

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА САМОКОМПЕНСАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСИ ХЛОРА В PbSe

Немов С. А., Житинская М. К., Прошин В. И.

Подробно исследовано явление самокомпенсации в PbSe, легированном хлором и избытком селена. Содержание хлора N_{Cl} варьировалось в пределах 0.1—1.5 ат%, избытка селена N_{Se} — от 0 до $2N_{Cl}$. Концентрация носителей тока определялась из данных по эффекту Холла при комнатной температуре.

Установлено, что в системе PbSe(Cl, Se_{изб}) имеет место ярко выраженное явление самокомпенсации, характеризующееся пологой зависимостью разности концентраций электронов и дырок ($n-p$) в максимально компенсированных образцах от количества введенной примеси Cl с типичными значениями концентрации носителей тока $n, p \approx (2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Анализ полученных результатов свидетельствует о сложном механизме компенсации легирующего действия примеси хлора. Оказывается, что компенсация донорного действия хлора только двукратно заряженными вакансиями свинца не может объяснить экспериментальные данные. Необходим учет процесса комплексообразования. Согласно расчетов с экспериментальной зависимостью $n-p=f(N_{Cl})$ удастся достичь при учете обоих механизмов компенсации, причем энергия связи комплексов типа ион примеси—вакансия свинца оказывается приблизительно равной 0.35 эВ.

Для узкозонных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ характерно наличие большого количества собственных электрически активных дефектов. В частности, в халькогенидах свинца типичные значения концентрации электронов и дырок $n, p \geq 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Отмеченная особенность материалов $A^{IV}B^{VI}$ создает серьезные технологические трудности в изготовлении образцов с низкими (близкими к собственной) концентрациями носителей тока.

Новые возможности в решении этой проблемы открывает изучение явления самокомпенсации. Суть его состоит в следующем. При введении в кристалл электроактивной примеси значительно увеличивается концентрация собственных дефектов (например, вакансий), компенсирующих легирующее действие введенной примеси. Причем при образовании каждого такого дополнительного дефекта система (кристалл) получает энергетический выигрыш, примерно равный ширине запрещенной зоны (ϵ_g) для однократно заряженного дефекта, и $-2\epsilon_g$ для двукратно ионизованного дефекта. В связи с этим явление самокомпенсации наиболее ярко выражено в широкозонных полупроводниках с большой ϵ_g .

В работе [1] показано, что явление самокомпенсации является существенным также и для узкозонных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, причем с его помощью удается изготавливать образцы PbS и PbSe с низкими концентрациями носителей тока. Однако в компенсированных образцах PbSe с примесью галлия смена типа проводимости происходит весьма резко вблизи содержания примеси $N_{Tl}=0.23 \text{ ат\%}$ с выходом на типичные значения концентрации дырок и электронов $p, n \approx (1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1].

Более глубокую компенсацию в селениде свинца, как следует из предварительных данных [2], можно получить при использовании в качестве легирующей примеси хлора. В настоящей работе приведены результаты подробного изучения явления самокомпенсации в PbSe, легированном Cl.

Технология изготовления образцов подобна использованной в [1]. Примесь хлора вводилась в виде соединения $PbCl_2$. Ее количество (N_{Cl}) варьировалось в пределах 0.1—1.5 ат%. Для достижения границы области гомогенности селенида свинца в присутствии хлора в соответствии с [1, 2] в шихту образцов вводился избыток селена (проявляющий акцепторное действие в $PbSe$). Для каждого фиксированного содержания примеси изучалась зависимость концентрации носителей тока от величины избытка селена. Концентрация носителей тока определялась из данных по эффекту Холла при комнатной температуре. Типичные зависимости концентрации носителей тока от величины избытка Se N_{Se} (в отн. ед. N_{Se}/N_{Cl}) приведены на рис. 1. Данные для максимально компенсированных образцов (находящихся вблизи границы области гомогенности) в зависимости от содержания примеси хлора изображены на рис. 2. В отличие от $PbSe\langle Ti, Pb_{\text{взб}} \rangle$ зависимость $n-p=f(N_{Cl})$ в $PbSe\langle Cl, Se_{\text{взб}} \rangle$ имеет вид пологой кривой с точкой полной компенсации $N_{Cl}^* \approx 0.7$ ат% и типичными концентрациями носителей тока $n-p \approx (2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Обсудим полученные экспериментальные данные. Если предположить, что компенсация легирующего действия хлора осуществляется двукратно заряженными вакансиями свинца (которые считаются основным видом дефектов акцепторного типа в материалах $A^{IV}B^{VI}$ [3]), можно воспользоваться результатами теории явления самокомпенсации, развитой в [1]. Согласно [1], в этом

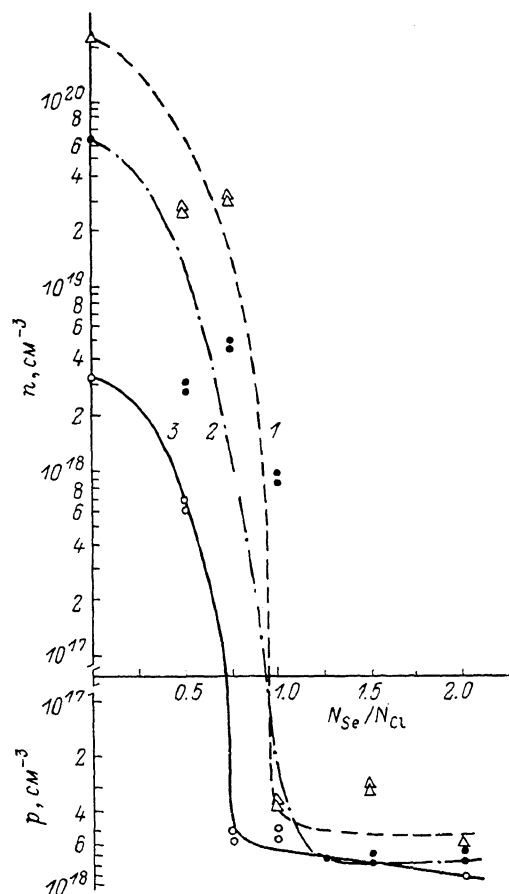


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей тока (n, p) от величины избытка селена (N_{Se}/N_{Cl}) в образцах $PbSe\langle Cl, Se_{\text{взб}} \rangle$.

N_{Cl} , ат%: 1—0.75, 2—0.4, 3—0.2.

случае теория имеет один подгочный параметр — точку полной компенсации, который однозначно определяется из эксперимента. Зависимость разности концентраций дырок и электронов от содержания примеси N_i описывается выражением [1]

$$\frac{N_i}{N_i^*} = 1 - \tilde{\Delta} + \frac{\tilde{\Delta}^2}{2\delta^2} - \frac{\tilde{\Delta}}{\delta} \sqrt{1 + \frac{\tilde{\Delta}^2}{4\delta^2}}, \quad (1)$$

в котором $\tilde{\Delta} = (p-n)/N_i^*$, $\delta = n_i/N_i^*$, n_i — собственная концентрация носителей тока.

Полагая в соответствии с экспериментом $N_i^* = N_{Cl}^* = 0.7$ ат% и учитывая, что $n_i \approx 3.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в $PbSe$ при 650°C [1], с помощью формулы (1) получаем расчетную зависимость (кривая 1 на рис. 2). Из рис. 2 видно, что сделанный расчет не согласуется с экспериментальной зависимостью $n-p=f(N_{Cl})$ ни качественно, ни количественно. Согласие с экспериментом еще более ухудшится, если предположить, что компенсация хлора осуществляется однократно заряженными вакансиями. В этом случае наклон расчетной кривой в точке полной компенсации в 2 раза больше, чем для двухзарядных вакансий.

Отметим, что более слабая (пологая) зависимость $n-p=f(N_i)$ характерна для систем с комплексообразованием [4]. В случае компенсации легирующего действия примеси одновременно двукратно заряженными вакансиями и путем образования комплексов типа ион примеси—вакансия в теории появляется еще один подгоночный параметр — энергия связи комплекса $\Delta\varphi_K$, связанный с безразмерным параметром теории α соотношением [4]

$$\alpha = \frac{12N_i^*}{N_0} \exp\left(\frac{\Delta\varphi_K}{k_0T}\right), \quad (2)$$

где N_0 — число элементарных ячеек в единице объема. Связь между концентрациями свободных носителей заряда и количеством легирующей примеси N_i описывается соотношением [4]

$$\frac{N_i}{N_i^*} = [F(\bar{n}) + \bar{n}\delta] \frac{2 + \alpha F(\bar{n})}{2 - \alpha F(\bar{n})}, \quad (3)$$

где $F(\bar{n}) = [(\bar{n}/2) + \sqrt{(\bar{n}/2)^2 + 1}]^2$, $\bar{n} = (n-p)/n_i$.

Учет комплексообразования приводит к сдвигу точки полной компенсации в соответствии с формулой

$$N_i^* = \frac{N_i^*}{1 - 2\alpha/(a+2)}, \quad (4)$$

в которой \bar{N}_i^* и N_i^* — точки полной компенсации в системе с комплексообразованием и без него соответственно.

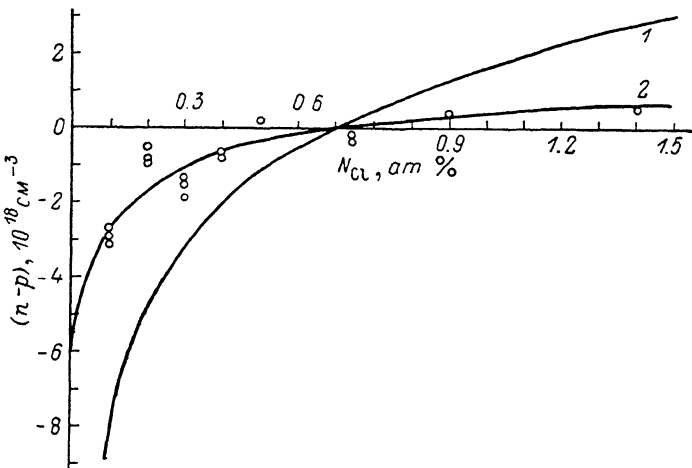


Рис. 2. Зависимость разности концентраций электронов и дырок $(n-p)$ от содержания примеси хлора (N_{Cl}) в максимально компенсированных образцах $PbSe_c(Cl, Se_{в})$.

Точки — эксперимент, линии 1, 2 — расчет.

Проведем обработку экспериментальных данных в соответствии с изложенными выше представлениями. Оба параметра теории (N_i^* и $\Delta\varphi_K$) однозначно определяются из анализа экспериментальных данных. В самом деле, из рис. 2 видно, что $N_i^* \approx 0.7$ ат%. Вариации величины $\Delta\varphi_K$ показали, что согласие расчетов с экспериментом наблюдается только для значений энергии связи комплексов, близкой к 0.35 эВ (кривая 2 на рис. 2).

Следует отметить, что в пользу сложности механизма компенсации легирующего действия Cl в PbSe свидетельствуют также данные, приведенные на рис. 1. В случае компенсации хлора только двухзарядными вакансиями Pb излом зависимости концентрации свободных носителей от избытка Se должен наблюдаться при отношении $N_{Se}/N_{Cl} = 0.5$.

Используя полученные данные с помощью формулы (4) и соотношения

$$N_i^* = 2N_0 \frac{N_i}{N_c} \exp\left(-\frac{H_v - \epsilon_g}{k_0T}\right), \quad (5)$$

в котором N_v , N_c — эффективные плотности состояний у краев валентной зоны и зоны проводимости соответственно, оценим энтальпию H_f образования двукратно ионизованной вакансии свинца в PbSe.

Оказалось, что $H_f \approx 1.3$ эВ (при оценке использованы те же значения параметров зонной структуры PbSe, что и в работе [1]). Полученное значение H_f представляется разумным и не противоречит оценкам энтальпии образования дефектов в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ [1, 3, 4].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для PbSe, легированного хлором и избытком селена, характерно ярко выраженное явление самокомпенсации с типичными концентрациями носителей тока $(2 \div 5) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Зависимость разности концентраций электронов и дырок от содержания примеси хлора имеет вид пологой кривой (при $N_{Cl} > 0.2$ ат%) с точкой полной компенсации $N_{Cl}^* \approx 0.7$ ат%. Механизм компенсации носит сложный характер: легирующее действие хлора компенсируется двукратно ионизованными вакансиями свинца с энтальпией образования $H_f \approx 1.3$ эВ и путем образования комплексов ион хлора—вакансия Pb с энергией связи $\Delta\phi_K \approx \approx 0.35$ эВ.

Список литературы

- [1] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 74—79.
- [2] Житинская М. К., Немов С. А., Прошин В. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 1116—1118.
- [3] Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$. М., 1975. 195 с.
- [4] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Макеенко В. П., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 489—492.

Ленинградский технический университет

Получена 19.07.1990

Принята к печати 10.09.1990