

## Примесь Вi в PbSe

© С.А. Немов, П.А. Осипов

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

(Получена 27 ноября 2000 г. Принята к печати 27 ноября 2000 г.)

Изучены особенности легирующего действия примеси Вi и явления самокомпенсации в PbSe. На металло-керамических образцах из данных по эффекту Холла определена зависимость концентрации носителей заряда от содержания Вi и величины избытка Se. Сопоставление экспериментальных данных с расчетными показало, что компенсация донорного действия висмута осуществляется двукратно ионизованными вакансиями свинца. При больших содержаниях примеси  $N_{\text{Вi}} > 0.5$  ат% наблюдается более глубокая компенсация, чем это следует из теории, которая объяснена с учетом возможного образования комплексов (примесный атом)–вакансия и перераспределения Вi между катионной и анионной подрешетками PbSe.

Примесь Вi мало изучена в халькогенидах свинца. Известно лишь, что она проявляет донорное действие, однако эффект неустойчив. В работе [1] наблюдалось амфотерное поведение, которое, по-видимому, свидетельствует о расположении Вi как в катионной, так и в анионной подрешетке. Отметим, что эти исследования проводились на пленочных образцах, анализ данных в которых затруднен наличием неравновесных точечных дефектов. Систематического и подробного исследования поведения примеси висмута в термодинамически равновесных массивных образцах PbSe, насколько нам известно, не проводилось.

В настоящей работе были исследованы массивные равновесные образцы, изготовленные методом теплового прессования (при температуре  $350^\circ\text{C}$  и давлении  $1\text{--}2\text{ т/см}^2$ ) с последующим гомогенизирующим отжигом в течение 100 ч при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Средний размер зерна в полученных образцах составлял  $d \approx 0.1$  мм.

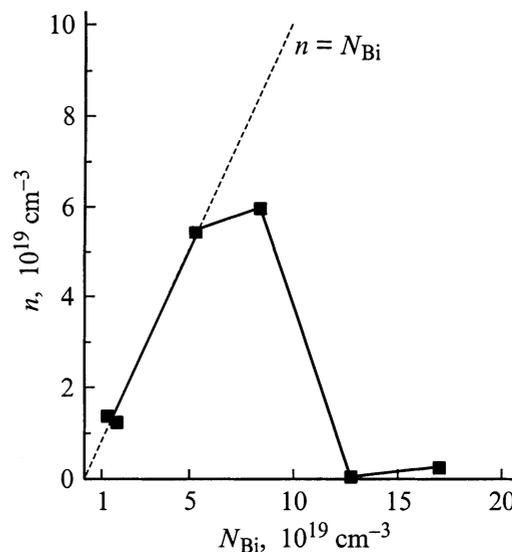
Цель работы — исследование легирующего действия Вi и изучение особенностей явления самокомпенсации. Концентрация носителей заряда (электронов  $n$  и дырок  $p$ ) определялась из данных по коэффициенту Холла  $R$  при комнатной температуре согласно формуле  $n = (eR)^{-1}$ .

Рассмотрим полученные результаты. На рис. 1 представлена зависимость максимальной концентрации электронов в сериях образцов с фиксированным содержанием примеси висмута в образцах PbSe:Вi. Видно, что в области малых содержаний висмута (до 0.5 ат%) концентрация электронов соответствует количеству введенной примеси висмута. В этой области зависимость концентрации электронов от содержания висмута имеет вид прямой с тангенсом угла наклона, равным единице.

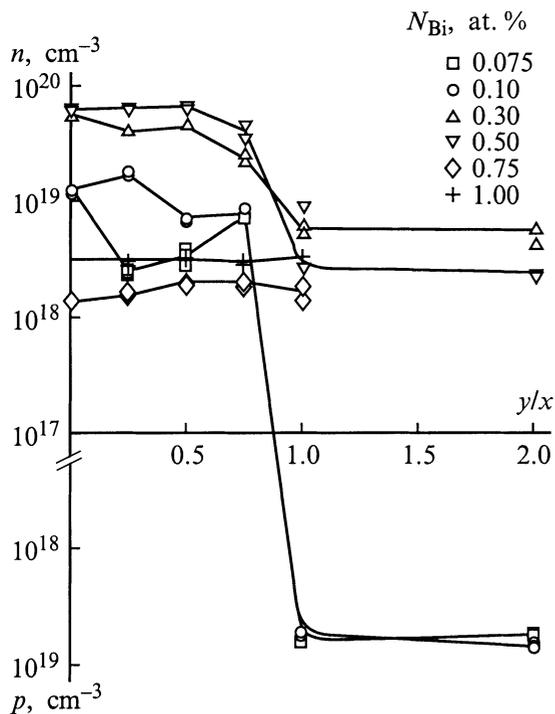
Согласно общепринятым представлениям Вi будучи элементом V группы и замещая в катионной подрешетке Pb — элемент IV группы, проявляет донорное действие, поставляя один электрон на атом примеси в зону проводимости [2]. Это согласуется с полученным экспериментальным результатом. Вместе с тем при больших концентрациях висмута ( $N_{\text{Вi}} > 0.5$  ат%) он проявляет нестабильное донорное действие. Концентра-

ция электронов в ряде образцов значительно (на порядок и более) ниже количества введенного висмута. Это можно объяснить, если предположить, что часть атомов Вi связывается в комплексы, а также может занимать другие положения в кристаллической решетке. Нам представляется возможным, что Вi может размещаться в анионной подрешетке и проявлять акцепторное действие (замещая селен — элемент VI группы). При этом переход некоторой части атомов из катионной в анионную подрешетку приведет к заметному снижению донорного действия висмута (этот эффект можно назвать "примесная самокомпенсация").

Дополнительную информацию о легирующем действии примеси и дефектообразовании в кристалле можно получить, изучая явление самокомпенсации. Суть этого явления состоит в том, что введение легирующей примеси стимулирует образование в полупроводнике электрически активных собственных дефектов, компенсирующих легирующее действие примеси. Для экспериментального



**Рис. 1.** Зависимость максимальной концентрации электронов от содержания висмута в сериях квазистехиометрических образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ .



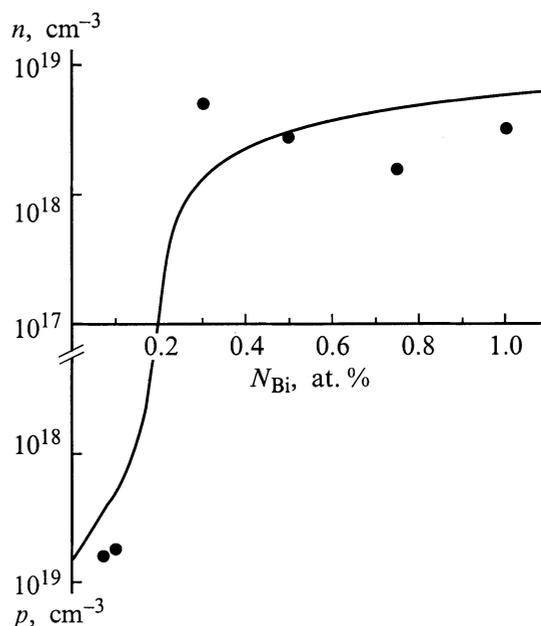
**Рис. 2.** Зависимости концентрации свободных носителей заряда в образцах  $Pb_{1-x}Bi_xSe_{1+y}$  от содержания избытка Se  $y/x$  и концентрации примеси  $N_{Bi}$ .

исследования эффекта самокомпенсации были изготовлены серии образцов, состав которых соответствовал химической формуле  $Pb_{1-x}Bi_xSe_{1+y}$ . Содержание висмута составляло 0.075, 0.1, 0.3, 0.5, 0.75, 1.0 ат% соответственно, а отношение избытка селена ( $y$ ) к содержанию примеси  $Bi$  ( $x$ ) было равно  $y/x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.2$ .

Положение границы области гомогенности определялось по точке смены типа зависимости концентрации свободных носителей заряда  $n$  от избытка селена  $y/x$  в относительных единицах  $n(y/x)$  (рис. 2). Как видно из рис. 2, зависимости концентрации свободных носителей от содержания избытка Se имеют сложный вид. Действительно, при большом содержании селена кривые имеют точку излома и тенденцию к насыщению. При малом содержании избытка Se полученные образцы имеют  $n$ -тип проводимости. Добавка в шихту селена способствует образованию акцепторных вакансий свинца, которые компенсируют донорное действие висмута. Это приводит к понижению концентрации электронов в зоне проводимости, а при содержании висмута  $N_{Bi} < 0.3$  ат% и к смене типа проводимости. Как следует из полученных экспериментальных данных, имеет место увеличение предельной концентрации компенсирующих дефектов по мере роста содержания висмута, т.е. наблюдается явление самокомпенсации (по разным данным, границе области гомогенности со стороны избытка селена соответствует величина  $\sim 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а мы в серии образцов с содержанием висмута 0.1 ат% ( $N_{Bi} = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ )

наблюдали перекомпенсацию донорного действия  $Bi$  акцепторными дефектами). Следует отметить также, что при содержании висмута  $N_{Bi} > 0.75$  ат% концентрация и тип носителей тока в исследованных образцах не зависят от количества введенного селена.

Как следует из теории самокомпенсации, развитой в работе [3], более полную информацию о процессах дефектообразования можно получить, исследуя зависимость концентрации носителей тока в образцах, предельно насыщенных селеном (что достигалось введением избытка селена в состав шихты и гомогенизирующим отжигом при изотермических условиях в парах селена), от содержания примеси висмута (точки на рис. 3). В этом случае концентрацию носителей заряда можно также рассчитать, используя теорию самокомпенсации примеси одиночными вакансиями [3]. Расчетная кривая изображена линией на рис. 3. Видно, что в области малых концентраций  $Bi$  экспериментальные данные и предсказания теории согласуются, компенсация донорной примеси висмута осуществляется двукратно заряженными акцепторными вакансиями свинца. При больших содержаниях висмута экспериментальная картина усложняется: экспериментальные значения концентрации электронов более чем в 2 раза меньше расчетного значения, т.е. имеет место более глубокая компенсация примеси, чем это следует из теории. Для ее объяснения необходимо учитывать более сложный характер поведения примеси  $Bi$  в  $PbSe$ , в частности возможное образование комплексов, включающих примесь и вакансии свинца, а также пере-



**Рис. 3.** Зависимость концентрации носителей заряда в образцах, предельно насыщенных селеном, от содержания  $Bi$ . Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по теории самокомпенсации (по модели компенсации двукратно заряженными донорными вакансиями свинца с энталпией образования  $H_V = 0.75 \text{ эВ}$  при температуре отжига  $650^\circ\text{C}$ ).

ход части атомов Вi в селеновую подрешетку (в этой позиции висмут будет проявлять акцепторное действие).

Таким образом, в работе установлено, что при небольших концентрациях (до 0.5 ат%) примесь Вi размещается преимущественно в свинцовой подрешетке PbSe. В этом положении висмут проявляет донорное действие и дает один электрон на атом примеси в зону проводимости.

При содержании примеси Вi более 0.5 ат% экспериментальная картина усложняется. Наблюдаемые особенности легирования висмутом PbSe можно объяснить образованием комплексов с участием атомов Вi и вакансий Рb (как нейтральных, так и заряженных), а также перераспределением атомов Вi между катионной и анионной подрешетками соединения. В пользу последнего свидетельствуют также немонотонные зависимости концентрации электронов в зоне проводимости от избытка селена, наблюдаемые в сериях образцов с содержанием Вi 0.075 и 0.1 ат% (см. рис. 2).

Авторы выражают глубокую признательность В.А. Зыкову за плодотворные дискуссии и В.И. Прошину за участие в измерениях и обсуждении результатов.

## Список литературы

- [1] В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова, С.А. Немов. ФТП, **29** (2), 309 (1995).
- [2] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца: РbТе, РbSe и РbS* (М., Наука, 1968).
- [3] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **28** (3), 369 (1994).

*Редактор Т.А. Полянская*

## Bi impurity in a PbSe compound

S.A. Nemov, P.A. Osipov

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