

05

Индукцированный облучением быстрыми нейтронами электронный переход полупроводник—металл в селениде свинца

© А.Е. Карькин, В.В. Щенников, С.В. Овсянников,
Е.П. Скипетров, Б.Н. Гощицкий

Институт физики металлов Уро РАН, Екатеринбург
Московский государственный университет
E-mail: sergey_v_o@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2003 г.

В окончательной редакции 23 октября 2003 г.

Исследуются электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов p -PbSe, облученных быстрыми нейтронами. По изменению температурных зависимостей электросопротивления и константы Холла установлен переход металл—полупроводник. Отжиг при температурах 350–390 К приводит к частичному восстановлению свойств и обратному электронному переходу.

Облучение полупроводников высокоэнергетическими частицами (электронами, нейтронами, протонами) приводит к образованию в электронном спектре энергетических уровней, связанных с дефектами структуры [1]. Вследствие перераспределения электронов между основными зонами и уровнями, обусловленными дефектами, химический потенциал ξ может существенно сместиться, что приводит к изменению концентрации носителей заряда, смене типа проводимости, а иногда — к электронным переходам „металл—полупроводник“ [1–3]. В отличие от химического легирования, которое приводит к таким же изменениям, последствия облучения могут быть устранены с помощью низкотемпературных отжигов [3]. Таким образом, облучение высокоэнергетическими частицами представляет собой эффективный метод изменения и зондирования электронной структуры узкощелевых полупроводниковых материалов [3,4].

В настоящей работе исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами на электрофизические свойства p -PbSe. Халькогениды свинца

являются узкощелевыми прямозонными полупроводниками, которые широко применяются для фотоприемников, лазеров и светодиодов, работающих в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах, а также обладают наилучшими термоэлектрическими свойствами в интервале средних температур 600–1000 К [1]. Данные недавних исследований говорят о том, что элементы высокочувствительных приемников дальнего инфракрасного диапазона (20–200 μm) на основе легированных халькогенидов свинца могут успешно конкурировать с лучшими аналогами на основе „классических“ материалов — германия и кремния [5]. В отличие от последних халькогениды свинца обладают значительной радиационной стойкостью, обусловленной высокой плотностью состояний, стабилизирующих уровень Ферми [5]. Среди других халькогенидов свинца PbSe имеет наименьшую полупроводниковую щель $E_g \approx 0.27 \text{ eV}$ [1].

Для исследования были взяты монокристаллы p -PbSe с концентрацией дырок $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Облучение образцов проводилось флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ быстрых нейтронов с энергией $> 1 \text{ MeV}$ при температуре $T = (320 \pm 5) \text{ K}$. После облучения к образцам припаивались контакты с помощью ультразвукового паяльника и индиевого припоя. Измерения удельного электросопротивления ρ и постоянной Холла R выполнялись стандартным методом Монтгомери (модификация метода Ван-дер-Пау) в широком интервале температур $T = 1.7 \div 390 \text{ K}$ и стационарных магнитных полей $B = 0 \div 13.6 \text{ T}$, получаемых в установке „Oxford Instruments“ [3]. После облучения проводилась серия последовательных отжигов до $T \approx 390 \text{ K}$. Отжиги при более высокой температуре не проводились из-за возможной диффузии атомов индия в образец.

Облучение монокристаллов p -PbSe привело к увеличению ρ и изменению знака его температурного коэффициента (рис. 1), т.е. происходил переход типа металл–полупроводник. Переход сопровождался резким увеличением постоянной Холла и изменением ее температурной зависимости; последняя становилась немонотонной (на рисунке не показано). При отжиге наблюдалась тенденция к восстановлению исходных свойств (рис. 1, 2). На температурной зависимости сопротивления двух облученных образцов наблюдался локальный максимум при $T \approx 80 \text{ K}$, который при отжиге смещался в сторону больших температур (рис. 1, *b*).

Для качественного описания наблюдаемых кинетических эффектов использовались простые выражения, справедливые в однозонной модели

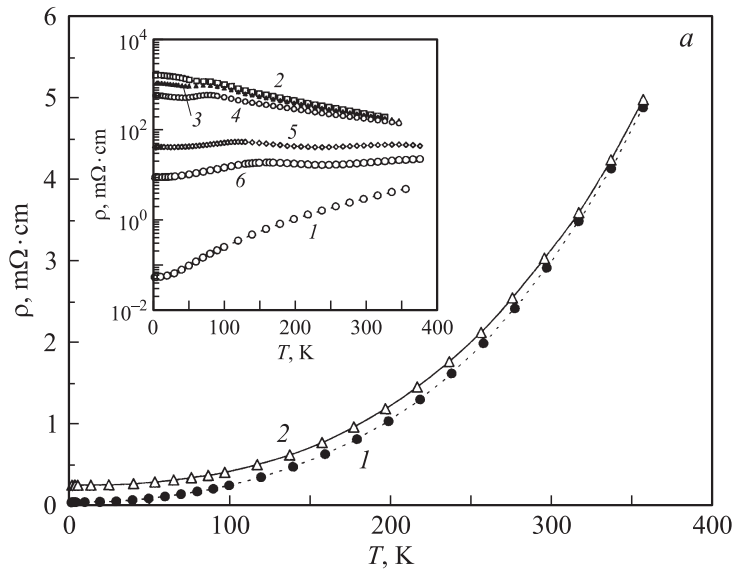


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления образца N1 *p*-PbSe до облучения (*a*) и после облучения и отжига при $T = 360$ К (*b*). Кривые 1 сняты без магнитного поля, кривые 2 — при $B = 13.6$ Т. На вставке рисунка (*a*) в логарифмическом масштабе показаны температурные зависимости электросопротивления образца после 20-минутных отжигов: 1 — до облучения; 2 — облученный флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ быстрых нейтронов; 3 — отожженный при $T = 350$ К; 4 — отожженный при $T = 360$ К; 5 — отожженный при $T = 370$ К; 6 — отожженный при $T = 380$ К. На вставке рисунка (*b*) показано относительное изменение сопротивления в магнитном поле при температуре $T = 4.2$ К.

для случая слабых магнитных полей [6,7]:

$$R = \frac{a_r}{e \cdot p}; \tag{1}$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = (\mu B)^2 A_r, \tag{2}$$

где R — константа Холла; a_r и A_r — константы, зависящие от параметра рассеяния r ; $\Delta\rho/\rho$ — магнитосопротивление; p — концентрация; μ — подвижность дырок.

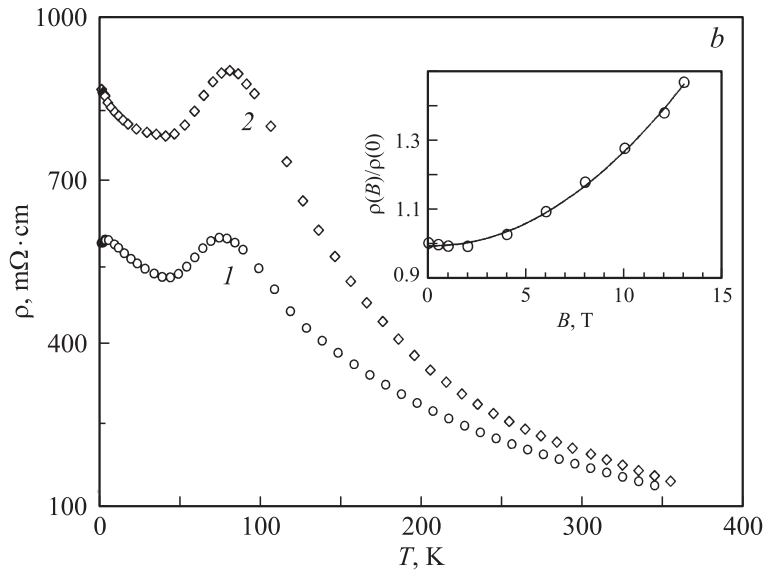


Рис. 1 (продолжение).

Используя формулы (1) и (2), мы оценили значения подвижности дырок из эффекта Холла $\mu_H = R/\rho$ и магнитосопротивления (рис. 2). Поскольку в исходном состоянии дырки подчиняются статистике Ферми–Дирака (вырождены), холловский фактор a_r в формуле (2) стремится к 1, а коэффициент $A_r = (\pi^2/3)(kT/\xi)^2 r^2$ обратно пропорционален в этом случае квадрату степени вырождения (ξ/kT) , где k — постоянная Больцмана, ξ — химический потенциал [6]. Значения подвижности, оцененные по формуле (2) из температурных зависимостей ρ в магнитных полях $B = 0$ и $B = 13.6$ Т (рис. 1, а), были на ~ 2 порядка ниже холловской подвижности μ_H вследствие малости неучтенного коэффициента $A_r \ll 1$. Температурные зависимости подвижности μ , оцененные из эффектов Холла (рис. 2) и магнитосопротивления (на рисунке не показано), согласуются между собой, если учесть изменение коэффициента A_r с ростом T . В области температур $T \geq 50$ К зависимость $\mu(T)$ (рис. 2) соответствует рассеянию на акустических фононах ($r = -1/2$) [1].

Магнитосопротивление образца после облучения имело квадратичную зависимость от магнитного поля B (вставка на рис. 1, б). Поэтому

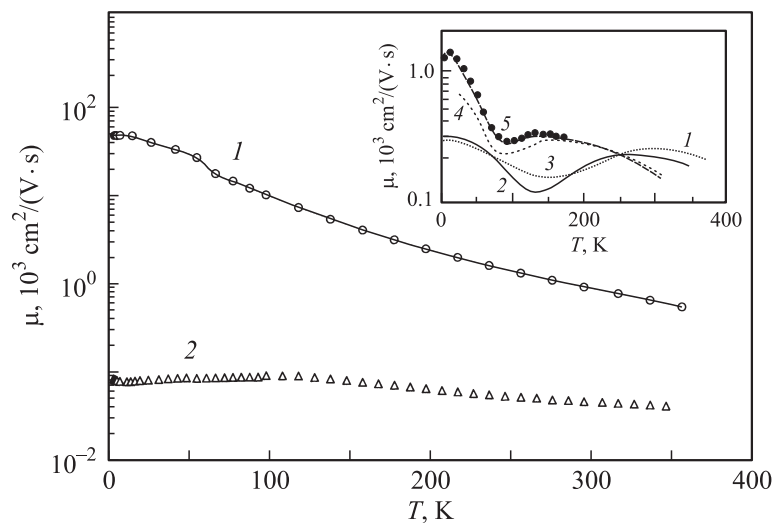


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности дырок, определенных из эффекта Холла (1) и магнитосопротивления (2) после облучения и отжига (см. текст) для образца N1 *p*-PbSe. 1 — исходный образец, 2 — облученный флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ быстрых нейтронов и отожженный в течение 20 min при $T = 360 \text{ K}$. На вставке показаны температурные зависимости холловской подвижности для образца N2, облученного той же дозой, при серии 120-минутных отжигов при T : 1 — облученный, 2 — $T = 340 \text{ K}$, 3 — $T = 355 \text{ K}$, 4 — $T = 370 \text{ K}$, 5 — $T = 385 \text{ K}$.

из зависимостей $\rho(T)$ при $B = 0$ и $B = 13.6 \text{ T}$ (рис. 1, *b*) можно достаточно точно определить величину подвижности по формуле (2). Величины μ , оцененные из магнитосопротивления и эффекта Холла (параметры $A_r = 0.61$ и $a_r = 1.18$ были взяты для случая рассеяния на акустических фононах), имели совпадающие температурные зависимости при высоких ($T > 200 \text{ K}$) температурах (рис. 2). В то же время в области $T \approx 100 \text{ K}$ наблюдается значительное расхождение этих величин, указывающее на возможный вклад второго типа носителей заряда [6], который не учитывается формулой (1). Можно полагать, что вторым типом носителей в облученном образце являются электроны на обусловленных дефектами уровнях.

После облучения величина подвижности падала (рис. 2). Температурную зависимость подвижности дырок в облученном образце, оце-

ненную из магнитосопротивления, можно аппроксимировать расчетной кривой при учете смешанного механизма рассеяния на акустических фононах (при высоких T) и заряженных центрах (при низких T) [6]. С повышением температуры отжига величина подвижности увеличивалась (рис. 2), что отражает уменьшение концентрации дефектов.

Обнаруженный в настоящей работе переход металл–полупроводник в p -PbSe в основных чертах совпадает с аналогичными переходами, регистрировавшимися ранее под действием облучения или химического замещения в других узкощелевых материалах $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ [7], Bi_2Te_3 [3], различающихся кристаллической и электронной структурой. Переходы металл–полупроводник в этих веществах носят обратимый характер, и температурный ход сопротивления представляет собой серию однотипных кривых с изменяющимися наклонами (вставка на рис. 1, a) [3,7]. На зависимостях $R(T)$ и $\rho(T)$ обычно присутствуют локальные максимумы из-за проявления двухзонного характера проводимости [3,7,8]. Различия, которые проявляются в экспериментальных зависимостях $R(T)$ этих материалов, обусловлены, главным образом, величиной E_g .

Температурные зависимости сопротивления и постоянной Холла для монокристалла p -PbSe, особенно в области температур $T > 100$ К, действительно, могут быть описаны в модели двухзонного полупроводника с примесями, где концентрации электронов и дырок [9,5]:

$$n = \frac{n_0}{2} + \left[\left(\frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp \left(-\frac{E_g}{kT} \right) \right]^{1/2},$$

$$p = -\frac{n_0}{2} + \left[\left(\frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp \left(-\frac{E_g}{kT} \right) \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь n_0 — разность концентраций донорных и акцепторных примесей; E_g — термическая полупроводниковая щель; n и p — концентрации электронов и дырок; A_c и A_v — плотности состояний электронных и дырочных зон, имеющие температурные зависимости $A_{c,v} \sim T^{3/2}$ для простого параболического закона дисперсии. Уравнения (3) объясняют уменьшение ρ и R с ростом температуры даже в случае $E_g = 0$ (для бесщелевых полупроводников [7]). В $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, где существует перекрытие зоны проводимости и валентной зоны, не удастся с помощью облучения снизить концентрацию электронов ниже предельного

значения $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [8]. В Bi_2Te_3 , имеющем малую полупроводниковую щель $E_g = 0.145 \text{ eV}$, облучение быстрыми электронами изменяет p -тип проводимости на n -тип, т.е. уровень химического потенциала ξ поднимается из валентной зоны в зону проводимости, и изменяется знак величины n_0 в уравнении (3) [3]. В случае p - PbSe , имеющем вдвое большую полупроводниковую щель, ξ остается вблизи потолка валентной зоны, так что тип проводимости остается дырочным.

В работах [4,10–16] было установлено, что облучение узкощелевых полупроводников на основе халькогенидов свинца высокоэнергетическими частицами (электронами, протонами, α -частицами) позволяет в широких пределах изменять концентрацию носителей заряда и даже изменять тип проводимости (с p - на n -). Положение электронных состояний, обусловленных радиационными дефектами, возникающих при электронном облучении кристаллов PbSe , исследовались с помощью гальваномагнитных измерений при высоком гидростатическом давлении [16]. В селениде свинца и его сплавах облучение электронами, протонами и α -частицами создает дефекты, связанные с вакансиями в подрешетке селена, обладающие донорным действием, поэтому облучение приводит к росту электронной концентрации и инверсии типа проводимости [4]. Однако при высокой концентрации дырок $p \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ инверсии знака $p \rightarrow n$ не происходит [14], что приводит к предположению о том, что существует предельная концентрация доноров $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, создаваемых таким облучением [4].

Поскольку облученные нами кристаллы p - PbSe имели более высокую концентрацию дырок ($2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) становится ясным, почему не меняется тип носителей при облучении. Высокая концентрация носителей заряда в халькогенидах свинца, как правило, связана с дефектами нестехиометрии [1,4,13], обеспечивающими большую величину n_0 в формулах (3). Из рис. 1,2 видно, что концентрации дырок p при облучении нейтронами уменьшается, оставаясь положительной, так как количество введенных доноров значительно меньше, чем n_0 .

Постепенное восстановление свойств при отжигах облученных кристаллов халькогенидов свинца, которое наблюдалось в нашей работе, отмечалось ранее другими авторами (см., например, [4]) в том же интервале температур 360–400 К. Снижение подвижности дырок (особенно при низких T) в p - PbSe при переходе металл–полупроводник после облучения и отжига отражает высокую концентрацию радиационных дефектов. Подобное уменьшение μ наблюдалось в системе $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$

при переходе бесщелевой полупроводник–полуметалл с увеличением концентрации атомов серы, которые играли роль дополнительных дефектов структуры [7]. Изменение подвижности у кристаллов PbSe (как правило, не более, чем вдвое) отмечалось и при других видах облучений (электроны, протоны, α -частицы) [4]. В нашей работе эффект снижения μ при облучении значительно выше (рис. 2). Это показывает, что проводимость после облучения связана с состояниями в разупорядоченных областях кристалла. Но все же абсолютные значения μ после нейтронного облучения остаются высокими (рис. 2). На основании полученных зависимостей $\mu(T)$ можно полагать, что термоэлектрическая добротность и эффективность p -PbSe в рабочем диапазоне температур $T > 600$ К не должны существенно снижаться при облучении.

Результаты работы моделируют изменения электронной структуры и параметров носителей заряда, которые происходят в PbSe при введении различной концентрации химических примесей, а также радиационных дефектов при других видах облучений [4], что может быть использовано в технологии производства термоэлектрических и оптоэлектрических устройств на основе этих материалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства промышленности, науки и технологий РФ (Гос. контракт 40.012.1.1.1166, проект № 06/03 (стат. физика), Программы РАН „Квантовая макрофизика“, Гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ России (№ НШ–639.2003.2), Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01–02–172203).

Список литературы

- [1] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. М.: Наука, 1968. 384 с.
- [2] Брандт Н.Б., Скипетров Е.П. // Физика низких температур. 1996. Т. 22. № 8. С. 870–891.
- [3] Карькин А.Е., Щенников В.В., Гощицкий Б.Н. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. № 5. С. 1787–1798.
- [4] Козловский В.В. Модифицирование полупроводников пучками протонов. СПб.: Наука, 2003. 268 с.
- [5] Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 875–906.
- [6] Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1970.
- [7] Щенников В.В., Карькин А.Е., Гавалешко Н.П., Фрасуняк В.М. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 2. С. 210–217.

- [8] Карькин А.Е., Щенников В.В., Данилов С.Е. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. № 11. С. 1316–1320.
- [9] Пол В., Варшавэр Д. Твердые тела под высоким давлением. М.: Мир, 1966. [Paul W., Warchawer D.M. Solids under pressure. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, San Francisco, Toronto, London, 1963]. 524 с.
- [10] Donnelly J.P., Harman T.C., Foyt A.G. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. N 6. P. 259–261.
- [11] Tao T.F., Wang C.C., Sunier J.W. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 20. N 7. P. 235–237.
- [12] Wang C.C., Tao T.F., Sunier J.W. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 9. P. 3981–3987.
- [13] Брудный В.Н., Войцеховский А.В., Кривов М.А. и др. // ФТП. 1978. Т. 12. № 6. С. 1495–1498.
- [14] Казаринов Ю.Н., Ломасов В.Н. // ФТП. Т. 23. № 1. С. 177–178.
- [15] Фреик Д.М., Миколайчук А.Г., Огородник Я.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2742–2745.
- [16] Brandt N.B., Kovalev B.B., Skipetrov E.P. // Semicond. Sci. 1991. V. 6. N 6. P. 487–490.