

САМОКОМПЕНСАЦИЯ ДОНОРНОЙ ПРИМЕСИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ В ТЕЛЛУРИДЕ СВИНЦА, ЛЕГИРОВАННОМ ВИСМУТОМ

Ю. И. Равич, С. А. Немов, В. И. Прошин

Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 июля 1993 г. Принята к печати 24 августа 1993 г.)

Производится расчет самокомпенсации легирующего действия примеси в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ нейтральными комплексами, состоящими из вакансии и двух примесных атомов. Вычисляется энтропия комплексов, и термодинамический потенциал минимизируется по концентрациям одиночных двухзарядных вакансий и комплексов. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными, полученными при легировании теллурида свинца висмутом при избытке теллура относительно стехиометрического состава. Учет комплексообразования существенно улучшает согласие теории с экспериментом.

Несмотря на малость ширины запрещенной зоны, в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ наблюдается ярко выраженная самокомпенсация электроактивного действия примеси собственными дефектами $[1-3]$. Изучение этого явления в халькогенидах свинца с различными как донорными, так и акцепторными примесями показало, что механизм компенсации является, как правило, сложным. Только в селениде свинца с примесью таллия $[1]$ самокомпенсация однозарядного акцептора Tl осуществляется двукратно заряженными одиночными вакансиями селена. Для объяснения других экспериментальных данных, в частности, полученных при легировании $PbTe$ висмутом при избытке теллура относительно стехиометрического состава $[2]$, привлекалось представление о комплексообразовании, причем расчет производился для случая заряженных комплексов атом примеси—вакансия.

Между тем при изучении легирования $PbTe$ висмутом с избытком теллура было показано, что в этом материале более вероятно образование нейтральных комплексов Bi_2Te_3 , что для решетки $PbTe$ означает, что два атома Bi , расположенные рядом в металлической подрешетке, связываются с вакансией в той же подрешетке. Эксперименты, выполненные Ефимовой с соавт. $[4]$, показали, что растворимость Bi и сверхстехиометрического Te в соотношении Bi_2Te_3 довольно велика (до 5 мол%). При этом подвижность электронов оказалась значительно больше, чем при легировании в соответствии с формулой $BiTe$ при том же содержании Bi . Отсюда авторы $[4]$ сделали вывод, что в первом случае Bi растворяется в виде относительно слабо рассеивающих носители нейтральных комплексов Bi_2Te_3 . Введение одного сверхстехиометрического атома Te на два атома Bi в соответствии с формулой Bi_2Te_3 ($N_{Te}/N_{Bi} = 0.5$), как показали исследования $[1-3]$, способствует максимальной самокомпенсации в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$.

В настоящей работе развита теория явления самокомпенсации электроактивного действия примеси (для определенности донорной) как одиночными вакансиями, так и путем образования нейтральных комплексов типа вакансия—

два примесных атома. Полученные соотношения используются для анализа экспериментальных данных по явлению самокомпенсации в PbTe, легированном Bi и избытком Te.

Для определения равновесных концентраций носителей тока, одиночных вакансий и комплексов при заданной полной концентрации примесных атомов N_{Bi} требуется минимизировать по концентрациям вакансий и комплексов термодинамический потенциал

$$\Phi = H_V n_V + H_K n_K - S_V T - S_K T + \Phi_e \quad (1)$$

Здесь n_V и n_K — концентрации одиночных вакансий и комплексов соответственно, H_V и H_K — энтальпии образования вакансии и комплекса, S_V и S_K — соответствующие энтропии, T — температура достижения термодинамического равновесия, Φ_e — термодинамический потенциал электронной подсистемы.

Производная Φ по концентрации дивалентных одиночных вакансий n_V вычисляется точно так же, как при отсутствии комплексов [1], и условие $\partial\Phi/\partial n_V = 0$ приводит к уравнению

$$H_V - k_0 T \ln \frac{N}{n_V} + 2\mu = 0. \quad (2)$$

Здесь μ — химический потенциал электронов, N — число узлов металлической подрешетки в единице объема.

Для вычисления производной Φ по n_K требуется найти энтропию комплексов. Поскольку при заданной полной концентрации примесных атомов N_{Bi} концентрация не связанных в комплексы атомов $N_{Bi} - 2n_K$ зависит от n_K , в энтропию комплексообразования S_K следует включить как конфигурационную энтропию комплексов, так и энтропию одиночных атомов, учитывая тем самым изменение энтропии благодаря связыванию двух примесных атомов в каждом комплексе. Числа способов размещения $N_{Bi} - 2n_K$ атомов висмута и n_K комплексов в N узлах равны

$$W_K^{(1)} = \frac{N!}{(N_{Bi} - 2n_K)! (N - N_{Bi} + 2n_K)!}, \quad W_K^{(2)} = \frac{Z^{n_K} N!}{n_K! (N - n_K)!}, \quad (3)$$

где Z — число способов, которыми можно разместить два атома примеси в комплексе вокруг вакансии. Мы не будем уточнять величину Z , отметим лишь, что она более 10, в зависимости от возможных конфигураций комплекса. Далее мы увидим, что параметр Z вместе с другой неизвестной величиной — энергией связи комплекса $\Delta\phi$ — входит в один и тот же параметр, подлежащий подгонке.

Вычисляя логарифм суммы $W_K^{(1)} + W_K^{(2)}$ и используя формулу Стирлинга, получаем с точностью до константы полную энтропию, зависящую от n_K :

$$S_K = k_0 n_K \left[\ln \frac{Z (N_{Bi} - 2n_K)_2}{N n_K} - 1 \right] - k_0 N_{Bi} \ln (N_{Bi} - 2n_K). \quad (4)$$

Условие минимума $\partial\Phi/\partial n_K = 0$ дает уравнение

$$H_K - k_0 T \ln \frac{Z (N_{Bi} - 2n_K)^2}{N n_K} - 2\mu = 0. \quad (5)$$

Уравнения (2) и (5) следует решать совместно с уравнением электронейтральности

$$n - p = N_{Bi} - 2n_V - 2n_K \quad (6)$$

и соотношениями для концентраций электронов и дырок в случае классической статистики

$$n = N_C e^{\mu^*}, \quad p = N_V e^{-(E_g^* - \mu^*)}, \quad (7)$$

где μ^* и E_g^* — химический потенциал и ширина запрещенной зоны в единицах k_0T , N_C и N_V — плотности состояний в электронной и дырочной зонах.

Дальнейший расчет выполняем для случая сильной самокомпенсации, когда концентрации носителей пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями примесей и дефектов, $n - p \ll N_{Bi}$. Тогда из уравнения электронейтральности (6) следует, что в формуле (5) под знаком логарифма находится величина $N_{Bi} - 2n_K = 2n_V$. Исключая μ из (2) и (5), получаем следующее выражение для концентрации нейтральных комплексов n_K :

$$n_K = \frac{4Zn_V^3 e^{\Delta\varphi^*}}{N^2}, \quad (8)$$

где $\Delta\varphi^*$ — энергия связи комплекса в единицах k_0T : $\Delta\varphi^* = H_V^* - H_K^*$.

Далее удобно перейти к безразмерным переменным

$$d = \frac{N_{Bi}}{N_{Bi}^*}, \quad v = \frac{2n_V}{N_{Bi}^*}, \quad \tilde{n} = \frac{n - p}{n_i}, \quad (9)$$

где n_i — собственная концентрация носителей тока при температуре установления термодинамического равновесия,

$$N_{Bi}^* = 2N \frac{n_V}{n_C} \exp(E_g^* - H_V^*) \quad (10)$$

— параметр, в отсутствие комплексов совпадающий с концентрацией примеси, при которой происходит смена знака проводимости [1].

Связь между разностью концентраций электронов и дырок \tilde{n} и концентрацией вакансий v можно получить из (2) и (7) так же, как и при отсутствии комплексов [1]:

$$\tilde{n} = v^{1/2} - v^{1/2}. \quad (11)$$

Уравнение для определения v получаем из (6) и (8), пренебрегая разностью $n - p$ по сравнению с N_{Bi} :

$$d = v + \gamma v^3, \quad (12)$$

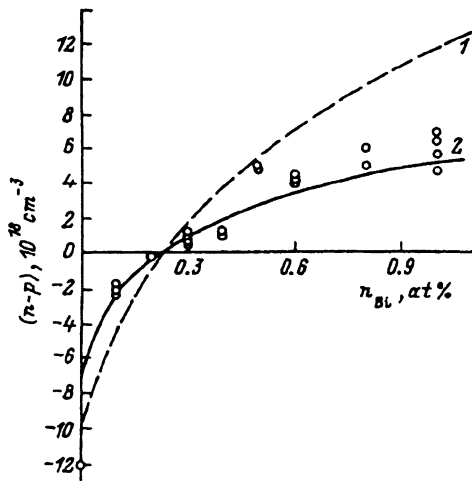
где γ — параметр комплексообразования

$$\gamma = \frac{1}{N^2} Z e^{\Delta\varphi^*} N_{Bi}^{*2}. \quad (13)$$

Функция $v(\tilde{n})$ может быть получена из (11):

$$v = \frac{\tilde{n}^2}{2} + 1 + \tilde{n} \left[\frac{\tilde{n}^2}{4} + 1 \right]^{1/2}. \quad (14)$$

Подстановка этого выражения в (12) дает в аналитическом виде функцию $d(\tilde{n})$, т. е. искомую связь между концентрациями носителей тока и примесных атомов. При относительно малых содержаниях примеси комплексы почти отсутствуют, можно пренебречь последним членом в (12), при этом получается формула



Зависимость холловской концентрации носителей от содержания Bi в образцах PbTe:Bi с избытком Te. Точки — экспериментальные данные [2], кривые — наш расчет: 1 — для самокомпенсации одиночными вакансиями, 2 — вакансиями и нейтральными комплексами.

$$\bar{n} \approx d^{1/2} - d^{-1/2}, \quad (15)$$

описывающая сильную самокомпенсацию примеси одиночными вакансиями [1]. В области больших концентраций примеси самокомпенсация осуществляется главным образом комплексами, несмотря на рост концентрации одиночных вакансий, кубический член в (12) велик по сравнению с линейным, $d \approx \gamma v^3$, и из (11) следует формула, описывающая зависимость $\bar{n}(d)$:

$$\bar{n} \approx \left[\frac{d}{\gamma} \right]^{1/6} - \left[\frac{\gamma}{d} \right]^{1/6}. \quad (16)$$

В отличие от случая самокомпенсации заряженными парными комплексами [2], когда имеет место насыщение функции $\bar{n}(d)$ при больших значениях d , при сильной самокомпенсации нейтральными комплексами концентрация носителей, согласно (16), растет с увеличением содержания примеси, однако этот рост значительно медленнее, чем при отсутствии комплексов, и характер зависимости $\bar{n}(d)$ в области больших d мало отличается от насыщения.

Используем полученные формулы при рассмотрении экспериментальных данных, полученных при легировании PbTe висмутом при избытке теллура [2] (см. рисунок). Подбор двух подгоночных параметров N_{Bi}^* и γ удобно произвести следующим образом. При максимальной концентрации Bi $N_m = 1$ ат% из экспериментальной величины $n-p$ и расчетной $n_i = 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [2] по формуле (14) находим $v = v_m$, и уравнение (12) для этой точки дает для значения v_m :

$$\gamma v_m^3 + v_m - \frac{N_m}{N_{\text{Bi}}^*} = 0. \quad (17)$$

Для точки смены знака проводимости $\bar{n} = 0$, согласно (11), $v = 1$. Экспериментальное значение концентрации Bi в этой точке обозначим N_0 . Из (12) находим

$$\gamma + 1 - \frac{N_0}{N_{\text{Bi}}^*} = 0. \quad (18)$$

Из (17) и (18) легко найти два параметра γ и N_{Bi}^* . Для представленных на рисунке экспериментальных данных $N_{\text{Bi}}^* = 0.12$ ат%, $\gamma = 0.9$. Построенная с этими параметрами расчетная кривая приводится на рисунке вместе с кривой для самокомпенсации одиночными вакансиями. Из рисунка видно, что теоретическая кривая, полученная с учетом образований нейтральных комплексов типа вакансия РЬ—два атома Вi, хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные для РЬТе : Вi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л. И. Бытенский, В. И. Кайданов, Р. Б. Мельник, С. А. Немов, Ю. И. Равич. ФТП, 14, 74 (1980).
- [2] Л. И. Бытенский, В. И. Кайданов, В. П. Макеенко, Р. Б. Мельник, С. А. Немов. ФТП, 18, 489 (1984).
- [3] В. И. Кайданов, С. А. Немов, Ю. И. Равич, А. Ю. Дереза. ФТП, 19, 1857 (1985).
- [4] Б. А. Ефимова, Г. Ф. Захарюгина, Л. А. Коломоец. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 4, 32 (1968).

Редактор Т. А. Полянская
