Влияние облучения электронами на электрофизические свойства сплавов n-Pb $_{1-x}$ Sn $_x$ Te ($x \simeq 2$)

© Е.П. Скипетров, А.Н. Некрасова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова 119899 Москва, Россия

(Получена 26 февраля 1996 г. Принята к печати 8 апреля 1996 г.)

Исследовано влияние облучения электронами ($T_{\rm irr} \simeq 300 \, {\rm K}, E = 6 \, {\rm M}$ эВ, $\Phi \leq 4 \cdot 10^{17} {\rm cm}^{-2}$) на электрофизические свойства ${\rm Pb}_{1-x}{\rm Sn}_x{\rm Te}$ *п*-типа. Показано, что облучение вызывает уменьшение концентрации электронов и n-p-конверсию типа проводимости. Определена разностная скорость генерации дефектов донорного и акцепторного типа при облучении. На зависимостях электрофизических параметров облученных образцов от температуры и магнитного поля обнаружены аномалии, связанные с возникновением поверхностного слоя, обогащенного дырками, при облучении.

В настоящее время существует достаточно обоснованная модель энергетического спектра облученных электронами сплвавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (x = 0.2), удовлетворительно описывающая перестройку спектра нелегированных сплавов *р*-типа при электронном облучении и последующем гидростатическом сжатии [1,2]. В соответствии с этой моделью электронное облучение приводит к возникновению в энергетическом спектре сплава резонансного донорного уровня E_d в зоне проводимости и зоны резонансных состояний акцепторного типа E_a , расположенной вблизи потолка валентной зоны и стабилизирущей уровень Ферми в облученных кристаллах. Установлено, что характер изменения концентрации носителей заряда при облучении и предельные характеристики облученных кристаллов определяются рядом параметров, в том числе энергетическим положением и шириной резонансной зоны E_a , а также соотношением скоростей генерации дефектов донорного и акцепторного типа $dN_d/d\Phi$ и $dN_a/d\Phi$. В частности, при определенных значениях этих параметров глубокое электронное облучение кристаллов *р*-типа может приводить к "мягкой" стабилизации уровня Ферми в валентной зоне, либо индуцировать протяженное диэлектрическое состояние, в котором уровень Ферми окажется стабилизированным в пределах запрещенной зоны.

В то же время экспериментальные данные, полученные при исследовании кристаллов *p*-типа, не позволяют с достаточной надежностью предсказать характер изменения параметров сплавов *n*-типа при облучении: в зависимости от соотношения скоростей генерации дефектов донорного и акцепторного характера облучение кристалов *n*-типа может приводить как к n-p-конверсии типа проводимости $(dN_d/d\Phi < dN_a/d\Phi)$, так и к росту концентрации электронов в зоне проводимости вплоть до стабилизации уровня Ферми на энергетическом уровне дефектов донорного типа $(dN_d/d\Phi > dN_a/d\Phi)$. Кроме того, остаются невыясненными вопрос об энергетическом положении радиационного уровня донорного типа и характер перестройки энергетического спектра облученных сплавов при вариации содержания олова в сплаве.

Поэтому общей задачей настоящей работы было исследование влияния глубокого облучения электронами на электрофизические свойства нелегированных монокристаллов $n-\mathrm{Pb}_{1-x}\mathrm{Sn}_x\mathrm{Te}~(x\simeq 0.2)$ с целью определения параметров энергетического спектра носителей заряда для этих материалов, выяснения характера изменения их свойств и, в частности, возможности достижения предельных характеристик материалов в результате облучения. В настоящей работе исследовались монокристаллические образцы n- Pb_{1-x}Sn_xTe ($x \simeq 0.2$), выращенные методом Чохральского. Для получения кристаллов *n*-типа с низкими концентрациями электронов применялись длительный отжиг в парах свинца и олова (легирование отклонением от стехиометрии) и легирование цинком в процессе диффузионного отжига. Параметры исследованных образцов до облучения электронами приведены в таблице.

Исходные образцы облучались при комнатной температуре на линейном ускорителе электронов "Электроника ЭЛУ-6" ($E = 6 \text{ МэВ}, d\Phi/dt \simeq 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}, \Phi \le 8.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). У каждого образца до и после облучения исследовались температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H ($4.2 \le T \le 300 \text{ K}, B \le 0.04 \text{ Тл}$), а также эффект Шубникова-де-Газа и полевые зависимости коэффициента Холла ($T = 4.2 \text{ K}, B \le 6 \text{ Тл}, \mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$).

Установлено, что при облучении электронами у всех исследованных образцов происходит сначала медленное уменьшение, а затем — увеличение удельного сопротивления ρ при гелиевых температурах, причем наиболее значительные изменения характерны для образцов с наименьшей исходной концентрацией электронов. Температурные зависимости удельного сопротивления исходных образцов имеют "металлический" характер, указывающий на отсутствие локальных уровней в запрещенной зоне сплавов (рис. 1). У образцов с высокой исходной концентрацией электронов после облучения характер за-

ົ	С	5
4	υ	J

Образец	Coctab, x	$n, 10^{17} \mathrm{cm}^{-3}$	$ ho, 10^{-4} \mathrm{Om} \cdot \mathrm{cm}$	$\mu_H,10^5\mathrm{cm}^2/(\mathrm{B\cdot c})$	$\Phi_{ m max},10^{17}{ m cm}^{-2}$
Nn-3	0.2	0.76	1.1	6.2	7.5
Nn-4	0.2	1.23	0.7	6.0	7.9
Nn-5	0.2	1.20	0.6	6.8	8.4
C-22	0.22	0.15	4.8	7.3	7.7

Параметры образцов n-Pb_{1-x}Sn_xTe при T = 4.2 K

висимостей $\rho(1/T)$ не изменяется, а у образца C-22 зависимости $\rho(1/T)$ приобретают полупроводниковый вид. В области температур, близких к комнатной, появляется активационный участок, связанный с собственной ионизацией носителей заряда, а при низких температурах ($T < 20 \,\mathrm{K}$) — активационный участок с энергией активации $\Delta E_a \simeq 0.2 \,\mathrm{мэB}$.

Более сложным оказалось поведение коэффициента Холла исследованных образцов при облучении. На зависимостях $R_H(T)$ происходит быстрое падение абсолютной величины R_H в области низких температур и появляется широкий максимум $(T > 30 \,\mathrm{K}),$ амплитуда которого монотонно увеличивается с ростом потока облучения (рис. 2). Дальнейшее поведение коэффициента Холла при облучении зависит, повидимости, от исходной концентрации электронов в образцах. В образцах с высокой исходной концентрацией электронов коэффициент Холла сохраняет отрицательный знак и возрастает по абсолютной величине до значений, превосходящих величину $|R_H|$ в необлученных кристаллах. В то же время в образце С-22 с минимальной исходной концентрацией электронов при потоке облучения $\Phi^* \simeq 6 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-2}$ происходит смена знака коэффициента Холла при низких температурах, а на температурных зависимостях R_H наблюдается инверсия знака коэффициента Холла при увеличении температуры (рис. 2). И наконец, при максимальных потоках облучения температурные зависимости коэффициента Холла приобретают "нормальный" вид, типичный для нелегированных кристаллов *р*-типа.

В окрестности точки n-p-конверсии типа проводимости при облучении аномальный характер имеют также и зависимости коэффициента Холла от магнитного поля при $T = 4.2 \,\mathrm{K}$ (рис. 3). При потоках облучения $\Phi < \Phi^*$ при увеличении магнитного поля происходит быстрое уменьшение абсолютной величины и инверсия знака R_H . После точки n-p-конверсии ($\Phi > \Phi^*$) коэффициент Холла остается положительным во всем исследованном диапазоне магнитных полей, медленно уменьшаясь с ростом поля.

В целом, исключая аномальный характер температурных и полевых зависимостей коэффициента Холла, полученные результаты (увеличение удельного сопротивления, инверсия знака R_H при облучении) указывают, с нашей точки зрения, на уменьшение концентрации электронов при облучении вплоть до инверсии типа проводимости в образце с наименьшей исходной концентрацией электронов. В соответствии с моделью энергетического спектра, предложенной в [1,2] для облученных электронами сплавов $p-Pb_{1-x}Sn_xTe$ (x = 0.2), это означает, что в исследованных образцах *n*-типа скорость генерации дефектов акцепторного типа превышает скорость генерации дефектов донорного типа при облучении $(dN_a/d\Phi > dN_d/d\Phi)$. Поэтому с ростом потока облучения происходит медленное уменьшение концентрации электронов и движение уровня Ферми вниз по зоне проводимости. В образцах с относительно высокой исходной концентрацией электронов использованные в эксперименте потоки облучения вызывают лишь незначительное (на 10 ÷ 15%) уменьшение концентрации электронов, а в образце С-22, имеющем на порядок меньшую исходную концентрацию электронов, *— n-p*-конверсию и стабилизацию уровня Ферми в резонансной зоне, расположенной в валентной зоне на уровне E_a .



Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ для образца *C*-22 при различных потоках облучения Φ , 10^{17} см⁻²: 1 - 0, 2 - 4.4, 3 - 5.5, 4 - 6.5, 5 - 7.7.



Рис. 2. Температурные зависимости Холла R_H для образца C-22 при различных потоках облучения Φ , 10^{17} см⁻²: 1 - 0, 2 - 3.4, 3 - 5.5, 4 - 6.5, 5 - 7.7.

В образце C-22 концентрация дырок при максимальном потоке облучения, рассчитанная по величине коэффициента Холла при $T = 4.2 \,\mathrm{K}$, составляет $p_{\rm max} \simeq 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$, а разностная скорость генерации радиационных дефектов, определенная по положению точки инверсии знака R_H на зависимости коэффициента Холла от потока облучения, —

$$d(N_a - N_d)/d\Phi \simeq 0.02 \, {
m cm}^{-1}.$$

К сожалению, этих данных оказалось недостаточно для расчета положения и ширины резонансной зо-



Рис. 3. Зависимости коэффициента Холла от магнитного поля для образца C-22 при T = 4.2 К при различных потоках облучения Φ , 10^{17} см⁻²: 1 - 3.4, 2 - 4.4, 3 - 7.7.

ны акцепторного типа E_a в рамках модели энергетического спектра облученного электронами сплава $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (x = 0.2) [2]. Для определения этих параметров модели необходимы экспериментальные данные об изменении концентрации дырок в облученном образце при перестройке спектра под давлением.

В образцах с высокой исходной концентрацией электронов (образцы типа *Nn*-3–*Nn*-5, см. таблицу) скорость генерации дефектов составляла

$$d(N_a - N_d)/d\Phi \simeq 0.04 \, {\rm cm}^{-1}$$

и оценивалась по изменению периода осцилляций Шубникова-де-Гааза после облучения. В этих образцах отчетливые осцилляции поперечного магнитосопротивления сохраняются вплоть до максимальных потоков облучения, указывая на высокую однородность генерации радиационных дефектов при облучении и высокие значения подвижности носителей заряда в облученных кристаллах.

Появление широкого максимума на зависимостях *R_H(T)* может быть связано с появлением уровня дефектов донорного типа E_d , расположенного выше уровня Ферми в облученных кристаллах, и тепловой генерации электронов из зоны проводимости на этот уровень. В этом случае увеличение амплитуды максимума можно было бы связать с увеличением плотности резонансных состояний с ростом потока облучения. Однако в этом случае появление максимума скорее всего должно было бы сопровождаться увеличением, а не уменьшением абсолютной величины коэффициента Холла при низких температурах. Неясно также, каким образом появление резонансного донорного уровня в зоне проводимости может быть связано с инверсией знака R_H на зависимостях коэффицента Холла от магнитного поля.

Другим возможным объяснением обнаруженных в работе аномалий может быть возникновение слоя p-типа проводимости на поверхности облученных кристаллов. Возможность появления поверхностного слоя p-типа при облучении электронами сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обсуждалась ранее в работах [2,3]. Предполагалось, что причиной его образования может быть интенсивное окисление поверхности в процессе облучения образца, находящегося в воздушной среде, обогащенной озоном. Понятно, что влияние этого слоя на измеряемые при низких температурах параметры облученных образцов должно увеличиваться по мере уменьшения концентрации электронов в объеме кристаллов. При этом величина коэффициента Холла в классических магнитных полях должна вычисляться в рамках модели двухслойной структуры [4,5]:

$$\sigma = (\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2)/d,\tag{1}$$

$$R_{H} = d \frac{\mu_{1}\sigma_{1}d_{1} + \mu_{2}\sigma_{2}d_{2} + \mu_{1}\mu_{2}(\mu_{2}\sigma_{1}d_{1} + \mu_{1}\sigma_{2}d_{2})B^{2}}{(\sigma_{1}d_{1} + \sigma_{2}d_{2})^{2} + (\mu_{2}\sigma_{1}d_{1} + \mu_{1}\sigma_{2}d_{2})^{2}B^{2}},$$
(2)

где $d = d_1 + d_2$ — толщина образца, d_i , μ_i , и σ_i — толщина, подвижность носителей заряда и проводимость для слоя i соответственно.

Тогда величина коэффициента Холла при низких температурах должна определяться на только концентрацией электронов в объеме образца, а зависеть также от концентрации дырок в поверхностном слое, подвижностей электронов и дырок, а также от величины индукции магнитного поля B. При появлении слоя p-типа проводимости на поверхности образца n-p-конверсия при электронном облучении должна начинаться с поверхности образца и при увеличении потока облучения слой p-типа должен постепенно захватывать весь объем образца. Вполне возможно, что именно по этой причине по мере увеличения потока облучения точка инверсии знака коэффициента Холла R_H для образца C-22 сдвигалась в сторону более высоких температур (рис. 2).

В заключение отметим, что природа низкотемпературного активационного участка на температурных зависимостях удельного сопротивления облученного электронами образца C-22 пока не ясна. Исходя из модели энергетического спектра облученного электронами сплава $\mathrm{Pb}_{1-x}\mathrm{Sn}_x\mathrm{Te}$ (x=0.2) и величины ΔE_a , можно предположить, что в области низких температур в облученном кристалле существует прыжковая проводимость по резонансной зоне E_a . Однако для окончательного решения этого вопроса необходимы дополнительные исследования облученных кристаллов в сильных магнитных полях, а также под давлением.

Авторы благодарны Д.Б. Чесноковой и А.В. Никоричу за предоставление образцов для исследования, а также А.М. Мусалитину за облучение образцов быстрыми электронами. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-18325а).

Список литературы

- H.Б. Брандт, Е.П. Скипетров, А.Г. Хорош. ФТП, 24, 51 (1990).
- [2] Н.Б. Брандт, Е.П. Скипетров, А.Г. Хорош. ФТП 26, 888 (1992).
- [3] А.Н. Некрасова, Д.В. Пелехов, В.И. Сидоров, Е.П. Скипетров. Неорг. матер., 28, 2272 (1992).
- [4] R.L. Petritz. Phys. Rev. 110, 1254 (1958).
- [5] В.И. Петровский, Н.Н. Соловьев, Э.М. Омельяновский, В.С. Ивлева. ФТП, 12, 1904 (1978).

Редактор Т.А.Полянская

Influence of electron irradiation on the galvanomagnetic properties of $n-\mathrm{Pb}_{1-x}\mathrm{Sn}_x\mathrm{Te}~(x\simeq0.2)$

E.P. Skipetrov, A.N. Necrasova

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

Abstract The influence of electron irradiation $(T_{\rm irr} \simeq 300 \,\mathrm{K}, E = 6 \,\mathrm{MeV}, \Phi \leq 8.4 \cdot 10^{17} \,\mathrm{cm}^{-2})$, on the galvanomagnetic properties of $n - \mathrm{Pb}_{1-x} \mathrm{Sn}_x \mathrm{Te}$ has been invertigated. It has been shown, that electron irradiation induces a reduction in the electron concentration and n-p-conversion. Differential rate of generation of donor-type and acceptor-type irradiation-induced defects is determined. An anomalous behaviour of galvanomagnetic parametrs dependences versus temperature or magnetic fields of irradiated samples, connected with the appearance of p-type surface inversion layer under irradiation, has been revealed.

E-mail: skip@mig.phys.msu.su (E.P. Skipetrov)

Fax: (095) 932-88-76