

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДОВ СВИНЦА И ОЛОВА

Д.М.Заячук

*Черновицкий государственный университет
274012 г. Черновцы, УССР*

Поступила в редакцию 28 августа 1991 г.

На примере теллуридов свинца и олова экспериментально обнаружено существование полупроводниковых кристаллов, установление равновесного распределения собственных дефектов в которых при постоянной температуре носит характер колебательного процесса в нелинейной системе с большим трением.

Известно, что в материале, концентрация дефектов в котором превышает термодинамически равновесную, последние с той или иной скоростью отжигаются, т.е. со временем концентрация таких дефектов уменьшается. При фиксированных внешних условиях теория предсказывает монотонный характер установления равновесного распределения дефектов в кристаллах в процессе отжига ¹.

При исследовании электронной проводимости отдельных кристаллов теллуридов свинца и олова нами обнаружено существование иного типа кинетики установления равновесия в системе собственных дефектов полупроводниковых кристаллов - установление равновесия путем быстрозатухающего колебательного процесса в нелинейной системе с большим трением. На примере одного из таких образцов состава $Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te$, на котором были проведены наиболее длительные и подробные исследования, этот процесс показан на рис. 1 в виде зависимости коэффициента Холла от времени при комнатной температуре. Поскольку в теллуридах свинца и олова свободные носители заряда обусловлены собственными дефектами кристаллической решетки, эта кривая отражает кинетику установления равновесия в дефектной подсистеме кристаллов.

Колебательный характер процесса установления равновесия наблюдался на кристаллах, выращиваемых из сильно нестехиометрических расплавов, обогащенных металлическими компонентами, аналогичных исследовавшимся в ². Конец таких слитков имеет электронную проводимость. Согласно ² он содержит большое количество междоузельных атомов олова. Проведенные в данной работе исследования показали, что n -область таких кристаллов, непосредственно прилегающая к ростовому p - n -переходу, находится в состоянии неустойчивого равновесия. Это состояние является следствием условий выращивания кристаллов и может очень долго сохраняться, если температура кристаллов поддерживается на уровне комнатной. Однако оно оказывается нарушенным, если резко и существенно понизить температуру кристалла, например, погружением в жидкий азот. После такого охлаждения и последующего медленного отогрева до комнатной температуры концентрация свободных носителей заряда в таких кристаллах (и, следовательно, связанных с ними собственных дефектов) весьма специфически изменяется с температурой. Ее зависимость от T иллюстрирует кривая 1 на рис. 2. При этом концентрация электронов при комнатной температуре становится больше

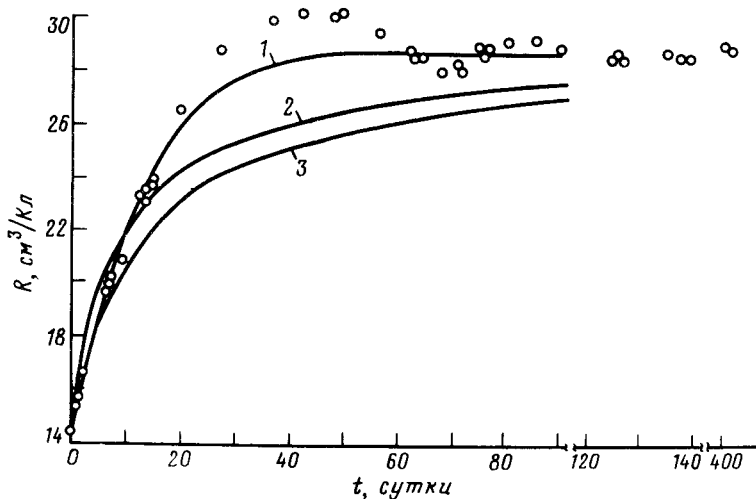


Рис. 1. Изменение со временем коэффициента Холла в образце $\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Te}$ при комнатной температуре (объяснения см. в тексте). Кружки - экспериментальные результаты. Сплошные линии - расчетные зависимости (см. текст) для значений $\alpha = 1$ (кривая 1) и $\alpha = 2$ при различных значениях коэффициента K в формуле (1) кривые 2, 3

исходной величины. Аналогичное изменение претерпевает эта концентрация и после небольшого подогрева кристалла от комнатной температуры до температуры $80 - 100^\circ\text{C}$ и обратного охлаждения. При повторных циклах охлаждения и нагрева таких кристаллов немонотонность температурного изменения коэффициента Холла исчезает (кривые 2 - 4, рис. 2).

Будучи оставленными в любой момент термоциклирования при комнатной температуре, кристаллы с описанным характером температурных зависимостей концентрации носителей заряда уже не сохраняют во времени свои электрофизические параметры неизменными. Сначала концентрация свободных носителей (и, соответственно, собственных дефектов, их обуславливающих) резко и существенно уменьшается со временем, затем по мере приближения к равновесному состоянию этот процесс замедляется. При этом система стремится к данному равновесному состоянию не монотонно, а совершая колебания по отношению к нему. Продолжительность процесса установления равновесия при комнатной температуре очень велика и составляет несколько месяцев. Четко и достоверно нам удавалось наблюдать не больше двух отклонений в разные стороны от равновесного положения, к которому стремится система. Остальные изменения со временем носили характер, который можно было отнести за счет экспериментальных погрешностей определения коэффициента Холла. Как видно из рис. 1, условный период колебания концентрации носителей (дефектов) уменьшается по мере протекания процесса и уменьшения амплитуды отклонения концентрации от равновесного значения, т.е. кристалл ведет себя как типичная нелинейная колебательная система с большим трением.

Для оценки возможного на начальных стадиях отжига механизма изменения состояния дефектной подсистемы кристаллов, выведенных из состояния неустойчивого равновесия, проведено сопоставление экспериментальных результатов с расчетными зависимостями от времени неравновесного параметра для реакций различных порядков ¹. Полагали, что зависимость от времени коэффициента Холла $R(t)$ может быть представлена как $R(t) = 1/c(n_\infty + N(t))$, где n_∞ - равновесное значение концентрации, к ко-

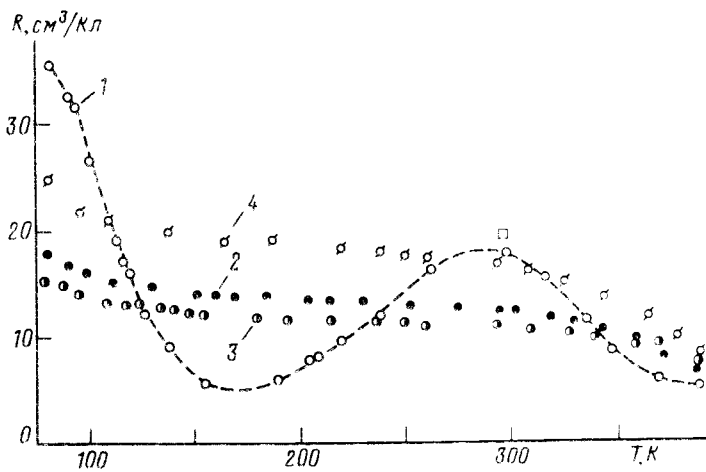


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла того же образца, что на рис. 1. Номер у кривой показывает последовательность термоциклов (объяснения см. в тексте). Интервалы времени между термоциклами 1 - 2: 6 суток, 2 - 3: 1 сутки, 3 - 4: 7 суток. Между термоциклами кристалл выдерживался при комнатной температуре. Квадратом показано значение R при этой же температуре до первого резкого охлаждения кристалла

тому стремится система, N - концентрация неравновесных носителей (дефектов), зависимость которой от времени $N(t)$ представляет собой решение дифференциального уравнения

$$\frac{dN(t)}{dt} = -KN^\alpha(t). \quad (1)$$

Параметр α задает порядок реакции и несет в себе информацию о механизме изменения концентрации дефектов со временем¹.

Как видно из рис. 1, на начальном этапе приближения к равновесию экспериментальные результаты хорошо описываются кривой реакции первого порядка и значительно хуже - кривыми реакции второго порядка. Согласно¹ это значит, что изменение со временем концентрации дефектов, ответственных за свободные носители заряда, происходит не за счет прямой рекомбинации случайно распределенных точечных дефектов, например дефектов типа междоузельный атом - вакансия, а скорее связано с захватом донорных центров ловушками, в качестве которых могут выступать поверхность кристалла, какие-то границы раздела и т.п. В свете вышесказанного о свойствах кристаллов, на которых наблюдался описанный эффект, это коррелирует с данными³ о высокой вероятности выхода избыточного олова в $PbSnTe$ на поверхность кристаллов в процессе их получения из шихты, сильно обогащенной металлическими компонентами. Причины, по которым процесс установления равновесного распределения дефектов в таких кристаллах может приобретать черты колебательного, остаются пока не выясненными.

1. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М. Мир, 1985.

2. Старик П.М., Заячук Д.М., Ластивка В.И., Чорней С.А. Письма в ЖТФ, 1987, 13, 439.

3. Шендеровский В.А., Старик П.М., Микитюк В.И. и др. Доклады АН УССР. Сер. А., 1989, N2, 61.