

Неустойчивость DX -подобных примесных центров в $PbTe(Ga)$ при отжиге

© Д.Е. Долженко, В.Н. Демин*, И.И. Иванчик, Д.Р. Хохлов[†]

Физический факультет Московского государственного университета,
119899 Москва, Россия

*Химический факультет Московского государственного университета,
119899 Москва, Россия

(Получена 21 марта 2000 г. Принята к печати 6 апреля 2000 г.)

Впервые исследована кинетика изменения сопротивления монокристаллов $PbTe(Ga)$ с уровнем Ферми, изначально стабилизированным внутри запрещенной зоны, при их отжиге при температурах до 400°C . Показано, что отжиг кристаллов уже в течение нескольких минут при температуре $200\text{--}250^\circ\text{C}$ приводит к трансформации полупроводникового при низких температурах материала в сильно вырожденный полупроводник с концентрацией свободных электронов $\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$, т. е. к распаду DX -подобных примесных центров, определяющих эффект стабилизации уровня Ферми внутри запрещенной зоны в $PbTe(Ga)$. Определена энергия активации, соответствующая этому процессу. При высокотемпературном отжиге при температуре порядка 400°C имеется тенденция к частичному восстановлению полупроводнических свойств.

Легирование теллурида свинца и сплавов на его основе некоторыми элементами III группы приводит к появлению эффекта стабилизации уровня Ферми, а также долговременных релаксационных процессов при выведении системы из состояния равновесия при низких температурах, в частности, к эффекту задержанной (*persistent*) фотопроводимости [1]. В $PbTe(Ga)$ уровень Ферми может быть стабилизирован при определенных условиях внутри запрещенной зоны, на $\sim 70\text{ мэВ}$ ниже дна зоны проводимости, а задержанная фотопроводимость наблюдается при температурах $T < 80\text{ К}$ [2]. Такое действие галлия обусловлено формированием DX -подобных примесных центров [3]. Известно, что в тех случаях, когда в $PbTe(Ga)$ стабилизация уровня Ферми отсутствует, галлий действует как донор с неустойчивым легирующим действием, которое сильно зависит от внешних условий — давления, температуры и др. [4]. Цель настоящей работы заключалась в проверке устойчивости DX -подобных примесных центров в $PbTe(Ga)$ со стабилизированным уровнем Ферми по отношению к высокотемпературному отжигу.

До начала отжига в указанных кристаллах наблюдался эффект стабилизации уровня Ферми, а также задержанная фотопроводимость при $T < 80\text{ К}$. Отжиг кристаллов производился путем их нагрева до температур $T \leq 400^\circ\text{C}$ в атмосфере гелия, причем в процессе отжига производились измерения сопротивления кристаллов *in situ* 4-контактным методом. Контакты изготавливались из графита и прижимались к образцам специальной пружиной из бериллиевой бронзы. Температура образца определялась с помощью медьконстантановой термопары.

Нагрев $PbTe(Ga)$ с характерным временем в несколько минут до температур $\sim 250^\circ\text{C}$ приводит к полной потере образцом полупроводнических свойств. На рис. 1 показана зависимость сопротивления образца от температуры в

цикле: нагрев от комнатной температуры до 250°C и последующее охлаждение. Если при нагреве температурная зависимость сопротивления имеет полупроводниковый характер, то при охлаждении она металлического типа, причем тип проводимости электронный. Отсутствие

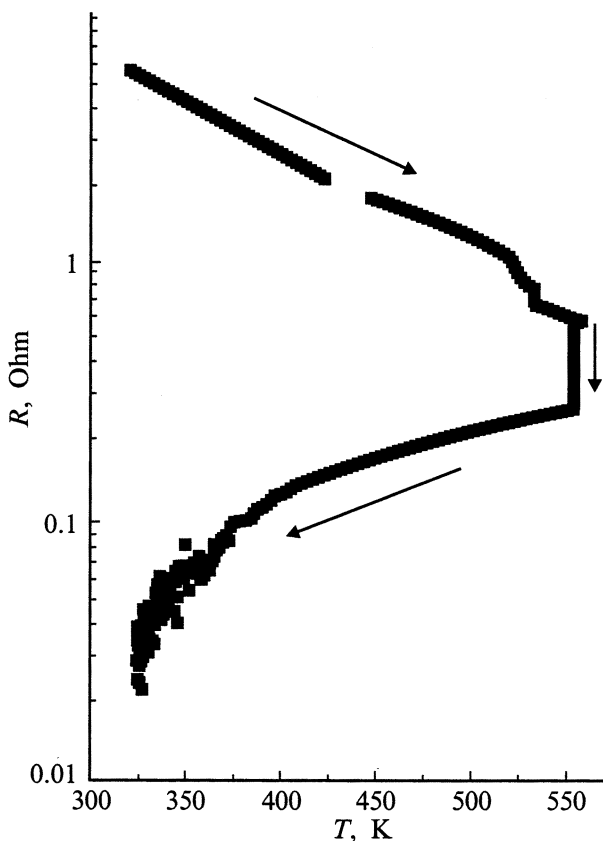


Рис. 1. Зависимость сопротивления образца $PbTe(Ga)$ от температуры при его нагреве до $T \approx 250^\circ\text{C}$ и последующем охлаждении. Время отжига при 250°C — несколько минут.

[†] E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

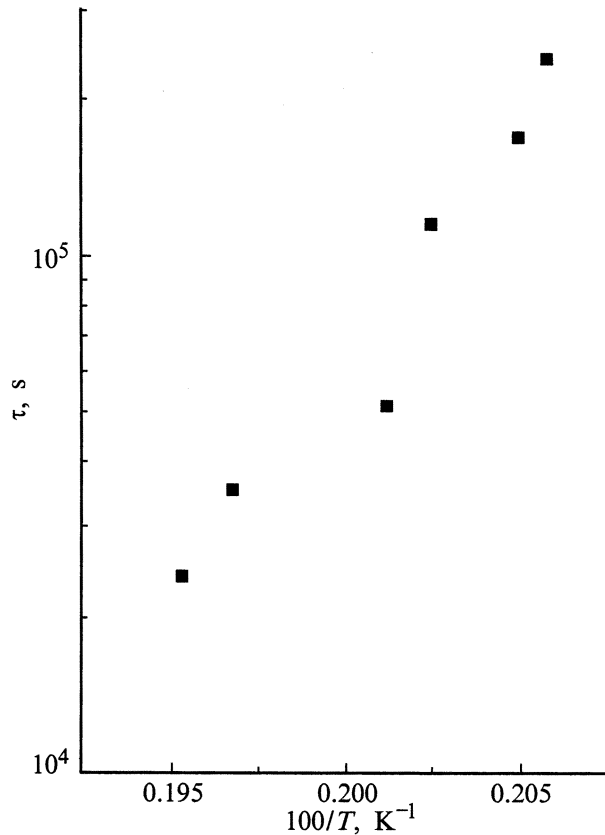


Рис. 2. Зависимость характерного времени спада сопротивления при отжиге от температуры отжига.

максимума на температурной зависимости сопротивления при охлаждении от 250°C свидетельствует о том, что концентрация свободных электронов в отожженном образце составляет не менее 10^{18}см^{-3} .

Отжиг образцов при фиксированной температуре в диапазоне $200\text{--}280^\circ\text{C}$ приводит к экспоненциальному падению их сопротивления во времени по закону, близкому к экспоненциальному:

$$\rho = \rho_0 - \Delta\rho[1 - \exp(-t/\tau)].$$

Величина τ экспоненциально зависит от температуры отжига (рис. 2):

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT).$$

Оценка величины E_a из зависимости $\tau(T)$ дает значение $E_a \approx 1.8\text{эВ}$.

При нагреве образца до температуры выше 380°C его сопротивление начинает резко возрастать, и при последующем охлаждении появляется активационный участок, наблюдающийся вплоть до температур $\sim 100^\circ\text{C}$. В наибольшей степени удается приблизиться к изначальному (до отжига) сопротивлению образца при комнатной температуре, если его закалить путем резкого охлаждения от ~ 400 до 25°C в течение нескольких десятков секунд.

Тем не менее добиться полного восстановления полуизолирующих свойств, а также эффекта задержанной фотопроводимости при низких температурах не удастся.

Эффект стабилизации уровня Ферми в PbTe(Ga) заметно отличается от аналогичного эффекта, наблюдавшегося при легировании PbTe другими элементами III группы — индием и таллием. Это различие связано прежде всего с тем, что в PbTe(Ga) стабилизация уровня Ферми наблюдается лишь в узком диапазоне концентраций введенного Ga, а вне этого диапазона, вплоть до предела растворимости, галлий действует как донор [5]. В PbTe(Tl) и PbTe(In) уровень Ферми оказывается стабилизированным при любых значениях концентрации введенной примеси, превышающих концентрацию других электрически активных примесей и дефектов [6].

Еще одно важное обстоятельство заключается в следующем. Естественно было бы предположить, что положение примесного уровня, стабилизирующего уровень Ферми в PbTe, легированном различными примесями III группы, будет монотонно зависеть от атомного номера элемента. В то же время галлий явно нарушает эту последовательность: в PbTe, легированном наиболее тяжелым элементом III группы — таллием, уровень Ферми стабилизируется глубоко в валентной зоне; в PbTe(In) — на 70мэВ выше дна зоны проводимости, а в PbTe, легированном галлием, который легче индия, стабилизация уровня Ферми происходит внутри запрещенной зоны. Такая "непоследовательность" может быть объяснена, если предположить, что стабилизация уровня Ферми внутри запрещенной зоны, наблюдаемая в PbTe(Ga), обусловлена не действием одиночных атомов Ga, а некоторых комплексов галлия и окружающих дефектов. На такую возможность указывает целый ряд экспериментальных фактов.

Прежде всего уже в первых работах, посвященных исследованию спектров оптического поглощения PbTe(Ga), была обнаружена оптическая активация на квазилокальный уровень, лежащий высоко в зоне проводимости [7]. В то же время относительно маленькая растворимость галлия в теллуриде свинца не позволяет уровню Ферми достичь положения этого квазилокального уровня при легировании. Возможно, указанный квазилокальный уровень отвечает возможному положению стабилизации уровня Ферми одиночными атомами Ga.

Кроме того, факт стабилизации уровня Ферми внутри запрещенной зоны в узком диапазоне концентраций Ga говорит о том, что плотность состояний на соответствующем уровне значительно меньше общего количества Ga в кристалле. Следовательно, такая стабилизация может осуществляться, только если галлий, не входящий в комплексы, в основном компенсирует легирующее действие прочих примесей и дефектов. Сколько-нибудь значительный разбаланс этой компенсации приводит к срыву стабилизации в ту или иную сторону.

Результаты, представленные в настоящей работе, также дают указание на то, что примесным центром, обеспечивающим стабилизацию уровня Ферми внутри

запрещенной зоны в PbTe(Ga) является комплекс (примесь + дефект). Более того, по всей видимости, такой комплекс является метастабильным при температурах ниже 400°C. Действительно, нагрев всего лишь до 200–250°C приводит к полной потере образцом полупроводящих свойств. Если считать, что весь Ga, находящийся в таких комплексах, перешел в состояние, не обеспечивающее стабилизацию уровня Ферми, то концентрация комплексов составляет по порядку величины 10^{18} см^{-3} , что существенно меньше общего количества галлия в кристалле $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Величина барьера, отделяющего метастабильное, DX-подобное состояние комплекса от основного, не обеспечивающего стабилизацию уровня Ферми, составляет около 2 эВ. По всей видимости, при температурах выше 380°C DX-подобное состояние комплекса становится основным, что приводит к резкому росту сопротивления и к появлению тенденции к восстановлению полупроводящих свойств при последующей закалке.

Авторы выражают глубокую признательность проф. Л.И. Рябовой за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов № 98-02-17317 и № 96-02-18853 Российского фонда фундаментальных исследований и гранта ИНТАС-РФФИ № 95-1136.

Список литературы

- [1] В.А. Акимов, А.В. Дмитриев, Д.Р. Хохлов, Л.И. Рябова. Phys. St. Sol. (a), **137**, 9 (1993).
- [2] В.А. Акимов, Н.Б. Брандт, А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **17**, 87 (1983).
- [3] А.И. Белогорохов, И.И. Иванчик, С.В. Пономарев, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **63**, 342 (1996).
- [4] В.А. Акимов, Н.Б. Брандт, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, С.М. Чудинов, О.Б. Яценко. Письма ЖЭТФ, **31**, 304 (1980).
- [5] Г.С. Бушмарина, Б.Ф. Грузинов, И.А. Дабкин, Е.Я. Лев, Н.В. Нельсон. ФТП, **11**, 1874 (1977).
- [6] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [7] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Н.А. Костылева, Р.Б. Мельник, Ю.И. Уханов. ФТП, **7**, 928 (1973).

Редактор Т.А. Полянская

Unstability of DX-like impurity centers in PbTe(Ga) upon annealing

D.E. Dolzhenko, V.N. Demin*, I.I. Ivanchik, D.R. Khokhlov

Physics Department, Moscow State University,
119899, Moscow, Russia
Chemistry Department, Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract We have investigated for the first time the kinetics of resistivity of PbTe(Ga) monocrystals, their Fermi level being pinned within the gap, throughout their annealing at temperatures as high as 400°C. It has been shown that the annealing of crystals at temperatures 200–250°C just for several minutes decidedly leads to the transformation of the material that is a semiinsulator at low temperatures into a strongly degenerated semiconductor with the free electron concentration of the order of 10^{18} cm^{-3} , i.e. the annealing results in decomposition of DX-like impurity centers that define the Fermi level pinning within the gap in PbTe(Ga). The activation energy corresponding to this process has been found. At a high-temperature annealing at temperatures about 400°C there is a trend to partial restoration of the semiinsulating properties.