

В-19L  
21/11  
СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

13 - 4430



Э.В.Васильева, Э.З.Рындина

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ГЕРМАНИЯ,  
ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
Ge (Li) -ДЕТЕКТОРОВ

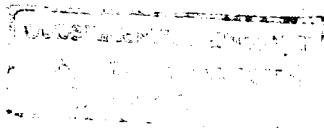
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

1969

13 - 4430

Э.В.Васильева, Э.З.Рындина

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ГЕРМАНИЯ,  
ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
Ge (Li) -ДЕТЕКТОРОВ



В настоящее время Ge(Li) - детекторы находят все более широкое применение в экспериментальной ядерной физике. Однако их изготовление представляет ряд трудностей, связанных в основном с качеством исходного материала. Параметры исходного материала, измеряемые заводом или фирмой-изготовителем, хотя и характеризуют в какой-то степени качество германия, но не определяют его пригодности для изготовления  $\gamma$  - детекторов с высоким энергетическим разрешением. Поэтому изучение свойств материала и выяснение корреляции этих свойств с качеством детекторов остается одной из наиболее важных проблем.

Общие требования к материалу могут быть сформулированы следующим образом:

1. Высокая скорость дрейфа лития.
2. Малые токи утечки во время дрейфа при достаточно больших смещениях и повышенной температуре.
3. Минимальная преципитация лития во время дрейфа.
4. Возможность изготовления детекторов а) с низкими шумами и малыми токами при больших смещениях, б) минимальными потерями заряда из-за рекомбинации и прилипания неравновесных носителей тока.

Целью настоящей работы было исследование и сравнение свойств исходного р - германия, полученного из различных источников.

Для изготовления детекторов нами использовался материал марки ГДД-10-40 и бельгийский германий фирмы Хобокен. Использовались образцы со следующими параметрами: плоскость роста (1.1.1), легирующая

добавка Ga или In, удельное сопротивление  $\rho = 20 + 30$  ом.см, время жизни неосновных носителей тока  $\tau = 350 + 1150$  мксек, плотность дислокаций  $N_d = 0,6 + 2,5 \cdot 10^3$  см<sup>-2</sup>. Однако качество и параметры детекторов, изготовляемых из материала с примерно одинаковыми параметрами, могут быть резко различны:

1. Выход детекторов с высоким энергетическим разрешением из материала ГДД существенно ниже, чем из материала Хобокен, что особенно сказывается при изготовлении детекторов с большими чувствительными объемами.

2. Дрейф в образцах происходит с различной скоростью, что зависит от содержания кислорода в материале<sup>/1/</sup>.

3. Поведение диодов во время дрейфа резко различно. Образцы Хобокен позволяют вести дрейф при больших смещениях и малых токах (рис. 1б), а на образцах ГДД в среднем через несколько суток токи возрастают, и дрейф приходится проводить при пониженных смещениях (рис. 1в и г). Исключение составляют "недрейфуемые" образцы, в которых напряжение на дрейфе можно поддерживать достаточно длительное время большим при малых токах (рис. 1а), но глубина полученного i-слоя не превышает 1-1,5 мм.

Для сравнения свойств исходного материала на шайбах от различных слитков германия был измерен температурный ход электропроводности и холловской подвижности, однако не была обнаружена разница у образцов ГДД и Хобокен в интервале температур от 77°К до 300°К.

Исследование поведения лития в германии было проведено на трех шайбах от имевшихся в нашем распоряжении слитков Хобокен, и на четырех шайбах от слитков ГДД 10-40. Наиболее характерные для этих материалов результаты приведены на рисунках и в таблице 1. Все эти слитки были использованы для изготовления детекторов, параметры которых приведены в таблице II.

Таблица I

Наименование образцов <sup>x/</sup>	Удельное сопротивление $\rho$ ом.см	Время жизни $t$ мксек	Плотность дислокации $N_1$ см <sup>-2</sup>	Концентрация центров пре- ципитации $N_2$ см <sup>-3</sup>	Концентрация кноло- рода $N_3$	
					по преци- питации	по скоро- сти дрейфа
Г-I-2	16,8-11,3	-	2100-670	$1,3 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{14}$
ГДД-27	25,4-29,8	1400	2000-1500	$5,2 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{16}$
НВ-61	19,5-26	580-550	1100-1400	-	-	$1,8 \cdot 10^{14}$
НД-42	18-26,5	370-360	2700-150	$2,3 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{13}$

<sup>x/</sup> Обозначения присвоены в ЛНФ ОИЯИ.

Г - матернал ГДД-10-40, Н - Хобокон

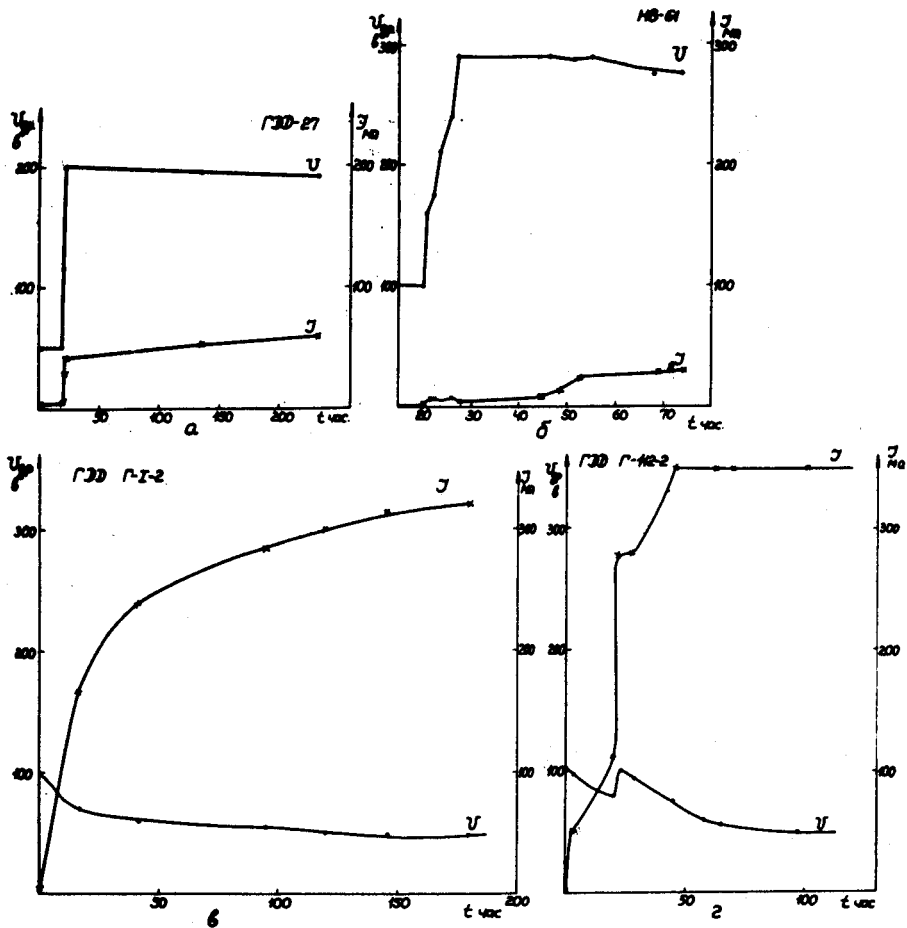


Рис. 1. Изменение тока и напряжения во время высокотемпературного дрейфа.

Таблица II

Наименов. образцов	Тип	Чувствит. объем в см <sup>3</sup>	Емкость в пФ	слои в мм	Время дрейфа в час.	Число диффу- зии	Рабочее смещение в	Обратные токи А	Разрешение на Co <sup>60</sup> в кэв без вычета шумов аппаратуры
НД-42	К	30	44,1	8-9	520	1	1150	$2 \cdot 10^{-9}$	3,2
НВ-61А	К	33	46,0	9-10	1510	4	960	$2 \cdot 10^{-9}$	3,8
Г-I-2	П	1,1	9,2	4	150	3	600	$2 \cdot 10^{-9}$	4,1
ГДД-27	П	0,4	—	1,5	150	1	—	—	—
КТ-239	К	17	60,4	6	290	2	750	$6 \cdot 10^{-9}$	18

## Измерение преципитации в образцах, насыщенных литием

Растворимость лития в чистом германии составляет  $6 \cdot 10^{13}$  атомов в  $\text{см}^3$  при комнатной температуре<sup>/2/</sup>. Германий, насыщенный литием при температуре  $400^\circ\text{C}$  до концентраций  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , представляет собой при комнатной температуре пересыщенный твердый раствор, непрерывно распадающийся до равновесного значения. Этот распад выражается в выпадении ионизованного лития в электрически нейтральное состояние ("преципитация лития"). Скорость преципитации зависит от ряда параметров (температура преципитации, степень пересыщения и т.д.) и, в частности, от концентрации центров и катализаторов преципитации, каковыми являются вакансии, кислород и другие дефекты структуры<sup>/3,4/</sup>.

Преципитация лития в  $n$ -слое  $p-i-n$  детектора приводит к тому, что во время дрейфа иссякает запас ионизованного лития, и дрейф останавливается. Преципитация в  $i$ -слое, оставленном без смещения при комнатной температуре, выражается в раскомпенсации  $i$ -слоя и образовании в нем центров захвата носителей тока.

Исследование процесса преципитации велось по изменению во времени удельного сопротивления насыщенного литием образца

$$\rho = 1 / n e \mu .$$

Так как донорные уровни лития при комнатной температуре полностью ионизованы, то  $n$  эквивалентна разности концентраций доноров и акцепторов  $N_D - N_A$ , т.е. в начале процесса, когда  $N_D \gg N_A$ ,  $n$  эквивалентна концентрации ионизованного лития в германии. Подвижность  $\mu$  зависит от концентрации ионизованной примеси по закону Дебая-Конуэлла<sup>/5/</sup> и может быть найдена по данным<sup>/6/</sup>.

Для исследования кинетики процесса шайба от исследуемого слитка толщиной 3 мм насыщалась литием в течение 20 часов при температуре  $400^\circ\text{C}$  в токе азота. Для этого протравленная шайба покрывалась литиевой пастой (суспензия лития в минеральном масле) с обеих сторон и помещалась в печь для диффузии.



По окончании диффузии шайба вынималась из печи и быстро охлаждалась струей азота. Верхние слои, покрытые пастой, сошлифовывались. Измерение сопротивления шайбы проводилось четырехзондовым методом по компенсационной схеме. Измерения велись при комнатной температуре в темноте. Зависимость процесса преципитации лития от времени представлена на рис. 2 для образцов НД-42 (Хобокен), Г-1-2 и ГДД-27 (германий ГДД 10-40).

Кинетика процесса описывается уравнением<sup>/7/</sup>

$$\frac{N_D - N_f}{N_{D_0} - N_f} = \exp(-a t^m),$$

где  $N_D$  - концентрация ионизованного лития в момент времени  $t$ .

$N_{D_0}$  - концентрация лития в момент времени  $t = 0$  (равновесная растворимость при температуре насыщения  $400^\circ\text{C}$ ),  $N_f$  - равновесная растворимость лития при температуре преципитации  $21^\circ\text{C}$ ,  $m = 3/2$ , что вытекает из предположения о сферической форме центров преципитации<sup>/7,8/</sup> и справедливо для начала процесса,

$$a = \frac{4}{3} \pi N_p [(N_{D_0} - N_f) v]^{1/2} (2D_{Li})^{3/2}.$$

$N_p$  - концентрация центров преципитации,  $D_{Li}$  - коэффициент диффузии лития при температуре осаждения,  $v$  - приращение объема зародыша, приходящееся на один атом преципитированного лития, равное  $2,2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 / 3$ .

Отсюда легко может быть подсчитана концентрация центров преципитации  $N_p$  для различных образцов, если использовать полученные данные (рис. 2) и воспользоваться значениями  $D_{Li} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{сек}$ ,

$N_f = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{D_0} = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Тогда

$$N_p = 3,5 \cdot 10^{18} \text{ а см}^{-3}.$$

Аналогично процессам, происходящим в кремнии<sup>/9,10/</sup>, по точкам излома на кривых преципитации (рис. 2) может быть определена концентрация кислорода  $N_0$  в образцах германия<sup>/12/</sup>.

Обсуждая полученные данные (см. таблицу 1), отмечаем следующее:

1. Концентрация центров преципитации в слитках, из которых получают высококачественные детекторы, на порядок меньше, чем в остальных образцах.

2. Концентрация кислорода  $N_0$ , полученная по точкам излома кривых преципитации, в "недрейфуемом" образце -  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , у "нормально дрейфуемых" образцов -  $2 + 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

3. Процесс выпадения лития происходит до значения  $2-5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Это значение меньше равновесного при данной температуре, т.к. оно представляет собой превышение концентрации лития над уровнем легирования данного слитка ( $N_D - N_A$ ).

### *Измерение преципитации в n - слое*

Так как при температуре насыщения  $400^\circ\text{C}$  может происходить одновременно с диффузией лития миграция вакансий внутрь образца и тем самым увеличение центров преципитации, мы считали целесообразным провести измерение преципитации в n - слое, полученном в обычных технологических условиях (диффузия в вакууме при  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 минут). Результаты измерений представлены на рис. 3 в виде зависимости  $\frac{\bar{N}_D}{\bar{N}_{D_0}}$  от времени (где  $\bar{N}_D$  - средняя концентрация лития в n - слое в момент времени  $t$ , а  $\bar{N}_{D_0}$  - средняя концентрация в момент времени  $t = 0$ ). Как следует из сравнения кривых, полученных для образцов от различных слитков, характер выпадения лития сохраняется, т.е. у образцов ГДД 10-40 концентрация падает более резко, чем у образцов Хобокен. Это еще раз свидетельствует о том, что концентрация центров преципитации в первых больше, чем во вторых.

Кроме того, следует отметить тот факт, что образцы, на которых была измерена преципитация в n - слое (т.е. после того как они находились  $\approx 160$  часов в комнатных условиях), были поставлены на дрейф во фреон-113 без дополнительного напыления лития или прогрева. На образцах Хобокен дрейф после этого происходил с нормальной скоростью,

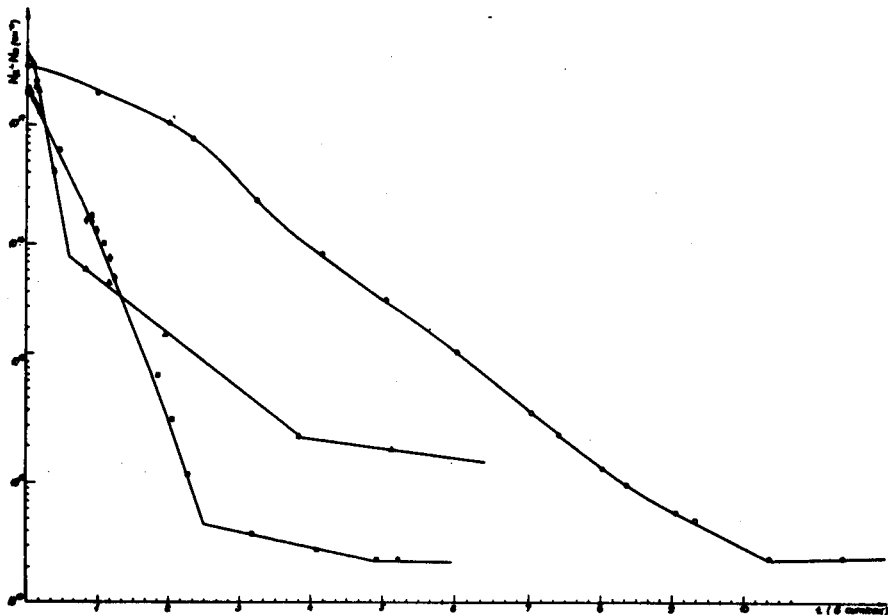


Рис. 2. Преципитация лития в насыщенных образцах (  $\square$  - образец Г-1-2,  $\Delta$  - образец ГДД-27,  $\circ$  - образец НД-42 Хобокен,  $\diamond$  - повторение Г-1-2 бесконтактным методом определения  $\rho$  ).

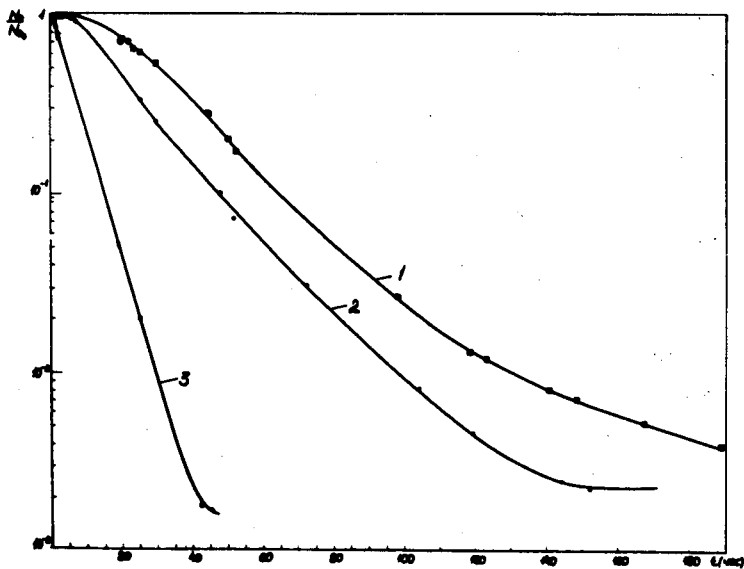


Рис. 3. Преципитация лития в n-слое ( 1 - НД-42 Хобокен, 2-Г-1-2 и 3-КГ-239 (ГДД-10-40)).

на образцах ГДД - с незначительным замедлением, а в образце ГДД-27 литий продвинулся всего на глубину 1,5 мм.

Концентрация кислорода в германии определялась нами также и по скорости дрейфа, аналогично тому как это делалось на кремнии<sup>/1/</sup>, однако эти данные менее достоверны, так как заключают в себе погрешность определения константы диссоциации образующихся комплексов  $[Li O^+]$ .

### *Исследование процессов релаксации*

Термин "релаксация" по отношению к  $Ge(Li)$  - детекторам<sup>/11/</sup> был применен для того, чтобы охарактеризовать процессы, происходящие в  $i$  - слое детектора, оставленного без смещения при комнатной температуре.

Для сравнения этих процессов, происходивших в различном материале, из исследуемых образцов изготовлялся  $p-i-n$  переход обычным методом диффузии, дрейфа и выравнивания. Проводились наблюдения за изменениями в  $i$  -слое по вольт-емкостным характеристикам, распределению фотоэдс и термоэдс в зависимости от времени релаксации. На рис. 4 и 5 представлены результаты этих измерений для образца ГДД 10-40 (Г-1-2) (рис. 4 а,б,в) и образца Хобокен (НВ-61) (рис. 5 а,б,в). Как следует из увеличения пиков фотоэдс (рис. 4), увеличения  $p$  - проводимости  $i$  -слоя (термоэдс) и из увеличения емкости, в образце Г-1-2 происходит непрерывное увеличение концентрации носителей. Это можно объяснить диссоциацией при комнатной температуре комплексов  $[Li^+ Ga^-]$  и диффузией лития к центрам преципитации и поверхности, где он выпадает в электрически нейтральное состояние, оставляя часть акцепторных уровней некомпенсированными.

Изготовленный на материале Хобокен  $i$  - слой имеет проводимость  $n$  - типа. Поэтому в начале релаксации выпадение лития в электрически нейтральное состояние приводит к уменьшению  $n$  - проводимости  $i$  -слоя (т.е. уменьшению концентрации носителей), а затем - к переходу его в  $p$  -тип и увеличению  $p$  - проводимости. Если принять, что выпадение лития происходит равномерно по всему объему  $i$  - слоя, то можно оценить уровень компенсации по величине емкости.

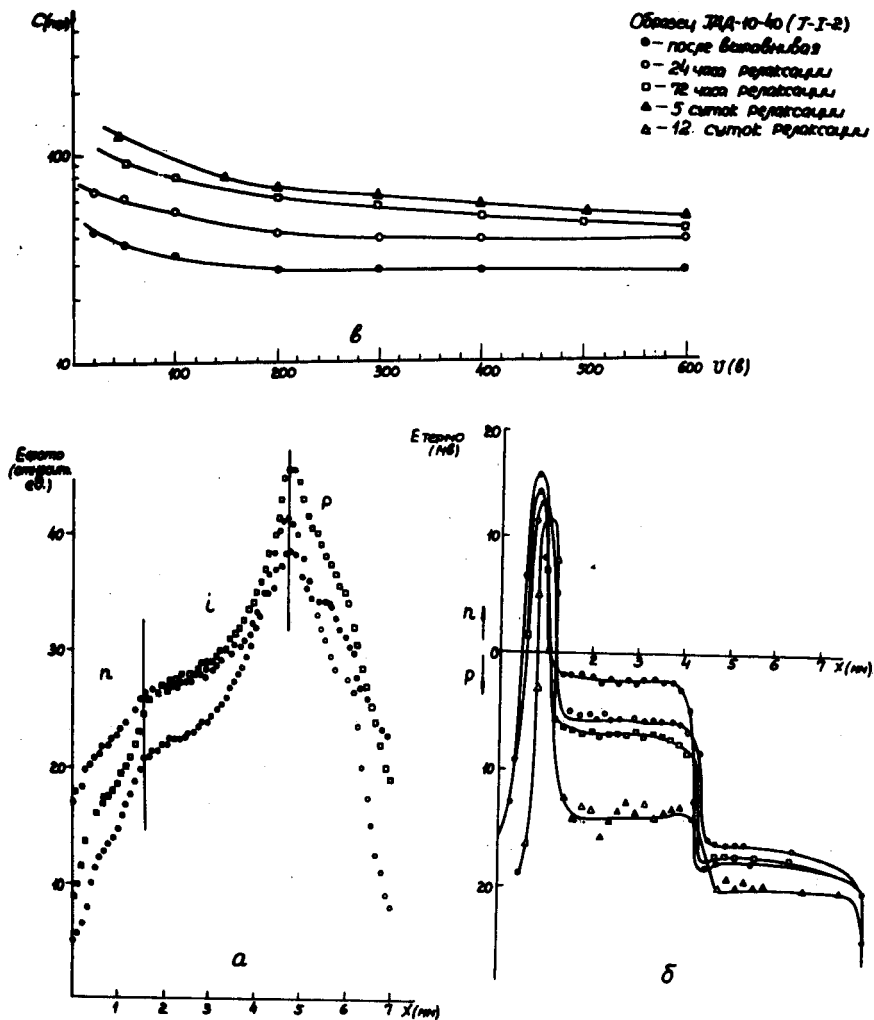


Рис. 4. Изменение вольт-емкостных характеристик, распределение фото- и термоэмиссии в зависимости от времени релаксации.

Образцы Лоботен МВ-61

- 1. ○ — после выработки
- 2. △ — 24 часа релаксации
- 3. □ — 48 часов релаксации
- 4. × — 96 часов релаксации
- 5. ○ — 3 суток релаксации
- 6. △ — 20 суток релаксации

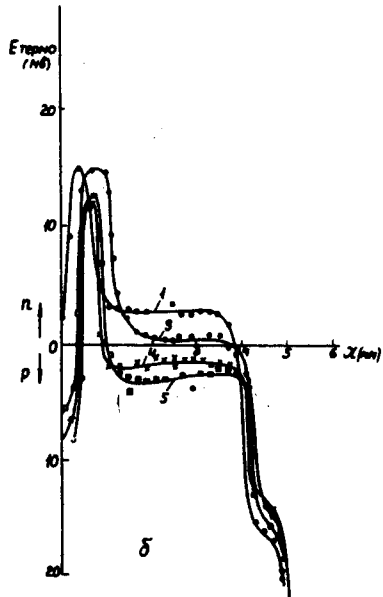
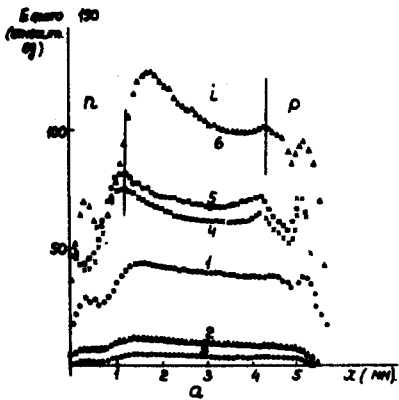
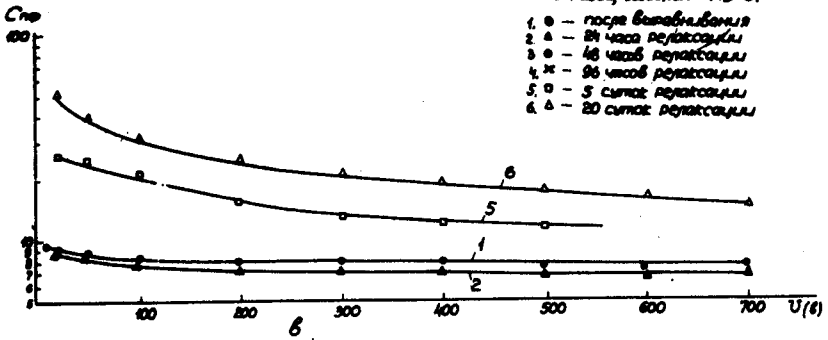


Рис. 5. Изменение вольт-емкостных характеристик, распределение фото- и термоэдс в зависимости от времени релаксации.

На рис. 6 представлена зависимость  $N_A - N_D$  от времени релаксации для образцов Г-1-2, НВ-61 и образца КГ-279.

### Обсуждение результатов

Определение пригодности материала для Ge(Li) - детекторов остается одной из важных проблем. Хотя к настоящему моменту невозможно указать параметр, по которому следует отбирать материал, но в результате проделанной работы можно дать следующие рекомендации.

1. Если провести измерения распада пересыщенного раствора Ge-Li во времени, то у хорошего материала распад идет существенно более медленно и продолжается около 10 дней, пока не будет достигнуто равновесное значение растворимости лития ( $N_D - N_A = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^3$ ), в то время как у материала, который менее стабильно ведет себя на дрейфе и дает существенно меньший выход детекторов с высоким разрешением, распад заканчивается на 3 и 4 день, хотя и идет до этого же уровня. У "недрейфуемого" материала существенная часть лития выпадает в течение одного дня. Рассчитанная по этим кривым концентрация центров преципитации оказывается на порядок ниже у материала Хобокен, чем у материала ГДД-10-40, хотя дрейф в последнем идет без существенного замедления.

2. Концентрация кислорода у нормально дрейфуемого материала -  $2-5 \cdot 10^{13} \text{ ат/см}^3$ , у материала с пониженной скоростью дрейфа -  $5 \cdot 10^{14} \text{ ат/см}^3$ , в материале с  $N_0 = 8 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$  дрейф не идет больше, чем на глубину 1 мм. Эти данные находятся в хорошем согласии с данными Фокса/12/.

3. Установлено, что материал, пригодный для изготовления детекторов, может после проведения диффузии в течение 6-7 суток выдерживаться при комнатной температуре без смещения, а затем дрейф в нем происходит с нормальной скоростью, поэтому испытание шайб от слитков для выяснения их пригодности следует производить именно вышеуказанным способом, т.е. в наименее благоприятных условиях.

4. У детекторов с хорошими характеристиками  $i$  - слой обладает проводимостью  $n$  - типа, и выдержка его при комнатной температуре приводит к тому, что остаточная концентрация носителей вначале уменьшается, а затем увеличивается после перехода  $i$  -слоя в  $p$  -тип проводимости.

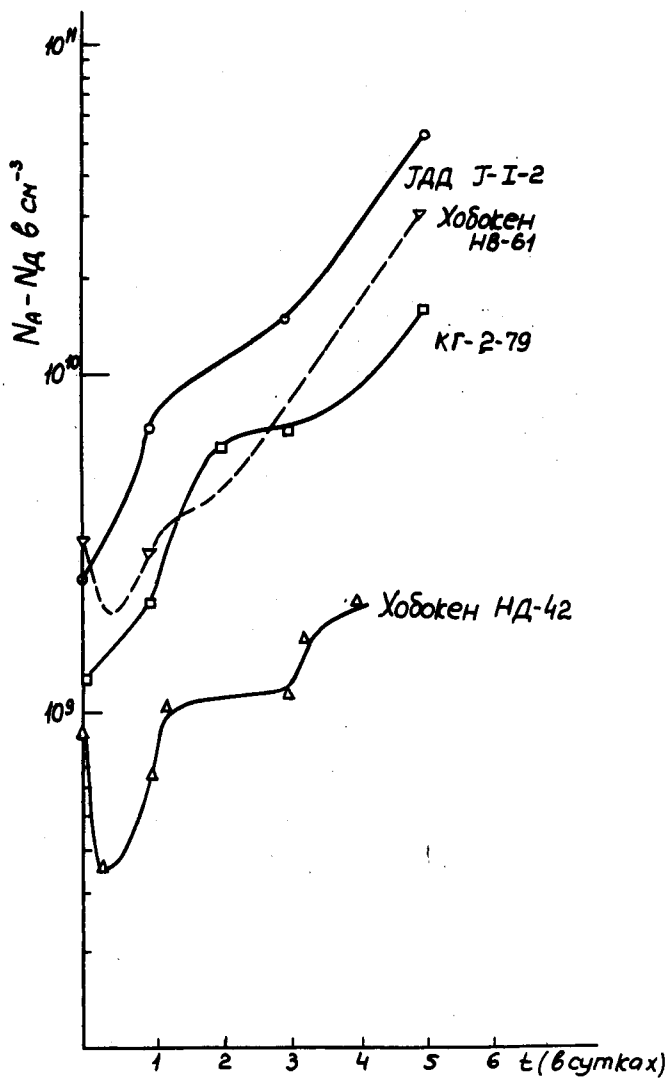


Рис. 6. Зависимость уровня компенсации от времени релаксации.



Л и т е р а т у р а

1. E. M. Pell, *J. Appl. Phys.*, 32, No. 6, 1048 (1961).
2. F. A. Trumbore, *Bell Syst. Techn. J.* 39, No. 1 (1960).
3. F. G. Morin, H. Reiss, *J. Phys., Chem. Solids* 3, 196 (1957).
4. R. Weltzin, R. A. Swalin, *Journ. Phys. Soc. Japan* 18, Suppl. III, 136 (1963).
5. P. Debye, E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, 93, 693 (1954).
6. D. B. Cuttriss, *Bell. Syst. Techn. J.* 40, 509 (1961).
7. F. S. Ham, *J. Phys. Chem. Solids* 6, 335 (1958).
8. Г. Харди, Т. Хилл. *Успехи физики металлов II*. Металлургиздат, 1958.
9. H. Reiss, W. Keiser. "Properties of Elemental and Compound Semiconductors", New York - London (1960).
10. E. H. Pell, *Solid State Physics in Electronics and Telecommunications*, Academic Press (1960), London (1958).
11. P. P. Webb, *IEEE Trans. NS - 15*, No. 3, 321 (1968).
12. R. J. Fox, *IEEE Trans. NS-13*, N3, 367 (1966).

Рукопись поступила в издательский отдел

17 апреля 1969 года.