

05;10,12

О ДОЗОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СУЛЬФИДЕ СВИНЦА, ОБЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОНАМИ

© Р.Ф.Зайкина, Ю.А.Зайкин, К.В.Потатий, Ш.Ш.Сарсембиноев

Казахский государственный университет,
Научно-исследовательский институт экспериментальной
и теоретической физики,
480012 Алма-Ата, Казахстан
(Поступило в Редакцию 30 января 1995 г.
В окончательной редакции 25 октября 1995 г.)

С помощью измерений эффекта Холла изучены изменения электрических свойств сульфида свинца после облучения электронами с энергией 4 МэВ. Приведены расчеты дозовой зависимости концентрации носителей заряда с учетом рекомбинации пар Френкеля и изменения стехиометрии в процессе облучения.

Экспериментально установлено, что электрические свойства халькогенидов свинца определяются точечными дефектами, при этом характерными особенностями воздействия ионизирующих излучений на эту группу материалов являются рост электронной проводимости с дозой облучения и насыщение концентрации электронов при высоких дозах. На характер изменения электрических свойств соединений A^4B^6 большое влияние оказывают такие факторы, как природа легирующей примеси, начальные значения концентрации и подвижности носителей, исходный стехиометрический состав. Наблюдаемая дозовая зависимость концентрации носителей заряда в облученных образцах халькогенидов свинца является существенно нелинейной, причем скорость изменения концентрации носителей с дозой и наличие экстремумов определяется соотношением перечисленных выше факторов.

Для разработки надежных методов получения полупроводниковых приборов на основе соединений A^4B^6 с заданной концентрацией носителей заряда в области легирования необходимо прогнозировать изменения их электрических свойств при воздействии ионизирующих излучений.

В настоящей работе на основе простых модельных представлений на примере сульфида свинца анализируется дозовая зависимость концентрации носителей заряда при умеренных (далеких от насыщения) дозах облучения высокоэнергетическими электронами.

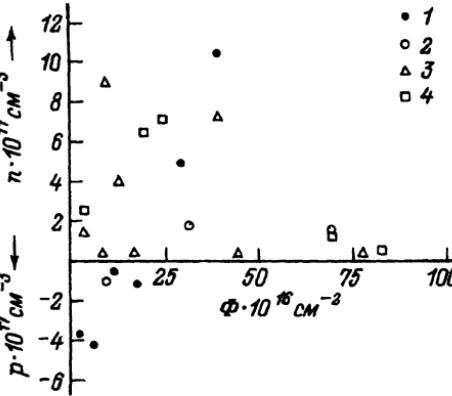


Рис. 1. Дозовая зависимость концентрации носителей заряда (измерение эффекта Холла при 77 К) в облученных электронами пленках PbS с разными исходными параметрами.

1 — *p*-PbS, слабо легированный Na (≤ 0.5 ат. %);
2 — *p*-PbS, сильно легированный Na (~ 2 ат. %);
3 — *n*-PbS или *p*-PbS, легированные примесями Sr, Sn и др. (~ 1 ат. %); 4 — *n*-PbS (пленки с преобладанием Pb).

На рис. 1 экспериментальные значения концентрации носителей заряда в эпитаксиальных пленках PbS, полученные из измерения эффекта Холла при азотной температуре (77 К), приведены в зависимости от Флюенса электронов. В экспериментах использовались пленки PbS *p*- и *n*-типов, которые были получены методом молекулярнолучевой эпитаксии на подложке BaF₂ из материала PbS, легированного примесями Na, Sr, Sn и др. в концентрациях от 0.5 до 2 ат. %. Исходная концентрация носителей заряда в пленках составляла $5-10 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре 300 К. Ошибка в определении концентрации носителей заряда методом Холла не превышала 2%. Приготовленные таким образом образцы PbS облучались электронами с энергией 4 МэВ на линейном ускорителе ЭЛУ4 при комнатной температуре.

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки имеют значительный разброс, не обнаруживая отчетливой зависимости от дозы облучения. Такая большая величина разброса может быть объяснена тем, что приведенные значения концентрации носителей относятся к образцам с разными исходными параметрами (стехиометрический состав, начальные значения концентрации и подвижности носителей).

На рис. 2 для сравнения с теоретическими дозовыми зависимостями избыточной концентрации носителей заряда, вводимых электронным облучением, приведены экспериментальные значения ($n - n_0$), где n_0 — исходная концентрация носителей, причем для случая дырочной проводимости n_0 имеет отрицательные значения. Видно, что вид этой зависимости определяется концентрацией легирующей примеси и начальным стехиометрическим составом. Для слаболегированных образцов *p*-типа (содержание Na ≤ 0.5 ат. %) характерно быстрое возрастание концентрации носителей с флюенсом электронов. В сильнолегированных образцах *n*- и *p*-типа (содержание Na, Sr, Sn > 1 ат. %) дозовая зависимость становится более пологой и при флюенсе $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ появляется минимум. Наконец, для образцов с исходным *n*-типом, отличающихся повышенным содержанием свинца при дозах облучения $> 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, наблюдается рост дырочной проводимости.

Для описания наблюдаемых особенностей дозовой зависимости концентрации носителей мы пользовались квантово-механической моделью Хайнриха-Пальметшоффера [1,2], позволяющей оценить вклад точечных дефектов в изменение электрических свойств халькогенидов

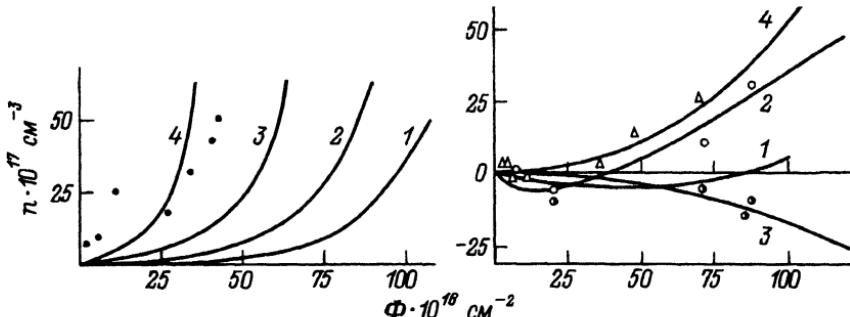


Рис. 2. Расчет дозовых зависимостей концентрации носителей заряда в облученных электронами пленках PbS.

Экспериментальные точки соответствуют рис. 1; σ_S^{MF} , σ_{Pb}^{MF} — сечения образования пар Френкеля по Маккини-Фешбаху; m_S , m_{Pb} — число узлов в зоне рекомбинации;

a — слаболегированные слои PbS: $\sigma_S - \sigma_S^{MF} = 0.43\sigma_S^{MF}$; $\sigma_{Pb} - \sigma_{Pb}^{MF} = 0.43\sigma_{Pb}^{MF}$; 1 — $m_S = m_{Pb} = 500$, 2 — $m_S = 50$, $m_{Pb} = 500$, 3 — $m_S = 100$, $m_{Pb} = 2000$; 4 — $m_S = 100$, $m_{Pb} = 5000$;

6 — сильно легированные слои PbS: $\sigma_S = \sigma_S^{MF}$; $\sigma_{Pb} - \sigma_{Pb}^{MF} = 0.43\sigma_{Pb}^{MF}$; 1 — $m_S = m_{Pb} = 100$, 2 — $m_S = m_{Pb} = 500$, 3 — $m_S = 50$, $m_{Pb} = 500$; 4 — $m_S = 100$, $m_{Pb} = 2000$.

свинца на динамической стадии облучения. В соответствии с этой моделью для PbS пара Френкеля, связанная с Pb $[V_{Pb} + I_{Pb}]^+$ дает одну дырку в валентную зону, а пара $[V_S + I_S]^{2-}$ — два электрона в зону проводимости. Электронное облучение до флюенсов $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит в основном к появлению изолированных пар Френкеля [3]. Учитывая, что вводимые облучением ваканси и межузельные атомы малоподвижны при комнатных температурах (в рассматриваемых соединениях энергия активации миграции вакансий составляет около 1 эВ, а межузельных атомов — 0.6–0.8 эВ [4]), в первом приближении при описании дозовой зависимости концентрации носителей можно ограничиться рассмотрением точечных дефектов, вводимых на динамической стадии облучения.

Для исследуемых образцов характерна низкая плотность дислокаций ($\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$), поэтому аннигиляцией точечных дефектов на дислокационных стоках и, следовательно, асимметрией поглощения вакансий и межузельных атомов можно приближенно пренебречь. В случае, когда точечные дефекты могут аннигилировать только путем взаимной рекомбинации, концентрация избыточных электронов n , вводимых облучением в PbS, определяется соотношением [2]

$$n = 2n_{S_i} - n_{Pb_i}, \quad n_{S_i} = n_{Sv}, \quad n_{Pb_i} = n_{Pbv}, \quad (1)$$

где n_{S_i} , n_{Pb_i} — число выбитых в данный момент времени t атомов серы свинца соответственно; индекс v относится к радиационным вакансиям.

Из формулы (1) следует, что рост электронной проводимости PbS при электронном облучении будет наблюдаться при выполнении условия $2n_{S_i} > n_{Pb_i}$. Оценки, выполненные для PbS и других халькогенидов свинца, показывают, что разность между удвоенной концентрацией выбитых атомов халькогена и атомов свинца на порядок меньше, чем их характерные значения. Это означает, что небольшое изменение сечения дефектообразования при специальном легировании может привести к сильному изменению роста концентрации электронов и даже к

росту дырочной проводимости при электронном облучении в определенном интервале доз.

С другой стороны, малые по сравнению с n_{S_i} и n_{Pb_i} значения $|2n_{S_i} - n_{Pb_i}|$ приводят к тому, что при описании дозовой зависимости n даже в области малых доз необходимо учитывать малые эффекты, которыми обычно пренебрегают в расчетах концентраций точечных дефектов. Одним из таких эффектов является рекомбинация пар Френкеля серы и свинца, которая, с одной стороны, непосредственно снижает концентрацию n_{S_i} и n_{Pb_i} , и, с другой стороны, изменяет число занятых узлов в подрешетках серы и свинца, а значит, и количество атомов S и Pb, выбитых в единицу времени.

Другое важное для расчета дозовых зависимостей n и обычно не учитываемое явление — это изменение числа занятых узлов в подрешетках серы и свинца в процессе облучения из-за накопления радиационных вакансий. Оба отмеченных эффекта существенно влияют на характер дозовой зависимости n и должны учитываться в расчетах этой величины.

Запишем основные соотношения, положенные нами в основу расчета дозовой зависимости концентрации носителей заряда в PbS.

В работе [5] показано, что число смешанных атомов в бинарной системе A–B может быть рассчитано на основе следующих выражений:

$$\frac{dn_A}{dt} = n_{0A} \left(1 + \frac{n_{0A}}{n_{0B}} \rho_{AB} \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right) \Phi \sigma_A, \\ \frac{dn_B}{dt} = n_{0B} \left(1 + \frac{n_{0B}}{n_{0A}} \rho_{BA} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \right) \Phi \sigma_B, \quad (2)$$

где n_{0k} — число атомов в подрешетке k , σ_k — сечение образования пары Френкеля при смещении атома k , Φ — плотность потока падающих частиц.

Вторые члены в скобках в уравнении (2) учитывают вероятность выбивания атомом B атома из подрешетки A, и наоборот. Если массы атомов удовлетворяют неравенству $M_A \ll M_B$, то величины ρ_{AB} и ρ_{BA} приближенно могут быть рассчитаны по формулам [5]

$$\rho_{AB} = 2^{3/2} \frac{z_A}{z_B} \frac{2}{2 + \alpha_0}, \\ \rho_{BA} = 2^{3/2} \frac{M_A}{M_B} \left(\frac{z_B}{z_A} \right)^{2/3} \frac{3}{2 + \alpha_0}, \quad (3)$$

где z_A , z_B — порядковые номера атомов A и B, $\alpha_0 = 2.154$.

Учитывая, что вероятность смещения атомов пропорциональна изменяющемуся со временем числу занятых узлов в подрешетке каждого компонента, запишем следующую систему кинетических уравнений для определения числа смешанных атомов Pb и S в процессе облучения PbS:

$$\frac{dn_{Si}^d}{dt} = (n_{S_0} - n_{Si}) \left(1 + \frac{n_{S_0} - n_{Si}}{n_{Pb_0} - n_{Pb_i}} \rho_{SPb} \frac{\sigma_{Pb}}{\sigma_S} \right) \Phi \sigma_S,$$

$$\frac{dn_{\text{Pb}i}^d}{dt} = \left(n_{\text{Pb}0} - n_{\text{Pb}i} \right) \left(1 + \frac{n_{\text{Pb}0} - n_{\text{Pb}i}}{n_{\text{S}0} - n_{\text{S}i}} \rho_{\text{PbS}} \frac{\sigma_{\text{S}}}{\sigma_{\text{Pb}}} \right) \Phi \sigma_{\text{Pb}}, \quad (4)$$

где σ_{S} и σ_{Pb} — сечения образования точечных дефектов в подрешетках S и Pb; $n_{\text{S}0}$ и $n_{\text{Pb}0}$ — концентрации межузельных атомов S и Pb в момент времени t с учетом рекомбинации; $dn_{\text{S}i}^d$ и $dn_{\text{Pb}i}^d$ — концентрации атомов S и Pb, смещенные за время dt .

Полагая вакансии и межузельные атомы неподвижными и считая, что рекомбинация пар Френкеля происходит только при геометрическом попадании межузельного атома в зону рекомбинации вакансий в своей подрешетке [3], запишем

$$dn_{\text{S}i}^d = \left(1 - m_{\text{S}} \frac{n_{\text{S}i}}{n_{\text{S}0}} \right)^{-1} dn_{\text{S}i},$$

$$dn_{\text{Pb}i}^d = \left(1 - m_{\text{Pb}} \frac{n_{\text{Pb}i}}{n_{\text{Pb}0}} \right)^{-1} dn_{\text{Pb}i}, \quad (5)$$

где m_{S} и m_{Pb} — число узлов в зоне рекомбинации вакансий S и Pb соответственно.

Объединяя формулы (4) и (5), получим уравнения, описывающие изменения со временем числа межузельных атомов (и вакансий)

$$\frac{dn_{\text{S}i}}{dt} = n_{\text{S}0} \left(1 - \frac{n_{\text{S}i}}{n_{\text{S}0}} \right) \left(1 - m_{\text{S}} \frac{n_{\text{S}i}}{n_{\text{S}0}} \right) \left(1 + \frac{n_{\text{S}i} - n_{\text{S}0}}{n_{\text{Pb}i} - n_{\text{Pb}0}} \rho_{\text{SPb}} \frac{\sigma_{\text{Pb}}}{\sigma_{\text{S}}} \right) \Phi \sigma_{\text{S}},$$

$$\frac{dn_{\text{Pb}i}}{dt} = n_{\text{Pb}0} \left(1 - \frac{n_{\text{Pb}i}}{n_{\text{Pb}0}} \right) \left(1 - m_{\text{Pb}} \frac{n_{\text{Pb}i}}{n_{\text{Pb}0}} \right) \left(1 + \frac{n_{\text{Pb}i} - n_{\text{Pb}0}}{n_{\text{S}i} - n_{\text{S}0}} \rho_{\text{PbS}} \frac{\sigma_{\text{S}}}{\sigma_{\text{Pb}}} \right) \Phi \sigma_{\text{Pb}}. \quad (6)$$

Численно решая систему уравнений (6) и вычисляя n по формуле (1), можно проанализировать дозовую зависимость концентрации избыточных носителей заряда, введенных облучением.

В области малых флюенсов, для которой выполняются неравенства

$$m_{\text{S}} \frac{n_{\text{S}i}}{n_{\text{S}0}} \ll 1, \quad m_{\text{Pb}} \frac{n_{\text{Pb}i}}{n_{\text{Pb}0}} \ll 1,$$

зависимости $n_{\text{S}i}(t)$ и $n_{\text{Pb}i}(t)$ мало отличаются от линейных. В этом случае может быть получено приближенное аналитическое решение системы уравнений (6).

Введем новую переменную $t' = t/t_0$ и положим, что для выбранного характерного масштаба времени $\Phi t_0 = K\varepsilon$, $\varepsilon \ll 1$. Функции $n_{\text{S}i}(t')$ и $n_{\text{Pb}i}(t')$ разложим в ряд по малому параметру ε

$$n_{\text{S}i}(t') = \varphi_1(t')\varepsilon + \varphi_2(t')\varepsilon^2 + \dots,$$

$$n_{\text{Pb}i}(t') = \psi_1(t')\varepsilon + \psi_2(t')\varepsilon^2 + \dots \quad (7)$$

Подставляя разложения (7) в уравнение (6), получим

$$\varepsilon \frac{d\varphi_1}{dt} + \varepsilon^2 \frac{d\varphi_2}{dt} = \sigma_{\text{S}} K (1 + A_{\text{S}}) \varepsilon + K \sigma_{\text{S}} [A_{\text{S}}(\psi_1 - \varphi_1) - (1 + A_{\text{S}})(1 + m_{\text{S}})\varphi_1] \varepsilon^2 + \dots,$$

$$\varepsilon \frac{d\psi_1}{dt} + \varepsilon^2 \frac{d\psi_2}{dt} = \sigma_{Pb} K(1 + A_{Pb})\varepsilon + \\ + K\sigma_{Pb} \left[A_{Pb}(\varphi_1 - \psi_1) - (1 + A_{Pb})(1 + m_{Pb})\psi_1 \right] \varepsilon^2 + \dots, \quad (8)$$

где

$$A_S = \frac{n_{S0}}{n_{Pb0}} \rho_{SPb} \frac{\sigma_{Pb}}{\sigma_S}, \quad A_{Pb} = \frac{n_{Pb0}}{n_{S0}} \rho_{PbS} \frac{\sigma_S}{\sigma_{Pb}}.$$

Приравнивая коэффициенты при ε , получим уравнения для определения $\varphi_n(t')$ и $\psi_n(t')$. В квадратичном приближении для малых доз найдем следующее решение:

$$n_{Si}(t) = \sigma_S n_{S0} (1 + A_S) \tilde{\Phi} + \sigma_S n_{S0} \frac{B_S}{2} \tilde{\Phi}^2, \\ n_{Pbi}(t) = \sigma_{Pb} n_{Pb0} (1 + A_{Pb}) \tilde{\Phi} + \sigma_{Pb} n_{Pb0} \frac{B_{Pb}}{2} \tilde{\Phi}^2, \quad (9)$$

где $\tilde{\Phi} = \Phi t$ — флюенс.

Выражение для избыточной концентрации электронов, вводимых облучением, в рассматриваемом приближении примет вид

$$n = \left[2\sigma_S n_{S0} (1 + A_S) - \sigma_{Pb} n_{Pb0} (1 + A_{Pb}) \right] \tilde{\Phi} + \left[2\sigma_S n_{S0} \frac{B_S}{2} - \sigma_{Pb} n_{Pb0} \frac{B_{Pb}}{2} \right] \tilde{\Phi}^2. \quad (10)$$

Выражение (10) использовалось нами для анализа дозовых зависимостей концентрации носителей заряда в образцах PbS с различным исходным стехиометрическим составом, облученных электронами.

Входящие в выражение (10) сечения σ_K образования точечных дефектов при выбивании атома из подрешетки K определяются соотношением [3]

$$\sigma_K = \int_{E_{dk}}^{E_{2\max}^k} \nu(E_2) \frac{d\sigma(E_1, E_2)}{dE_2} dE_2, \quad (11)$$

где E_1 — энергия электронов; E_2 — энергия атома отдачи, E_d — пороговая энергия смещения компонента K ; $E_{2\max}^k$ — максимальная энергия, которая может быть передана атомом отдачи; $(d\sigma(E_1, E_2))/(dE_2)$ — сечение рассеяния при электронатомных столкновениях; $\nu(E)$ — каскадная функция.

В расчетах использовалось релятивистское сечение рассеяния Маккинли-Фешбаха [6], а каскадная функция определялась по табл стандарту [5]. Пороговая энергия смещения принималась одинаковой для атомов свинца и серы и равной 8 эВ [4].

На рис. 2 результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по дозовой зависимости избыточных носителей заряда, вводимых электронным облучением. Для получения согласия с экспериментальными данными в расчетах варьировались сечения дефектообразования σ_{Pb} и σ_S , а также число узлов в зоне рекомбинации m_{Pb} и m_S при заданных сечениях дефектообразования.

Расчеты показали, что теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными при увеличении сечения $\sigma_{\text{Р}}\text{ь}$, рассчитанного по Маккинли-Фешбаху, на 43%. Такое завышение $\sigma_{\text{Р}}\text{ь}$ приближает эту величину к более точному значению, соответствующему сечению Мотта для электронатомных столкновений [3]. Для выбранных значений сечений дефектообразования ($\sigma_{\text{Р}}\text{ь} = 13.89 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$, $\sigma_S = 1.96 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$) экспериментальные данные в сильнолегированных слоях PbS при различной степени легирования и разноначальном стехиометрическом составе согласуются с теоретическими кривыми при соответствующем подборе числа узлов в зоне рекомбинации вакансий Pb и S. При содержании легирующих примесей (Na, Sr, Sn) более 2 ат.% большинство экспериментальных точек хорошо согласуются с кривой дозовой зависимости $n(\tilde{\Phi})$, рассчитанной для $m_S = m_{\text{Р}}\text{ь} = 500$. В этом случае кривая $n(\tilde{\Phi})$ имеет небольшой минимум при $\tilde{\Phi} \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и характеризуется ростом концентрации избыточных электронов при флюенсах $\tilde{\Phi} \geq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При уменьшении m_S и $m_{\text{Р}}\text{ь}$ до значения ~ 100 кривая $n(\tilde{\Phi})$ сдвигается в область отрицательных значений n и имеет минимум ($n_{\min} \approx -2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при флюенсе $\tilde{\Phi} \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для некоторых сильнолегированных образцов, имеющих значительную избыточную концентрацию вакансий серы в исходном состоянии, заметный рост дырочной проводимости наблюдается при облучении электронами до доз $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Дозовую зависимость n в таких образцах можно описать, предположив, что размеры зоны рекомбинации для вакансий серы становятся значительно большими, чем для вакансий свинца ($m_S \approx 500$, $m_{\text{Р}}\text{ь} \approx 50$). Таким образом, обогащение слоев PbS при легировании в исходном состоянии вакансиями серы приводит к усилению процессов рекомбинации выбитых атомов серы и, как следствие, к замедлению роста концентрации избыточных электронов при облучении или даже к росту дырочной проводимости при малых дозах.

Для слаболегированных Na слоев PbS характерен быстрый рост электронной проводимости, который можно описать, предположив, что в этом случае происходит увеличение сечения дефектообразования в подрешетке серы (соответствующие снижению E_{ds} примерно на 1–2 эВ) и значительное усиление процессов рекомбинации в подрешетке свинца ($m_{\text{Р}}\text{ь} \approx 2000–5000$, $m_S \approx 100$). Такие особенности дозовой зависимости n в слаболегированных Na слоях PbS объясняются наличием избыточной концентрации межузельных атомов Pb в исходном состоянии, приводящем к облегчению процессов рекомбинации выбитых атомов с вакансиями Pb и к ослаблению при легировании сил связи атомов в подрешетке серы. Сделанные выводы о дозовой зависимости n в слаболегированных Na образцах хорошо согласуются с предложенным недавно механизмом легирования Na халькогенидов свинца [7] и механизмами дефектообразования в халькогенидах кадмия и цинка [4,8].

Отметим, что известные литературные данные [3,4] не позволяют достаточно надежно оценить размеры зон рекомбинации и значения пороговых энергий смещения атомов в легированных полупроводниковых соединениях. Поэтому использованный набор расчетных параметров не является однозначным. Тем не менее выполненные на основе эмпирического подбора констант расчеты позволяют описать существенно нелинейную дозовую зависимость концентрации носителей заряда в области малых доз электронного облучения.

Список литературы

- [1] Heinrich H. // Lect. Notes Phys. 1980. Vol. 133. P. 407–426.
 - [2] Palmeshofer L. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. A34. N 3. P. 139–153.
 - [3] Томпсон М.В. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М., 1971. 367 с.
 - [4] Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М., 1981. 368 с.
 - [5] Ахиезер И.А., Давыдов Л.Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. Киев, 1985. 144 с.
 - [6] McKinley W.A., Feshbach H. // Phys. Rev. 1948. Vol. 74. N 12. P. 1759–1763.
 - [7] Прокофьева Л.В., Алексеева Г.Г. и др. // ФТП. 1992. Вып. 2. С. 358–363.
 - [8] Корбетт Дж., Бургун Ж. // Точечные дефекты в твердых телах. М., 1979. С. 9–186.
-