

Особенности электрической компенсации примеси висмута в PbSe

© С.А. Немов, Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, П.А. Осипов, В.И. Прошин

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

(Получена 12 января 1998 г. Принята к печати 14 января 1998 г.)

Изучена самокомпенсация в массивных образцах $\text{PbSe}:(\text{Bi}, \text{Se}_{\text{ex}})$, изготовленных металллокерамическим методом. Исследована зависимость концентрации носителей тока при различных содержаниях висмута от величины избытка селена. Сравнением экспериментальных данных с расчетными показано, что компенсация донорного действия висмута, размещенного в катионной подрешетке, осуществляется двукратно ионизованными вакансиями свинца. В некоторых сериях образцов на зависимости концентрации носителей тока от избытка селена наблюдались немонокотности, связанные с размещением атомов Вi как в катионной, так и в анионной подрешетке.

В настоящей работе проведено исследование явления самокомпенсации в PbSe , легированном амфотерной примесью висмута. Суть явления самокомпенсации состоит в следующем. При введении в кристалл электрически активной примеси кристаллу в целом энергетически выгодно изменить концентрацию собственных электрически активных дефектов, компенсирующих легирующее действие примеси.

Ранее самокомпенсация изучалась в селениде свинца, легированном примесями таллия [1] и хлора [2]. Таллий в селениде свинца проявляет акцепторные свойства и дает одну дырку в валентную зону на атом примеси. Типичные концентрации электронов и дырок в максимально компенсированных образцах, достигнутые в эксперименте, составляли $n, p \approx (1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Смена типа проводимости в максимально компенсированных образцах в зависимости от содержания таллия N_{Tl} происходила весьма резко вблизи $N_{\text{Tl}} = 0.23 \text{ ат}\%$. Указанные особенности делают систему $\text{PbSe}:(\text{Tl}, \text{Pb}_{\text{ex}})$ неперспективной с точки зрения фотоэлектрических применений.¹ Детальное сравнение экспериментальных данных с расчетами показало, что компенсацию акцепторного действия таллия в PbSe осуществляют двукратно ионизованные донорные собственные дефекты.

В селениде свинца, легированном донорной примесью хлора, наблюдалась более глубокая самокомпенсация, и были получены компенсированные образцы с концентрацией носителей тока на уровне $(2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, т.е. на порядок ниже, чем в случае $\text{PbSe}:(\text{Tl}, \text{Pb}_{\text{ex}})$. При этом зависимость концентрации носителей тока в компенсированных образцах от содержания хлора N_{Cl} имеет вид пологой кривой с точкой полной компенсации $N_{\text{Cl}} \approx 0.7 \text{ ат}\%$. Теоретический расчет показал, что механизм компенсации носит сложный характер, для объяснения глубокой самокомпенсации необходимо учитывать не только одиночные вакансии, но и комплексобразование.

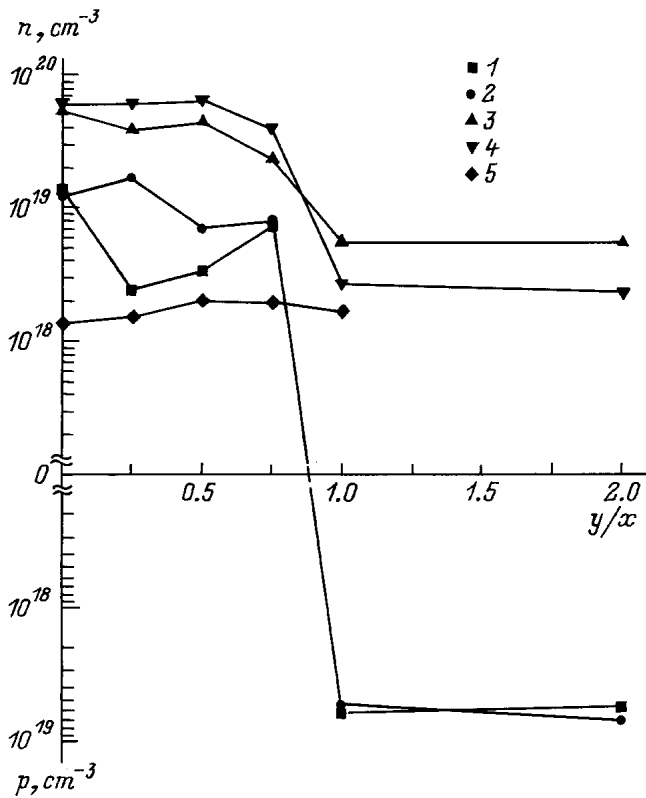
Объектом исследования в данной работе была выбрана примесь висмута, поскольку в селениде свинца висмут

может проявлять амфотерные свойства. Селенид свинца представляет собой полупроводник типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, поэтому таллий, элемент III группы, проявляет в селениде свинца акцепторные свойства, а хлор, элемент VII группы, — донорные. Следует ожидать, что атомы висмута (элемента V группы) в PbSe могут, в зависимости от условий внедрения, проявлять как донорные, так и акцепторные свойства. При размещении атомов висмута в катионной подрешетке они обладают донорными свойствами и дают один электрон в зону проводимости на атом примеси [3,4]. Однако в образцах с избытком свинца висмут может также размещаться в анионной подрешетке, где он должен проявлять акцепторные свойства и поставлять дырки в валентную зону. Таким образом, при переходе атома висмута из катионной в анионную подрешетку исчезает донор и появляется акцептор, и можно ожидать дополнительную компенсацию электрически активного действия висмута за счет перехода части атомов в другую подрешетку.

Исследование самокомпенсации в пленочных образцах $\text{PbSe}:\text{Bi}$, изготовленных методом вакуумного напыления, было проведено в [5]. В этой работе экспериментально зафиксировано перераспределение примеси висмута между подрешетками. Установлено, что избыточные селен и свинец определяют количество вакантных мест в катионной и анионной подрешетках и, таким образом, позволяют эффективно перераспределять висмут между подрешетками. Однако следует отметить, что интерпретация данных в пленочных образцах осложнена высокими концентрациями неравновесных дефектов ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Детального исследования поведения примеси висмута в равновесных объемных образцах селенида свинца ранее не проводилось.

В настоящей работе исследовались объемные образцы $\text{PbSe}:\text{Bi}$, изготовленные металллокерамическим методом, с размером зерна $d \sim 0.1 \text{ мм}$. Образцы были подвергнуты гомогенизирующему отжигу в течение 100 ч при температуре 650°C . Мы считаем, что в образцах за это время устанавливалось термодинамическое равновесие. Примесь висмута и избыточный селен вводились непосредственно в расплав в процессе синтеза материала. Состав образцов соответствовал химической формуле

¹ Индекс "ex" здесь и далее означает избыточное содержание компонента.



Зависимость концентрации носителей тока в образцах $Pb_{1-x}Bi_xSe_{1+y}$ от содержания избыточного селена. N_{Bi} , ат%: 1 — 0.075, 2 — 0.1, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 0.75.

$Pb_{1-x}Bi_xSe_{1+y}$, диапазон изменения $x = 0.075 \div 1.0$ ат%, а $y = 0 \div 2$ ат%. Концентрация носителей тока определялась из результатов измерения коэффициента Холла R при комнатной температуре по формуле $n, p = (eR)^{-1}$.

В ходе эксперимента была получена зависимость концентрации носителей тока в образцах $PbSe:(Bi, Se_{ex})$ от содержания в них висмута и избыточного селена, показанная на рисунке. Типичные концентрации носителей тока в компенсированных образцах, полученные в эксперименте, составляли $(2 \div 7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. того же порядка, что и в $PbSe:Ti$, и на порядок больше, чем в $PbSe:Cl$. Этот факт позволяет сделать вывод, что самокомпенсация в $PbSe:Bi$ осуществляется преимущественно одиночными вакансиями, а процессы комплексообразования не играют столь существенной роли, как в $PbSe:Cl$. Оценим концентрацию носителей тока в максимально компенсированных образцах $PbSe:Bi$ в рамках теории самокомпенсации, развитой в [6], предполагая, что компенсация висмута осуществляется двукратно ионизованными вакансиями свинца. Согласно [6], в этом случае теория имеет один подгоночный параметр — точку полной самокомпенсации N_{Bi}^* , который однозначно определяется из эксперимента. Зависимость концентрации носителей тока от содержания примеси N_{Bi}

описывается формулой

$$\frac{N_{Bi}}{N_{Bi}^*} = 1 - \Delta + \frac{\Delta^2}{2\delta^2} - \frac{\Delta}{\delta} \sqrt{1 + \frac{\Delta^2}{4\delta^2}},$$

в которой $\Delta = (p-n)/N_{Bi}^*$, $\delta = n_i/N_{Bi}^*$, n_i — собственная концентрация носителей тока. Полагая в соответствии с экспериментальными данными, что $N_{Bi}^* \approx 0.2$ ат%, и учитывая, что при 650°C $n_i = 3.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, получаем для $N_{Bi} = 0.5$ ат% концентрацию электронов в зоне проводимости $n = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в то время как экспериментальное значение $n = 2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных с результатами расчетов в рамках модели самокомпенсации примеси двукратно ионизованными одиночными вакансиями.

Рассмотрим экспериментальные данные более подробно. Из рисунка видно, что при содержаниях висмута в $PbSe$ меньше 0.75 ат% введение избытка селена снижает концентрацию носителей тока, причем при концентрации висмута до 0.3 ат% изменяется и тип проводимости. Это свидетельствует о наличии компенсации донорного действия Bi акцепторными вакансиями Pb . Отметим, также, что концентрация носителей тока в образцах, не содержащих избыток селена, приблизительно соответствует количеству введенного висмута. Вместе с тем при малых концентрациях висмута ($N_{Bi} < 0.1$ ат%) на кривой $n, p = f(N_{Se_{ex}})$, где $N_{Se_{ex}}$ — избыточная концентрация Se , наблюдаются участки немонотонности, характеризующиеся возрастанием концентрации электронов в зоне проводимости при увеличении избытка селена (проявляющего в $PbSe$ акцепторное действие).

Отметим, что при высоких концентрациях висмута, $N_{Bi} = 0.75$ ат%, в нашей серии образцов наблюдается более глубокая компенсация, чем это следует из теории самокомпенсации. Концентрация носителей тока $n \approx (2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в нашей серии образцов оказалась на порядок меньше содержания введенного висмута и практически не зависящей от величины избытка селена. Указанные особенности экспериментальных данных можно объяснить тем, что не весь введенный висмут размещается в катионной подрешетке и проявляет донорные свойства, а происходит перераспределение атомов введенного висмута между катионной и анионной подрешетками с взаимной компенсацией их легирующего действия.

Таким образом, в ходе выполненных экспериментов установлено, что при малых концентрациях висмута ($N_{Bi} \sim 0.1$ ат%) он преимущественно размещается в катионной подрешетке, и происходит компенсация легирующего действия висмута двукратно ионизованными акцепторными вакансиями свинца. Напротив, при высоких концентрациях висмута ($N_{Bi} > 0.5$ ат%) часть атомов висмута, по-видимому, размещается в анионной подрешетке. При этом наряду с самокомпенсацией висмута в катионной подрешетке существенную роль играет взаимная компенсация атомов висмута в обеих подрешетках селенида свинца.

Список литературы

- [1] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **14**, 74 (1980).
- [2] С.А. Немов, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, **25**, 114 (1991).
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимов, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к халькогенидам свинца* — PbTe, PbSe, PbS (М., Наука, 1968).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$* (М., Наука, 1975).
- [5] В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова, С.А. Немов. ФТП, **29**, 309 (1995).
- [6] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **28**, 369 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Features of electrical compensation in Bi-doped PbSe

S.A. Nemov, T.A. Gavrikova, V.A. Zykov, P.A. Osipov, V.I. Proshin

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

Abstract The self-compensation in bulk samples of the Bi-doped PbSe has been studied. The dependence of the carrier density on excess Se content at fixed Bi concentration has been obtained. The concentration of Bi-impurity in PbSe has been varied from 0.075 to 1.0 at%. By matching of experimental data with calculation it has been shown, that the compensation of donor functioning of bismuth, located in a cation sublattice, is carried out by double ionized vacancies of lead. In some sets of samples, the carrier density dependence on excess Se concentration displayed non-monotonies due Bi atom locating both in the cation, and anion sublattices.