

©1995 г.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ГЕРМАНИИ, ОБЛУЧЕННОМ РЕАКТОРНЫМИ НЕЙТРОНАМИ

В.А.Быковский, В.П.Доброго[†], Н.И.Долгих[†], В.В.Емцев, Е.Е.Халлер***

Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов,
220115, Минск, Белоруссия

[†]Белорусский государственный университет,
220050, Минск, Белоруссия

*Физико-технический институт им.А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

**Калифорнийский университет, Лаборатория Лоуренса,
94720, Беркли, США

(Получена 5 января 1995 г. Принята к печати 18 июля 1995 г.)

Методом низкотемпературной фотолюминесценции исследовалось комплексообразование остаточных технологических (С, Si, H, D, N, O) и легирующих примесей (Sb, Ga, Hg) с радиационными дефектами и трансмутационными примесями (Ga, As, Se) в кристаллах германия, облученных реакторными нейтронами. В спектрах фотолюминесценции кристаллов германия ($N_{\text{Sb,Ga}} < (4-7) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), трансмутационно легированных облучением тепловыми нейтронами, обнаружены центры излучательной рекомбинации с энергиями в эВ: дублет 0.7243, 0.7251 и линия 0.7358, обусловленные рекомбинацией экситонов, связанных на парах атомов As-Ga и на двухзарядном доноре Se соответственно. В облученных кристаллах Ge(Hg, Sb) с $N_{\text{Hg}} = 4.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Sb}} = 2.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ обнаружена электронно-колебательная полоса с бесфононной линией 0.7339 эВ и повторениями, соответствующими электронным переходам с эмиссией локального фонона с энергией 5.3 мэВ, что совпадает с рассчитанной величиной частоты колебаний гармонического осциллятора для пары атомов Se-Hg в германии.

Введение

Для легирования основных полупроводниковых материалов (Si, Ge, GaAs) в последнее время широко используется метод ядерных реакций трансмутации атомов полупроводниковой матрицы при облучении кристаллов тепловыми нейтронами [1]. Контролируемое и однородное трансмутационное легирование нейтронами (НТЛ) германия позволяет получать высококачественные кристаллы *p*-типа проводимости для создания детекторов инфракрасного излучения в длинноволновой области спектра [2]. В результате (*n*, γ)-реакций радиационного захвата нейтронов и последующего распада возникающих радиоактивных элементов из атомов германия, вследствие его разнообразного

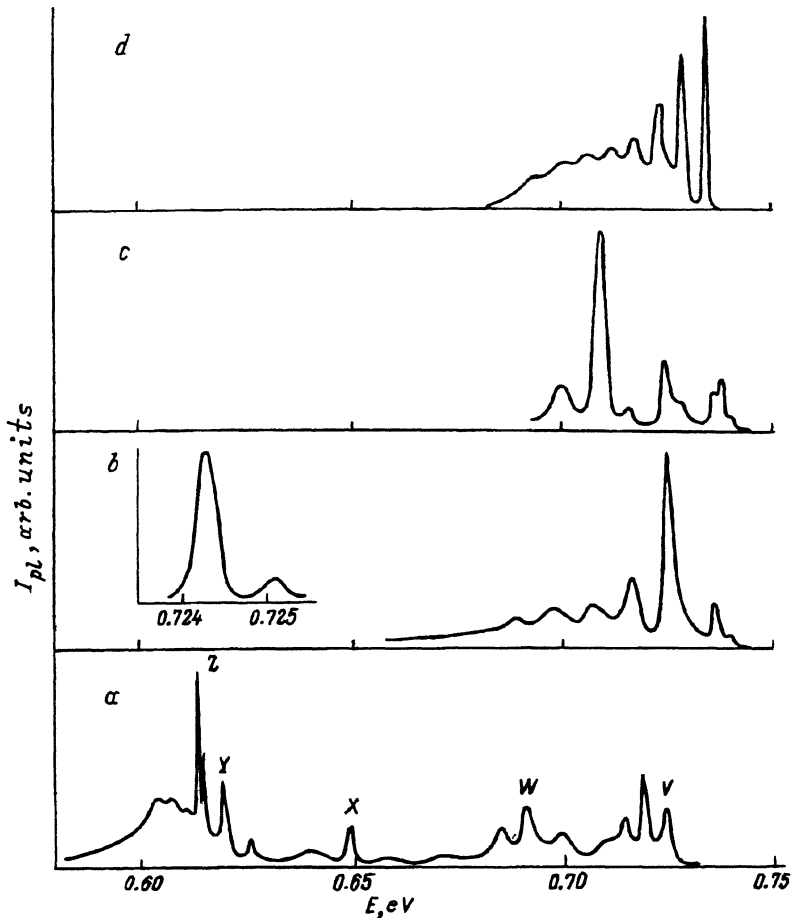
изотопного состава, образуются ввотносительном количестве атомы Ga (30.4%), As (9.8%), Se (1.2%) [3,4]. Даже после трансмутационного легирования высокочистых кристаллов Ge полученный материал обладает проводимостью p -типа, но частично компенсирован донорными примесями As, Se, и степень компенсации составляет $K = 0.25-0.4$ [5-9]. Присутствие трансмутационных акцепторной (Ga) и донорной (As) примесей в НТЛ кристаллах германия продемонстрировано исследованиями межпримесной излучательной рекомбинации [10]. В настоящей работе исследовалось взаимодействие остаточных технологических (C, Si, O) и мелких легирующих примесей с радиационными дефектами и трансмутационными примесями (Ga, As, Se) в кристаллах НТЛ германия методом низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) как развитие результатов работ [10-12].

Исследуемые материалы и методика эксперимента

Исследуемые кристаллы германия представляли три типа образцов: специально нелегированные материалы ($N_{\text{Sb,Ga}} < (4-7) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$), легированные кислородом ($N_{\text{O}} < 10^{17} \text{ см}^{-3}$), ртутью ($N_{\text{Hg}} < 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Наличие остаточных технологических примесей C, Si определялось условиями роста при использовании тиглей из графита, кварца. Рост кристаллов осуществлялся в вакууме или атмосфере водорода, дейтерия, азота. Кристаллы облучались реакторными нейтронами в тонких ($d = 0.1 \text{ мм}$) кадмиевых экранах флюэнсом быстрых нейтронов $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ или флюэнсом $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в толстых ($d = 1 \text{ мм}$) экранах. В этих условиях облучения кадмиевые экраны не обеспечивали эффективной защиты от тепловых реакторных нейтронов, и образцы германия подвергались трансмутационному легированию. Эффективность трансмутационного легирования для германия весьма высока и определяется соотношением $N_{\text{Ge+As+Se}} (\text{см}^{-3}) = 3.81 \cdot 10^{-2} \Phi$ [9], где Φ — флюэнс тепловых нейтронов (произведение потока на время). Методика исследования спектров фотолюминесценции при $T = 4.2 \text{ К}$, отжига и подготовки образцов изложена в [13].

Экспериментальные результаты

Ранее при исследовании спектров ФЛ кристаллов Ge, облученных быстрыми реакторными нейтронами флюэнсом $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, был обнаружен ряд центров излучательной рекомбинации (ИР) после отжига в интервале температур $T = 300-400 \text{ }^\circ\text{C}$ [12] (рис. а). Последующий высокотемпературный отжиг приводил к исчезновению этих центров ИР, восстановлению собственного экситонного излучения и новых центров ИР не наблюдалось. Однако при больших флюэнсах облучения $\Phi = (1-50) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, когда кадмиевые экраны не обеспечивали эффективной защиты от тепловых нейтронов, на высокотемпературных стадиях отжига ($T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$) в спектрах ФЛ обнаруживаются новые линии рекомбинационного излучения. На рис. б представлен спектр ФЛ специально не легированного ($n < 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) кристалла Ge и облученного флюэнсом быстрых нейтронов $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. В спектрах



Спектры фотолуминесценции кристаллов германия, облученных нейтронами при T , К: a, b — 4.2, d — 1.8; Φ , см^{-2} : a, d — 10^{15} , b, c — $5 \cdot 10^{18}$; T_{ann} , $^{\circ}\text{C}$: a — 400, b — 550, c — 600, d — 450; легирующая примесь: a — Ga, b, c — Sb, d — Sb + Hg; удельное сопротивление образцов a – c — 45 Ом·см.

можно выделить узкие бесфоновные линии — 0.7358 эВ, дублет 0.7243, 0.7251 эВ и электронно-колебательные повторения. Новые линии излучения наблюдались и после отжига кристаллов при $T = 650^{\circ}\text{C}$. Снижение температуры образцов до $T = 1.8$ К не приводило к существенному изменению соотношения интенсивностей линий 0.7358 и 0.7243 эВ, но выявляло TA -, LA -, TO -фононные повторения излучения электронно-дырочных капель (рис. с). Высокочастотная компонента дублета 0.7251 эВ не наблюдалась. Эти результаты позволяют предположить, что линия 0.7358 эВ и дублет 0.7243, 0.7251 эВ обусловлены разными типами центров ИР. Электронно-колебательные повторения дублета наблюдаются при энергиях 0.7164, 0.7070, 0.6876, 0.6891 эВ.

Новые линии излучения, но с меньшей интенсивностью наблюдались и для образцов, облученных флюэнсом быстрых нейтронов $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с использованием кадмиевого экрана толщиной 0.1 мм. Этот экран снижал флюэнс тепловых нейтронов в 3 раза [14], однако образцы были облучены флюэнсом тепловых нейтронов $\Phi > 10^{15} \text{ см}^{-2}$,

поскольку в ядерном реакторе отношение потока тепловых нейтронов к быстрым составляет более 10^4 [1].

В аналогичных условиях облучения тепловыми и быстрыми нейтронами для образцов Ge(Hg, Sb) после ожига при $T > 400^\circ\text{C}$ в спектрах ФЛ обнаружена характерная электронно-колебательная полоса с бесфоновой линией 0.7339эВ и полушириной 0.29эВ (рис. *d*). В спектрах удается наблюдать до пяти электронно-колебательных повторений с энергиями 0.7286 , 0.7233 , 0.7178 , 0.7124 и 0.7070эВ , что хорошо соответствует электронным переходам с эмиссией локального фона с энергией 5.3эВ . Полуширина электронно-колебательных полос последовательно возрастает с увеличением числа испущенных фононов. Представленная на рис. *d* спектральная форма полосы излучения с проявлением локального фона характерна для центров ИП типа изоэлектронных ловушек, представляющих пары атомов, например, Cd-O в GaP [15] или атомов меди в Si [16]. Электронно-колебательная полоса наблюдается и после ожига при $T = 620^\circ\text{C}$. Следует отметить, что интенсивность бесфоновой линии 0.7339эВ в образце Ge(Hg, Sb) не больше, чем у дублета 0.7243 , 0.7251эВ в аналогичных условиях облучения для нелегированных кристаллов германия ($n < 3 \cdot 10^{13}\text{см}^{-3}$), а линия 0.7358эВ не проявляется. При повышении температуры образца ($T > 4.2\text{K}$) бесфоновая линия в спектрах ФЛ исчезает и наблюдается электронно-колебательная полоса, характерная для дублета.

Обсуждение результатов, выводы

Для выяснения примесного состава центров, ответственных за дублет 0.7243 , 0.7251эВ в нелегированных кристаллах и линию 0.7339эВ в кристаллах Ga(Hg, Sb), было проведено исследование специально не легированных и сверхчистых кристаллов Ge, выращенных в графитовых, кварцевых тиглях в вакууме и атмосфере водорода, дейтерия, азота [17]. Концентрации остаточных технологических примесей в них составляют $N_{\text{Si, O, C, H, D}} \approx 10^{14} - 10^{15}\text{см}^{-3}$ [7, 17, 18]. Образцы облучались флюэнсом быстрых нейтронов $\Phi = 10^{15}\text{см}^{-2}$ с наличием фона тепловых нейтронов. Спектры ФЛ всех образцов после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ идентичны и совпадают со спектром слабо легированного кристалла Ge на рис. *a*, но значительно меньшей интенсивности. Примесно-дефектные центры ИП, обнаруженные нами ранее [11, 12], включали в свой состав остаточные технологические примеси C, H, D, O или являлись дефектными комплексами и были устойчивы до температур отжига $T < 400^\circ\text{C}$. Таким образом, эти результаты указывают, что остаточные технологические примеси C, Si, H, D, O, N в состав обнаруженных в данной работе центров ИП не входят. Рост интенсивности линий излучения и дублета с увеличением флюэнса тепловых нейтронов позволяет предположить, что эти центры обусловлены примесями Ga, As, Se, вводимыми нейтронным трансмутационным легированием. Ранее в работе [10] при исследовании ИП в ядерно-легированных кристаллах Ge *n*-, *p*-типа с концентрацией $N_{\text{Ga, Sb}} > 10^{15}\text{см}^{-3}$ были обнаружены широкие полосы излучения 0.724 и 0.700эВ , обусловленные межпримесной рекомбинацией с участием пар As-Ga и Sb-Ga соответственно. Нам так же удается наблюдать полосу 0.724эВ в виде платформы под дублетом 0.7243 и 0.7251эВ . Малая полуширина обнаруженных нами линий

позволяет предположить механизм рекомбинации экситонов, связанных на трансмутационных примесях. Как известно [19], интенсивность экситонного излучения линейно или сверхлинейно зависит от уровня возбуждения в отличие от межпримесной рекомбинации, характерной особенностью которой является смещение максимума линии с изменением уровня возбуждения [20], уровень возбуждения в нашем случае ($W = 3 \text{ Вт/см}^2$) существенно выше, чем в работе [10]. Отсутствие бесфонной линии экситона, связанного на доноре As (0.739 эВ), хотя относительная концентрация этой примеси в НТЛ-кристаллах Ge составляет 9.8%, вероятно, связано с комплексообразованием доноров As и акцепторов Ga. В работе [10] указывалось, что неполное восстановление энергии активации прыжковой проводимости может быть связано с корреляцией в распределении химических примесей в результате облучения и отжига. Наблюдаемую в чистых и слабо легированных кристаллах после трансмутационного легирования линию излучения 0.7358 эВ можно идентифицировать с рекомбинацией экситона, связанного на двухзарядном доноре Se. Излучение в этой области энергий наблюдалось для экситонов, связанных на двухзарядных акцепторах Zn (0.7373 эВ) и Be (0.7349 эВ) [21,22].

Для выяснения примесного состава центра, ответственного за бесфонную линию 0.7339 эВ в кристаллах Ge(Hg,Sb), проводилось облучение образцов быстрыми нейтронами флюэнсом $\Phi = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ от Po- α -Be источника быстрых нейтронов, что исключало фон тепловых нейтронов, а также облучение электронами с энергией 4.5 МэВ флюэнсом $\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. После облучения быстрыми нейтронами на низкотемпературных стадиях отжига при $T = 300 - 400^\circ \text{C}$ наблюдались типичные для нейтронного облучения центры ИР типа X, Y, Z, W, V [12], а высокотемпературный отжиг ($T > 400^\circ \text{C}$) приводил к восстановлению собственного экситонного излучения после нейтронного и электронного облучения. Таким образом, центр не связан с комплексами радиационных дефектов, остаточных технологических, легирующих (Hg, Sb) примесей или с коррелированным распределением атомов Hg после воздействия облучения. В спектрах ФЛ этих кристаллов линия излучения экситонов (0.7258 эВ), связанных на двухзарядных донорах Se, отсутствовала. Можно предположить комплексообразование двухзарядных акцепторов Hg и двухзарядных доноров Se. Кулоновская энергия взаимодействия в этой паре значительна и образование комплексов с участием примесей Hg и Se, расположенных в соседних узлах решетки, весьма вероятно. Оценим энергию колебаний пары, воспользовавшись значениями частоты гармонического осциллятора $\omega = \sqrt{k/m}$ для пары атомов в массах m_1, m_2 , где $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведенная масса, k — силовая постоянная. Постоянная k обусловлена электростатическими силами кулоновского взаимодействия в диполе. Поэтому в случае малых колебаний постоянная $k \sim z_1 z_2 / \epsilon$, где z_1, z_2 — заряды в диполе, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, а для частоты колебаний получим величину $\omega \sim \sqrt{z_1 z_2 / \epsilon m}$. Из соотношения частот колебаний пар атомов Cd-O в GaP ω_{GaP} и Se-Hg в Ge ω_{Ge} получаем соотношение:

$$\omega_{\text{Ge}} = \omega_{\text{GaP}} \frac{a_{\text{GaP}}}{a_{\text{Ge}}} \left(\frac{\epsilon_{\text{GaP}}}{\epsilon_{\text{Ge}}} \frac{z_{\text{Se}} z_{\text{Hg}}}{z_{\text{Cd}} z_{\text{O}}} \frac{m_{\text{CdO}}}{m_{\text{SeHg}}} \right)^{1/2},$$

$$m_{\text{CdO}} = \frac{m_{\text{Cd}}m_{\text{O}}}{m_{\text{Cd}} + m_{\text{O}}}, \quad m_{\text{SeHg}} = \frac{m_{\text{Se}}m_{\text{Hg}}}{m_{\text{Se}} + m_{\text{Hg}}}.$$

Используя известные численные данные $\omega_{\text{GaP}} = 7 \text{ мэВ} [^{15}]$, $z_{\text{Hg}} = z_{\text{Se}} = 2$, $z_{\text{Cd}} = z_{\text{O}} = 1$, $\varepsilon_{\text{GaP}} = 10$, $\varepsilon_{\text{Ge}} = 16.2$; массы атомов m , а. е.: Cd — 112.4, O — 16, Se — 78.9, Hg — 200.6; постоянные решетки a , Å: Ge — 5.66, GaP — 5.45, получаем $\omega_{\text{Ge}} = 5.29 \text{ мэВ}$. Рассчитанная теоретически величина локального фона хорошо соответствует экспериментальному значению 5.3 мэВ и дает основание полагать модель центра верной. Для полного подтверждения предложенной модели образования пар трансмутационной примеси Se с двухзарядной легирующей примесью необходим германий, легированный вместо Hg другой примесью II группы (Cd, Mg, Zn, Be). Облучение такого материала тепловыми нейтронами может привести к образованию аналогичных центров, что должно проявиться в спектрах ФЛ.

Список литературы

- [1] *Легирование полупроводников методом ядерных реакций*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, 1981).
- [2] Ж. Шоль, И. Марфан, М. Мюнш, П. Торель, П. Комбет. *Приемники инфракрасного излучения* (М., Мир, 1969).
- [3] N. Fukuoka, H. Saito, H. Voshida. *Jap. J. Appl. Phys.*, **20**, L481 (1981).
- [4] N. Fukuoka, H. Saito. *Jap. J. Appl. Phys.*, **23**, 203 (1984).
- [5] N.P. Palaio, S.J. Pearton, E.E. Haller. *J. Appl. Phys.*, **55**, 1437 (1984).
- [6] А.Г. Забродский. Письма ЖЭТФ, **33**, 258 (1981).
- [7] E.E. Haller, N.P. Palaio, M. Rodder, W.L. Hansen, E. Kreysa. *Proc. 4th Neutron Transmutat. Doping. Conf. «Neutron Transmutat. Doping Semicond. Mater.»*, Gaithersburg, Md, Germany, June 1–3, 1982. (N. Y. London, 1984) p. 21.
- [8] М.В. Алексеенко, А.Г. Андреева, А.Г. Забродский. Письма ЖТФ, **13**, 1295 (1987).
- [9] А.Г. Беда, В.В. Вайнберг, Ф.М. Воробкало, Л.И. Зарубин. ФТП, **15**, 1546 (1981).
- [10] В.П. Доброго, О.П. Ермолаев. **14**, 1120 (1980).
- [11] V.A. Bykovskii, N.I. Dolgikh, V.V. Emtsev. *Rad. Eff.*, **107**, 85 (1989).
- [12] В.А. Быковский, А.В. Мудрый, В.П. Поскребышев, В.Д. Ткачев. ФТП, **17**, 1510 (1983).
- [13] В.А. Быковский, А.В. Мудрый, В.П. Поскребышев, В.Д. Ткачев. ФТП, **17**, 479 (1983).
- [14] Ф. Ран и др. *Справочник по ядерной энерготехнологии*, пер. с англ. под ред. В.А. Легасова (М., Мир, 1989).
- [15] C.H. Henry, P.J. Dean, J.D. Cuthbert. *Phys. Rev.*, **166**, 754 (1968).
- [16] J. Weber, H. Bauch, R. Sauer. *Phys. Rev. B*, **25**, 7688 (1982).
- [17] W.L. Hansen, E.E. Haller. *Symp. «Nucl. Radiat. Detector Mater.»*, Boston, Massachusetts, November 1982. (N.Y., 1983) p. 1.
- [18] C.W. Clawson, E.E. Haller, K.M. Crowe, S.S. Rosenblum, J.H. Brewer. *Hyperfine Interactions*, **8**, 417 (1981).
- [19] R. Sauer. *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 376 (1973).
- [20] В.П. Доброго, И.С. Шлимак. ФТП, **1**, 1478 (1967).
- [21] H. Nakata, E. Otsuka. *Phys. Rev. B*, **29**, 2347 (1984).
- [22] R. Sauer, J. Weber. *J. Phys. C*, **17**, 1421 (1984).

Редактор Т.А. Полянская