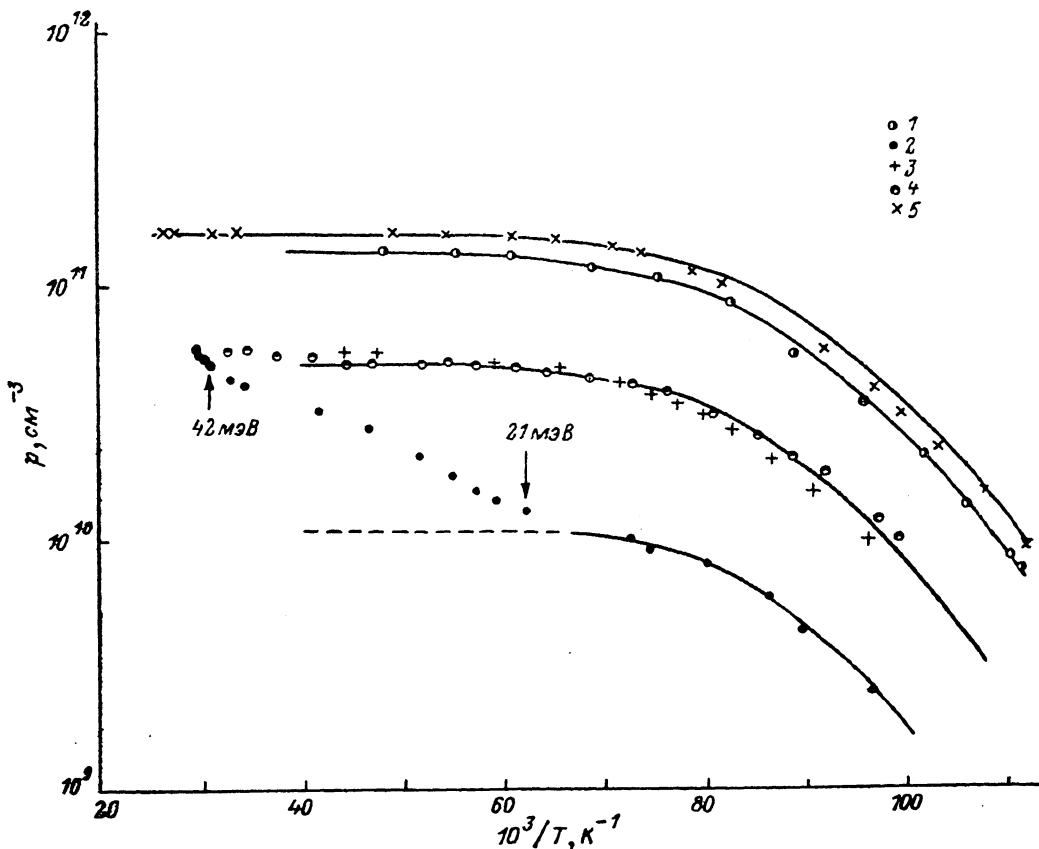


Рис. 1. Фрагменты зависимости  $p(T)$  для чистого  $p$ -Ge с остаточной примесью алюминия до облучения (1), после  $\gamma$ -облучения при 4.2 К (2) и отжига (3—5).

Доза  $\gamma$ -облучения  $\Phi = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Температура отжига, К: 3 — 40, 4 — 78, 5 — 300. Точки — эксперимент (в темноте), кривые — расчет для области примесной проводимости. Полная концентрация  $N_A$  акцепторных центров алюминия  $E_A + 10.2 \text{ мэВ}$  не изменялась при облучении и отжиге ( $N_A = 3.43 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрация компенсирующих донорных центров  $N_D \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-3}$ : 1 — 2.1, 2 — 3.32, 3, 4 — 2.94, 5 — 1.76. Стрелки указывают начало и конец интервала смещения уровня Ферми (относительно валентной зоны  $E_V$ ) при перезарядке первичных радиационных дефектов (до температуры отжига  $T \approx 30 \text{ К}$ ).

лием, а в области 100—150 К — потеря атомами галлия электрической активности («обратный отжиг»), вероятно, вследствие вытеснения их в междоузлия. В настоящей работе такой обратный отжиг не наблюдался, что также служит подтверждением неучастия атомов III группы в процессе дефектообразования. Рассмотрим данные таблицы.

1. Прежде всего обращают на себя внимание дефекты, отжигающиеся при 35—45 К. В наших экспериментах установить однозначно тип электрической активности дефектов, обладающих уровнями  $E_A + (0.02—0.04) \text{ эВ}$ , не представляется возможным. Однако совпадение температуры отжига и сечения образования этих дефектов с аналогичными параметрами доноров 1-го типа дает возможность предположительно идентифицировать их как один и тот же центр донорного типа.

Низкая температура отжига и «размытый» спектр энергетических состояний заставляют считать, что уровни  $E_c + (0.02-0.04)$  эВ принадлежат одному из компонентов пары Френкеля, входящему в состав метастабильной пары. Размытие обусловлено существованием распределения пар по расстояниям между компонентами и соответствующим распределением по энергии взаимодействия между компонентами. Заметим, что ранее в опытах по низкотемпературному облучению  $n$ -Ge отмечалось аналогичное размытие энергетического спектра,

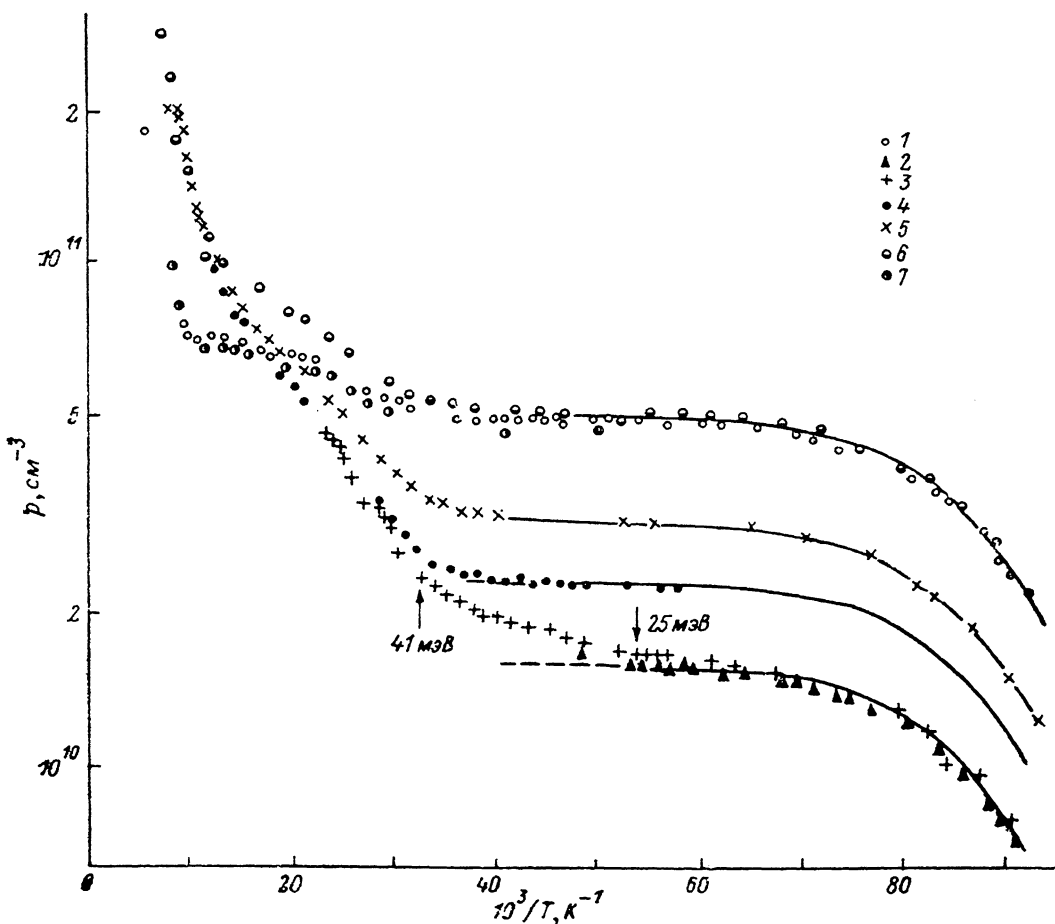


Рис. 2. Фрагменты зависимости  $p(T)$  для образца сверхчистого  $p$ -Ge с остаточной примесью алюминия до облучения (1), после  $\gamma$ -облучения при 4.2 К (2), после ИК засветки при 4.2 К в течение 1 ч (3) и в процессе отжига (4-7).

Доза  $\gamma$ -облучения  $\Phi = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Температура отжига, К: 4 — 80, 5 — 120, 6 — 180, 7 — 300. Точки — эксперимент (в темноте), кривые — расчет для области примесной проводимости. Полная концентрация  $N_a$  акцепторных центров алюминия  $E_c + 10.2$  мэВ не изменялась при облучении и отжиге ( $N_a = 2.23 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрация компенсирующих донорных центров  $N_d \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 1.74, 2, 3 — 2.07, 4 — 2.0, 5, 6 — 1.93. Стрелки указывают начало и конец интервала смещений уровня Ферми (относительно валентной зоны  $E_v$ ) при перезарядке первичных радиационных дефектов (до температуры отжига  $T \leq 35$  К; для чистого  $p$ -Ge при большей дозе облучения заметный отжиг таких дефектов начинается при  $T \approx 30$  К).

который предположительно связывается с акцепторным состоянием вакансии; уровни располагаются в интервале от  $E_c - 0.028$  эВ (для  $\gamma$ -облученных образцов) до  $E_c - 0.07$  эВ (для образцов, облученных электронами) [12]. Имея в виду это обстоятельство, можно полагать, что наблюдаемые в  $p$ -Ge энергетические состояния скорее всего принадлежат межузельным атомам, входящим в состав пар Френкеля с различным расстоянием между компонентами.

Возникает вопрос о причине большого различия в сечении образования пар Френкеля в  $n$ -Ge —  $5 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$  (в предположении, что вакансия обладает двумя акцепторными состояниями) и в  $p$ -Ge ( $2.5 \cdot 10^{-29} \text{ см}^2$ ). Как известно, максимальное из наблюдавшихся сечений дефектообразования ( $5 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$ ) относится к случаю  $\gamma$ -облучения  $n$ -Ge при 300 К, это дало основания утверждать [5], что

непосредственно в условиях облучения при криогенных температурах в *n*-Ge аннигилирует 90 % образованных пар Френкеля. Во время облучения при высоком уровне возбуждения электронной подсистемы, как уже упоминалось, условия в материале *n*- и *p*-типа неразличимы с точки зрения зарядовых состояний компонентов пары. Однако непосредственно после прекращения облучения материал «вспоминает» о типе проводимости и в *p*-Ge вакансии оказываются в основном в состоянии  $V^0$ , а межузельные атомы частично ионизованы  $Ge_i^0 \rightarrow Ge_i^+$ . Как показали оценки [12], радиусы упругого взаимодействия (зависимость упругого взаимодействия от зарядовых состояний обусловлена флексоэлектрическим эффектом, т. е. возникновением поляризации за счет неоднородной упругой деформации вокруг дефектов) между  $V^0$  и  $Ge_i^0$ , а также между  $V^0$  и  $Ge^+$  существенно меньше, чем между  $V^-$  ( $V^-$ ) и  $Ge_i^0$  (зарядовые состояния, характерные для *n*-Ge). Следовательно, можно предположить, что после прекращения облучения в *p*-Ge происходит аннигиляция большей части «сохранившихся» пар Френкеля и «выход» составляет всего 0.1 % (по сравнению с 10 % пар в *n*-Ge после  $\gamma$ -облучения при 4.2 К). Эти сохранившиеся пары в силу тех же причин аннигилируют при более низкой температуре (35—45 К), чем в *n*-Ge (55 К).

2. Вряд ли целесообразно высказывать какие-либо предположения о природе радиационных дефектов, отжигающихся при 140—160 К. Они могут, в частности, принадлежать межузельным атомам, захваченным на какие-либо стоки.

3. Известно, что в результате облучения *n*-Ge как электронами [ $1^{-3}$ ], так и  $\gamma$ -лучами [4], помимо дефектов идентифицируемых как метастабильные пары Френкеля, образуются дефекты акцепторного типа с уровнями в нижней половине запрещенной зоны, более устойчивые по отношению к отжигу, чем пары Френкеля. Сечение их образования тем больше, чем больше энергия облучения, этот факт давал основание связывать их с дивакансиями. При  $\gamma$ -облучении *n*-Ge это сечение составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-27}$  см<sup>2</sup> [4], что, как видно из таблицы, близко к суммарному сечению образования акцепторных центров в нижней половине запрещенной зоны в *p*-Ge.

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что с ростом энергии облучения может расти не только доля дивакансий, но и доля пар Френкеля с максимальным разделением компонентов и, следовательно, доля свободных вакансий. Таким образом, с равным основанием акцепторные состояния  $E_c + 0.2$  эВ могут рассматриваться как принадлежащие свободным вакансиям ( $Ge_i^+$  при этом, очевидно, захвачены стоками) либо дивакансиям.

Остальные акцепторные центры не могут быть идентифицированы, хотя достаточно уверенно можно утверждать, что они являются центрами вакансионной природы.

Характерно, что после низкотемпературного облучения германия *n*-типа  $\gamma$ -лучами при 78 К отжиг компенсирующих акцепторных центров, «выживших» после аннигиляции пар Френкеля, происходит в очень широком интервале температур (150—270 К) [13], что хорошо согласуется с данными таблицы, из которой видно, что в этом интервале температур происходит отжиг дефектов нескольких типов.

Как известно, в *p*-Ge, облученном электронами с энергией  $\sim 1$  МэВ при  $T \ll 10$  К, дефекты проявлялись после дополнительной ИК подсветки [9]. Аналогичная подсветка в наших опытах не изменяла концентрации наблюдаемых дефектов.

Отметим, что представленные результаты впервые содержат данные об энергетических состояниях «близкой» пары Френкеля в германии.

Авторы признательны Ю. Халлеру за предоставленные образцы особо чистого германия.

#### Список литературы

- [1] Callcott T. A., MacKay J. W. // Phys. Rev. 1967. V. 161. N 3. P. 698—710.
- [2] MacKay J. W., Klontz E. E. // Rad. Eff. 1971. V. 9. P. 27—36.
- [3] Bourgoin J., Mollot F. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 43. P. 343—354.
- [4] Емцев В. В., Машовец Т. В., Назарян Е. X. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 1. С. 124—129.

- [5] Дабагян А. В., Емцев В. В. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 4. С. 747—750.
- [6] Емцев В. В., Дабагян А. В., Витовский Н. А., Машовец Т. В. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 924—926.
- [7] Витовский Н. А., Налбандян Л. В., Полоскин Д. С. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 6. С. 1316—1318.
- [8] Vitovskii N. A., Nalbandjan L. V., Poloskin D. S. // Rad. Eff. Def. Semicond. 1990.
- [9] Matula R. A., Klontz E. E. // Rad. Eff. Semicond. London—N. Y.—Paris, 1974. P. 55—58.
- [10] Haller E. E., Hansen W. L., Goulding F. S. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 1. P. 93—138.
- [11] Васильева Е. Д., Емцев В. В., Машовец Т. В. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 35—39.
- [12] Emtzev V. V., Mashovets T. V., Mikhnovich V. V., Vitovskii N. A. // Mater. Sci. Forum Def. Semicond. 15 / Ed. by G. Ferenczi. Switzerland, 1989. V. 38-41. P. 1151—1156.
- [13] Достходжаев Т. Н., Емцев В. В., Корчажкина Р. Л., Машовец Т. В. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 11. С. 2128—2134.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 23.07.1990  
Принята к печати 17.08.1990