

©1995 г.

АМФОТЕРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИСМУТА В ПЛЕНКАХ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

В.А.Зыков, Т.А.Гаврикова, С.А.Немов

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

(Получена 11 июля 1994 г. Принята к печати 20 июля 1994 г.)

Экспериментально установлен амфотерный характер легирующего действия примеси Вi в эпитаксиальных пленках PbSe, связанный с различным положением примесных атомов в кристаллической решетке соединения. Наблюдалось перераспределение атомов Вi между подрешетками PbSe в зависимости от содержания компонентов (Pb и Se) в составе пара. Полученные экспериментальные зависимости свидетельствуют о том, что висмут в узлах Pb является однократно ионизованным донором и трехкратно ионизованным акцептором в узлах Se. Показано, что легирование амфотерной примесью Вi является эффективным методом изучения картины дефектообразования в PbSe. Увеличение количества Se в паре приводит к образованию вакансий в катионной подрешетке. Избыток Pb первоначально размещается в междоузлиях. Образование вакансий в подрешетке Se наблюдалось лишь при избытках Pb порядка $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Принято считать [1,2], что висмут в халькогенидах свинца занимает место в катионной подрешетке и является однократно ионизованным донором. В то же время имеются экспериментальные данные, ставящие под сомнение однозначность этого утверждения. При легировании пленок селенида свинца висмутом из паровой фазы непосредственно в процессе вакуумного напыления замечено, что концентрация электронов в пленках практически всегда меньше концентрации вводимой примеси, причем в отдельных случаях эти различия достигают порядка $[3-5]$. В тех же работах отмечается, что это различие может быть сведено к минимуму, если рост и легирование пленок происходит в среде с повышенным содержанием селена. В работе [6] при попытке математического описания результатов экспериментов по изучению эффекта самокомпенсации висмута собственными дефектами в теллуриде свинца наилучшее совпадение результатов расчета и эксперимента достигается в предположении о том, что часть атомов висмута размещается в анионной подрешетке. Эти результаты, равно как и наши в ряде случаев безуспешные попытки приготовить с помощью вакуумного напыления пленки селенида свинца с концентрациями электронов,

контролируемым количеством вводимого висмута, заставляют предположить, что для примеси висмута в селениде свинца имеются и реализуются две возможности расположения в кристаллической решетке матрицы — в катионной (Bi_{Pb}) и анионной (Bi_{Se}) подрешетках.

Амфотерное поведение висмута в халькогенидах свинца не является неожиданным. Висмут — элемент V группы Периодической системы — по своему положению в соединениях, составленных из элементов IV и VI групп, допускает замещение в обеих подрешетках и может проявлять донорное действие, находясь в узлах свинца, и акцепторное действие — в узлах селена. Размеры ионов висмута также допускают такое замещение [7]. Появление висмута в той или иной подрешетке должно зависеть от условий его внедрения. Очевидно, что при введении Bi в PbSe с большим избытком вакансий свинца (V_{Pb}) висмут будет располагаться преимущественно в катионной подрешетке, а при избытке вакансий селена (V_{Se}) — в анионной.

В настоящей работе приводятся результаты систематического исследования легирующего действия примеси висмута в тонких пленках селенида свинца, выращенных из паровой фазы. Преимущественное разупорядочение в одной из подрешеток PbSe достигалось путем изменения соотношения потоков атомов свинца и селена в конденсирующей паре. Напыление пленок производилось из двух независимых источников, в один из которых помещался селенид свинца, в другой, в зависимости от цели эксперимента, — элементарные свинец или селен. В качестве шихты использовался селенид свинца, содержащий 0.075 ат% висмута. Пленки выращивались на свежих сколах BaF_2 . Толщина пленок составляла около 1 мкм. Исследовались изменения концентрации носителей тока в пленках в зависимости от температуры конденсации (T_k), количестве избыточного селена и свинца в паре, величина которого задавалась температурой дополнительного источника. Концентрация носителей тока вычислялась по результатам измерения коэффициента Холла при комнатной температуре.

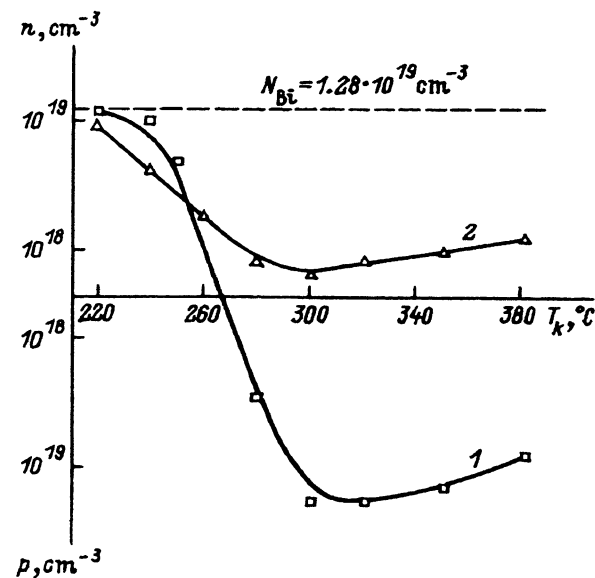


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей тока в пленках PbSe на BaF_2 от температуры конденсации. N_{Bi} , ат%: 1 — 0.075, 2 — 0.

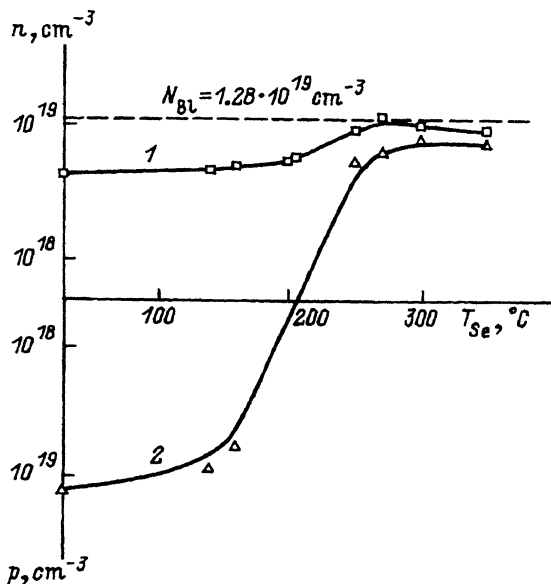


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока в пленках PbSe:Bi на BaF₂ от температуры источника селена (T_{Se}). $N_{Bi} = 0.075$ ат%; T_k , °C: 1 — 250, 2 — 350.

Рассмотрим полученные результаты. Зависимость концентрации носителей тока от температуры конденсации (рис. 1, кривая 1) для легированных висмутом пленок существенно отличается от аналогичной зависимости для нелегированных пленок селенида свинца (рис. 1, кривая 2). Основное отличие наблюдается при высоких температурах конденсации ($T_k > 300$ °C) и состоит в том, что, несмотря на присутствие висмута, пленки имеют дырочную проводимость, тогда как пленки, выращенные из нелегированного PbSe в том же диапазоне температур, сохраняют электронный тип проводимости. Этот факт позволяет предположить, что дырочный тип проводимости связан с присутствием висмута в пленке, который может проявить акцепторные свойства лишь в том случае, когда размещается в анионной подрешетке.

Наиболее убедительно о наличии висмута в обеих подрешетках свидетельствуют результаты экспериментов по выращиванию пленок из пара, содержащего избыточный селен (рис. 2). Эксперимент показывает, что независимо от температуры конденсации увеличение количества селена в паре приводит к увеличению концентрации электронов в пленке, которая при больших избытках селена приближается к концентрации висмута в исходной шихте (N_{Bi}). Наблюдаемый рост концентрации электронов (n) происходит при увеличении избытка Se в паре, что для нелегированных пленок селенида свинца всегда приводит к увеличению дырочной проводимости. Очевидно, результаты эксперимента можно трактовать только в предположении, что с ростом содержания селена Bi перераспределяется между катионной и анионной решетками. Действительно, увеличение количества Se в паре эквивалентно увеличению числа вакантных мест в подрешетке свинца, которые и занимают висмут. В этом положении висмут проявляет донорные свойства, дает один электрон в зону проводимости на один атом примеси [5] и определяет концентрацию электронов в пленке. Отметим также, что описанный результат получен как на пленках, выращенных при температуре конденсации 250 °C с исходной

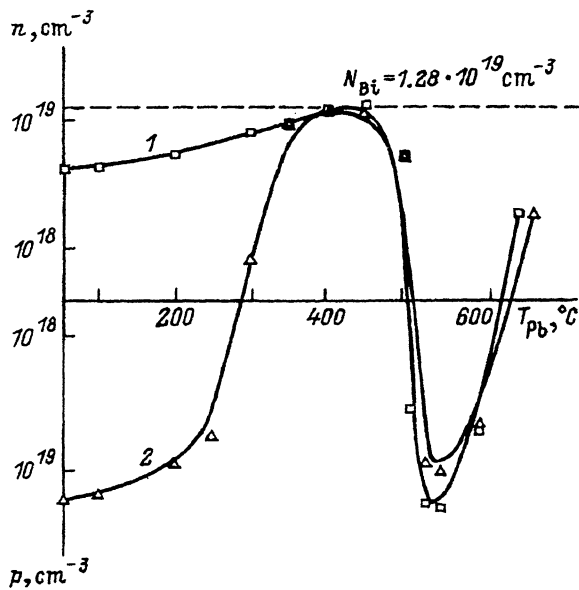


Рис. 3. Зависимость концентрации носителей тока в пленках PbSe:Bi на BaF₂ от температуры источника свинца (T_{Pb}). $N_{Bi} = 0.075$ ат%; T_k , °C: 1 — 250, 2 — 350.

проводимостью n -типа, так и на пленках, выращенных при $T_k = 350$ °C с исходной проводимостью p -типа.

Результаты экспериментов по влиянию избытка свинца в паре на электрические свойства легированных висмутом пленок PbSe приведены на рис. 3. Эти эксперименты также были выполнены при двух температурах конденсации — 250 и 350 °C. Если следовать представлениям о перераспределении висмута в подрешетках селенида свинца, то в предположении о том, что избыток свинца увеличивает число вакантных мест в подрешетке селена, ожидаемым результатом должно быть нарастание концентрации дырок (p) в пленках, которая при больших избытках свинца приближается к концентрации Bi в пленке. Однако эксперимент показывает совсем другой результат. При увеличении содержания свинца в паре нарастает концентрация электронов, которая достигает некоторого уровня насыщения, и только в области высоких содержаний свинца в паре (при температурах источника свинца, превышающих 500 °C) удается изменить тип проводимости пленки. Иными словами, появление избыточного свинца в паре ведет к накоплению в пленке донорных центров, количество которых увеличивается с ростом избытка свинца в паре. Такими донорными центрами, наиболее вероятно, являются атомы свинца в междоузлиях (Pb_i). Дефекты этого типа отмечены как преобладающие в обогащенном свинцом PbSe [8]. Атомы избыточного свинца, находясь в междоузлиях, по-видимому, не играют существенной роли в механизме перераспределения висмута. По крайней мере эффект накопления донорных центров является при этих условиях доминирующим.

Таким образом, общий характер изменения электрических свойств пленок PbSe при легировании их висмутом независимо от температуры конденсации можно объяснить следующим образом. При росте пленок в условиях избыточного содержания селена в паре висмут преимущественно располагается в подрешетке свинца, проявляя донорные свой-

ства. При этом с учетом преобладания вакансий свинца при избытке Se уравнение электронейтральности имеет вид

$$n + [V_{Pb}^{2-}] = p + [Bi_{Pb}^+],$$

и измеряемая холловская концентрация

$$n - p = [Bi_{Pb}^+] - [V_{Pb}^{2-}].$$

Если считать, что весь висмут, попадая в пленку, располагается на местах свинца, т.е. $[Bi_{Pb}^+] = N_{Bi}$, то предельные концентрации вакансий свинца (см. рис. 2, область высоких содержаний Se в паре) могут быть оценены равными $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно при $T_k = 250$ и 350 °C. При уменьшении содержания селена в паре начинается частичное перераспределение висмута между подрешетками со взаимной электрической компенсацией. В пленках, полученных в сильно не равновесных условиях ($T_k = 250$ °C), падение концентрации электронов, связанное с эффектом компенсации, выражено не сильно, поскольку оно маскируется наравновесными дефектами, связанными, видимо, с ростовыми процессами. В более совершенных пленках ($T_k = 350$ °C) эффект компенсации выражен значительно сильнее и приводит даже к смене типа проводимости.

При росте пленки в условиях избыточного содержания свинца в паре доминирующим является процесс дефектообразования в катионной подрешетке, состоящий, по-видимому, в преимущественном размещении сверхстехиометрических атомов свинца в межузельных положениях. Именно этот тип дефектов определяет донорные свойства пленок в широком диапазоне величин потоков избыточного свинца, причем суммарная холловская концентрация (n -тип) достигает величин порядка $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3). Уравнение электронейтральности для этой области с учетом преобладания свинца в междоузлиях может быть записано как

$$n + [Bi_{Se}^-] = p + [Bi_{Pb}^+] + [Pb_i^+],$$

и холловская концентрация

$$n - p = [Pb_i^+] + [Bi_{Pb}^+] - [Bi_{Se}^-].$$

Приведенное для величин $n-p$ соотношение позволяет провести приближенные оценки концентраций межузельного свинца в наших пленках. Если допустить, что весь висмут находится в позициях селена, т.е. $[Bi_{Se}^-] = N_{Bi}$, а $[Bi_{Pb}^+] = 0$, то оценка сверху дает величину $[Pb_i^+] \cong N_{Bi} + |n-p| = 3.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, которая слабо зависит от температуры конденсации. В то же время при обратном заполнении подрешеток висмутом (что в рассматриваемых условиях эксперимента маловероятно) наименьшая из допускаемых экспериментом величин $[Pb_i^+] \cong 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

При температурах дополнительного источника свинца, превышающих 500 °C, отмечено появление акцепторных центров в пленке. Концентрация акцепторов быстро нарастает, причем их количества и электрической активности достаточно для того, чтобы полностью перекомпенсировать межузельный свинец и достигнуть величин холловских

концентраций $[n-p]$, близких к N_{Bi} . Акцепторными центрами в легированном висмуте свинца являются вакансии свинца и атомы висмута в позициях селена. С учетом условий эксперимента, т.е. высоких содержаний свинца в паре, концентраций вакансий свинца в пленке можно пренебречь по сравнению с $[\text{Bi}_{\text{Se}}^-]$, и уравнение нейтральности для этих условий, пренебрегая концентрацией $[\text{Pb}_{\text{Pb}}^+]$, должно иметь вид

$$n + [\text{Bi}_{\text{Se}}^-] \cong p + [\text{Pb}_i^+],$$

и холловская концентрация носителей тока равна

$$p - n \cong [\text{Bi}_{\text{Se}}^-] - [\text{Pb}_i^+].$$

Тогда концентрация акцепторных центров $[\text{Bi}_{\text{Se}}^-] \cong [\text{Pb}_i^+] + |p-n|$ должна как минимум составлять величину $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а реально достигает значений до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Обе эти величины в несколько раз превосходят N_{Bi} в шихте. Не привлекая к рассмотрению дополнительных частиц, указанное противоречие можно устранить, если предположить, что степень ионизации висмута в узлах селена не $\text{Bi}_{\text{Se}}^{1-}$, а $\text{Bi}_{\text{Se}}^{3-}$. Иными словами, замещая селен, висмут не повторяет электронную конфигурацию селена s^2p^4 (Bi^-), захватывает три электрона и формирует оболочку инертного газа s^2p^6 (Bi^{3-}), тогда как при замене свинца в его подрешетке висмут отдает только один электрон, с образованием иона Bi^+ с электронной оболочкой s^2p^2 как у свинца. Что касается донорных проявлений висмута в селениде свинца (Pb_{Pb}), то однократная ионизация Bi_{Pb}^+ в халькогенидах свинца является неоспоримым фактом, многократно подтвержденным экспериментально точным равенством концентрации введенной примеси и концентрации электронов [4,5]. Относительно висмута на местах селена информация носит косвенный характер. Наиболее убедительно, с нашей точки зрения, экспериментальные результаты, допускающие предлагаемую в настоящей работе трактовку, содержатся в уже упоминаемых работах [3-6]. Причем в [6] при количественном анализе эффектов компенсации и самокомпенсации в легированном висмуте теллуриде свинца отмечается, что при переходах $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+ \rightarrow \text{Bi}_{\text{Se}}^-$ связывания двух электронов на один переход оказывается явно недостаточно для объяснения экспериментальных данных, и заставляет предположить более высокие степени ионизации примеси Bi .

Таким образом, характер проявления легирующего действия примеси висмута при его введения из паровой фазы в пленку селенида свинца непосредственно в процессе роста показывает следующее.

1. Висмут может размещаться в обеих подрешетках селенида свинца. Наиболее часто в реальных технологических условиях встречающаяся ситуация состоит в одновременном присутствии Bi в обеих подрешетках с частичной взаимной электрической компенсацией.

2. Характер распределения висмута между подрешетками зависит от присутствия избыточных свинца и селена в паре. Избыточный селен однозначно способствует размещению Bi в катионной подрешетке. Избыточный свинец сложнее влияет на этот процесс. Существует достаточно протяженный диапазон потоков избыточного свинца, при ко-

торых вводимый в пленку Pb не влияет на положение висмута в решетке PbSe, поскольку переходит в межузельное состояние. При больших избытках свинца удается перевести висмут в подрешетку селена.

3. Количественные оценки показывают, что в селениде свинца висмут в узлах свинца является однократно ионизованным донором Bi_{Pb}^+ ; при размещении в подрешетке селена — предположительно трехкратно ионизованным акцептором $\text{Bi}_{\text{Se}}^{3-}$.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что введение амфотерных примесей может быть использовано для изучения картины дефектообразования сложных химических соединений.

Работа поддержана Конкурсным Центром фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете.

Список литературы

- [1] G. Nimtz, B. Schicht. *Narrow-gap Lead* (Springer Tracts in Modern Physics. N.Y.-Tokyo, 1983).
- [2] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к талкогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., 1968).
- [3] В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, Л.А. Шапиро. ФТП, 6, 2140 (1972).
- [4] Н.С. Голованов, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, Л.Д. Личева. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 20, 574 (1984).
- [5] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, А.И. Дмитриев. *Тез. докл. VII Всес. конф. «Химия, физика и техническое применение талкогенидов»* (Ужгород, 1988).
- [6] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Немов. ФТП, 18, 489 (1984).
- [7] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., 1991).
- [8] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-x диаграммы состояния системы металл-талкоген* (М., 1987).

Редактор В.В. Чалдышев

Amphoteric behaviour of bismuth atoms in lead selenide films

V.A.Zykov, T.A.Gavrikova, S.A.Nemov

St.Petersburg State Technical University, 195251, St.Petersburg, Russia

It has been found experimentally that the amphoteric character of the doping impurity Bi in epitaxial films of PbSe is connected with impurity positions in the compound lattice. Redistribution of Bi atoms between the PbSe sublattices was observed as a function of the component (Pb and Se) in the vapour composition. The data obtained indicate that bismuth at Pb sites is a one-fold ionization acceptor. Doping with Bi is effective in studying defect formation in PbSe. The increase of Se in the vapour results in formation of vacancies in the cation sublattice. The formation of vacancies in Se sublattice was observed only when Pb excess was of order $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.