

УДК 621.315.592

Кинетика накопления радиационных дефектов при глубоком электронном облучении сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$

© Е.П. Скипетров, Б.Б. Ковалев, Л.А. Скипетрова, Е.А. Зверева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет),
119899 Москва, Россия

(Получена 7 апреля 1998 г. Принята к печати 27 апреля 1998 г.)

Исследована кинетика изменения концентрации электронов в облученных электронами ($T \approx 300$ К, $E = 6$ МэВ, $\Phi \leq 7.1 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$) сплавах n - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.2, 0.25$) в окрестности перехода металл–диэлектрик, индуцированного электронным облучением. Путем сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей концентрации электронов от потока облучения определены основные параметры энергетического спектра облученных сплавов. Показано, что согласование теоретических и экспериментальных данных возможно лишь при введении предположения об уменьшении скорости генерации радиационных дефектов с ростом потока облучения, и предложена модель, согласно которой основным механизмом дефектообразования в исследованных сплавах является образование комплексов первичных радиационных дефектов со структурными дефектами, характерными для исходных кристаллов.

Введение

Известно, что электронное облучение сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ приводит к возникновению широкой зоны радиационных дефектов акцепторного типа E_t в энергетическом спектре сплавов [1,2]. Положение середины зоны радиационных дефектов E_t относительно потолка валентной зоны (терма L_6^-) изменяется с ростом концентрации олова в сплаве практически по линейному закону: $E_t = L_6^- + (87 - 250 \cdot x)$ мэВ. Поэтому в сплавах с инверсным спектром ($0.19 < x < 0.35$) середина зоны E_t находится в запрещенной зоне и генерация радиационных дефектов при облучении сплавов n -типа вызывает перетекание электронов из зоны проводимости в зону радиационных дефектов E_t (рис. 1), уменьшение концентрации свободных электронов и переход типа металл–диэлектрик под действием облучения [2,3].

В этих условиях исследование кинетики изменения концентрации электронов при облучении в окрестности перехода металл–диэлектрик, индуцированного облучением, позволяет определить скорость генерации радиационных дефектов, получить информацию о параметрах модели энергетического спектра облученных сплавов и микроскопической структуре дефектов. Поэтому общей задачей настоящей работы было исследование влияния электронного облучения на концентрацию электронов в сплавах n -типа с инверсным спектром ($x = 0.20, 0.25$) с целью определения параметров модели дефектообразования и выяснения природы радиационных дефектов в исследованных сплавах.

1. Методика измерений и образцы

Монокристаллические образцы $Pb_{1-x}Sn_xSe$, параметры которых приведены в табл. 1, облучались при комнатной температуре на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 ($E = 6$ МэВ, $\Phi \leq 7.1 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$).

До облучения и при нескольких потоках облучения у каждого образца исследовались температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H ($4.2 \leq T \leq 300$ К, $B \leq 0.04$ Т), а также полевые зависимости коэффициента Холла и эффект Шубникова–де-Гааза при $T = 4.2$ К ($B \parallel \langle 100 \rangle$, $B \leq 7$ Т).

Результаты измерений при $T = 4.2$ К использовались для вычисления концентрации свободных электронов и построения зависимостей концентрации электронов в облученных кристаллах от потока облучения.

2. Зависимости концентрации электронов от потока облучения

Установлено, что во всех исследованных образцах n - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при облучении происходят монотонные увеличения удельного сопротивления и абсолютной величины коэффициента Холла, указывающие на уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости сплава (рис. 2). При всех потоках облучения в исследованных образцах наблюдались отчетливые осцилляции поперечного магнитосопротивления, свидетельствующие о высокой однородности введения радиационных дефектов при облучении. Концентрации электронов, рассчитанные по величине коэффициента Холла и периоду осцилляций Шубникова–де-Гааза при $T = 4.2$ К, совпадали с точностью $\pm 5\%$.

Таблица 1. Параметры исследованных образцов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при $T = 4.2$ К

Образец	x	Тип	$\rho \cdot 10^4$, Ом · см	$ R_H $, см 3 /Кл	$N \cdot 10^{-17}$, см $^{-3}$	$\mu_H \cdot 10^{-5}$, см 2 /В · с
W-4	0.2	n	4.4	2.3	26.7	0.053
W-14	0.2	n	4.9	2.7	22.9	0.056
W-3	0.25	n	17.6	13.4	4.7	0.076
W-6	0.25	n	13.9	15.4	4.1	0.111

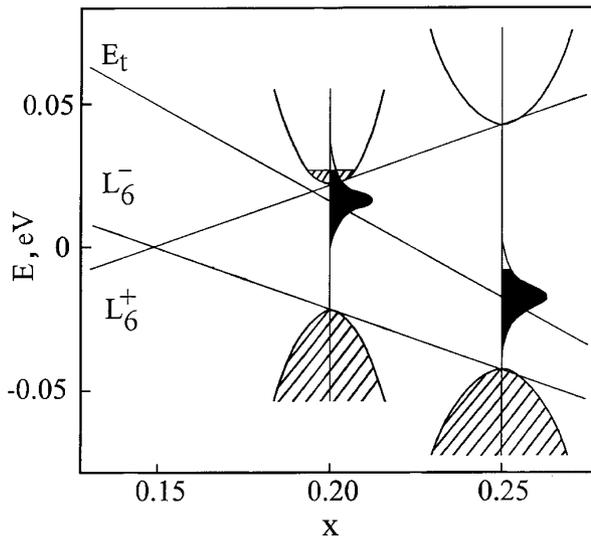


Рис. 1. Энергетический спектр сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с инверсным спектром, облученных электронами.

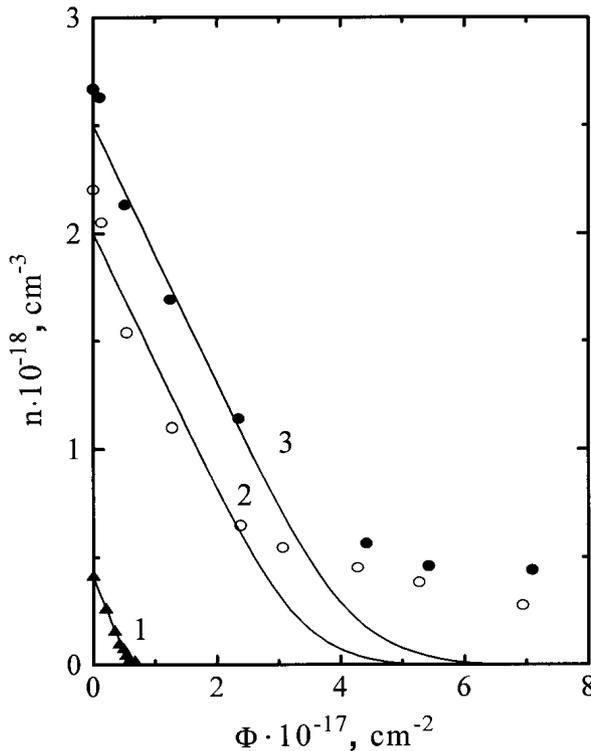


Рис. 2. Зависимости концентрации электронов в $n-Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.25, 0.2$) при $T = 4.2$ К от потока облучения. Сплошные линии — расчет с параметрами, приведенными в табл. 2. Образцы: 1 — W-6, 2 — W-14, 3 — W-4.

В сплаве $n-Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.25$), в котором зона радиационных дефектов E_t расположена в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны L_6^- , электронное облучение приводит к уменьшению концентрации электронов и переходу металл-диэлектрик при некотором

потоке облучения $\Phi^* \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В то же время в сплавах с $x = 0.2$ с ростом потока облучения скорость изменения концентрации электронов заметно уменьшается и переход металл-диэлектрик в исследованном диапазоне потоков облучения не обнаружен. С учетом энергетической диаграммы, представленной на рис. 1, можно предположить, что в сплаве $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.2$) зона радиационных дефектов, расположенная в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости L_6^* , имеет значительную ширину и сильно перекрывается с зоной проводимости, образуя единую зону разрешенных состояний. По-видимому, именно это обстоятельство, а также высокие исходные концентрации электронов в образцах не позволили в исследованном диапазоне потоков облучения достичь перехода металл-диэлектрик при облучении.

Для определения скорости генерации дефектов при облучении, а также параметров зоны радиационных дефектов в исследованных сплавах в настоящей работе в рамках предложенной ранее модели энергетического сплава [2] рассчитаны зависимости концентрации электронов при $T = 4.2$ К от потока облучения. При проведении расчетов считалось, что при облучении сумма концентраций электронов в зоне проводимости $n(\Phi)$ и в зоне радиационных дефектов $n_t(\Phi)$ равна исходной концентрации электронов в образце n_0 .

$$n_0 = n(\Phi) + n_t(\Phi), \quad n_t(\Phi) = \int_{-\infty}^{E_F} g_t(E) dE, \quad (1)$$

где $g_t(E)$ — функция плотности состояний в зоне радиационных дефектов, E_F — энергия Ферми, которая рассчитывалась в рамках модели Диммока [4] с параметрами закона дисперсии, приведенными в работе [5].

На первом этапе расчетов предполагалось также, что скорость генерации радиационных дефектов $dN_D/d\Phi$ не зависит от потока облучения и полная емкость зоны радиационных дефектов линейно зависит от потока облучения — $N_t = \Phi(dN_t/d\Phi)$, а функция плотности состояний в зоне радиационных дефектов $g_t(E)$ может быть аппроксимирована кривой гауссовского типа:

$$g_t(E) = \frac{N_t}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2)$$

где σ — ширина зоны радиационных дефектов.

Предварительные расчеты показали, что вариация параметров модели (n_0 , $dN_t/d\Phi$, E_t , σ) не позволяет достичь удовлетворительного согласия теоретических и экспериментальных зависимостей $n(\Phi)$ для образцов с $x = 0.2$. Кроме того, независимое определение численных значений всех параметров зоны радиационных дефектов в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.2, 0.25$) оказалось существенно затруднено, в связи с низкой чувствительностью зависимости концентрации электронов от потока облучения к параметрам E_t и σ . Поэтому при сравнении результатов расчетов и экспери-

Таблица 2. Параметры модели дефектообразования для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, облученных электронами, при $N_t = \Phi \cdot dN_t/d\Phi$

N	Образец	x	$E_c - E_t$, мэВ	σ , мэВ	n_0 , $см^{-3}$	$dN_t/d\Phi$, $см^{-1}$
1	W-6	0.25	60	18	$4.0 \cdot 10^{17}$	6.0
2	W-14	0.20	6	18	$2.0 \cdot 10^{18}$	6.0
3	W-4	0.20	6	18	$2.0 \cdot 10^{18}$	6.0

ментальных данных положение середины зоны радиационных дефектов E_t относительно дна зоны проводимости сплавов рассчитывалось в соответствии с [2]: $E_t = L_6^- + (87 - 250 \cdot x)$ мэВ, для ширины резонансной зоны σ принималось характерное для облученных электронами сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0.07 \leq x \leq 0.34$) значение $\sigma \approx 18$ мэВ, а варьировались только скорость генерации дефектов $dN_t/d\Phi$ и исходная концентрация электронов n_0 .

Полученные таким образом теоретические зависимости $n(\Phi)$ представлены сплошными линиями на рис. 2, а параметры модели для каждого из исследованных образцов приведены в табл. 2. Для всех образцов скорость генерации дефектов при облучении оказалась одинаковой, однако если для образца с $x = 0.25$ согласие теории с экспериментом можно считать удовлетворительным, то для образцов с $x = 0.2$ в области высоких потоков облучения теоретические зависимости $n(\Phi)$ существенно отклоняются от экспериментальных точек и предполагают существование перехода в диэлектрическое состояние в исследованном диапазоне потоков облучения.

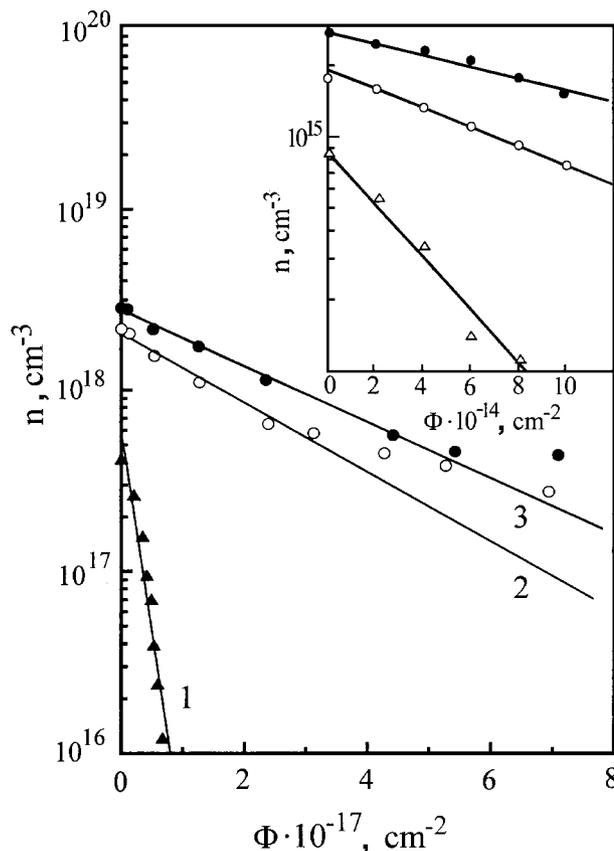
3. Модель дефектообразования при электронном облучении

Анализ теоретических зависимостей $n(\Phi)$ при вариации параметров модели показал, что возможность согласования теоретических и экспериментальных данных появляется лишь при введении предположения об уменьшении скорости генерации радиационных дефектов с ростом потока облучения.

Явление уменьшения скорости дефектообразования при электронном и γ -облучении хорошо известно в классических полупроводниках Ge, Si и связывается в них с образованием комплексов первичных радиационных дефектов (вакансий) с атомами примеси. Так, в германии, легированном примесями V группы, процесс образования радиационных дефектов при γ - и электронном облучении представляется как последовательно-параллельная реакция вакансий V с атомами донорной примеси D и комплексами донор + вакансия DV [6–10]:



где K_1 и K_2 — константы скоростей реакций образования комплексов донор + вакансия и донор + 2 вакансии соответственно.

**Рис. 3.** Зависимости концентрации электронов в n - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.25, 0.2$) и в Ge, легированном сурьмой [10] (на вставке), от потока электронов. Образцы: 1 — W-6, 2 — W-14, 3 — W-4.

При этом $K_1 > K_2$ и сначала (до n - p -конверсии) происходит преимущественное накопление электрически нейтральных комплексов DV . При дальнейшем увеличении потока облучения концентрация комплексов DV как промежуточного продукта уменьшается, а концентрация комплексов DVV увеличивается и стремится к предельному значению, равному концентрации донорной примеси. На начальной стадии доминирующим механизмом дефектообразования является образование комплексов DV , причем скорость дефектообразования уменьшается с ростом потока облучения в результате уменьшения конфигурации электрически активных доноров, а концентрация электронов $n(\Phi)$ уменьшается по экспоненциальному закону (см. вставку на рис. 3):

$$n(\Phi) = n_0 \exp(-K \cdot \Phi/n_0), \quad (4)$$

$$dn/d\Phi = -K \exp(-K \cdot \Phi/n_0), \quad (5)$$

$$N_{DV}(\Phi) = N_D(1 - \exp(-K \cdot \Phi/N_D)), \quad (6)$$

$$dN_{DV}/d\Phi = K \exp(-K \cdot \Phi/N_D), \quad (7)$$

где K — начальная скорость уменьшения концентрации электронов (начальная скорость дефектообразования), N_D — концентрация доноров, N_{DV} — концентрация комплексов DV .

Представив экспериментальные данные для концентрации электронов в облученных электронами образцах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.2, 0.25$) в логарифмическом масштабе, мы получили зависимости, которые на начальных участках, пока уровень Ферми находится достаточно высоко в зоне проводимости (рис. 1), хорошо описываются прямыми линиями (рис. 3). Так же, как и в случае германия, легированного донорами V группы, наклон прямых увеличивается при уменьшении исходной концентрации электронов в образцах, что соответствует примерно одинаковым для всех образцов начальным скоростям уменьшения концентрации электронов при облучении. Очевидное подобие зависимостей $n(\Phi)$, представленных на рис. 3, позволяет предположить, что и в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ основным механизмом дефектообразования является образование комплексов первичных радиационных дефектов со структурными дефектами, характерными для необлученных кристаллов. Это обстоятельство позволяет нам при вычислениях зависимостей $n(\Phi)$ использовать зависимости концентрации радиационных дефектов и скорости их образования от потока облучения в виде, подобном (6) и (7):

$$N_t(\Phi) = N_d(1 - \exp(-K \cdot \Phi/N_d)), \quad (8)$$

$$dN_t/d\Phi = K \exp(-K \cdot \Phi/N_d), \quad (9)$$

где N_d — концентрация структурных дефектов, характерных для исходных кристаллов; K — начальная скорость дефектообразования.

Вариация параметров K и N_d позволила в рамках модели энергетического спектра сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, приведенной на рис. 1, получить удовлетворительное согласие теории и эксперимента для всех исследованных образцов (рис. 4). Параметры модели для каждого из образцов приведены в табл. 3.

В заключение отметим, что конкретная микроскопическая структура комплексов, образующихся при электронном облучении исследованных сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, пока не ясна. Однако, учитывая, что облучение электронами приводит к образованию незаполненной зоны радиационных дефектов E_t и уменьшению концентрации свободных электронов с высокой начальной скоростью $dn/d\Phi \approx 10 \text{ см}^{-1}$, можно предположить, что комплексы имеют акцепторную природу и в состав комплексов входят вакансии селена (в свободном состоянии вакансии селена является источником двух электронов). Аналогом атомов донорной примеси в Ge в случае нелегированных

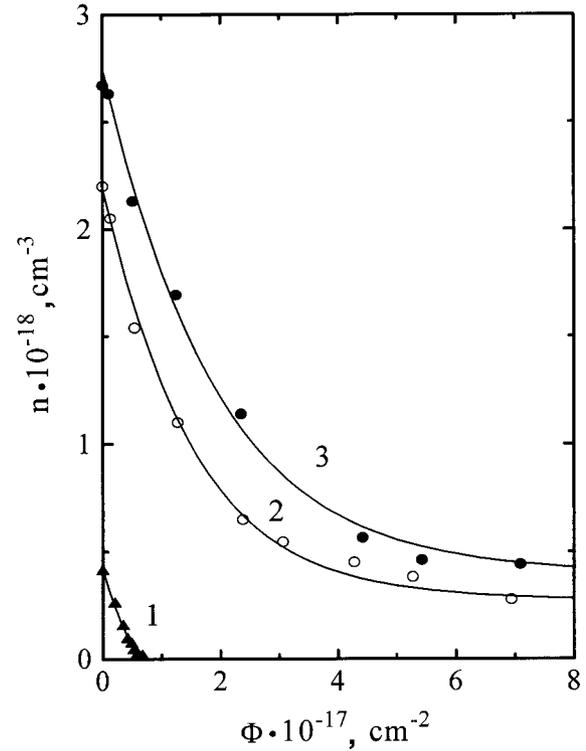


Рис. 4. Зависимости концентрации электронов в $n-Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.25, 0.2$) при $T = 4.2 \text{ К}$ от потока облучения. Сплошные линии — расчет с параметрами, приведенными в табл. 3. Образцы: 1 — W-6, 2 — W-14, 3 — W-4.

сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ могут быть любые структурные дефекты — атомы неконтролируемой примеси (например, кислорода), дислокации и даже вакансии, существовавшие в исходных необлученных кристаллах.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе обнаружен эффект уменьшения скорости дефектообразования с ростом потока облучения при глубоком электронном облучении сплавов $n-Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.2, 0.25$). В рамках модели энергетического спектра облученных электронами сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ проведено сравнение экспериментальных зависимостей концентрации электронов в исследованных сплавах от потока облучения с теоретическими и определены основные параметры модели. Предложена модель дефектообразования при электронном облучении комплексов первичных радиационных дефектов со структурными дефектами, характерными для исходных необлученных кристаллов.

Авторы благодарны А.М. Мусалитину за облучение исследованных образцов быстрыми электронами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-18325, 96-15-96500).

Таблица 3. Параметры модели дефектообразования для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, облученных электронами, при $N_t = N_d(1 - \exp(-K \cdot \Phi/N_d))$

№	Образец	x	$E_c - E_t$, мэВ	σ , мэВ	n_0 , см^{-3}	K , см^{-1}	N_d , см^{-3}
1	W-6	0.25	60	18	$4.20 \cdot 10^{17}$	10.1	$6.5 \cdot 10^{17}$
2	W-14	0.20	6	18	$2.19 \cdot 10^{18}$	12.0	$2.1 \cdot 10^{18}$
3	W-4	0.20	6	18	$2.75 \cdot 10^{18}$	12.0	$2.5 \cdot 10^{18}$

Список литературы

- [1] E.P. Skipetrov, V.P. Dubkov, B.B. Kovalev. *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 831 (1989).
- [2] Н.Б. Брандт, Е.П. Скипетров. *ФНТ*, **22**, 870 (1996).
- [3] E.P. Skipetrov. *Sol. St. Commun.*, **69**, 1053 (1989).
- [4] J.O. Dimmock. *The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors* ed. by D.L. Carter and R.T. Bate (Pergamon Press, N.Y., 1971) p. 319.
- [5] Н.Б. Брандт, Я.Г. Пономарев, Е.П. Скипетров. *ФТТ*, **29**, 3233 (1987).
- [6] Н.А. Витовский, М. Максимов, Т.В. Машовец. *ФТП*, **4**, 2276 (1970).
- [7] Л.С. Смирнов, В.Ф. Стась, В.В. Хайновская. *ФТП*, **5**, 85 (1971).
- [8] В.Д. Ткачев, В.И. Уренев. *ФТП*, **5**, 1516 (1971).
- [9] Т.В. Машовец, В.В. Емцев, С.Н. Абдурахманова. *ФТП*, **8**, 96 (1974).
- [10] В.Ф. Стась. В кн.: *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977) гл. 4. с. 112.

Редактор В.В. Чалдышев

Kinetics of accumulation of irradiation-induced defects under intense electron irradiation in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ alloys

E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova,
E.A. Zvereva

Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract The kinetics of the variation in electron concentration for electron-irradiated ($T \approx 300 \text{ K}$, $E = 6 \text{ MeV}$, $\Phi \leq 7.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x = 0.2, 0.25$) alloys in the vicinity of the metal-insulator transition induced by electron irradiation has been investigated. By comparing the experimental and theoretical dependencies of electron concentration versus radiation flux the main parameters of the energy spectrum for irradiated alloys were determined. It has been shown that agreement between theoretical and experimental data may be achieved only under assumption that the rate of defect formation process decreases with increasing the radiation flux. A model has been proposed according to which the major mechanism of defect formation process is the generation of complexes including primary radiation defects and as-grown structural defects characteristic of initial crystals.

Fax: (095) 9328876 (Skipetrov)

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