

ОСОБЕННОСТИ КОМПЕНСАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДОНОРНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВАКАНСИЯМИ В $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$

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

Исследовано явление самокомпенсации в узкозонном твердом растворе $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$. Сделанные теоретические оценки показали, что, несмотря на малость ширины запрещенной зоны твердого раствора (~ 0.1 эВ при 77 К), возможно наблюдение этого явления при легировании донорной примесью, причем должны наблюдаться сильная зависимость концентрации носителей тока от величины избытка селена в образцах с фиксированным содержанием примеси, смена типа проводимости («перекомпенсация») при больших избытках селена с типичными концентрациями дырок $p \sim 1 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, отсутствие точки полной компенсации на зависимости разности концентраций электронов и дырок от содержания примеси в образцах, находящихся вблизи границы области гомогенности.

Предсказания теории проверялись экспериментально в твердом растворе, легированном донорной примесью индия и избытком селена. Содержание индия (N_{In}) варьировалось в пределах 0.5—3 ат%, избытка селена N_{Se} — от 0 до $2N_{In}$. Концентрация носителей тока определялась из данных по эффекту Холла при комнатной температуре.

Полученные экспериментальные данные находятся в качественном согласии с теоретическими оценками.

Явление компенсации легирующего действия примесей собственными дефектами кристаллической решетки (явление самокомпенсации) хорошо известно для широкозонных материалов (см., например, [1]). Это явление уменьшает легирующее действие примесей и ограничивает проводимость кристаллов. Компенсация легирующего действия примесей обычно осуществляется вакансиями. Причем при образовании каждой дополнительной компенсирующей вакансии имеет место выигрыш в энергии кристалла, приблизительно равный ширине запрещенной зоны для однократно заряженных вакансий.

В легированных различными примесями бинарных соединениях $A^{IV}B^{VI}$ с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0.3$ — 0.4 эВ при комнатной температуре это явление также наблюдается [2—7]. Однако имеет место специфика, связанная с малостью E_g . Для наблюдения максимального проявления самокомпенсации, т. е. для получения максимально компенсированных образцов, необходимо смещать состав образцов на границу области гомогенности фазовой диаграммы введением избытка соответствующей компоненты А или В.

Возникает вопрос о возможности наблюдения этого эффекта в более узкозонных материалах, например в тройных твердых растворах $A^{IV}B^{VI}$ с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0.1$ эВ. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа.

Сделаем оценки явления самокомпенсации в узкозонном твердом растворе $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ на основе теории, развитой в работах [2, 6]. Теоретический подход основан на рассмотрении термодинамического потенциала Φ кристалла, из условия минимума которого определяется равновесная концентрация вакансий. В процессе расчета используются уравнение электронейтральности кристалла и выражения для концентраций электронов n и дырок p с учетом сложного строения валентной зоны. Будем считать для определенности, что в кристалл введена донорная примесь (создающая 1 электрон в зоне проводимости на каждый атом примеси) в количестве N_d , а компенсация ее легирующего

действия осуществляется двукратно ионизованными вакансиями (как это обычно имеет место в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$). В этом случае уравнение, связывающее разность концентраций $(p-n)$ и количество примеси N_i , имеет точное решение [2]:

$$(p-n) = n_i \left[\left(\frac{N_i^*}{(p-n) + N_i} \right)^{1/2} - \left(\frac{(p-n) + N_i}{N_i} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

в котором n_i — собственная концентрация носителей тока в кристалле при температуре отжига, N_i^* — концентрация примеси, отвечающая точке полной компенсации, т. е. условию $(p-n)=0$.

Рассматриваемая теория содержит всего один подгоночный параметр N_i^* . Однако если из литературных данных известны основной тип электроактивных дефектов и положение границы области гомогенности нелегированного кристалла $(p-n)_0$, то величину N_i^* можно рассчитать в рамках рассматриваемой модели, используя литературные данные, по следующей формуле:

$$\frac{N_i^*}{N_0} = \frac{2N_v}{N_c} \exp\left(\frac{E_v - H_v}{k_0 T}\right), \quad (2)$$

где N_c и N_v — эффективные плотности состояний в зонах проводимости и валентной соответственно, N_0 — число узлов в подрешетке рассматриваемого кристалла $A^{IV}B^{VI}$; H_v — энтальпия образования вакансии. Последняя может быть определена из выражения

$$(p-n)_0 = N_v \exp(-H_v/2k_0 T) \sqrt{\frac{2N_0}{(p-n)_0}} - N_c \exp\left(\frac{H_v - 2E_g}{2k_0 T}\right) \sqrt{\frac{(p-n)_0}{2N_0}}. \quad (3)$$

Как показал анализ экспериментальных данных по самокомпенсации в халькогенидах свинца с различными примесями [2-7], рассмотренный простой механизм компенсации легирующего действия примеси двукратно заряженными вакансиями реализуется только в PbSe с примесью таллия [2]. В других системах механизм компенсации более сложен. Необходим учет процесса комплексообразования. Теория явления самокомпенсации с учетом образования комплексов типа ион примеси—одиночная двукратно заряженная вакансия развита в работе [6]. Согласно [6], при достаточно большой энергии связи комплекса $\Delta\varphi_k$, когда $\exp(\Delta\varphi_k/k_0 T) \gg 1$, уравнение, описывающее зависимость разности концентраций электронов и дырок $(n-p)$ от содержания легирующей примеси N_i , может быть представлено в виде

$$\frac{N_i}{N_i^*} = [F(\tilde{n}) + \tilde{n}\delta] \frac{2 + \tilde{\alpha}F(\tilde{n})}{2 - \tilde{\alpha}F(\tilde{n})}, \quad (4)$$

где

$$\tilde{\alpha} = \frac{12N_i^*}{N_0} \exp\left(\frac{\Delta\varphi_k}{k_0 T}\right), \quad (5)$$

$$F(\tilde{n}) = \left(\frac{\tilde{n}}{2} + \sqrt{\frac{\tilde{n}^2}{4} + 1} \right)^2, \quad \tilde{n} = \frac{n-p}{n_i}, \quad \delta = \frac{n_i}{N_i^*}. \quad (6)$$

Таким образом, теория явления самокомпенсации, учитывающая процесс комплексообразования, содержит только один новый неизвестный параметр — энергию связи комплекса, который может быть определен из экспериментальных данных.

В рамках рассмотренных представлений нетрудно сделать оценки разности концентраций электронов и дырок в компенсированных образцах твердого раствора $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ с большим избытком селена. Полученные результаты изображены на рис. 1. В расчетах предполагалось, что в твердый раствор введена донорная примесь замещения в подрешетке металла, дающая один электрон в зону проводимости на каждый атом. Необходимые для оценок параметры зонной структуры твердого раствора рассчитывались на основе данных для PbSe (эффективные массы плотности состояний вблизи экстремумов зоны проводи-

мости и валентной зоны $m_{d_0, n} \approx m_{d_0, p_1} = 0.11 m_0$, ширина запрещенной зоны $E_g = 0.17$ эВ при температуре 80 К [8]) и зависимости $E_g(x, T)$ от состава твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ [9] в рамках кейновской модели непараболичности в предположении, что эффективный зазор взаимодействия $E_g^* = E_g$ [10]. Экстраполяция к температуре отжига образцов (650 °С) дала значения $m_{d_0, n} \approx m_{d_0, p_1} \approx 0.32 m_0$, $E_g \approx 0.5$ эВ. Положение границы области гомогенности нелегированного твердого раствора со стороны избытка селена взято из работы [11].

С использованием этих параметров по формулам (1)–(3) получена кривая 1 на рис. 1.

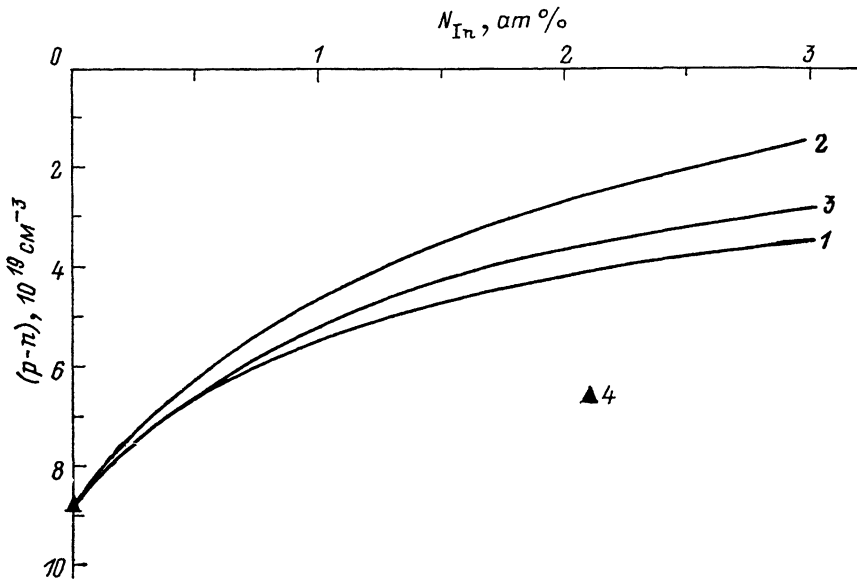


Рис. 1. Расчетные зависимости разности концентраций электронов и дырок ($n-p$) от содержания донорной примеси в $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$.

1 — без учета вклада зоны тяжелых дырок; 2 — с учетом вклада тяжелых дырок с эффективной массой $m_{d_2} = 4.2 m_0$; 3 — с учетом образования не только одиночных вакансий, но и комплексов с энергией связи $\Delta\varphi_k = 0.1$ эВ, $m_{d_2} = 4.2 m_0$; 4 — экспериментальные данные [11].

Учет вклада тяжелых дырок (кривая 2, параметры зоны тяжелых дырок брались такими же, как и в $PbSe$ при высоких температурах [12, 2]) и процесса комплексообразования (кривая 3) не меняет порядка величины разности концентраций электронов и дырок и характер ее зависимости от содержания легирующей примеси.

Из результатов, приведенных на рис. 1, видно, что все расчетные значения разности концентраций соответствуют дырочной проводимости. Другими словами, несмотря на введение любого количества донорной примеси (в пределах растворимости) в твердый раствор $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$, в компенсированных образцах должна наблюдаться «перекомпенсация» легирующего действия донорной примеси акцепторными дефектами со сменой типа проводимости.

Существенной особенностью результатов расчетов является высокий уровень концентраций дырок (порядка $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в компенсированных образцах.

Таким образом, при легировании твердого раствора $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ донорной примесью можно ожидать сильную зависимость концентрации носителей тока от избытка селена при фиксированном содержании легирующей примеси, перекомпенсации при больших избытках Se с концентрациями дырок в образцах $p \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Перейдем к рассмотрению полученных экспериментальных данных для примеси индия в $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$. Прежде всего отметим, что наша технология изготовления образцов подобна использованной в [2]. Примесь индия вводилась

в расправ. Ее содержание варьировалось в пределах 0.5—3.0 ат%. Для достижения максимальной компенсации (соответствующей границе области гомогенности твердого раствора в присутствии донорной примеси индия) в шихту образцов вводился избыток селена, проявляющий акцепторное действие. Состав исследованных образцов соответствовал химической формуле $(Pb_{0.93} \times \times Sn_{0.07})_{1-x} In_x Se_{1+y}$.

Для каждого фиксированного содержания примеси In в соответствии с [2] изучалась зависимость концентрации носителей тока (электронов n или дырок p соответственно, определенной из измерений коэффициента Холла при комнатной температуре) от величины избытка Se (N_{Se}). Полученные зависимости $n, p = f(N_{Se})$ в сериях образцов с разным содержанием индия (N_{In}) были подобны. Типичная зависимость концентрации носителей тока от избытка селена (в отн. ед. y/x) для $N_{In} = 0.5$ ат% изображена на рис. 2. Излом указанной зависимости при содержании избытка селена, примерно равном половине концентрации примеси индия ($y/x = 0.5$), свидетельствует, с одной стороны, о достижении границы области гомогенности твердого раствора в присутствии In, с другой — о том, что компенсация одновалентного донора индия (элемент III группы Периодической системы Менделеева индий является примесью замеще-

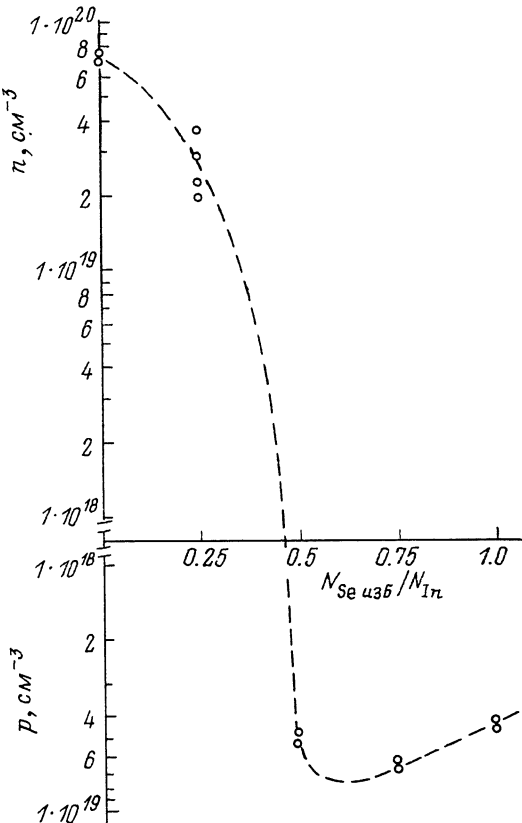


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока от величины избытка селена в шихте образцов $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$, легированных 0.5 ат% индия.

ния двухвалентного металла в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ [10, 13]) в твердом растворе действительно осуществляется двукратно заряженными вакансиями металла.

Следует отметить, что, как и ожидалось исходя из теоретических оценок, компенсированные образцы с большими избытками селена во всех исследованных нами сериях с различным содержанием индия были p -типа, т. е. в твердом растворе $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se\langle In \rangle$ действительно наблюдается перекомпенсация легирующего действия донорной примеси вакансиями металла. Особенно наглядно это видно из рис. 3, на котором приведены данные для компенсированных образцов с составом вблизи границы области гомогенности в зависимости от содержания примеси индия. [В исследованных образцах $(p-n) \approx p$, поскольку концентрация дырок значительно превосходит концентрацию электронов].

Таким образом, при концентрациях примеси индия $N_{In} < 3$ ат% в твердом растворе $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ зависимость $(n-p) = f(N_{In})$ не пересекает ось абсцисс. Следует отметить, что подобный характер зависимости разности концентраций электронов и дырок в компенсированных образцах от содержания легирующей примеси наблюдается впервые.

В заключение отметим, что экспериментальные данные для твердого раствора $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$, легированного индием, качественно согласуются с результатами

расчетов. По порядку величины экспериментальные значения концентрации дырок в компенсированных образцах и характер зависимости ($n-p$) от количества введенной примеси соответствуют расчетным.

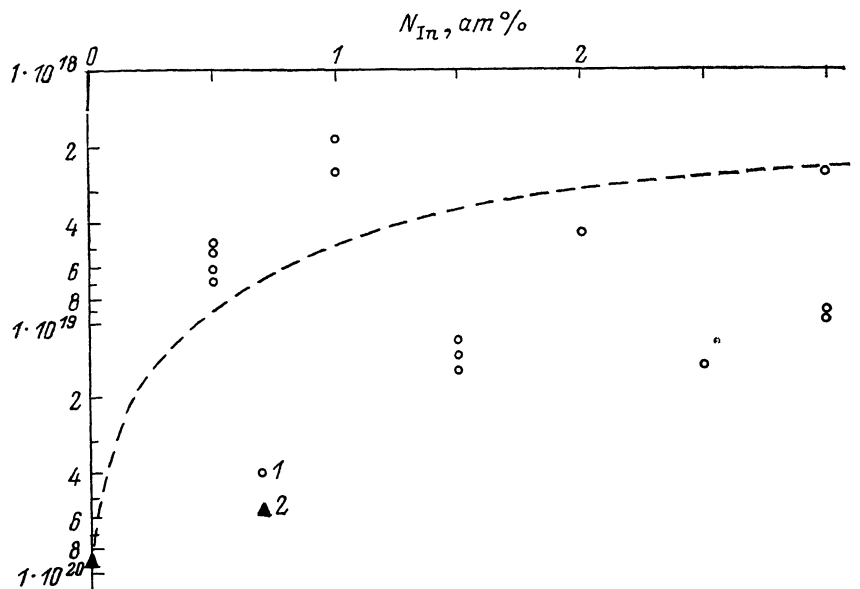


Рис. 3. Зависимость разности концентраций электронов и дырок ($n-p$) от содержания примеси индия (N_{In}) в компенсированных образцах $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se\langle In, Se_{изб} \rangle$ с большим избытком Se ($y/x \geq 0.5$).
Данные: 1 — наши, 2 — [11].

Список литературы

- [1] Mandel G. // Phys. Rev. 1964. V. 134. N 4A. P. 1073—1079.
- [2] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 74—79.
- [3] Житинская М. К., Кайданов В. И., Немов С. А., Афанасьева Л. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 11. С. 2043—2045.
- [4] Немов С. А., Житинская М. К., Прошин В. И. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 1. С. 114—117.
- [5] Ерасова Н. А., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2110—2112.
- [6] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Макеенко В. П., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 489—492.
- [7] Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И., Дереза А. Ю. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1857—1860.
- [8] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М., 1968. 384 с.
- [9] Straus A. J. // Phys. Rev. 1967. V. 157. N 3. P. 608—611.
- [10] Грузинов Б. Ф., Дабкин И. А., Илгошечкина Е. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. В. 10. С. 1635—1638.
- [11] Зломанов В. П., Новоселова А. В. $P-T-x$ -диаграммы состояния систем металл-халькоген. М., 1987. 208 с.
- [12] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Кутейников Р. Ф., Немов С. А., Руденко С. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 2. С. 280—284.
- [13] Мельник Р. Б., Немов С. А., Житинская М. К., Прошин В. И. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 3. С. 444—447.

Ленинградский
государственный технический университет

Получена 12.05.1991
Принята к печати 17.05.1991