

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕЙТРОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ: ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ

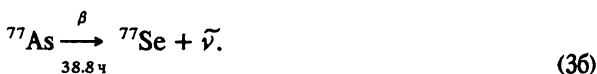
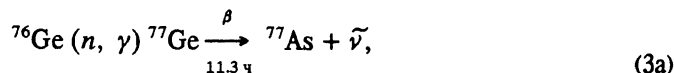
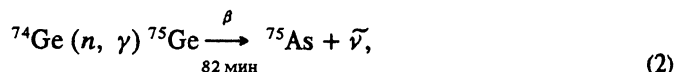
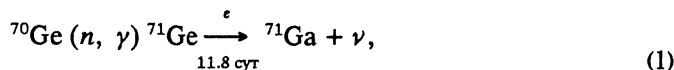
А. Г. Забродский, М. В. Алексеенко

Физико-технический институт им А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 13 июля 1993 г. Принята к печати 13 июля 1993 г.)

Излагается новый теоретический подход к исследованию кинетики нейтронного трансмутационного легирования германия, позволяющий с высокой точностью характеризовать материал и определять некоторые ядерно-физические постоянные германиевых изотопов. С использованием его в экспериментальной части работы при легировании хорошо замедленными нейтронами точно измеряются период полураспада изотопа ^{71}Ge и соотношение между выходом всех трансмутационных примесей. В сочетании с методом «кадмиевой разности» проводятся прецизионные измерения отношений сечений захвата тепловых нейтронов и резонансных интегралов для «легирующих» изотопов ^{70}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge и далее определяются абсолютные значения сечений и интегралов для изотопов ^{74}Ge и ^{76}Ge .

Введение

Германий, как известно, был первым из полупроводников, подвергнутых трансмутационному легированию замедленными реакторными нейтронами пионерами этого направления Клеландом и Ларк-Горовицем с сотрудниками [^{1, 2}]. Физика процесса в данном случае включает (n, γ) -реакции радиационного захвата нейтронов изотопами природной смеси $^{70, 72, 73, 74, 76}\text{Ge}$ с образованием в трех случаях из пяти радиоактивных элементов, которые путем β -распада превращаются в элементы III, V и VI групп¹



¹ Символом «e» показан частный случай β -распада — реакция захвата ядром орбитального электрона, периоды полураспада взяты из [³].

Таблица 1

Изотоп	p_i , %	σ_i^{th} , барн	Σ_i^{th} , см ⁻¹	I_i , барн
⁷⁰ Ge	20.5	3.43±0.20	2.75·10 ⁻²	1.50 ^x
⁷⁴ Ge	36.5	0.51±0.08	7.29·10 ⁻³	0.41±0.07
⁷⁶ Ge	7.8	0.15±0.02	4.58·10 ⁻⁴	1.8±0.4

Примечание: ^x I_i^c см. в тексте.

Выход каждой цепочки реакций (1)—(3) по завершении β -распада определяет стационарную концентрацию соответствующих примесей ²

$$N_i = N p_i \bar{\sigma}_i \Phi = \bar{\Sigma}_i \Phi, \quad (4)$$

где $N = 4 \cdot 42 \cdot 10^{22}$ см⁻³ — концентрация атомов Ge; p_i — относительное содержание i -го изотопа в смеси; $\bar{\sigma}_i$ — усредненное по спектру нейтронов сечение захвата нейтронов атомом изотопа, Φ — флюенс нейтронов, $\bar{\Sigma}_i = N p_i \bar{\sigma}_i$ — среднее макроскопическое сечение захвата i -м изотопом смеси.

В частности, для нейтронов с максвелловским спектром и температурой $T = 300$ К, обладающих сечением поглощения, обратно пропорциональным скорости (поглощение в резонансах несущественно) ³

$$\bar{\sigma}_i = 2^{-1} \pi^{1/2} \sigma_i^{th}, \quad (5)$$

где σ_i^{th} — сечение поглощения тепловых нейтронов со скоростью 2 200 м/с.

Последние из известных нам литературных данных [3] по сечениям поглощения тепловых нейтронов легирующими изотопами Ge и их содержанию в природной смеси, а также рассчитанные по ним с помощью (4) и (5) макроскопические сечения захвата сведены в табл. 1. Из нее нетрудно видеть, что выход глубоких двухзарядных ⁴ доноров ⁷⁷Se весьма мал: доминируют мелкие акцепторы ⁷¹Ga и доноры ⁷⁵As, причем первых примерно втрое больше. Таким образом, нейтроннолегируемый Ge представляет собой компенсированный полупроводник с дырочной проводимостью.

Стационарная концентрация свободных дырок в области полной ионизации акцепторов

$$N_a - N_d \equiv N_a (1 - K) = N_{p_{70Ge}} \bar{\sigma}_{70Ge} \Phi (1 - K). \quad (6)$$

Стационарная степень компенсации K определяется отношением концентрации донорных $N_d = N_{75As} + 2N_{77Se}$ и акцепторных состояний $N_a = N_{71Ga}$

$$K = \frac{p_{74Ge} \bar{\sigma}_{74Ge} + 2p_{76Ge} \bar{\sigma}_{76Ge}}{p_{70Ge} \bar{\sigma}_{70Ge}}. \quad (7)$$

Обсудим теперь качественно кинетику введения трансмутационных примесей в Ge. Она задается соответствующими периодами полураспада, показанными под стрелками в (1)—(3). Видно, что реакция (2) образования мелких доноров ⁷⁵As практически завершается за несколько часов после облучения. Введение промежуточного изотопа ⁷⁷As по реакции (3 а) требует времени порядка суток, а его распад с образованием изотопа ⁷⁷Se по реакции (3 б) идет примерно вчетверо

² Перевод их в электрически активное состояние осуществляют стандартной операцией отжига.

³ Если температура нейтронов T отличается от комнатной, то в правой части (5) появляется дополнительный множитель $\sqrt{300/T}$

⁴ По поводу энергетического положения уровней Se в Ge см. в [4].

медленной. Самой же медленной и потому лимитирующей скоростью трансмутации в целом является реакция захвата орбитального электрона $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga}$ в (1), для завершения которой требуются месяцы. Однако, как мы видели, в конечном итоге выход именно этой реакции становится основным. Это означает, что следует ожидать постепенной компенсации мелких (As), а затем и глубоких донорных состояний (Se) с последующей $n \rightarrow p$ -конверсией типа проводимости и далее постепенным приближением степени компенсации к ее стационарному значению (7).⁵ Понятно, что наличие каких-либо исходных электронных состояний в материале до облучения будет сдвигать время $n \rightarrow p$ -конверсии в сторону больших или меньших времен для случаев донорных и акцепторных состояний соответственно.

На языке движения уровня Ферми при достаточно низких температурах сказанное выше означает скачкообразное его прохождение через запрещенную зону Ge. Это представлял себе еще Келланд, пытаясь в [5] фиксировать на опыте эти скачки. Однако ему удалось лишь наблюдать $n \rightarrow p$ -конверсию, сопровождающуюся плавным изменением проводимости, как он полагал, по причине неоднородности образцов. В последствии исследователями утилизировалось применение медленной кинетики нейтронного легирования Ge с целью получения на опыте переменной во времени степени компенсации для изучения соответствующих функциональных зависимостей классического [6] и прыжкового [7] транспорта.

С работы Забродского [8] объектом «полупроводникового» исследования становится сама кинетика нейтронного легирования германия при достаточно больших временах, когда донорные состояния уже практически введены. Здесь уместна аналогия с исследованиями кинетики фотопроводимости, которые дают дополнительную информацию по сравнению с изучением стационарного режима (см., например, [9]).

Изначальный же интерес к постановке работы [8] был обусловлен ставшей актуальной в конце 70-х годов задачей экспериментального определения степени компенсации нейтроннолегированного Ge. Дело в том, что непосредственное использование формулы (7) для этого важного электрофизического параметра материала, особенно с точки зрения описания его низкотемпературных свойств (см., например, [10]), приводило к погрешностям, превышающим 50% величины [8]. Происходило это по причинам неточности имевшихся данных по сечениям захвата тепловых нейтронов изотопами Ge, отличия реального спектра нейтронов от максвелловского, а также возможного влияния поглощения в резонансах. Попутно в [8] с хорошей точностью удалось измерить период полураспада изотопами ^{71}Ge . Дальнейшее развитие методики [8] в [11,12,13] позволило находить относительный выход каждой из трансмутационных примесей и пытаться уточнить данные по сечениям захвата. Более того, в [12,14] в комбинации с известным в нейтронной физике методом кадмиевой разности удалось, правда, не очень точно определить отношение сечений захвата тепловых нейтронов легирующими изотопами и соответствующих резонансных интегралов.^{6,7}

Однако эти первые исследования кинетики нейтронного легирования Ge выявили и ряд проблем. Так, две математически эквивалентных методики исследования, предложенные в [8], приводили к несколько отличным результатам по соотношению донорных и акцепторных примесей. Оба результата, хоть и несильно, но все же отличались от данных Осипяна, Прокопенко и Тальянского

⁵ Предполагается, разумеется, что трансмутационные примеси активированы.

⁶ Можно думать, что результаты [13] для очень хорошо замедленных нейтронов также должны приближаться к пределу тепловых нейтронов.

⁷ В [12,13] сообщалась также о возможности фиксации скачков уровня Ферми и осуществления основанной на этом спектроскопии глубоких трансмутационных состояний. Мы подробно остановимся на этом в последующей публикации.

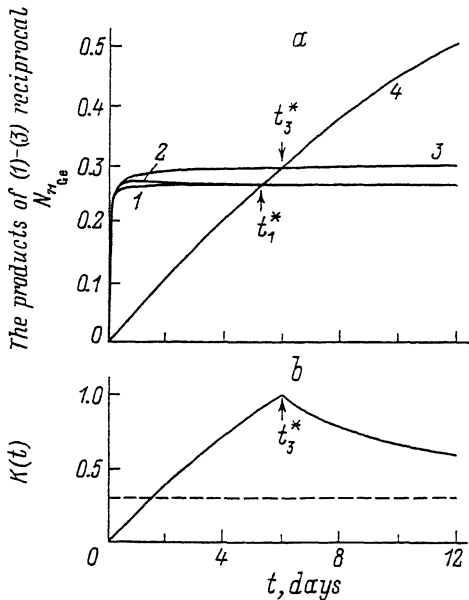


Рис. 1. Рассчитанные по данным [3] кинетики, а — выхода трансмутационных примесей [1 — $N_{75As}(t)$, 2 — $N_{75As}(t) + N_{77As}(t)$, 3 — $N_d(t) = N_{75As}(t) + N_{77As}(t) + 2N_{77Se}(t)$, 4 — $N_a(t) = N_{74Ga}(t)$] относительно стационарной концентрации изотопа ^{71}Ga ; б — степени компенсации [$K = N_d(t)/N_d(t)$ при $t \leq t_3$; $K = N_d(t)/N_a(t)$ при $t \geq t_3$]; пунктир — стационарные значения K по (6).

[13]. Это заставило нас задуматься о развитии аналитической стороны исследований кинетики нейтронного легирования германия с целью повышения надежности и точности извлекаемых результатов, а также расширения возможностей применения метода. Параллельно планировались и ставились необходимые эксперименты. Все это и нашло отражение в структуре работы, начинающейся с аналитического раздела, за которым следуют два раздела экспериментальных.

1. Как с помощью исследования кинетики нейтронного легирования точно характеризовать материал и определять некоторые ядерно-физические постоянные изотопов германия?

Кинетика введения трансмутационных примесей в Ge, согласно реакциям (1)–(3 б), как нетрудно сообразить, описывается следующими формулами⁸:

$$N_{71Ga}(t) = N_{71Ga} [1 - \exp(-\lambda_{71Ge}t)], \quad (8)$$

$$N_{75As}(t) = N_{75As} [1 - \exp(-\lambda_{71Ge}t)], \quad (9)$$

$$N_{77As}(t) = N_{77Se} [1 - \exp(-\lambda_{77Ge}t)] \exp(-\lambda_{77As}t), \quad (10)$$

⁸ Учитывается, что облучение в реакторе носит непродолжительный по сравнению с периодами полураспада характер, что позволяет использовать нулевые начальные условия в момент $t=0$ окончания облучения. Если это условие не выполняется, то возникающая погрешность минимизируется, если за начало отсчета времени взять середину интервала облучения [15]. В данной работе, однако, этого не требуется, поскольку периоды полураспада реакции (1) и (3 б), кинетика которых в дальнейшем будет использоваться, на порядки превышают время облучения.

$$N_{77\text{Se}}(t) = N_{77\text{Ge}} [1 - \exp(-\lambda_{77\text{Ge}}t)] [1 - \exp(-\lambda_{77\text{As}}t)], \quad (11)$$

где $N_i \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} N_i(t)$ — стационарные концентрации, $\lambda_i = \ln 2/T_i$ — постоянные распада, T_i — периоды полураспада.

На рис. 1 показаны рассчитанные по формулам (8)–(11) и данным [3] кинетики выхода мелких доноров $N_{75\text{As}}(t)$, всех мелких доноров $N_{75\text{As}}(t) + N_{77\text{As}}(t)$, общего выхода донорных состояний, $N_d = N_{75\text{As}}(t) + N_{77\text{As}}(t) + 2N_{77\text{Se}}(t)$, выхода акцепторов $N_a(t) = N_{71\text{Ga}}(t)$, а также результирующей степени компенсации материала. Временной интервал ограничен периодом полураспада изотопа ^{71}Ge , который по [3] составляет 11.8 сут. За единицу масштаба по оси ординат принята стационарная концентрация основных примесей $N_{71\text{Ga}}$. На рис. 1, а показаны также два рассчитанных нами характеристических времени $t_1^* = 5.24$ сут и $t_3^* = 5.98$ сут. Они соответствуют моментам компенсации мелких и всех донорных состояний.

Будем интересоваться исключительно достаточно большими временами $t \geq 4$ сут, когда, как видно из рис. 1, а, пройдут реакции (2) и (3 а), а также в основном реакция (3 б). Предположим также, что к этим временам проведен стандартный отжиг сопутствующих процессу нейтронного легирования радиационных дефектов. Важно при этом, что основная для дальнейшей кинетики реакция захвата орбитального электрона $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga} + \nu$ практически не сопровождается генерацией таких дефектов, ибо ей сопутствует лишь испускание нейтрино и мягкого рентгеновского кванта с энергией ~ 10 кэВ. Тогда все трансмутационные примеси, включая возникающие после отжига изотопы ^{71}Ga , можно считать электрически активными.

При температурах, больших нескольких десятков градусов Кельвина, например азотных, основные мелкие примеси в Ge полностью ионизованы. Соответствующая концентрация основных носителей (электронов при $t < t_1^*$ и дырок при $t \geq t_3^*$) может изучаться обычными полупроводниковыми методами, например с помощью измерений эффекта Холла

$$n(t), p(t) = \frac{r_{n,p}}{qR(t)}, \quad (12)$$

где $r_{n,p}$ — холл-фактор для n - или p -Ge, который для малых уровней легирования и фиксированной температуры не зависит от концентрации основных носителей в широком диапазоне степеней компенсации; q — заряд основных носителей, $R(t)$ — коэффициент Холла.

Для стационарного значения коэффициента Холла введем следующее обозначение:

$$R = \lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \frac{r_p}{qp}, \quad (13)$$

где

$$p = \lim_{t \rightarrow \infty} p(t) = N_a - N_d = N_a(1 - K). \quad (13a)$$

Для очень больших времен наблюдения $t \geq 10$ сут, когда практически закончилась реакция (3 б), кинетика концентрации дырок в валентной зоне германия определяется лишь одной протекающей реакцией $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga} + \nu$

$$p(t) = N_a [1 - \exp(-\lambda_{71\text{Ge}}t)] - N_d \quad (14)$$

В правой части (14) содержится три параметра N_a , N_d и $\lambda_{71\text{Ge}}$, которые мы будем полагать неизвестными и подлежащими определению из опыта. Напомним кратко схему дальнейшего анализа из работы Забродского [8].

Один из предложенных там подходов использует то обстоятельство, что разность стационарного значения концентрации свободных дырок (13а) и ее текущего значения (14) задается уже лишь двумя параметрами — стационарной концентрацией галлия и постоянной распада изотопа ^{71}Ge

$$p - p(t) = N_{71\text{Ga}} \exp(-\lambda_{71\text{Ge}} t). \quad (15)$$

Если значения p и $p(t)$ извлекать, например, из холловских измерений, согласно (12) и (13), и после подстановки в левую часть формулы (15) прологарифмировать ее, то получаем линеаризованную во времени зависимость

$$\ln \left\{ \frac{1}{q} \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R(t)} \right] \right\} = \ln \left(\frac{N_{71\text{Ga}}}{r_p} \right) - \lambda_{71\text{Ge}} t. \quad (16)$$

Угловым коэффициентом построенной таким образом прямой (16) дает уточненное экспериментальное значение постоянной распада, а отсечка по оси ординат есть $\ln(N_{71\text{Ga}}/r_p)$. Последний результат вместе с данными по стационарной концентрации дырок (13а) позволяет определить стационарную компенсацию K .

Некоторое неудобство такого подхода состоит в необходимости знать стационарное значение концентрации дырок (13а), которое достигается через несколько месяцев после облучения. Можно вести анализ и в ходе снятия кинетики, если, согласно [15], изучать производную по времени от функции $p(t)$. Для случая, когда величина $\lambda_{71\text{Ge}}$ уже известна с приемлемой точностью, скажем, из приведенной выше методики, в [15] предложен иной путь оценки величины p в ходе снятия кинетики. Он основан на том, что для любой фиксированной в какой-то момент времени концентрации дырок на p -ветви можно рассчитать стационарное значение p , если прибавить найденное по снятому уже участку зависимости $p(t)$ удвоенное приращение концентрации дырок за время, равное периоду полураспада изотопа ^{71}Ge .

Однако наиболее простой по [8] способ оценки стационарной компенсации материала при известном значении постоянной распада $\lambda_{71\text{Ge}}$ основан на фиксации

времени $t = t_3^*$ момента n - p -конверсии, когда измеряемая концентрация дырок на p -ветви обращается в нуль и, с точностью до небольшого различия между значениями t_3^* и t_3 , работает формула (14)

$$K = 1 - \exp(-\lambda_{71\text{Ge}} t_3^*). \quad (17)$$

Такой же подход легко распространяется и на определение отношения $n_{75\text{As}}/N_{74\text{Ga}}$ по фиксации времени t_1^* . В силу простоты и экспрессности он стал основным в последовавших за [8] разнообразных применениях [12-14]. При этом следует помнить, что извлекаемые из (17) значения стационарной компенсации K оказываются несколько ниже точных значений, определяемых из изложенной ранее методики анализа « p -ветви» в силу сдвига характеристического наблюдаемого времени t_3^* относительно значения t_3 , рассчитанного для стационарной концентрации донорных состояний, ибо еще не полностью прошла реакция (3б) (ср. значения $K = 0.304$ и 0.298 из [8]). Аналогичное замечание касается и определения отношения $N_{75\text{As}}/N_{71\text{Ga}}$ из времени t_1^* с тем отличием, что на-

блюдаемые значения t_1^* , наоборот, несколько больше значений t_1 , рассчитанных лишь по компенсации стационарной концентрации мелких доноров ^{75}As . Обе отмеченные погрешности не являются принципиальными, поскольку легко учитываются поправками на выход реакции (36). Хуже обстоит дело с неточностью экспериментального определения самих характеристических времен t_1^* и t_3^* из графического представления обеих ветвей в полулогарифмическом масштабе [8, 11–14]. В принципе более точный анализ p -ветви на основе соотношения (16) на практике усложняется из-за быстрого возрастания со временем погрешности в левой части (16). Наконец, весьма существенная погрешность, которая не поддается учету в рамках подходов [8], состоит в проявлении на опыте (см. далее) мощного «хвоста» у основания p -ветви, который лишь частично объясняется не прошедшей до конца реакции (36).

Чтобы преодолеть все эти трудности, в частности иметь возможность фиксировать, а затем отбрасывать при анализе хвост у p -ветви, мы предлагаем новую схему исследования кинетики нейтронного легирования германия. В основе ее лежит линеаризация длинновременной кинетики в безразмерном временном масштабе

$$\tau = 1 - \exp(-\lambda_{71\text{Ge}} t). \quad (18)$$

Если время облучения много меньше периода полураспада изотопа ^{71}Ge , что всегда с большим запасом выполняется [8], а время наблюдения много больше периода полураспада изотопа ^{77}As ($t \geq 10$ сут), то концентрация свободных дырок на p -ветви дается, как это следует из (14) и (18), соотношением

$$p^0(t) = N_{71\text{Ga}}^0 \tau - (N_{75\text{As}} + 2N_{77\text{Se}}) r_p^{-1} = \alpha_p \tau - \beta_p. \quad (19)$$

Здесь и далее надстрочным индексом «0» помечены значения концентрации основных носителей, извлекаемые из эффекта Холла при обычно делаемом допущении, что величина соответствующего холл-фактора равна единице.⁹

Линеаризованная кинетика (19) содержит в качестве концентрационных коэффициентов значения $\alpha_p = N_{71\text{Ga}}^0$ и $\beta_p = (N_{75\text{As}} + 2N_{77\text{Se}})/r_p$, а также в неявном виде параметр $\lambda_{71\text{Ge}}$. Все они могут рассматриваться как подгоночные параметры при компьютерном анализе и находиться в результате такого анализа. Отсечка прямой (19) по оси абсцисс дает величину τ_3 , которая имеет ясный физический смысл

$$K = \tau_3 = \frac{\beta_p}{\alpha_p}. \quad (20)$$

Если время наблюдения становится менее 10 сут, то постепенно начинает сказываться неполнота введения примеси ^{77}Se из ^{77}As . Поскольку ^{77}Se в отличие от ^{77}As является двойным донором, соответствующий дефицит глубоких состояний ^{77}Se будет проявляться в увеличении концентрации дырок по сравнению с (19) на величину концентрации ^{77}As и появлением таким образом характерного хвоста у основания p -ветви. В результате концентрация дырок реально обратится в нуль при значении $\tau_3^* < \tau_3$. Это иллюстрируется на рис. 2, построенном нами по данным [3]. При достаточно точных измерениях и компьютерном анализе наличие хвоста приведет к изменению извлекаемых из процедуры подгонки параметров,

⁹ Согласно [16], в таком материале с вырожденной валентной зоной как p -Ge даже в пределе слабого легирования величина r_p может заметно превышать единицу, если магнитное поле достаточно слабо.

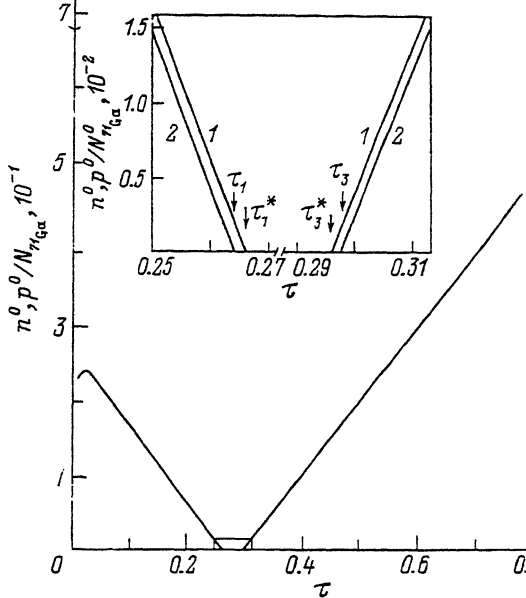


Рис. 2. Линеаризованные по (18) с использованием данных [3] кинетики концентраций основных носителей заряда на n - и p -ветвях, отнесенные к стационарной концентрации изотопа ^{71}Ga . На вставке показаны области вблизи характеристических времен τ_1 и τ_3 : 1 — с учетом реальной скорости реакции (3); 2 — в предположении, что к рассматриваемым временам реакция (3) прошла.

в частности значения $\lambda_{71\text{Ge}}$. Это обстоятельство можно использовать для фиксации связанного с хвостом массива данных и его последующего исключения, чтобы находиться в области применимости уравнения (19).

Продолжим обзор кинетики от p -ветви в сторону меньших времен, где происходит компенсация глубоких трансмутационных состояний Se. При относительно невысоких (скажем, для определенности, азотных) температурах их термическая ионизация пренебрежимо мала и следует ожидать исчезающе малой концентрации свободных носителей в области провала на рис. 2. Поскольку Se в Ge является двойным донором, имеет смысл для исследования его состояния ввести в рассмотрение характеристическое время t_2 полной компенсации верхнего из состояний Se: в момент времени $t = t_2$ уровень Ферми опускается с верхнего уровня на нижний, после чего начинается опустошение последнего. Определить время t_2 можно из следующего соотношения: $N_{71\text{Ga}}(t_2) - N_{71\text{Ga}}(t_1) = N_{71\text{Ga}}(t_3) - N_{71\text{Ga}}(t_2)$. Переходя в нем к безразмерному времени τ и учитывая, что, согласно (8) и (18), можно записать $N_{71\text{Ga}}(t) = N_{71\text{Ga}}^0 \tau$, получаем

$$\tau_2 = \frac{\tau_3 + \tau_1}{2}. \quad (21)$$

Стационарная концентрация глубокой примеси Se определяется по длительности провала $(\tau_3 - \tau_1)/2$ в кинетике концентрации носителей заряда как соответствующее приращение концентрации трансмутационной примеси ^{71}Ga , пошедшей на ее компенсацию

$$N_{71\text{Se}} = \frac{1}{2} N_{71\text{Ga}}^0 r_p (\tau_3 - \tau_1). \quad (22)$$

Фигурирующая в (22) разность $(\tau_3 - \tau_1)$ несколько превышает ожидаемую на опыте величину $(\tau_3^* - \tau_1^*)/2$ в силу того, что в области этих характеристических времен еще не прошла до конца реакция (3б) образования изотопа ^{77}Se из ^{77}As (рис. 2).

Обсудим теперь схему нахождения характеристического времени τ_1 , при котором происходит полная компенсация стационарных состояний ^{75}As . Для этого рассмотрим небольшой участок n -ветви, примыкающий к значению τ_1^* , при котором концентрация свободных электронов с учетом радиоактивного ^{77}As обращается в нуль

$$n^0(\tau) = (N_{75\text{As}} + N_{77\text{As}}(\tau_1^*)) r_n^{-1} - N_{71\text{Ga}}^0 r_p r_n^{-1} \tau = \beta_n - \alpha_n \tau, \quad (23)$$

где учтено, что на малом отрезке, ограниченном значением τ_1^* , можно положить

$$N_{77\text{As}}(\tau) = N_{77\text{As}}(\tau_1^*) = \text{const.}$$

Обрабатывая экспериментальные данные по (23), можно найти оба неизвестных концентрационных коэффициента $\beta_n = (N_{75\text{As}} + N_{77\text{As}}(\tau_1^*)) / r_n$ и $\alpha_n = N_{71\text{Ga}}^0 r_p / r_n \cdot 10$. Отсечка по оси абсцисс дает значение τ_1^* . Интересующая же нас гипотетическая n -ветвь, описывающая компенсацию лишь стационарных состояний ^{75}As , отличается от (23) параллельным сдвигом по оси ординат на величину $N_{77\text{As}}(\tau_1^*) / r_n$ (рис. 2). Соответствующий сдвиг по оси абсцисс

$$\tau_1^* - \tau_1 = \frac{N_{77\text{As}}(\tau_1^*)}{N_{71\text{Ga}}}. \quad (24)$$

Предэкспоненциальный множитель в выражении для $N_{77\text{As}}(\tau_1^*)$, как это следует из (10) и (22), также зависит от искомого времени τ_1 . Поэтому уравнение (24) является самосогласованным относительно величины τ . Решая его, находим

$$\tau_1 = \tau_1^* - \frac{1}{2} (\tau_3 - \tau_1^*) \exp(-\lambda_{77\text{As}} \tau_1^*). \quad (25)$$

Зная величину характеристического времени τ_1 , легко найти концентрацию мелких доноров ^{75}As через соответствующую концентрацию акцепторов ^{71}Ga , пошедших на их компенсацию

$$N_{75\text{As}} = N_{71\text{Ga}}^0 r_p \tau_1. \quad (26)$$

В конечном счете определенные в настоящем разделе через наблюдаемые параметры характеристические безразмерные времена τ_i позволяют весьма просто выразить соотношение между трансмутационными примесями в Ge

$$N_{77\text{Se}} : N_{75\text{As}} : N_{71\text{Ga}} = \left(\frac{\tau_3 - \tau_1}{2} \right) : \tau_1 : 1. \quad (27)$$

Заметим также, что, как следует из уравнений (19) и (23), отношение коэффициентов α_n / α_p дает величину отношения холл-факторов в Ge n - и p -типа.

¹⁰ Предполагается, что параметр $\lambda_{71\text{Ge}}$ уже найден из анализа p -ветви.

2. Исследование кинетики трансмутации германия при легировании хорошо замедленными нейтронами: измерение периода полураспада изотопа ^{71}Ge и соотношения между трансмутационными примесями

Настоящий раздел посвящен в основном экспериментальному исследованию кинетики трансмутации изотопов германия при легировании хорошо замедленными реакторными нейтронами. Специально изучается вопрос о том, генерируются или нет электрически активные радиационные дефекты в ходе реакции захвата орбитального электрона $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga}$.

Исходя из требования малой активности исследуемых образцов и, следовательно, слабого уровня трансмутационного легирования, а также в силу того что независимость величины холл-факторов $r_{n,p}$ от времени через уровень легирования можно гарантировать лишь в пренебрежении примесными механизмами рассеяния, т. е. опять же при низком выходе трансмутационных примесей, для облучений использовались невысокие флюенсы замедленных нейтронов. Это предопределило выбор в качестве исходного материала сверхчистого «халлеровского» германия с концентрацией примесей на уровне 10^{10} см^{-3} . Три серии облучений, различающиеся по величинам флюенсов, проводились в канале В-15 реактора ВВР-М Института ядерной физики им. Б. П. Константинова, где отношение потока тепловых нейтронов к потоку быстрых с энергиями $E \geq 0.5 \text{ МэВ}$ составляло 30—50. Отжиг сопутствующих радиационных дефектов осуществлялся, как правило, на четвертый день после облучения в стандартном режиме (в вакууме при температуре 450—500 °С в течение 12—24 ч¹¹) с последующим медленным охлаждением, чтобы предотвратить введение термодфектов. Предварительно на поверхность образцов наносилось геттерирующее покрытие, которое сошлифовывалось после отжига. Затем при температурах, значительно меньших, чем те, при которых производился отжиг, вплавлились токовые и две пары зондовых контактов в стандартной геометрии. Характерные размеры образцов составляли $\sim 0.5 \times 2 \times 7 \text{ мм}^3$. На пятый день после облучения при температуре жидкого азота 77.4 К, когда мелкие примеси в Ge полностью ионизованы, начинались холловские измерения концентрации свободных носителей в полях 3—6 кЭ с параллельным измерением проводимости.

Измеренная таким образом кинетика нейтронного легирования для облучения промежуточным флюенсом (образец № 2) вместе с результатами машинных расчетов, базирующихся исключительно на ядерно-физических постоянных, определенных в ходе настоящей работы, показана на рис. 3. Особенностью кинетики является ярко выраженный хвост у p -ветви при $t \leq t_3$, который (см. вставку на рис. 3) значительно превосходит обсуждавшееся выше влияние нераспавшегося изотопа ^{77}As . Хвост в основном вызван аномальным падением с температурой измеряемой эдс Холла при $T \leq 120 \text{ К}$ по сравнению с нормальным законом Аррениуса, который имеет место при более высоких температурах и обусловлен термической ионизацией нижнего состояния Se в Ge. Очевидно, что вблизи холловского максимума неприменима формула (12) и следует пользоваться известным выражением для коэффициента Холла в рамках двухзонной модели. Для последующего анализа полезно иметь тест для экспериментального определения области существования хвостов независимо от их природы, чтобы затем можно было исключить соответствующий массив данных.¹²

¹¹ Опыты на сильно компенсированном нейтронно-легированном Ge n - и p -типа [17] показали, что увеличение температуры отжига до 500—600 °С практически не увеличивает концентрацию электрически активных трансмутационных примесей даже на фоне малых концентраций нескомпенсированных основных носителей.

¹² Роль хвоста можно заметно уменьшить, если использовать данные измерений концентрации дырок при 120 К.

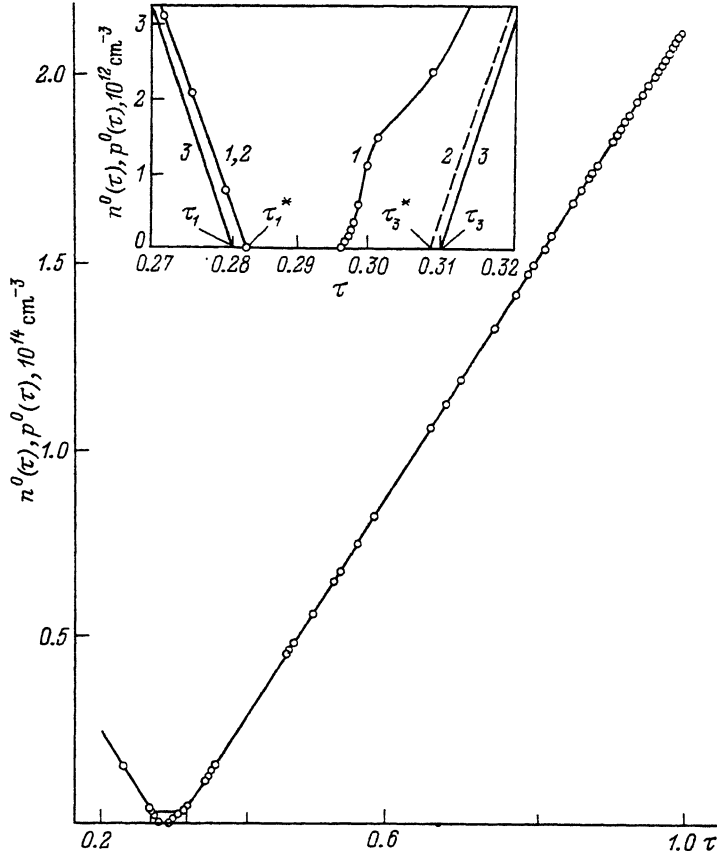


Рис. 3. Экспериментальные кинетики n - и p -ветвей для образца № 2 при 77.4 К. На вставке показано поведение вблизи характеристических времен τ_1 и τ_3 : 1 — эксперимент, 2 — расчет по найденным в настоящей работе ядерно-физическим постоянным, 3 — то же, что и 2, но в предположении, что реакция (3) прошла.

С этой целью использовалось то обстоятельство, что хвост влияет на извлекаемые из процедуры подгонки для p -ветви ее основные параметры: коэффициенты α_p и β_p из (19), а также период полураспада изотопа ^{71}Ge . При этом, чем большая часть хвоста вовлекается в процедуру подгонки, тем ббльшие отклонения должны иметь место. Поэтому суть предлагаемого тестирования состоит в постепенном сокращении массива данных со стороны малых времен, так что в подгонку вовлекается лишь массив с $\tau \geq \tau_{\min}$, после чего анализируется зависимость периода полураспада изотопа ^{71}Ge от нижней границы массива τ_{\min} . При этом выбор именно параметра $T_{^{71}\text{Ge}}$ для тестирования хвоста вызван тем, что его прецизионное определение и являлось первой задачей анализа. Помимо этого период полураспада изотопа ^{71}Ge представляет собой постоянную, что создает удобства для сравнения образцов, легированных различными флюенсами.

Сообразно сказанному анализ эмпирических данных начался с фиксации некоторого значения $\tau_{\min} \approx \tau_3$ и процедуры подгонки к ограниченному таким образом снизу массиву данных для p -ветви согласно уравнения (19). При этом использовалась двухпараметрическая по коэффициентам α_p и β_p подгонка при фиксированных значениях периода полураспада изотопа ^{71}Ge с последующим определением оптимального значения этого периода по максимальному коэффициенту регрессии. Затем массив данных уменьшался на одну точку снизу и

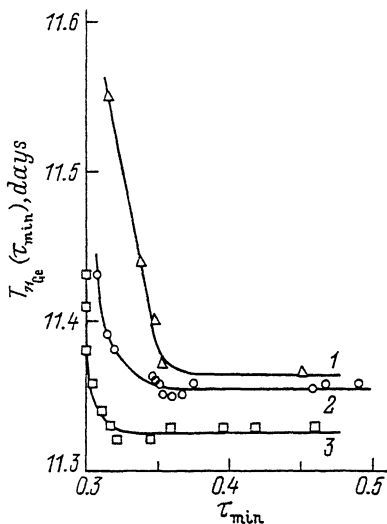


Рис. 4. Зависимость найденных значений периода полураспада изотопа ^{71}Ge от нижней границы массива данных, номера кривых соответствуют образцам из табл. 2.

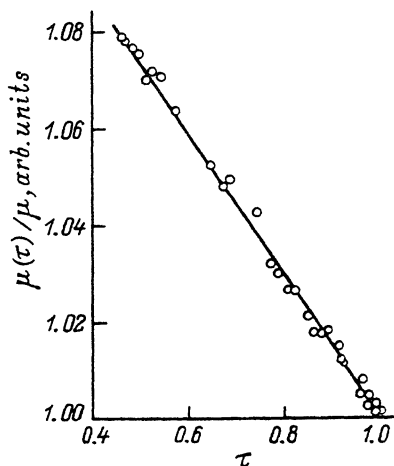


Рис. 5. Кинетика экспериментальной холловской подвижности дырок, отнесенной к ее стационарному значению (образец № 2, $T = 77.4 \text{ K}$).

вся процедура повторялась для несколько большего значения τ_{\min} и т. д. Полученная таким образом зависимость $T_{71\text{Ge}}(\tau_{\min})$ показана на рис. 4. Видно, например, что для образца № 2 (начиная со значения $\tau_{\min} = 0.347$) величина определяемого значения $T_{71\text{Ge}}$ перестает зависеть от этой нижней границы массива и принимает значение 11.364 сут. Заметим, что, как показывает расчет, для реальной дисперсии наших данных для образца № 2 при $\tau \geq \tau_3$ хвост у p -ветви за счет не прошедшей до конца реакции распада радиоактивного изотопа ^{77}As был бы практически незаметен уже при $\tau_{\min} = \tau_3 = 0.310$.

В соответствии с принятой процедурой определения периода полураспада изотопа ^{71}Ge для оценки его абсолютной погрешности использовалось представление этой погрешности через вычисляемые в ходе регрессионного анализа частные производные от $T_{71\text{Ge}}$ по коэффициентам α_p и β_p и их абсолютные погрешности $\Delta\alpha_p$ и $\Delta\beta_p$: $\Delta T_{71\text{Ge}} = (\partial T_{71\text{Ge}} / \partial \alpha_p) \Delta\alpha_p + (\partial T_{71\text{Ge}} / \partial \beta_p) \Delta\beta_p$. Для оптимального значения периода полураспада, соответствующего массиву с $\tau_{\min} = 0.347$, для образца № 2 найденная таким образом погрешность составила 0.039 сут. Округляя абсолютную погрешность до первой значащей цифры, получаем окончательно для образца № 2

$$T_{71\text{Ge}} = 11.36 \pm 0.04 \text{ сут} \quad (28)$$

Заметим, что использование другого подхода, основанного на формуле (16), в реальном масштабе времени приводит к менее точному результату. Это вызвано резким ростом погрешности левой части (17) при больших временах, что приводит к необходимости введения нелинейных весовых множителей или ограничения массива данных не только снизу, но и сверху. В последнем случае мы приходим к результату: $11.41 \pm 0.15 \text{ сут}$.

На рис. 4 также проиллюстрирована процедура отбрасывания хвостов для образцов № 1 и № 3, легированных меньшим и большим флюенсами соответственно. Их поведение аналогично образцу № 2. Близки и найденные величины τ_{\min} (табл. 2).

Таблица 2

Но- мер обра- зца	τ_{\min}	$T_{71\text{Ge}}$, сут	$\alpha_p = N_{71\text{Ga}}^0 / 10^{14} \text{ см}^{-3}$	τ_3	t_3 , сут	τ_1^*	τ_1	t_1 , сут
1	0.415	11.36 ± 0.14	1.071 ± 0.003	0.313 ± 0.007	6.15 ± 0.17	0.287	0.285 ± 0.002	5.512 ± 0.065
2	0.347	11.36 ± 0.04	3.076 ± 0.002	0.310 ± 0.002	6.08 ± 0.05	0.2829	0.2816 ± 0.0012	5.420 ± 0.030
3	0.318	11.33 ± 0.05	13.96 ± 0.01	0.307 ± 0.0025	6.01 ± 0.06	0.284	0.283 ± 0.002	5.452 ± 0.065
4	0.721		0.1128 ± 0.0005	0.661 ± 0.0035	17.72 ± 0.08	0.295	0.279 ± 0.001	5.41 ± 0.04

Для массивов с исключенным влиянием хвостов совпадают в пределах погрешности и сами величины $T_{71\text{Ge}}$ (табл. 2). При этом погрешность для первого из образцов существенно выше, чем для двух других. В образце № 3, легированном наиболее сильно, возможно уже некоторое влияние изменения холл-фактора в ходе снятия кинетики на p -ветви. Поэтому в качестве окончательного результата по периоду полураспада изотопа ^{71}Ge мы принимаем наиболее точные данные (28) по образцу № 2.

Займемся теперь определением содержания трансмутационных примесей. Начнем с анализа массивов данных, ограниченных снизу найденными значениями τ_{\min} в соответствии с формулой (19). Стационарная концентрация основной примеси ^{71}Ga (при $r_p = 1$) дается коэффициентом $\alpha_p = N_{71\text{Ga}}^0$. Из табл. 2 видно, что соответственно возрастанию флюенса концентрация $N_{71\text{Ga}}^0$ меняется от $1.071 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в образце № 1 до $1.396 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в образце № 3.

Величина компенсации определялась из формулы (20). Как видно из табл. 2, соответствующие образцы № 1—3 значения $K = 0.307 \div 0.313$. Так же приведены величины реального характеристического времени t_3 . Значения погрешностей параметра $\tau_3 = K$ вычислялись с учетом влияния двух факторов: разброса точек по координате τ , измеряемого среднеквадратичным отклонением от линейной аппроксимации (19), а также погрешности найденного значения периода полураспада изотопа ^{71}Ge , задающей неточность масштаба по оси τ . По тем же основаниям, что и в случае периода полураспада изотопа ^{71}Ge , принимаем за величину компенсации нейтронно-легированного германия при облучении в канале В-15 реактора ВВР-М данные для образца № 2 из табл. 2

$$K = 0.310 \pm 0.002. \quad (29)$$

Для определения соотношения между трансмутационными примесями (27) следует предварительно найти из опытных данных время τ_1^* , при котором обращается в нуль концентрация электронов на n -ветви, аппроксимируемая формулой (23). При этом период полураспада уже найден из анализа p -ветви. Поэтому подгонка на ПЭВМ для n -ветви представляет собой более простую двухпараметрическую по коэффициентам α_n и β_n задачу. Результат ее решения для образцов № 1—3 показан в табл. 2.¹³ Далее, на основании формулы (25) находится характеристическое время τ_1 (табл. 2). Соответствующие погрешности оценивались по аналогии с τ_3 . В табл. 2 приведем также значения реального характеристического времени t_1 . Наконец, пользуясь формулой (27), определяем соотношение между трансмутационными примесями в Ge при легировании в канале В-15 реактора ВВР-М по наиболее точным данным образца № 2

$$N_{77\text{Se}} : N_{75\text{Ga}} : N_{71\text{Ga}} = (0.0142 \pm 0.0016) : (0.2816 \pm 0.0012) : 1. \quad (30)$$

¹³ На n -ветви образца № 3 время τ_1^* находилось из анализа кинетики проводимости (по поводу обоснования этой процедуры см. ниже).

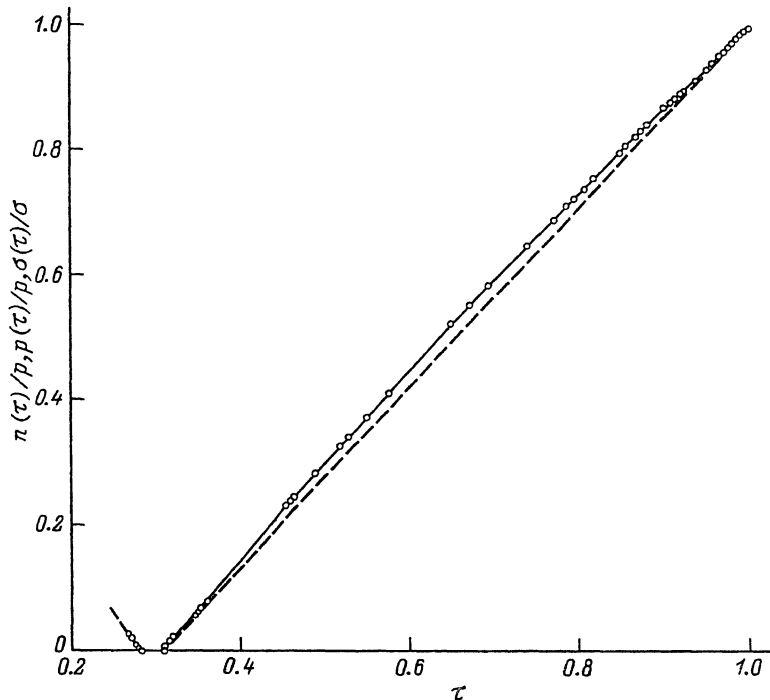


Рис. 6. Сравнение экспериментальных кинетик проводимости и холловской концентрации основных носителей заряда на n - и p - ветвях (пунктир), отнесенных к соответствующим стационарным значениям. Сплошная кривая — результат подгонки на ПЭВМ для проводимости.

Принимая во внимание замечание в конце предшествующего раздела, мы оценили отношение холл-факторов r_p/r_n в n - и p -Ge для образцов № 1 и 2 в полях 5 кЭ. Оно, как оказалось, на величину порядка 10% превышает единицу.

В качестве специальной задачи мы постарались выяснить экспериментально, генерируются ли в ходе реакции захвата орбитального электрона $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga}$ электрически активные дефекты или же нет. Первый из опытов состоял в том, что к облучаемым образцам подкладывались в качестве детекторов образцы сверхчистого халлеровского германия с электрическими контактами. При этом в течение первых нескольких недель не было обнаружено сколько-нибудь заметного изменения концентрации свободных носителей заряда на уровне исходного фона в образцах-детекторах при азотной температуре. Второй эксперимент заключался в том, что облученный параллельно с образцом № 3 в реакторе контрольный образец отжигался не на четвертый день, как образец № 3, а через 20 дней после облучения, когда реакция $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga}$ уже, по большей части, прошла. Если бы сопутствующее этой реакции радиационное дефектообразование имело место, то можно было бы ожидать расхождения результатов, полученных на контрольном и базовом образцах. При сравнении нижняя граница массива данных по базовому образцу № 3 также принималась равной двадцати суткам. В результате оказалось, что как по определяемому периоду полураспада изотопа ^{71}Ge , так и по степени компенсации полученные результаты в пределах своих погрешностей совпадают. Таким образом, на опыте не удалось заметить каких-либо проявлений радиационного дефектообразования, сопутствующего реакции $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga}$.

Интересно, что с хорошей точностью все количественные результаты могут быть найдены с помощью более простых измерений омической проводимости.

При этом следует учесть лишь часть некоторого изменения подвижности основных носителей заряда в ходе снятия кинетик. Действительно, при слабых уровнях легирования кинетика подвижности при $\tau \geq \tau_1$ будет определяться лишь кинетикой скорости релаксации $\nu_i(\tau)$ на ионизованных акцепторах ^{71}Ga . При этом величина ν_i много меньше стационарной скорости релаксации ν при $\tau = 1$.

В этом случае, как можно показать, изменение подвижности по отношению к ее стационарному значению дается следующей линейной формой безразмерного времени τ :

$$\frac{\mu(\tau)}{\mu} = 1 + \frac{\nu_i}{\nu} - \frac{\nu_i(\tau)}{\nu} = \beta_\mu - \alpha_\mu \tau, \quad (31)$$

где

$$\mu \equiv \lim_{\tau \rightarrow 1} \mu(\tau), \quad \nu_i \equiv \lim_{\tau \rightarrow 1} \nu_i(\tau), \quad \beta_\mu = 1 + \nu_i/\nu, \quad \alpha_\mu = \text{const},$$

так как, согласно формуле Брукса—Херринга, $\nu_i(\tau) \propto N_{71\text{Ga}}\tau$.

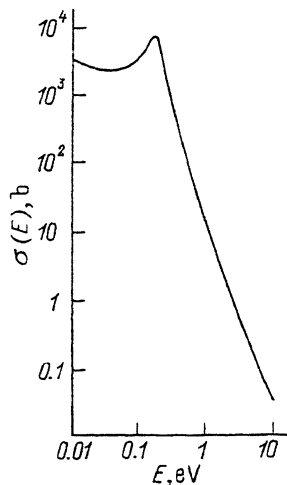
Линейная по τ зависимость подвижности (31) действительно имеет место на опыте, что иллюстрируется на рис. 5 на примере данных для образца № 2. Рис. 5 показывает также, что изменение подвижности на рабочем участке p -ветви малю по сравнению со стационарным значением. Это означает, что проводимость на p -ветви определялась в принципе произведением двух линейных форм (19) и (31), и, представляя собой квадратичную по τ форму, тем не менее слабо отличается от выражения (19) по своей зависимости от параметра τ и имеет тот же корень $\tau = \tau_3$ (рис. 6). Точный анализ в данном случае состоит в отыскании трех численных коэффициентов для квадратичного по τ представления кинетики проводимости для p -ветви, что не вызывает трудностей. На коротком же временном отрезке n -ветви вблизи $\tau = \tau_1$ анализ по проводимости можно вести в рамках линейного по τ приближения, что не вносит дополнительных сложностей по сравнению со случаем кинетики концентрации электронов. Это использовано нами выше при определении характеристического времени τ_1^* для образца № 3.

5. Исследование кинетики нейтронного легирования в комбинации с методом кадмиевой разности: выделение вкладов тепловых и резонансных нейтронов

В какой степени полученный в предыдущем разделе относительный выход (30) трансмутационных примесей для канала В-15 реактора ВВР-М можно считать характерным для тепловых нейтронов и потому типичным для любых облучений хорошо замедленными нейтронами? С одной стороны, (30) хорошо совпадает с ожидаемым результатом, вычисляемым на основании ядерно-физических данных [3] для тепловых нейтронов, приведенных в табл. 1. С другой стороны, некоторое отличие нашего результата (30) и данных [8] от результатов [13], где отношение потоков тепловых нейтронов к быстрым было существенно выше, чем в канале В-15 реактора ВВР-М, заставляет рассматривать в качестве возможного объяснения этого различия поглощение нейтронов в резонансных пиках для легирующих изотопов $^{70}, ^{74}, ^{76}\text{Ge}$.

Чтобы разделить вклады от тепловых и резонансных нейтронов в активацию облучаемой мишени, в нейтронной физике используют так называемый метод кадмиевой разности (см., например, [18]). Идея его основана на двух особенностях спектра поглощения нейтронов кадмием (рис. 7): сильном поглощении тепловых нейтронов с энергиями $E < 0.2$ эВ и резком крае поглощения при больших энергиях. Метод реализуют, облучая в одном нейтронном потоке два образца. Один из них закрыт кадмиевым фильтром, поглощающим нейтроны с энергией

Рис. 7. Спектральная зависимость сечения поглощения нейтронов кадмием.



E , меньшей некоторого граничного значения E_c , которое зависит от толщины фильтра (рис. 8). Другой образец облучается без фильтра. Сравнение активации обоих образцов позволяет разделить эффект от облучения тепловыми нейтронами с энергиями $E \leq 0.2$ эВ и «надкадмиевыми» нейтронами с $E \gg E_c$. Некоторая сложность происходит из-за того, что граница теплового спектра в 2—4 раза меньше граничной энергии E_c пропускания кадмия. Задачу решают, вводя коэффициент кадмиевой поправки $F > 1$ для данных по активации в кадмии (рис. 9), тем самым как бы отодвигая энергию E_c к границе тепловых нейтронов.

В принципе вся описанная процедура поддается расчету, следует лишь учесть, что понятие «активация» в нейтронной физике тождественно «концентрации трансмутационной примеси» в нашем случае. К сожалению, однако, существующие ядерно-физические данные [3], в силу их большой неточности, мало чем могут помочь в количественном анализе, влияния резонансного поглощения легирующими изотопами Ge. Так, если использовать значения резонансных интегралов из [3], то следует ожидать, что при легировании в кадмии будет получаться электронный германий. Эксперимент же показывает, что, как и в случае замедленных нейтронов, материал обладает p -типом проводимости.

Как же разделить на опыте вклад от тепловых и резонансных нейтронов в процесс трансмутации изотопов Ge? Для решения этой задачи мы воспользуемся развитой выше схемой исследования кинетики нейтронного легирования в комбинации с методом кадмиевой разности.¹⁴

Запишем следующее выражение для концентрации трансмутационных акцепторов галлия, образованных тепловой компонентой нейтронного потока,

$$N_{71\text{Ga}}^{th} = N_{71\text{Ga}}^{\Sigma} - N_{71\text{Ga}}^{Cd} F = N_{71\text{Ga}}^{\Sigma} (1 - \delta_{Ga} F), \quad (32)$$

где $N_{71\text{Ga}}^{\Sigma}$, $N_{71\text{Ga}}^{Cd}$ — концентрация Ga в случаях легирования без Cd и в Cd соответственно,

$$\delta_{Ga} = N_{71\text{Ga}}^{Cd} / N_{71\text{Ga}}^{\Sigma} = \alpha_p^{Cd} / \alpha_p^{\Sigma}$$

— фактор влияния надкадмиевых нейтронов на уровень легирования галлием при облучении без фильтра.

Аналогичный вид имеют и выражения для концентрации трансмутационных примесей ^{75}As и ^{77}Se . Составим их отношение

$$N_{77\text{Se}}^{th} : N_{75\text{As}}^{th} : N_{71\text{Ga}}^{th} = \left[\frac{(\tau_3 - \tau_1)^{\Sigma} (1 - \delta_{Se} F)}{2 (1 - \delta_{Ga} F)} \right] : \left[\frac{\tau_1^{\Sigma} (1 - \delta_{As} F)}{(1 - \delta_{Ga} F)} \right] : 1. \quad (33)$$

По аналогии с (32) запишем выражение для тепловой компоненты донорных состояний

$$N_d^{th} = N_d^{\Sigma} - N_d^{Cd} F = N_d^{\Sigma} \left(1 - \frac{\delta_{Ga} K^{Cd} F}{K^{\Sigma}} \right), \quad (34)$$

¹⁴ Некоторые предварительные результаты, полученные с помощью менее точной методики исследования кинетики [3], сообщались в [4].

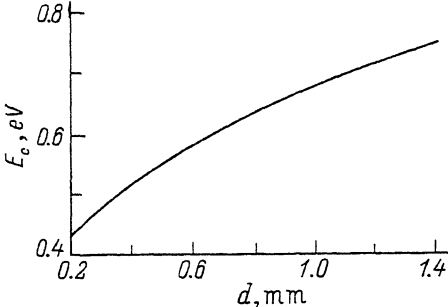


Рис. 8. Зависимость граничной энергии пропускания кадмия от его толщины из [18].

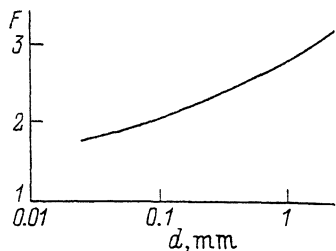


Рис. 9. Кадмиевая поправка как функция толщины кадмиевого фильтра [18].

где $K^{Cd} = N_d^{Cd}/N_a^{Cd} = \tau_3^{Cd}$, $K^x = N_d^x/N_a^x = \tau_3^x$ — компенсация образцов, легированных с кадмиевым фильтром и без него.

Из (32) и (34) находим компенсацию при легировании тепловыми нейтронами

$$K^{rh} = \frac{N_d^{rh}}{N_a^{rh}} = \left(\frac{\tau_3^x}{1 - \delta_{Ga} F} \right) \left(1 - \frac{\delta_{Ga} \tau_3^{Cd} F}{\tau_3^x} \right). \quad (35)$$

Поскольку концентрация трансмутационных примесей пропорциональна произведению сечений захвата $\bar{\sigma}_i$ на содержание легирующих изотопов p_i в природной смеси, то из (33) нетрудно оценить отношение сечений захвата тепловых нейтронов этими изотопами

$$\sigma^{th}_{76Ge} : \sigma^{th}_{74Ge} : \sigma^{th}_{70Ge} = \left(\frac{P_{70Ge} N^{th}_{77Se}}{P_{76Ge} N^{th}_{71Ga}} \right) : \left(\frac{P_{70Ge} N^{th}_{75As}}{P_{74Ge} N^{th}_{71Ga}} \right) : 1. \quad (36)$$

Обратимся теперь к выводу соотношения между резонансными интегралами, определяющими поглощение надкадмиевых нейтронов

$$I_\gamma = \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sigma(E)}{E} dE, \quad (37)$$

где E_c — граничная энергия пропускания кадмиевого фильтра и предполагается, как обычно, что плотность потока надкадмиевых нейтронов распределена по закону « $1/E$ ».

По аналогии с (36) можем записать для отношения резонансных интегралов

$$I_\gamma^{76} : I_\gamma^{74} : I_\gamma^{70} = \left(\frac{P_{70Ge} N_{77Se}^{Cd}}{P_{76Ge} N_{71Ga}^{Cd}} \right) : \left(\frac{P_{70Ge} N_{75As}^{Cd}}{P_{74Ge} N_{71Ga}^{Cd}} \right) : 1. \quad (38)$$

Заметим, что резонансный интеграл (37) обыкновенно представляют в виде суммы двух слагаемых

$$I_\gamma = I_\gamma \left(\frac{1}{v} \right) + I_\gamma^c. \quad (39)$$

Первое из них связано с сечением поглощения, обратно пропорциональным скорости нейтронов $\sigma \sim 1/v$, что, как правило, имеет место в отсутствие резо-

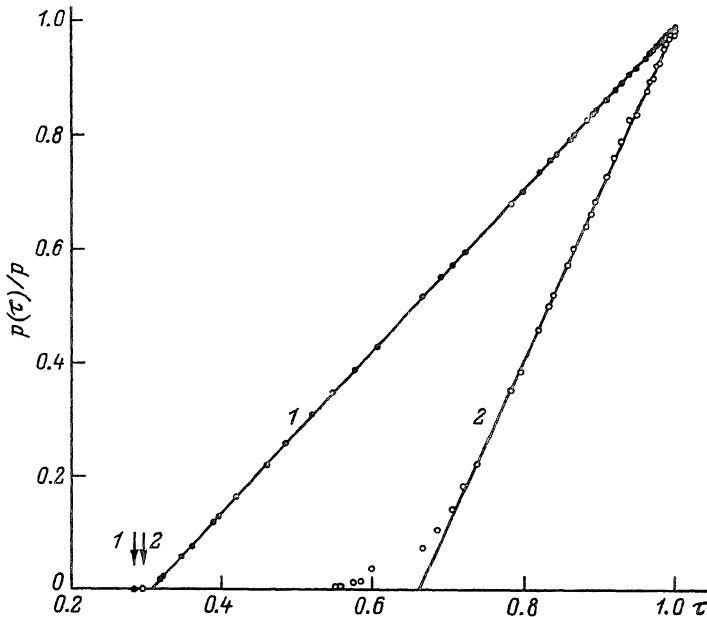


Рис. 10. Экспериментальные кинетики холловской концентрации основных носителей, снятые по методу кадмиевой разности в канале В-15 реактора ВВР-М: 1 — облучение без кадмия (образец № 3), 2 — облучение в кадмии толщиной 0.9 мм (образец № 4). Стрелки указывают время τ_1^* для коротких участков n -ветвей.

нансных пиков. Оно просто выражается через сечение захвата тепловых нейтронов [18]

$$I_\nu \left(\frac{1}{\nu} \right) = 0.45\sigma^{th}. \quad (40)$$

Второе слагаемое в (39) — I_ν^c обусловлено поглощением в резонансных пиках и в принципе может быть рассчитано по формуле Брейта—Вигнера [18] для каждого пика при наличии необходимой информации. Известно, однако, что для изотопа ^{74}Ge рассчитанное таким образом значение в несколько раз меньше экспериментального [3]. Это указывает на то, что для этого изотопа, по-видимому, неизвестны некоторые, скорее всего ближайшие, резонансные пики [3].

Все входящие в формулы (33), (35), (36) и (38) численные коэффициенты (исключая величину F , которая вычисляется из рис. 9) могут быть найдены из опыта согласно описанной в двух предыдущих разделах схеме экспериментального исследования кинетики нейтронного легирования.

Было поставлено две серии экспериментов по исследованию кинетики нейтронного легирования в рамках идеологии кадмиевой разности для отдельного изучения трансмутации изотопов германия тепловыми и надкадмиевыми нейтронами. Облучение образцов, один из которых находился в кадмиевом экране, проводилось в каналах В-15 и В-1 реактора ВВР-М Института ядерной физики им. Б. П. Константинова, в которых отношение потоков тепловых нейтронов к быстрым составляло 30—50 и 8—10 соответственно. Использовались кадмиевые фильтры толщиной 0.9 мм. В остальном же технологические процедуры, связанные с выбором исходного материала, облучением, отжигом сопутствующих радиационных дефектов и сплавлением электрических контактов, воспроизводили описанные в предыдущем разделе.

Рис. 10 иллюстрирует различие между кинетиками нейтронного легирования образцов № 3 и 4, облученных в канале В-15 одним флюенсом нейтронов, при этом образец № 4 был экранирован кадмием. Для приведения к единому масштабу по оси ординат откладывалось отношение электронных и дырочных концентраций к стационарному значению концентрации дырок для каждого из образцов. Как видно, облучение в кадмии практически не меняет соотношения между трансмутационными примесями ^{75}As и ^{71}Ga (время τ_1), но при этом примерно вдвое увеличивает степень компенсации (время τ_3) за счет сильного возрастания относительного выхода трансмутационной примеси ^{77}Se , измеряемого величиной характерного провала $(\tau_3 - \tau_1)/2$. Это свидетельствует о значительном вкладе резонансных нейтронов в процесс трансмутации изотопа ^{76}Ge .¹⁵ Тем не менее резонансное поглощение донорными изотопами ^{74}Ge и ^{76}Ge в сумме по отношению к ^{70}Ge оказывается заметно слабее по сравнению с ядерно-физическими данными [³], согласно которым следовало бы ожидать получения стационарного состояния с электронной проводимостью, т. е. вообще отсутствия p -ветви. Эксперимент не подтверждает этого: p -ветвь, хоть и укороченная по сравнению с образцами, облученными без кадмия, присутствует на рис. 10.

Перейдем теперь к количественной стороне дела. Первая часть анализа, относящаяся к исследованию кинетики нейтронного легирования с определением коэффициентов в уравнениях для p - и n -ветвей, характеристических времен τ_3 и τ_1 , а также соотношения между трансмутационными примесями следует методологии предыдущего раздела. Поэтому все связанные подробности мы опускаем. Результаты для облучавшихся в канале В-15 образцов № 3 (без кадмия) и № 4 (в кадмии) представлены в табл. 2. Результаты по применению кадмиевой разности для выделения вклада тепловых нейтронов в канале В-1, как оказалось, в пределах своих погрешностей совпадают с извлеченными из опытных данных в канале В-15.¹⁶ При этом в значительной степени в силу большего влияния надкадмиевых нейтронов погрешность результатов для канала В-1 существенно выше, чем по каналу В-15. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением данных только для канала В-15.

Прежде чем эксплуатировать теоретические выкладки настоящего раздела, относящиеся к анализу кадмиевой разности, следует из рис. 9 оценить величину коэффициента кадмиевой поправки для фильтра толщиной 0.9 мм: $F = 2.75 \pm 0.05$.

По данным табл. 2, находим фактор $\delta_{\text{Ga}} = (8.08 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$, характеризующий влияние надкадмиевых нейтронов на уровень легирования галлием. При вычислении аналогичных коэффициентов δ_{As} и δ_{Se} мы использовали данные по образцу № 2 для τ_1 и τ_3 , наиболее точные из измеренных. Оказалось, что $\delta_{\text{As}} = (7.96 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$ и $\delta_{\text{Se}} = 0.118 \pm 0.024$.

Далее, по формуле (35) определяется степень компенсации при легировании тепловыми нейтронами

$$K^{th} = 0.302 \pm 0.002. \quad (41)$$

Величина (41) лишь незначительно ниже значения компенсации $K^Z = 0.310$ при легировании в канале В-15, несмотря на большое влияние резонансного поглощения на уровень легирования изотопом ^{76}Ge (относительно большая величина δ_{Se}). Причина, разумеется, в том, что «селеновый» вклад в величину K^Z , согласно (30), составляет всего 2.8%.

Соотношение между выходом трансмутационных примесей при легировании тепловыми нейтронами находится из формулы (33)

¹⁵ См. также по этому поводу в [12, 14, 19].

¹⁶ Величина компенсации при легировании без кадмия в канале В-1 примерно на 10% выше, чем в канале В-15.

$$N_{77\text{Se}}^{th} : N_{75\text{As}}^{th} : N_{71\text{Ga}}^{th} = (0.0102 \pm 0.0011) : (0.2817 \pm 0.0016) : 1. \quad (42)$$

Точность результата (42), как видим, весьма высока. Поскольку содержание изотопов германия в природной смеси также известно с высокой точностью, использование (42) и (36) позволяет практически без увеличения относительной погрешности получить соотношение между сечениями захвата тепловых нейтронов легирующими изотопами Ge

$$\sigma_{76\text{Ge}}^{th} : \sigma_{74\text{Ge}}^{th} : \sigma_{70\text{Ge}}^{th} = (0.0268 \pm 0.0028) : (0.1582 \pm 0.0009) : 1. \quad (43)$$

Воспользуемся тем, что с наибольшей точностью в ядерной физике известно сечение захвата тепловых нейтронов изотопом ^{70}Ge [3]: $\sigma_{70\text{Ge}}^{th} = (3.43 \pm 0.23)$ барн, чтобы из (43) сделать абсолютные оценки сечений захвата тепловых нейтронов изотопами ^{76}Ge и ^{74}Ge

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{76\text{Ge}}^{th} &= 0.092 \pm 0.016 \text{ барн,} \\ \sigma_{74\text{Ge}}^{th} &= 0.543 \pm 0.040 \text{ барн.} \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Перейдем теперь к резонансным свойствам легирующих изотопов Ge. Пользуясь данными по облучению в Cd и формулой (38), находим отношение резонансных интегралов

$$I_V^{76} : I_V^{74} : I_V^{70} = (0.503 \pm 0.006) : (0.1566 \pm 0.0006) : 1. \quad (45)$$

Как и соотношение между сечениями, (45) определяется с весьма малой погрешностью, что позволяет произвести и достаточно точные абсолютные оценки. Поскольку для изотопа ^{70}Ge в [3] приводится лишь достаточно точное значение интеграла $I_V^{70} = 1.50$ барн, то в соответствии с формулой (39), складывая его с соответствующей частью $I(1/\nu)$ [см. (40)], получаем полный резонансный интеграл $I_V^{70} = 3.04 \pm 0.20$ барн. Пользуясь его значением и соотношением (45), находим интересные нас абсолютные оценки резонансных интегралов для изотопов ^{76}Ge и ^{74}Ge

$$\left. \begin{aligned} I_V^{76} &= 1.53 \pm 0.12 \text{ барн,} \\ I_V^{74} &= 0.48 \pm 0.03 \text{ барн.} \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Согласно (40), выделим вклады « $1/\nu$ »-поглощения в эти интегралы

$$\left. \begin{aligned} I_V^{76}(1/\nu) &= 0.041 \text{ барн,} \\ I_V^{74}(1/\nu) &= 0.244 \text{ барн.} \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Сравнивая (46) и (47), видим, что вклад от $1/\nu$ -поглощения в полные резонансные интегралы составляет примерно 50% для изотопа ^{74}Ge и менее трех процентов для изотопа ^{76}Ge . Последнее означает, что при облучении в Cd толщиной 0.9 мм за счет поглощения в резонансных пиках образуется примерно 97% примеси ^{77}Se . Понятно, что при необходимости влияние резонансного поглощения на относительный выход трансмутационной примеси ^{77}Se , а с ним и на степень компенсации материала можно в широком диапазоне уменьшать, используя более тонкие фильтры. Это весьма существенно для расширения использования материала в науке и технике [11].

Заключение

Здесь мы кратко подытожим и прокомментируем основные результаты работы. Методическим стержнем ее является предложенная в разделе 1 схема исследования

Таблица 3

Параметр, отношение	По данным [3]	Настоящая работа
$T_{71\text{Ge}}$, суток	11.8	11.36 ± 0.04
$\sigma_{76\text{Ge}}^h / \sigma_{70\text{Ge}}^h$	0.0437 ± 0.0088	0.0268 ± 0.0028
$\sigma_{76\text{Ge}}^h$, барн	0.15 ± 0.02	0.092 ± 0.016
$\sigma_{74\text{Ge}}^h / \sigma_{70\text{Ge}}^h$	0.149 ± 0.033	0.1582 ± 0.0009
$\sigma_{74\text{Ge}}^h$, барн	0.51 ± 0.08	0.543 ± 0.040
$I_{\gamma}^{76} / I_{\gamma}^{70}$	0.59 ± 0.17	0.503 ± 0.006
I_{γ}^{76} , барн	1.8 ± 0.4	1.53 ± 0.12
$I_{\gamma}^{74} / I_{\gamma}^{70}$	0.135 ± 0.032	0.1566 ± 0.0006
I_{γ}^{74} , барн	0.41 ± 0.07	0.48 ± 0.03

кинетики нейтронного трансмутационного легирования, обусловленная реакцией захвата орбитального электрона $^{71}\text{Ge} \rightarrow ^{71}\text{Ga}$. Использование ее дает возможность с высокой точностью измерять период полураспада изотопа ^{71}Ge и относительный выход трансмутационных примесей. Последнее обстоятельство позволяет прецизионным образом характеризовать основные электрофизические параметры материала, подвергнутого нейтронному трансмутационному легированию.

Применение развитой схемы анализа кинетики нейтронного легирования в комбинации с методом кадмиевой разности в полупроводниковых интересах дает возможность разделить вклады тепловых и резонансных нейтронов в образование трансмутационных примесей в Ge. Оказывается при этом, что предельное значение степени компенсации материала для тепловых нейтронов (46) может использоваться для оценок в широком диапазоне отношений потоков тепловых и быстрых нейтронов вплоть до значений порядка десяти. Кадмиевые фильтры увеличивают степень компенсации материала за счет относительного увеличения выхода ^{77}Se : для толстых фильтров возрастание достигает примерно двух раз. Если облучаемый материал уже содержит какие-либо электронные состояния, то по смещению характеристических времен τ_1 и τ_3 по сравнению со случаем исходно чистого материала (данные настоящей работы) можно судить о концентрациях исходно присутствовавших как мелких, так и глубоких состояний.

Ядерно-физическое применение развитых в работе методов исследования связано с определением периода полураспада изотопа ^{71}Ge , величин сечений захвата и резонансных интегралов для изотопов ^{76}Ge и ^{74}Ge по отношению к соответствующим значениям для изотопа ^{70}Ge и далее абсолютных величин для первых двух изотопов при использовании известных данных для последнего. Сводка полученных в настоящей работе ядерно-физических постоянных в сравнении с данными из [3] приводится в табл. 3. Из нее видно, что в пределах погрешностей оба набора данных совпадают, кроме сечения $\sigma_{76\text{Ge}}^h$. Кроме того, наши данные по периоду полураспада изотопа ^{71}Ge , отношениям сечений и резонансных интегралов существенно более точны: даже возрастание погрешности при переходе к абсолютным оценкам сечений и интегралов оставляет их более точными по сравнению с данными [3], исключая результат для $\sigma_{76\text{Ge}}^h$, где погрешности обоих источников оказываются сравнимыми.

Обратим внимание на одно существенное обстоятельство, способствующее неявно достижению высокой точности получаемых результатов. Оно состоит в том, что возможные неоднородности уровня нейтронного легирования при фиксированной степени компенсации (составе природной смеси изотопов Ge) не влияют на характеристические времена τ_1 и τ_3 , а потому не меняют найденных

значений T ^{71}Ge и всех соотношений между примесями.¹⁷ Это позволяет использовать развитую схему исследования кинетики нейтронного легирования и для более тонких экспериментов по спектроскопии невысоких по содержанию глубоких трансмутационных состояний.

Авторы благодарны профессору Е. Е. Халлеру из лаборатории им. Лоуренса Калифорнийского университета США за предоставленные образцы сверхчистого Ge, а также участникам научного семинара лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН за обсуждение работы. Авторы признательны Осипьяну за дискуссию по результатам работ [8, 11, 12 и 13], стимулировавшую постановку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. Cleland, K. Lark-Horovitz, J. C. Pigg. Phys. Rev., 78, 814 (1950).
- [2] J. Cleland, J. H. Crawford, K. Lark-Horovitz, J. C. Pigg. ORNL Quart. Rep. (1950).
- [3] S. F. Mughabhab, M. Divadeeman, N. E. Holden. Neutron cross sections. BNL-325, 4-th ed., 32—1 — 2—6. N. Y. (1981).
- [4] H. G. Grimmeiss, L. Montelius, K. Larsson. Phys. Rev. B, 37, 6916 (1988).
- [5] J. W. Cleland. Proc. Intern. School. Phys. Enrico Fermi. Course XVIII. Radiation Damage in Solids. Ed. by D. C. Billington. 384. N. Y. (1962).
- [6] V. V. Emtzev, I. S. Shlimak. Phys. St. Sol. (b), 47, 325 (1971).
- [7] H. C. Thomas, B. C. Covington. J. Appl. Phys., 46, 4541 (1975).
- [8] А. Г. Забродский. Письма ЖЭТФ, 33, 258 (1981).
- [9] С. М. Рывкин. Фотозлектрические явления в полупроводниках. 494. М. (1963).
- [10] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, 416. М. (1979).
- [11] А. Г. Забродский. В кн.: X Школа ФТИ по физике полупроводников, 185. Л. (1981).
- [12] А. Г. Забродский. В кн.: Физика атомного ядра и элементарных частиц. Матер. конф. по ядерно-физическим исследованиям, Ч. 3, 219. Харьков (1983).
- [13] Ю. А. Осипьян, В. М. Прокопенко, В. И. Тальянский. ЖЭТФ, 87, 269 (1984).
- [14] М. В. Алексеенко, А. Г. Андреев, А. Г. Забродский. Письма ЖТФ, 13, 1295 (1987).
- [15] А. Г. Забродский. Низкотемпературные электронные свойства неупорядоченных систем — компенсированных полупроводников в области перехода металл—диэлектрик. Докт. дис., 385 Л. (1987).
- [16] М. В. Алексеенко, А. Г. Андреев, В. В. Попов, А. Г. Забродский. ФТП, 22, 140 (1988).
- [17] А. Г. Забродский. ФТП, 14, 1130 (1980).
- [18] К. Бекурц, К. Виртц. Нейтронная физика. Пер. с англ. ред. Л. А. Микаэляна и В. И. Лебедева, 456. М. (1968).
- [19] А. Г. Беда, Ф. М. Воробкало, В. В. Вайнберг, Л. И. Зарубин, И. М. Лазебник, В. В. Овчаров. ФТП, 22, 2065 (1988).

Редактор В. В. Чалдышев

¹⁷ При этом коэффициенты α и β в (19) и (23) соответствуют уже эффективным значениям концентраций трансмутационных примесей.