

УДК 621.315.592

САМОКОМПЕНСАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

Обзор

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

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

(Получен 25 октября 1993 г. Принят к печати 10 ноября 1993 г.)

Дан обзор современного состояния проблемы самокомпенсации в узкощелевых полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$. Изложена последовательная теория явления самокомпенсации для случаев компенсации одиночными вакансиями, заряженными парными комплексами и нейтральными комплексами. Проанализированы результаты экспериментального исследования самокомпенсации при введении различных донорных и акцепторных примесей в PbS, PbSe и PbTe, в узкощелевые твердые растворы $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ и $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$, а также в пленки халькогенидов свинца.

Введение

Самокомпенсация донорного или акцепторного действия примеси собственными дефектами заключается в том, что благодаря влиянию электрически активного действия увеличивается концентрация собственных дефектов, вносящих в полупроводник носители заряда противоположного знака по отношению к создаваемым рассматриваемой примесью, вследствие чего конечное донорное или акцепторное действие примеси значительно уменьшается. Самокомпенсация может существенным образом препятствовать достижению высоких концентраций носителей заряда путем легирования, она интересна также как один из возможных механизмов деградации сильно легированных образцов. Вместе с тем самокомпенсация дает простой и воспроизводимый метод приготовления высокоомных образцов.

Физическая сущность явления самокомпенсации состоит в следующем. Предположим, что полупроводник сильно легирован электрически активной примесью, для определенности акцепторной, которая в отсутствие собственных дефектов создала бы в валентной зоне дырки с концентрацией, соответствующей плотности акцепторов n_a . Если собственные дефекты, например вакансии (дефекты по Шоттки), обладают донорными свойствами, их образование в отсутствие акцепторов привело бы к появлению электронов в зоне проводимости. Рекомбинация дырок и электронов, создаваемых примесями и дефектами соответственно, уменьшает энергию системы, отнесенную к одной электронно-дырочной паре, на величину порядка ширины запрещенной зоны ϵ_g . Говоря другими словами, в отсутствие акцепторной примеси энергия образования точечного дефекта, обладающего донорными свойствами, в числе

прочих факторов определяется внесением электронов в зону проводимости,¹ а при наличии дырок, создаваемых акцепторами, электроны, вносимые вакансиями, занимают места в валентной зоне, и полная энергия образования вакансии оказывается ниже на величину порядка ϵ_g , чем в отсутствие акцепторной примеси. Этот энергетический выигрыш приводит к увеличению концентрации вакансий в процессе установления термодинамического равновесия в образце, и, таким образом, к компенсации акцепторов донорными вакансиями. Описанное явление называется самокомпенсацией потому, что именно электрически активное действие примеси является причиной появления дополнительного количества компенсирующих дефектов и уменьшения концентрации носителей, создаваемых примесью.

Таким образом, самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами является ярким примером статистического взаимодействия примесей и дефектов через электронную систему, которое может наблюдаться даже при полном отсутствии какого-либо динамического взаимодействия между ними.

Из сказанного выше ясно, что большая величина энергетической щели должна способствовать значительному проявлению самокомпенсации. В соединениях с широкой запрещенной зоной даже минимально возможная самокомпенсация препятствует легированию и ограничивает проводимость. В таких узкощелевых полупроводниках, как $A^{IV}B^{VI}$, эффект самокомпенсации выражен слабо при соотношениях компонентов соединения, обеспечивающих минимум количества компенсирующих дефектов.

Вместе с тем для полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ возникает противоположная практически важная задача — получение максимально компенсированных образцов с низкой концентрацией носителей тока. В этих материалах, несмотря на узость запрещенной зоны и благодаря относительно низкой энергии образования электрически активных дефектов, самокомпенсация может быть сильной при составах, максимально способствующих повышению концентрации дефектов. В то же время в нелегированных полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ малость энергии образования дефектов приводит к значительному отклонению состава образцов от стехиометрического и, как следствие, появлению больших концентраций носителей тока. Приготовление относительно высокоомных образцов $A^{IV}B^{VI}$, нелегированных и близких к стехиометрическим, требует обычно не только тщательной очистки исходных материалов от неконтролируемых примесей, но и регулируемого давления паров халькогена в процессе приготовления. Механизм самокомпенсации, автоматически приближающий величину проводимости к собственной, позволяет обойти эти трудности и воспроизводимым образом получать высокоомные материалы для использования в инфракрасной технике. Поэтому самокомпенсация имеет особенно важное практическое значение именно для полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$.

Хотя термин «самокомпенсация» был впервые введен Мэнделом [1-5], эффект наблюдался и ранее, в том числе в халькогенидах свинца, главным образом как фактор, препятствующий глубокому легированию образцов [6-9]. Позднее было произведено систематическое исследование физических аспектов самокомпенсации в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ в условиях, когда вследствие избытка одного из компонентов соединения самокомпенсация максимальна.

Полученные в процессе этого исследования экспериментальные данные и их теоретический анализ составляют материал настоящего обзора, причем

¹ Предполагается, что благодаря большой концентрации примесей и дефектов отсутствуют локализованные состояния в запрещенной зоне и нет смысла говорить об энергии активации электронов в зону проводимости с примесных уровней.

рассматривается главным образом максимально сильная самокомпенсация, в процессе которой получают наиболее высокоомные образцы. Для обеспечения максимальной самокомпенсации требуется избыток компонента, который вызывает эффект легирования, противоположный эффекту от примеси. Так, для наблюдения максимальной самокомпенсации акцепторов необходим избыток металла, обеспечивающий достижение равновесия образца с чистым металлом или с его насыщенным паром в процессе изготовления. Максимальная самокомпенсация доноров осуществляется при избытке халькогена.

1. Теория

При вычислении термодинамически равновесной концентрации дефектов, в частности, при самокомпенсации в цитированных выше статьях и монографиях [1-10] применяется метод, заключающийся в описании происходящих элементарных процессов (таких как образование вакансии, генерация и рекомбинация электронно-дырочных пар) в форме химических реакций и использовании закона действующих масс. Мы, однако, предпочитаем метод расчета, основанный непосредственно на поиске минимума термодинамического потенциала² как функции концентрации дефектов [11]. Как видно из расчета самокомпенсации, выполненного Равичем и др. [12], отказ от использования закона действующих масс не приводит к усложнению вычислений, в то же время метод минимизации термодинамического потенциала обладает некоторыми преимуществами, в частности, он позволяет легко вычислять константы равновесия и, кроме того, обобщать расчет на случай больших концентраций носителей тока, когда имеется статистическое вырождение.

Равновесная концентрация дефектов устанавливается в процессе приготовления образца, например, при его длительном отжиге. Если охлаждение образца после отжига происходит так быстро, что диффузией атомов в процессе охлаждения можно пренебречь, достигнутая концентрация дефектов сохраняется при температуре измерений, и в формулах, описывающих далее равновесные концентрации, T означает температуру отжига. Если же в процессе охлаждения происходит изменение концентрации дефектов, то следует принять во внимание, что обычно коэффициент диффузии резко, экспоненциально, зависит от температуры, поэтому в грубом приближении можно считать, что диффузия практически прекращается при некоторой температуре, которая и фигурирует в условии термодинамического равновесия. Мы продолжим обсуждение этого вопроса при рассмотрении полученных экспериментальных данных.

1.1. *Самокомпенсация акцепторов одиночными вакансиями.* Будем считать, что содержание примеси, для определенности акцепторной, находится в пределах растворимости и определяется количеством введенного вещества. Предположим также, что каждый атом примеси создает в полупроводнике одну дырку (или поглощает один электрон). Концентрация вакансий определяется минимумом термодинамического потенциала $\Phi = H - TS$, где S — энтропия и H — энтальпия, причем при вычислении Φ требуется учесть вклады вакансий и электронов.

Пусть H_V — энтальпия образования одной вакансии, т. е. энтальпия, затрачиваемая при удалении атома халькогена из узла решетки и перенесении его в насыщенный пар, находящийся в равновесии с образцом. При этом мы

² Равновесие системы соответствует минимуму термодинамического потенциала (свободной энергии Гиббса), если оно достигается в условиях постоянного давления. Если фиксирован объем, минимизируется свободная энергия (Гельмгольца), что в случае твердого тела не приведет к изменению расчета, лишь энтальпия образования дефекта заменяется энергией образования.

определяем величину H_V при условии, что электроны, поставляемые вакансиями, вносятся на дно зоны проводимости, причем дно зоны проводимости принимаем за начало отсчета энергии электронов, а отклонение энергии электрона от этого уровня относим к термодинамическому потенциалу электронной системы Φ_e

Конфигурационная энтропия вакансий с концентрацией n_V выражается формулой [11]

$$S_V = k_0 \ln \frac{N!}{(N - n_V)! n_V!}, \quad (1)$$

где N — концентрация узлов подрешетки халькогена, k_0 — постоянная Больцмана. Используя формулу Стирлинга, получаем следующее выражение для части термодинамического потенциала, зависящей от концентрации вакансий как явно, так и через концентрацию электронов:

$$\Phi = H_V n_V + k_0 T [(N - n_V) \ln (N - n_V) + n_V \ln n_V] + \Phi_e \quad (2)$$

Условие минимума термодинамического потенциала имеет вид

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_V} \right)_T = 0. \quad (3)$$

При дифференцировании электронного вклада в Φ используем определение химического потенциала электронов

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi_e}{\partial n_e} \right)_T, \quad (4)$$

где n_e — полная концентрация электронов как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, т. е. $dn_e = d(n - p)$, где n — концентрация электронов проводимости, p — концентрация дырок.

Пусть каждая вакансия вносит в кристалл ν электронов: для однозарядных донорных вакансий $\nu = 1$, для двухзарядных $\nu = 2$, для акцепторных вакансий параметр ν принимает соответствующие отрицательные значения. Тогда легко найти производную Φ_e по концентрации вакансий

$$\left(\frac{\partial \Phi_e}{\partial n_V} \right)_T = \left(\frac{\partial \Phi_e}{\partial n_e} \right)_T \frac{dn_e}{dn_V} = \mu \nu, \quad (5)$$

и условие термодинамического равновесия (3) приводит к уравнению

$$H_V - k_0 T \ln \frac{N}{n_V} + \nu \mu = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) требуется решить совместно с условием электронейтральности кристалла

$$p - n = n_a - \nu n_V \quad (7)$$

и формулами для концентраций электронов и дырок, которые для случая невырожденной статистики имеют вид

$$n = N_c e^{\mu^*}, \quad (8)$$

$$p = N_v e^{-(E_g^* + \mu^*)}, \quad (9)$$

где $\mu^* = \mu/k_0T$ — приведенный химический потенциал, $E_g^* = E_g/k_0T$, E_g — ширина запрещенной зоны, N_c и N_v — эффективные плотности состояний,

$$N_{c,v} = \frac{2(2\pi m_{n,p}^* k_0T)^{3/2}}{h^3}, \quad (10)$$

m_n^* и m_p^* — эффективные массы электронов и дырок соответственно. Величину N_v в единицах k_0T обозначим H_v^* .

Определяя ν из (6) и подставляя в (8) и (9), получаем следующее уравнение для разности $p-n$:

$$p - n = N_v e^{-E_g^*} e^{H_v^* \nu} \left(\frac{n_v}{N}\right)^{1/\nu} - N_c e^{-H_v^* \nu} \left(\frac{N}{n_v}\right)^{1/\nu}. \quad (11)$$

Если при охлаждении образца от температуры приготовления до температуры измерений концентрация вакансий постоянна, то в соответствии с уравнением электронейтральности (7) не изменяется и разность $p-n$. Следовательно, вычислив величину $p-n$ при температуре установления равновесия, мы получаем ее значение и при низких температурах, где она при достаточно большом отклонении от собственной концентрации носителей равна либо p , либо n и может быть определена экспериментально, например, из эффекта Холла. Таким образом, для определения концентрации носителей при температуре измерений требуется решить уравнения (7) и (11), содержащие две неизвестных величины — $p-n$ и n_v .

Прежде чем решать задачу в общем виде, рассмотрим уравнение (11) в некоторых частных случаях. Найдем концентрацию акцепторов, при которой $p-n=0$, т. е. образец обладает собственной проводимостью. Для этого решим (11) относительно n_v при $p-n=0$, а затем найдем величину n_a из (7). Величина $n_a = n_a^*$, при которой происходит полная компенсация акцепторов вакансиями, равна

$$n_a^* = \nu N \left(\frac{N_c}{N_v}\right)^{\nu/2} \exp\left(-H_v^* + \frac{\nu}{2} E_g^*\right) \quad (12)$$

(в случае легирования донорами соответствующий параметр обозначается n_d^*).

Если энтальпия образования вакансии H_v^* неизвестна, то в качестве подгоночного параметра можно использовать величину n_a^* . Удобно перейти к безразмерным величинам

$$\tilde{p} = \frac{p-n}{n_i}, \quad \alpha = \frac{n_a}{n_a^*}, \quad \nu = \frac{\nu n_v}{n_a^*}, \quad (13)$$

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

$$n_i = (N_v N_c)^{1/2} \exp(-E_g^*/2). \quad (14)$$

Из (11) с учетом (7) в безразмерных переменных получаем уравнение

$$\tilde{p} = (\alpha - \delta \tilde{p})^{1/\nu} - (\alpha - \delta \tilde{p})^{-1/\nu}, \quad (15)$$

содержащее один параметр

$$\delta \equiv n_i/n_a^* \quad (16)$$

В случае сильной самокомпенсации разность $p-n$ мала по сравнению с концентрацией примеси n_a , откуда следует, что $|\delta\bar{p}| \ll \alpha$, и уравнение (15) дает зависимость искомой величины \bar{p} от безразмерной концентрации примеси α

$$\bar{p} = \alpha^{1/\nu} - \alpha^{-1/\nu} \quad (17)$$

Переходя к размерным величинам в (17), получаем для случая однозарядных вакансий ($\nu = 1$)

$$p - n = n_i \frac{n_a^2 - n_a^{*2}}{n_a n_a^*} \quad (17a)$$

и для двухзарядных вакансий ($\nu = 2$)

$$p - n = n_i \frac{n_a - n_a^*}{\sqrt{n_a n_a^*}} \quad (17b)$$

В предельном случае больших концентраций примеси, $n_a \gg n_a^*$, разность $p-n \sim n_a$ при $\nu = 1$ и $p-n \sim n_a^{1/2}$ при $\nu = 2$.

Сильная самокомпенсация имеет место в широком интервале концентраций примеси, включающем точку полной компенсации n_a^* , если изменение концентрации носителей мало по сравнению с изменением содержания примеси, т. е. когда мала производная $d(p-n)/dn_a$. Вычислив эту производную из (17a) и (17b), легко показать, что условие сильной самокомпенсации при $n_a \sim n_a^*$ сводится к малости параметра δ , определяемого формулой (16). При $\delta \ll 1$ самокомпенсация остается сильной, и $|p-n| \ll n_a$ по всей области изменения n_a справа от точки $n_a = n_a^*$; условие $|p-n| \ll n_a$ не соблюдается и выражение (17) несправедливо лишь в области малых концентраций примеси, включая случай отсутствия примеси, $n_a = 0$.

Уравнение (15) можно без труда решить в общем виде во всей области изменения n_a , если искать обратную функцию $\alpha(\bar{p})$. Для этого достаточно произвести замену переменных $y = (\alpha - \delta\bar{p})^{1/\nu}$ и решить получающееся квадратное уравнение для y , а затем найти α по формуле $\alpha = \delta\bar{p} + y^\nu$. Приведем результат, полученный в [12] для случая двухзарядных вакансий ($\nu = 2$):

$$\alpha = \delta\bar{p} + \bar{p}^2/2 + 1 + \bar{p}\sqrt{\bar{p}^2/4 + 1} \quad (18)$$

Формула (18) позволяет не только описать зависимость концентрации носителей от содержания примеси, но и выразить параметр δ и, следовательно, n_a^* через безразмерную концентрацию электронов при отсутствии примеси $\bar{n}_0 = \bar{p}|_{\alpha=0}$:

$$n_a^* = \frac{n_i}{\delta} = n_i \frac{n_0}{\bar{n}_0^2/2 + 1 - \bar{n}_0\sqrt{\bar{n}_0^2/4 + 1}} \quad (19)$$

Величина \bar{n}_0 известна из диаграммы состояний. Таким образом, зная диаграмму состояний нелегированных соединений $A^{IV}B^{VI}$, можно найти параметры n_a^* и δ , определяющие зависимость концентрации носителей от содержания примеси в случае самокомпенсации примеси вакансиями.

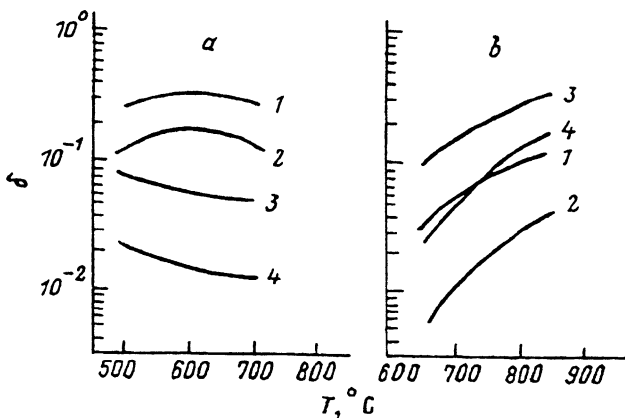


Рис. 1. Параметр самокомпенсации δ как функция температуры установления равновесия для PbSe (а) и PbS (б) при самокомпенсации акцепторов (1, 2) и доноров (3, 4) ионизованными однократно (1, 3) и двукратно (2, 4) вакансиями.

На рис. 1 приведены значения параметра самокомпенсации δ для PbSe и PbS, вычисленные Бытенским [12] указанным выше способом с использованием диаграмм состояний из [13]. В случае самокомпенсации акцепторов однократно ионизованными донорными вакансиями $\nu = 1$, двукратно — $\nu = 2$. При самокомпенсации доноров однократно и двукратно ионизованными акцепторными вакансиями приведенные выше формулы можно записать аналогичным образом. Из рисунков видно, что в рассмотренной области температур в селениде и сульфиде свинца имеет место сильная самокомпенсация как доноров, так и акцепторов. Наибольшая самокомпенсация, согласно расчету, должна наблюдаться в PbSe при легировании донорами и избытке селена ($\delta = 0.014$ при температуре 700°C) и в PbS с акцепторами и избытком свинца ($\delta = 0.006$ при 650°C). Двукратно ионизованные компенсирующие дефекты обеспечивают заметно более высокую степень максимальной самокомпенсации, чем ионизованные однократно.

Следует отметить, что точность расчета параметров δ и n_a^* по формуле (19) в случае сильной самокомпенсации ($\delta \ll 1$, $n_0 \gg 1$) относительно невелика. При $n_0 \gg 1$ из (19) следует $\delta \approx n_0^{-3}$, и погрешности при вычислении n_i и измерении n_0 могут приводить к значительным ошибкам в расчете параметров самокомпенсации. По этой причине расчет δ в PbS при легировании акцепторами менее надежен, чем в PbSe, и дает лишь порядок величины этого параметра.

Что касается PbTe, то расчет для самокомпенсации доноров вакансиями свинца дал величину $\delta \sim 1$ в широком интервале температур, откуда следует, что самокомпенсация доноров вакансиями выражена слабо. Для акцепторов в PbTe оказалось, что $\delta \gg 1$, т. е. самокомпенсация акцепторов одиночными точечными дефектами вообще не имеет места в теллуриде свинца. Причиной относительно высоких значений параметра самокомпенсации δ в теллуриде свинца заключается в малости энергетического зазора между двумя экстремумами валентной зоны по сравнению с сульфидом и селенидом свинца. При повышении температуры этот зазор уменьшается, край зоны тяжелых дырок оказывается выше L -экстремума, и при температурах отжига ($\sim 700^\circ\text{C}$) запрещенная зона, ограниченная вершиной зоны тяжелых дырок, оказывается в PbTe заметно меньше, чем в PbSe и PbS.

Таким образом, расчет в приближении самокомпенсации одиночными вакансиями приводит к выводу, что в PbTe не должно быть сильного эффекта. Далее мы увидим, однако, что учет ассоциаций вакансий с примесными атомами приводит к существенно иному результату.

1.2. Самокомпенсация комплексами примесь — вакансия. Сравнение полученных выше результатов с изложенными далее экспериментальными данными показывает, что самокомпенсация электрически активного действия примесей в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ одиночными вакансиями оказывается недостаточно сильной, чтобы объяснить наблюдаемые закономерности. В частности, значительная самокомпенсация имеет место при легировании теллурида свинца, где согласно расчету, выполненному в разделе 1.1, рассматриваемый эффект должен отсутствовать или быть выражен слабо. Наряду с одиночными вакансиями образование комплексов, состоящих из примесных атомов и вакансий, может существенно понизить энергию дефектов и вследствие этого существенно увеличить эффект самокомпенсации, а также изменить характер зависимости концентрации носителей тока от содержания легирующей примеси.

При изучении влияния комплексообразования на самокомпенсацию первыми были рассмотрены простейшие комплексы типа вакансия—примесный атом [¹⁴, ¹⁵]. Если считать, что примесные атомы ионизуются однократно, а вакансии двухзарядны, то парные комплексы оказываются заряженными, создавая один носитель тока на каждый комплекс.

Для вычисления конфигурационной энтропии комплексов требуется найти число способов, которыми можно разместить в решетке n_k комплексов при заданной полной концентрации примесных акцепторных центров n_a . Число способов размещения в кристалле n_a примесных атомов дает несущественную для расчета константу, которую мы не приводим. Число способов размещения n_k вакансий, входящих в комплексы вокруг n_a примесных атомов, равно [¹⁵]

$$W_k = \frac{Z^{n_k} n_a!}{n_k! (n_a - n_k)!} \quad (20)$$

где Z — число узлов вблизи примеси, которые могут быть вакантными. Если примесь замещения и вакансия в кристалле типа NaCl находятся в различных подрешетках, то $Z=6$, если в одной и той же подрешетке, то $Z=12$. С помощью формулы Стирлинга из (20) получаем следующее выражение для энтропии комплексов:

$$S_k = k_0 \ln W_k = k_0 n_a \ln \frac{n_a}{n_a - n_k} + k_0 n_k \ln \frac{Z (n_a - n_k)}{n_k} \quad (21)$$

Такое же выражение (с точностью до константы и малых, квадратичных по n_k/N и n_a/N , членов) получается при вычислении числа способов размещения n_k комплексов и $n_a - n_k$ свободных атомов примеси в N узлах.

Для дальнейших расчетов необходима производная от энтропийного члена в термодинамическом потенциале

$$\frac{\partial}{\partial n_k} (-S_k T) = -k_0 T \ln \frac{Z (n_a - n_k)}{n_k} \quad (22)$$

Полный термодинамический потенциал Φ получается добавлением к (2) термодинамического потенциала комплексов

$$\Phi_k = H_k n_k - S_k T, \quad (23)$$

где H_k — энтальпия образования комплекса, равная разности H_V и энергии связи примесного атома с вакансией $\Delta\varphi = H_V - H_k$.

В условиях термодинамического равновесия обращаются в нуль производные Φ по концентрациям одиночных вакансий n_V и комплексов n_k . Первое из этих условий, как и в отсутствие комплексообразования, дает уравнение (6), и с использованием (8) и (9) — уравнение (11). Дальнейшие преобразования мы выполним при $\nu = 2$. Аргументы в пользу такого выбора будут приведены в разделе 2.1. Уравнение электронейтральности при наличии как комплексов, так и одиночных вакансий имеет вид

$$p - n = n_a - 2n_V - 2n_k. \quad (24)$$

Условие обращения в нуль производной $(\partial\Phi/\partial n_k)_T$ дает уравнение

$$H_k - k_0 T \ln \frac{Z(n_a - n_k)}{n_k} + 2\mu = 0. \quad (25)$$

Это добавочное уравнение позволяет найти n_k как функцию n_V после исключения μ из (6) и (25):

$$n_k = \frac{Z n_a n_V e^{\Delta\varphi^*}}{N \left(1 + Z e^{\Delta\varphi^*} \frac{n_V}{N} \right)}, \quad (26)$$

где $\Delta\varphi^*$ — энергия связи комплекса в единицах $k_0 T$.

Уравнения (11), (24) и (26) с тремя неизвестными n_V , n_k и $p-n$ решены в [15]. Мы приведем здесь относительно более простое решение для случая сильной самокомпенсации, когда $|p-n| \ll n_a$. Как и в предыдущем разделе, используем в качестве параметра теории определяемую формулой (12) величину n_a^* и безразмерные переменные (13). Параметр n_a^* , как и ранее, не зависит от величин, характеризующих комплексообразование. В отсутствие примесей комплексов нет, и параметр n_a^* можно найти из диаграммы состояний по формуле (19). Благодаря комплексообразованию концентрация примеси, соответствующая полной компенсации ($p-n=0$), отклоняется от n_a^* в сторону увеличения — формула приведена далее.

Пренебрегая разностью $p-n$ в уравнении электронейтральности и исключая n_k с помощью (26), находим n_V как функцию n_a . В безразмерных переменных (13) эта функция имеет вид

$$\nu = \alpha V(\beta\alpha), \quad (27)$$

где β — параметр комплексообразования,

$$\beta \equiv \frac{1}{N} Z e^{\Delta\varphi^*} n_a^*, \quad (28)$$

и $V(\beta\alpha)$ — функция, определяющая отношение числа одиночных вакансий к количеству примеси, т. е. степень самокомпенсации одиночными вакансиями в присутствии комплексов,

$$V(x) = (1/x) \left[\sqrt{(1+x/2)^2 + 2x} - (1+x/2) \right]. \quad (29)$$

Подставляя (27) в формулу (11) в безразмерном виде

$$\tilde{p} = \nu^{1/2} - \nu^{-1/2}, \quad (30)$$

находим $\tilde{p}(\alpha)$, т. е. искомую зависимость концентрации свободных носителей от содержания примеси.

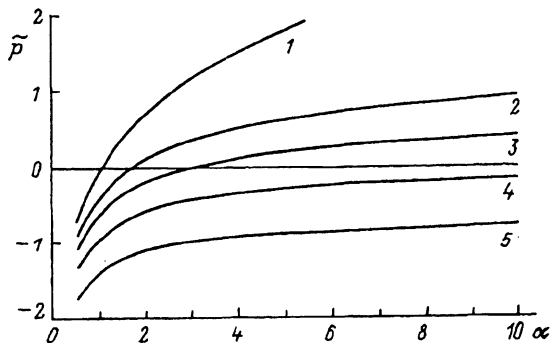


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока от содержания примеси в безразмерных величинах (13), построенная по формулам (30), (27) и (29) при различных значениях параметра комплексообразования β : 1 — $\beta = 0$, 2 — 0.5, 3 — 1.0, 4 — 2.0, 5 — 4.0.

При $\beta\alpha \ll 1$ комплексы не влияют на концентрацию вакансий и носителей заряда, самокомпенсация осуществляется одиночными вакансиями, $V(\beta\alpha) \approx 1$, $\nu \approx \alpha$. Зависимость $\tilde{p}(\alpha)$ в этом частном случае сильной самокомпенсации дается формулой (17), а при малых содержаниях примеси, когда условие $|p-n| \ll n_a$ не выполняется, следует пользоваться формулой (18).

В противоположном частном случае большой концентрации примеси, $\beta\alpha \gg 1$, самокомпенсация обусловлена главным образом образованием комплексов, $V(x) \approx 2x^{-1}$, $\nu \approx 2\beta^{-1}$, и концентрация носителей тока приближается к насыщению с ростом α :

$$\tilde{p} \approx \sqrt{2/\beta} - \sqrt{\beta/2}. \quad (31)$$

В отличие от функции (17), которая всегда растет с увеличением концентрации примеси и становится положительной величиной при достаточно большом содержании примеси, при наличии комплексов предельное значение \tilde{p} может иметь любой знак или быть близким к нулю (при $\beta \approx 2$).

На рис. 2 представлены кривые $\tilde{p}(\alpha)$, построенные по приведенным выше формулам при различных значениях параметра β . В отсутствие комплексообразования ($\beta = 0$) кривая пересекает ось абсцисс при $\alpha = 1$ ($n_a = n_a^*$), и $\tilde{p} \sim \alpha^{1/2}$ в области больших значений α . В интервале значений параметра комплексообразования $0 < \beta < 2$ точка полной компенсации сдвигается в область $\alpha > 1$, и зависимость $\tilde{p}(\alpha)$ в области больших концентраций акцепторов достигает насыщения, имеем образцы p -типа проводимости в пределе больших концентраций. Если $\beta \gg 2$, величина $p-n$ нигде не обращается в нуль, образцы остаются электронными при любых концентрациях акцепторов благодаря образованию донорных вакансий как одиночных, так и связанных в комплексы, т. е. имеет место «перекомпенсация». При $\beta \approx 2$ в широкой области содержания примеси могут быть получены образцы со сколь угодно близкими к собственным концентрациям носителей тока.

1.3. Самокомпенсация нейтральными комплексами. Если двухзарядная вакансия образует комплекс с двумя однократно ионизованными примесными атомами, заряд которых имеет противоположный знак, получается нейтральный комплекс. В некоторых работах, например [16], было показано, что существование таких нейтральных ассоциаций в полупроводниках типа $A^{IV}V^{VI}$ возможно и к тому же более вероятно, чем заряженных комплексов (подробнее см. далее, раздел 2.2). Расчет самокомпенсации комплексами, состоящими из вакансии и двух примесных атомов, был произведен Равичем и др. [17].

Обозначая, как и в предыдущем разделе, число комплексов n_k и полное число примесных атомов n_a , определяем число способов размещения в решетке n_k комплексов и $n_a - 2n_k$ свободных примесных атомов, учитывая тем самым изменение конфигурационной энтропии примеси благодаря связыванию двух примесных атомов в каждом комплексе. Первая из упомянутых величин равна

$$W_k^{(1)} = \frac{Z^{n_k} N!}{n_k! (N - n_k)!} \quad (32)$$

Здесь Z — число способов, которыми можно разместить два атома примеси в комплексе вблизи одной вакансии. Мы не будем уточнять величину Z , отметим лишь, что она порядка 10 или больше, в зависимости от возможных конфигураций комплекса. Далее мы увидим, что Z вместе с другой неизвестной величиной — энергией связи комплекса $\Delta\varphi$ — входит в параметр, подлежащий подгонке.

Умножая W_k на зависящее от n_k число способов размещения $n_a - 2n_k$ одиночных атомов примеси в N узлах и вычисляя логарифм произведения, получаем [17] с точностью до константы полную энтропию, связанную с комплексобразованием,

$$S_k = k_0 n_k \left[\ln \frac{Z (n_a - 2n_k)^2}{N n_k} - 1 \right] - k_0 n_a \ln (n_a - 2n_k), \quad (33)$$

и производную,

$$\frac{\partial (-S_k T)}{\partial n_k} = -k_0 T \ln \frac{Z (n_a - 2n_k)^2}{N n_k}. \quad (34)$$

Дальнейший ход расчета аналогичен выполненному в предыдущем разделе для случая заряженных парных комплексов. Равенство нулю производной от термодинамического потенциала Φ по n_k дает те же уравнения (6) и (11), в которых следует положить $\nu = 2$, уравнение (11) в безразмерных переменных (13) имеет вид (30). Дифференцирование по n_k приводит вместо (25) к уравнению

$$H_k - k_0 T \ln \frac{Z (n_a - 2n_k)^2}{N n_k} + 2\mu = 0. \quad (35)$$

Соотношение электронейтральности имеет ту же форму (24), что и для нейтральных комплексов. В случае сильной самокомпенсации, $|p - n| \ll n_a$, из (24) следует, что в числителе под знаком логарифма в (35) находится величина $(2n_k)^2$. Исключая μ из (6) и (35), получаем выражение для концентрации нейтральных комплексов n_k

$$n_k = 4Z n_v^3 \frac{e^{\Delta\varphi^*}}{N^2}. \quad (36)$$

Далее из (24) и (36) получаем связывающее концентрации вакансий и примеси уравнение

$$\alpha = \nu + \gamma \nu^3, \quad (37)$$

содержащее (в безразмерной форме) один параметр комплексобразования

$$\gamma = \frac{1}{N^2} Z e^{\Delta\varphi^*} n_a^{*2}. \quad (38)$$

Функция $\nu(\bar{p})$ может быть получена из (30):

$$v = \bar{p}^2/2 + 1 + \bar{p}\sqrt{\bar{p}^2/4 + 1}. \quad (39)$$

Подстановка этого выражения в (37) дает функцию $\alpha(\bar{p})$, т. е. искомую связь между концентрациями носителей тока и примесных центров. При относительно малых содержаниях примеси комплексы почти отсутствуют, и можно пренебречь последним членом в (37), при этом получается формула (17), описывающая сильную самокомпенсацию одиночными вакансиями. В области больших концентраций примеси самокомпенсация осуществляется главным образом комплексами, несмотря на рост плотности одиночных вакансий. В этом случае кубический член в (37) велик по сравнению с линейным, $\alpha \approx \gamma v^3$, и из (30) следует формула, описывающая зависимость $\bar{p}(\alpha)$:

$$\bar{p} \approx (\alpha/\gamma)^{1/6} - (\gamma/\alpha)^{1/6}. \quad (40)$$

Согласно (40), с увеличением содержания примеси концентрация носителей растет, но этот рост значительно медленнее, чем при отсутствии комплексов, и характер зависимости $\bar{p}(\alpha)$ в области больших α слабо отличается от насыщения, имеющего место при самокомпенсации парными комплексами.

2. Эксперимент

Выше было указано, что получение образцов соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ с низкими концентрациями носителей тока связано со значительными трудностями вследствие образования большого количества собственных дефектов. Вместе с тем концентрации носителей тока, на порядок или более отличающиеся от содержания электрически активных примесей, в ряде случаев наблюдались в сильно легированных образцах $A^{IV}B^{VI}$. Одной из причин снижения концентраций носителей был пиннинг уровня химического потенциала глубокими и резонансными примесными уровнями, расположенными вблизи краев электронной и дырочной зон или в глубине энергетической щели [18]. Однако низкие концентрации носителей нередко имели место и в отсутствие примесных уровней в соответствующей энергетической области. Эти экспериментальные данные объяснили Кайданов и др. в [12] эффектом самокомпенсации электрически активного действия примесей собственными дефектами. Систематическое экспериментальное исследование самокомпенсации ряда донорных и акцепторных примесей в различных полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ произвели Немов и др. (см. [12, 14, 15, 17] и цитируемые далее работы).

2.1. Самокомпенсация в селениде и сульфиде свинца. Первым соединением типа $A^{IV}B^{VI}$, в котором систематически исследовалась максимальная самокомпенсация и для которого с ее помощью получены образцы с низкой концентрацией электронов и дырок, был PbSe, легированный акцепторной примесью таллия [12]. Образцы PbSe с содержанием таллия до 0.8 ат% были получены методом горячей прессовки с последующим отжигом в течение 100 ч при температуре 650 °C. Концентрация носителей тока определялась холловским методом при комнатной температуре.

Знак и величина постоянной Холла сильно зависели как от концентрации таллия, так и от избытков свинца или селена. При больших избытках халькогена образцы были p -типа проводимости, причем холловская концентрация дырок приблизительно соответствовала концентрации атомов таллия $n_{\text{т}}$. При больших избытках свинца в зависимости от $n_{\text{т}}$ получались образцы как n -, так и p -типа проводимости концентрации, носителей тока были более чем на порядок ниже $n_{\text{т}}$.

Чтобы найти составы образцов, при которых имела место максимальная самокомпенсация, прежде всего измерялись зависимости концентрации носителей

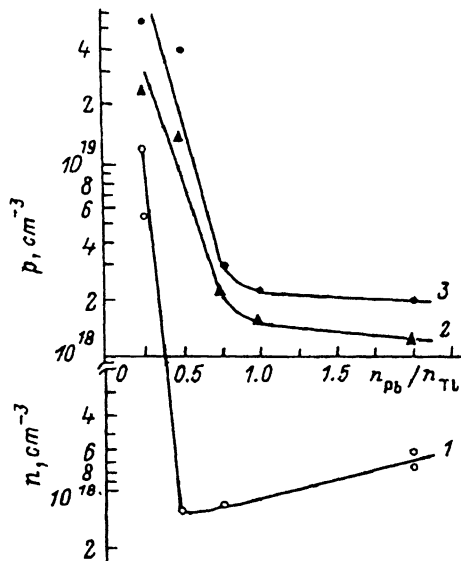


Рис. 3. Экспериментальная зависимость концентраций носителей тока в PbSe : TI от количества введенного избыточного свинца в относительных единицах (n_{Pb}/n_{TI}) при различных значениях содержания таллия [12] (n_{TI} , ат%: 1 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.8).

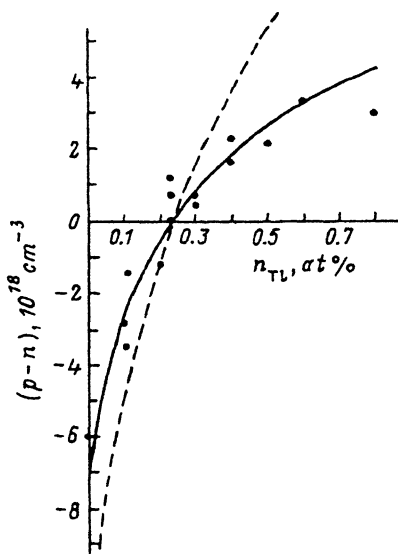


Рис. 4. Зависимость концентрации носителей тока от содержания таллия (n_{TI}) в образцах PbSe : TI, находящихся в равновесии с фазой свинца [12]. Точки — эксперимент, кривые — расчет для однократно (штриховая линия) и двукратно (сплошная) ионизованных компенсирующих дефектов.

от избытков Pb и Se относительно «стехиометрического» состава, соответствующего формуле $Pb_{1-x}Ti_xSe$. Типичные зависимости концентрации носителей тока от избытка свинца n_{Pb} , соответствующие нескольким значениям концентрации TI, приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что характер зависимости резко меняется при n_{Pb} около $(0.5 \div 0.8) n_{TI}$: При больших избытках свинца изменение концентрации носителей как функции n_{Pb} не превышает разброса экспериментальных точек для различных образцов. Появление излома кривой означает, что при указанной концентрации n_{Pb} достигается граница области гомогенности PbSe со стороны избытка свинца при легировании примесью таллия.

Холловские концентрации при больших избытках свинца, где зависимость n, p от n_{Pb} оказывается слабой, соответствуют концентрациям электронов и дырок при максимальной самокомпенсации акцепторной примеси TI собственными дефектами, обладающими донорными свойствами. Поскольку при температуре измерения коэффициента Холла собственная концентрация носителей мала по сравнению с холловской, вычисляемая выше разность $p-n$, не зависящая от температуры, практически совпадает с p в дырочных образцах и с $-n$ — в электронных. Эти величины в области максимальной самокомпенсации как функции n_{TI} приведены на рис. 4. Для составов с фиксированной концентрацией n_{TI} , при которых наблюдался большой разброс p или n , приведено несколько экспериментальных точек.

Из рисунка видно, что при $n_{TI} \approx 0.24$ ат% ($\sim 4 \cdot 10^9$ см $^{-3}$) происходит изменение типа проводимости образцов. Концентрации носителей имеют порядок величины $(1 \div 3) \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Наименьшая холловская концентрация $4 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ получена при содержании таллия, близком к точке смены знака проводимости, т. е. к точке полной самокомпенсации, $n_{TI} = n_{TI}$. В то же время в образцах с такой концентрацией таллия особенно велик разброс экспериментальных точек.

Для объяснения полученных экспериментальных данных авторы [12] привлекли представление о самокомпенсации акцепторных свойств таллия простыми собственными дефектами (вакансиями), образующимися при температуре отжига и замораживающимся при охлаждении до комнатной температуры. Формулы, выведенные в разделе 1.1, позволяют вычислить концентрацию носителей тока как функции содержания таллия при избытке свинца. В работе [12] величина n_{Tl}^* рассматривалась как подгоночный параметр, легко определяемый непосредственно из экспериментальной кривой.

При вычислении интегральной плотности состояний N_v в [12] учитывалась вторая валентная зона в PbSe [19], край которой расположен глубже главного экстремума на величину $\Delta E_v = 0.10$ эВ при 923 К, и узкая примесная полоса таллия [18, 20, 21] внутри валентной зоны на глубине $E_{\text{Tl}} \approx 0.14$ эВ. Состояния примесной полосы следует включить в полную плотность состояний в валентной зоне N_v , поскольку при понижении температуры в компенсированных образцах с относительно низкой концентрацией носителей все дырки переходят из примесных состояний в валентную зону и частично рекомбинируют, так что сохраняется разность $p-n$, где при высоких температурах в величину p входит концентрация дырок в примесной зоне. В результате учета второй валентной зоны и примесной полосы эффективная величина N_v оказывается равной

$$N_v = N_{v1} + N_{v2} e^{-\Delta E_v/k_0T} + 2N_{\text{Tl}} e^{-E_{\text{Tl}}/k_0T}, \quad (41)$$

где N_{v1} и N_{v2} — плотности состояний в зонах легких и тяжелых дырок соответственно. Учтено, что в примесной полосе содержится два электронных состояния на каждый атом таллия [18, 21].

Расчет показал [12], что при температуре отжига основной вклад в N_v вносит зона тяжелых дырок. Собственная концентрация равна $n_i \approx 3.3 \cdot 10^{18}$ см⁻³, и при $n_{\text{Tl}}^* \approx 0.24$ ат% параметр самокомпенсации мал по сравнению с единицей, $\delta = 0.13$, что подтверждает возможность сильной самокомпенсации простыми дефектами. Сравнение значений δ , полученных из измерений самокомпенсации и из диаграммы состояний (рис. 1, а), показывает, что согласие достигается, если считать, что каждый дефект дает два электрона. Именно таким свойством, согласно теоретическим расчетам [22, 23], обладают в соединениях типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ вакансии халькогена, образующиеся в большом количестве при избытке металла.

Решая далее уравнение (18) относительно \bar{p} при $\alpha = 0$, можно найти концентрацию носителей в отсутствие примеси, соответствующую границе области гомогенности на диаграмме состояний. Такой расчет для PbSe: Tl дал концентрацию электронов $n_0 = 6.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³, в то время как экспериментальное значение [13] равно приблизительно $6 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Близость расчетной и экспериментальной величин означает, что можно, используя диаграмму состояний, вычислить параметр n_{Tl}^* и, таким образом, рассчитать экспериментально полученную в [12] зависимость концентрации носителей от содержания таллия вообще без подгоночных параметров.

На рис. 4 представлена теоретическая кривая, изображающая эту зависимость. Расчетная кривая согласуется с экспериментальными данными во всем интервале изменений концентрации таллия. Согласие теории с экспериментом заметно ухудшается, если предположить, что каждая вакансия халькогена создает один электрон: в этом случае наклон теоретической кривой, как видно из рис. 4, значительно больше, чем наблюдаемый экспериментально. Расхождение имеет место в этом случае независимо от того, какая точка расчетной кривой совмещается с экспериментальной путем подгонки, $n_{\text{Tl}} = 0$ или $p-n=0$. Таким образом, сравнение теории с экспериментом позволяет

сделать вывод, что вакансии в PbSe двухзарядны и характер легирования селенида свинца таллием хорошо описывается моделью, в которой акцепторное действие примеси таллия компенсируется донорным действием простых вакансий селена.

Наблюдаемое согласие расчетных величин с экспериментальными при температуре отжига 650 °C свидетельствует также о том, что термодинамически равновесная концентрация собственных дефектов достигается в данном случае при температуре отжига. Имеющиеся формулы позволяют без подгоночных параметров рассчитать также зависимость концентрации носителей от температуры установления равновесия. Была предпринята попытка изменить концентрацию вакансий путем повышения температуры отжига в эксперименте на 50 °C. Увеличение концентрации компенсирующих дефектов действительно наблюдалось, но оно оказалось заметно меньше расчетного. Это означает, по-видимому, что при увеличении температуры отжига равновесная концентрация вакансий в процессе охлаждения образца не замораживается полностью, а только соответствует несколько более низкой температуре.

В работе [12] одновременно с PbSe : Tl исследовалась также самокомпенсация при легировании PbS той же примесью. Впоследствии авторами [24] было проведено более детальное изучение этого материала. Самокомпенсация таллия в сульфиде свинца оказалась более глубокой, чем в селениде: типичные концентрации носителей на порядок ниже, концентрация таллия, при которой изменяется знак заряда носителей, значительно выше ($n_{\text{Tl}}^* \approx 1.5$ ат%). В области малых концентраций носителей (вблизи $n_{\text{Tl}} \sim n_{\text{Tl}}^*$) в PbS наблюдается еще больший разброс экспериментальных точек, чем в PbSe.

Эти результаты качественно соответствуют теории, использованной при интерпретации экспериментальных данных, полученных для PbSe : Tl. Из-за большей ширины запрещенной зоны E_g собственная концентрация носителей в PbS ниже, чем в PbSe, что приводит к более чем на порядок меньшим значениям параметров δ , увеличению n_a^* и, как следствие к более низким концентрациям носителей. Понятен и сильный разброс экспериментальных значений p — n : при высокой степени самокомпенсации достаточно небольшой флуктуации параметров, определяющих концентрации примесей и дефектов, чтобы резко изменить разностную концентрацию носителей. По этой же причине следует ожидать, что образцы с малыми значениями p — n сильно неоднородны.

Количественный расчет эффекта самокомпенсации в PbS затруднен недостатком информации о второй валентной зоне, примесных зонах и эффективных массах носителей при высоких температурах. Использование параметра δ , приведенного на рис. 2, *b*, приводит к удовлетворительному полуколичественному согласию теории с экспериментом. Однако вычисленная величина собственной концентрации n_i очень чувствительна к выбору энергетических зазоров E_g и ΔE_v , а параметры самокомпенсации — к значению n_i . Поэтому, уточнив параметры при высоких температурах, авторы [24] получили параметр n_a^* в несколько раз ниже экспериментального значения и пришли к выводу, что для объяснения самокомпенсации в PbS : Tl необходимо привлечь механизм комплексообразования. При любом выборе параметров зонной структуры учет комплексообразования улучшает согласие теории с экспериментом при больших содержаниях таллия, $n_{\text{Tl}} \sim (3 \div 4)$ ат%.

Аналогичная ситуация имеет место в PbSe, легированном донорной примесью хлора [25, 26]. Вследствие меньших значений δ , чем при введении акцепторов (рис. 1, *a*), самокомпенсация доноров в PbSe оказывается глубже, а точность расчета параметров δ и n_a^* ниже, чем в PbSe : Tl. Типичные

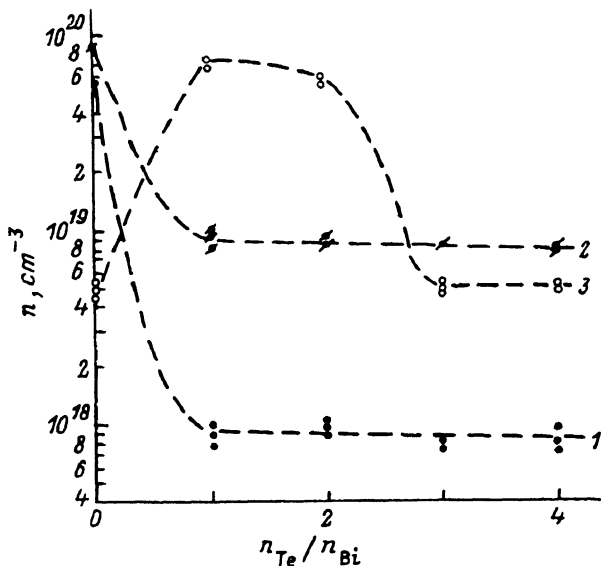


Рис. 5. Холловская концентрация электронов в PbTe : Bi при 295 К как функция избытка теллура в относительных единицах (n_{Te}/n_{Bi}) [13]. n_{Bi} , ат%: 1 — 0.4, 2 — 0.8, 3 — 0.5.

значения концентраций носителей — порядка $(2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, смена знака проводимости происходит при содержании Cl около 0.7 ат%. Учет самокомпенсации комплексами типа примесь—вакансия с энергией связи $\Delta\varphi \sim 0.35 \text{ эВ}$ (наряду с одиночными вакансиями) позволяет улучшить количественное согласие теории с экспериментом [26].

2.2 Самокомпенсация в теллуриде свинца. Приведенные выше, в разделе 1.1, результаты теоретического рассмотрения самокомпенсации простыми дефектами привели к заключению, что в PbTe не следует ожидать значительного эффекта самокомпенсации одиночными вакансиями. Однако экспериментальные исследования явления при легировании теллурида свинца галогенами [14, 27], висмутом [15, 17] и таллием [28] показали, что и в этом материале может иметь место глубокая самокомпенсация, не уступающая по эффективности наблюдаемой в других халькогенидах свинца. Сильная самокомпенсация доноров и акцепторов в PbTe является ярким проявлением влияния комплексобразования на исследуемый эффект.

Изложение экспериментальных данных и результатов их теоретического анализа начнем с PbTe, легированного донорной примесью Bi. Образцы PbTe : Bi были изготовлены металлокерамическим методом и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 650 °C в течение 100 ч с последующей закалкой [15]. Как и при исследовании других халькогенидов свинца, сначала при каждом фиксированном содержании Bi (от 0.1 до 1.0 ат%) измерялись зависимости холловской концентрации от количества введенного в шихту избытка теллура. Насыщение кривых (рис. 5) свидетельствовало о достижении границы области гомогенности легированного теллурида свинца. Наряду с обычными, до насыщения монотонно убывающими зависимостями, на подобных кривых наблюдались аномальные участки с возрастанием концентрации электронов как функции избытка теллура n_{Te} , что противоречило представлению об акцепторном действии сверхстехиометрического теллура [13]. Этот эффект и его объяснение рассматриваются далее, после обсуждения представленной на рис. 6 зависимости концентрации носителей от содержания Bi при избытке

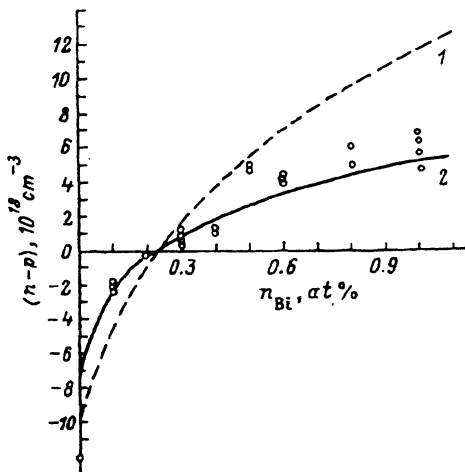


Рис. 6. Зависимость холловской концентрации носителей тока от содержания Вi (n_{Bi}) в образцах PbTe : Вi в условиях максимальной самокомпенсации. Точки — эксперимент [15], линии — расчет [17] для самокомпенсации двукратно ионизованными вакансиями (1), вакансиями и нейтральными комплексами (2).

Те, достаточном для достижения насыщения, т. е. при максимальной самокомпенсации.

Как видно из рис. 6, при $n_{\text{Bi}} < 0.2$ ат% введение избыточного теллура приводит к перекомпенсации донорного действия висмута, и образцы обладают дырочной проводимостью. При $n_{\text{Bi}} > 0.3$ ат% концентрация электронов в зоне проводимости образцов n -типа на 1—2 порядка меньше содержания введенного висмута. Вблизи точки полной компенсации, $n_{\text{Bi}} \approx n_{\text{д}}^*$ не только величина коэффициента Холла, но и температурные зависимости кинетических коэффициентов свидетельствуют о близости концентрации носителей к собственной при температуре измерений: коэффициент Холла значительно уменьшается при $T > 150$ К, коэффициент Нернста—Эттинггаузена изменяет знак при $T \approx 150$ К, температурная зависимость удельной электропроводности имеет активационный характер.

Предположив, что самокомпенсация осуществляется одиночными двукратно ионизованными вакансиями, принимая $n_{\text{д}}^* = 0.23$ ат% и используя значение $n_i = 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 650°C , рассчитанное [15] с помощью известных зонных параметров PbTe, по формуле (18) получаем кривую 1 на рис. 6. Привязанная подбором $n_{\text{д}}^*$ к экспериментальному значению в точке полной компенсации, расчетная кривая резко расходится с экспериментом как при больших, так и при малых концентрациях висмута.

Расхождение теории с экспериментом удалось устранить, допустив, что часть ионов примеси связывается в комплексы с вакансиями. Авторы [15] предполагали, что комплекс образован однократно заряженным ионом примеси и двукратно заряженной вакансией свинца, т. е. он обладает единичным зарядом. В работе [17] учитывались нейтральные комплексы, состоящие из двух примесных ионов и вакансий. Для обоих случаев по формулам, приведенным в разделах 1.2 и 1.3, при соответствующем подборе двух параметров самокомпенсации, $n_{\text{д}}^*$ и β , получаются очень близкие кривые, хорошо согласующиеся с экспериментальными точками. На рис. 6 приведена теоретическая

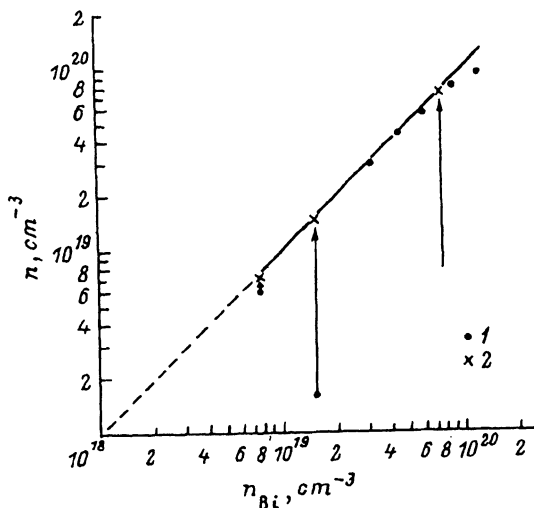


Рис. 7. Зависимость холловской концентрации электронов (n) при 77 К в образцах $\text{PbTe} : \text{Bi}$ от содержания Bi (n_{Bi}) [15]. 1 — образцы «стехиометрического» состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$, 2 — образцы с избытком теллура, соответствующие максимумам на кривых $n(n_{\text{Te}})$ рис. 5. Стрелками показано максимальное изменение концентрации электронов проводимости при небольших добавках сверхстехиометрического теллура.

кривая 2 для нейтральных комплексов, полученная в [17] при $n_d^* = 0.12 \cdot \text{ат}\%$, $\gamma = 0.9$.

Результаты исследования легирования PbTe висмутом и избытком теллура [16] свидетельствуют в пользу нейтральных комплексов. Измерения показали, что растворимость Bi 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 был сделан вывод, что в первом случае Bi растворяется в виде относительно слабо рассеивающих носители нейтральных комплексов Bi_2Te_3 , другими словами, в виде комплексов, состоящих из двух атомов Bi в расположенных рядом узлах металлической подрешетки PbTe и вакансии в той же подрешетке.

Заканчивая рассмотрение самокомпенсации в $\text{PbTe} : \text{Bi}$, обсудим, следуя [15], возможные причины немонотонной зависимости концентрации носителей от избытка теллура (рис. 5). Как показывает опыт, легирующее действие висмута в «стехиометрических» образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ нестабильно, в части образцов концентрация электронов значительно ниже содержания Bi . Авторы [15] предположили, что в этих образцах часть атомов Bi расположена не в металлической подрешетке, где Bi находится в состоянии Bi^{+3} и является донором, а в узлах халькогена, где он заряжен до состояния Bi^{-3} и обладает акцепторными свойствами. Такой «антиструктурный» Bi может рассматриваться как компенсирующий дефект, причем для реализации такой примесной самокомпенсации не требуется избытка одного из компонентов соединения. Более того, добавление избыточного Te уменьшает долю атомов Bi , расположенных в подрешетке теллура, и приводит к росту концентрации электронов проводимости. Таким образом, сверхстехиометрический теллур в данных специфических условиях оказывается не акцептором, как обычно, а проявляет донорное действие, что и вызывает появление растущего участка кривой на рис. 5. Добавление избыточного теллура позволяет увеличить концентрацию

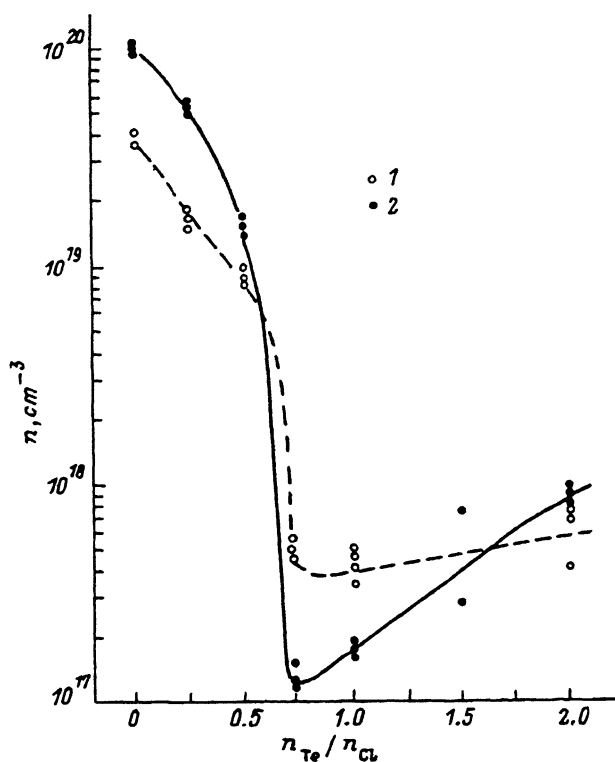


Рис. 8. Холловская концентрация электронов (n) при 295 К в $\text{PbTe}:\text{Cl}$ в зависимости от избытка теллура в относительных единицах ($n_{\text{Te}}/n_{\text{Cl}}$) [14], ат%: 1 — 0.3, 2 — 1.0.

электронов в зоне проводимости до значений, близких к $n \approx n_{\text{Bi}}$, что показано стрелками на рис. 7.

Энергия перехода атома Bi из одной подрешетки в другую может быть малой вследствие близости ионных радиусов Bi^{+3} и Pb^{+2} (1.20 и 1.26 Å соответственно), Bi^{-3} и Te^{-2} (2.13 и 2.11 Å) [29]. Поэтому при переходе части атомов Bi между подрешетками энергия решетки изменяется незначительно, а полная энергия полупроводника понижается за счет уменьшения концентрации носителей тока, т. е. снижения энергии электронной подсистемы. Таким образом, в стехиометрических образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ действует механизм примесной самокомпенсации, подобный рассмотренному выше механизму самокомпенсации собственными дефектами.

Закономерности самокомпенсации, обнаруженные в PbTe при легировании Cl , Br , и I [14, 27], имеют общие для всех галогенов особенности, не наблюдавшиеся в других материалах. Образцы PbTe , легированные галогенами, готовились металлокерамическим методом с отжигом при температуре 700 °С. На зависимости холловской концентрации от избытка Te наблюдался минимум, соответствующий максимальной самокомпенсации донорного действия галогенов (рис. 8). При больших избытках теллура образцы, помимо, содержали вторую фазу.

Рис. 9 изображает зависимость концентрации носителей от содержания донорной примеси n_d в условиях максимальной самокомпенсации. Обращают на себя внимание две общие особенности всех трех экспериментальных кривых для примесей Cl , Br , и I : максимум в области 0.3÷0.4 ат%, за которым

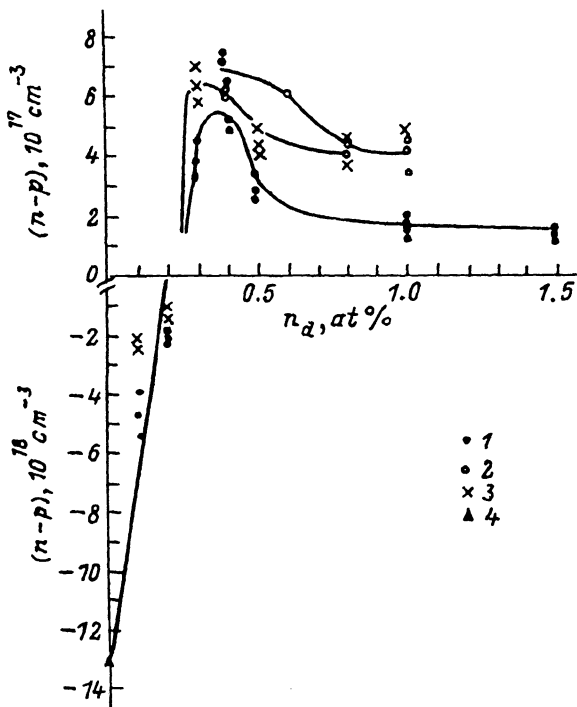


Рис. 9. Экспериментальные зависимости концентраций носителей тока в PbTe от количества введенных примесей галогенов n_d в образцах с максимальной компенсацией [27]. Масштабы положительной и отрицательной частей оси ординат различаются на порядок. Примесь: 1 — хлор, 2 — бром, 3 — иод, 4 — точка для нелегированного теллурида свинца [13].

следует спад концентрации электронов при увеличении содержания примеси, и широкая область концентраций доноров $n_d \geq 0.5$ ат%, где концентрация электронов проводимости изменяется слабо и весьма мала (несколько единиц на 10^{17} см^{-3}). Обе особенности трудно объяснить в рамках развитых выше теоретических представлений. В отсутствие количественной теоретической интерпретации наблюдаемых закономерностей авторы [27] предложили некоторые гипотезы, качественно объясняющие экспериментальные данные.

Для объяснения максимума и отрицательной производной функции $n(n_d)$ достаточно относительно слабого уменьшения энергии образования вакансий, которая входит в показатель экспоненты. Условие $dn/dn_d < 0$ при сильной самокомпенсации приводит к неравенству [27]

$$-n_d \frac{dH_V}{dn_d} > k_0 T. \quad (42)$$

В частности, при линейной зависимости $H_V(dn_d)$ это означает, что с ростом n_d от нуля до величин, при которых наблюдается падение n , ΔH_V отрицательно и по абсолютной величине превосходит $k_0 T$. Такое относительно малое изменение $|\Delta H_V| \sim 0.08$ эВ (при $H_V \sim 1$ эВ) вполне может возникнуть в результате слабых деформаций решетки при введении примеси или по каким-либо другим причинам.

Более серьезного пересмотра имеющихся представлений требует существование низких концентраций электронов в широкой области концентраций галогенов. Попытка привлечь комплексы типа атом галогена—вакансия для

объяснения этого экспериментального факта приводит к предположению, что параметр комплексобразования для всех трех галогенов имеет одно и то же значение $-\beta \approx 2$. При экспоненциальной зависимости β от энергии связи комплекса такое допущение маловероятно. Поэтому авторам [27] пришлось отказаться от предположения, что достигнутая при температуре отжига концентрация дефектов замораживается при охлаждении. В действительности температура, от которой происходит закалка, по-видимому, ниже температуры отжига и зависит от концентрации примеси. К такому выводу приводит также упомянутая в предыдущем разделе неудачная попытка существенно изменить концентрацию носителей в PbSe:Te путем повышения температуры отжига от 650 до 700 °C.

Была предложена гипотеза о кинетическом механизме увеличения эффективности самокомпенсации, которая состоит в следующем. Допустим, что величина $n-p$ при температуре отжига отрицательна во всей области изменения содержания примеси. Такая «перекомпенсация» донорного действия галогенов акцепторными дефектами может иметь место благодаря уменьшению энергии образования вакансий при введении галогенов и вследствие комплексобразования. При недостаточно быстром уменьшении температуры, пока сохраняется относительно высокая скорость диффузии, концентрация вакансий изменяется в сторону равновесной при более низкой температуре, концентрация дырок уменьшается, и проводимость приближается к собственной. Резкое уменьшение коэффициента диффузии ионов примеси может произойти не только вследствие понижения температуры, но и благодаря увеличению хаотического потенциального рельефа при приближении концентрации носителей к собственной. После этого состояние, соответствующее $p=n$, закаляется, и при комнатной температуре получаются более высокоомные образцы, чем при закалке от температуры отжига. Этим можно объяснить аномально низкие концентрации электронов при большом содержании всех трех галогенов.

В теллуриде свинца наблюдалась также самокомпенсация акцепторного действия Tl при избытке Pb [28]. В условиях максимальной самокомпенсации концентрация дырок сохраняла постоянное значение около $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в широкой области изменения содержания примеси таллия — от 0.1 до 2.0 ат%. Ярко выраженное насыщение зависимости $p-n$ от n_{Tl} , а также высокие вычисленные значения параметра самокомпенсации δ для PbTe (см. раздел 1.1) потребовали привлечения комплексобразования для интерпретации полученных экспериментальных данных.

2.3. Самокомпенсация в узкощелевых твердых растворах $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ и $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$. Твердые растворы $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ и $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$ обладают шириной запрещенной зоны еще меньшей (~ 0.1 эВ), чем бинарные соединения PbTe, PbSe и PbS. Другой характерной особенностью твердых растворов халькогенидов свинца является значительная асимметрия диаграммы состояний, характеризующая степень отклонения соединения от стехиометрии: вакансии металла, обладающие акцепторными свойствами, имеют меньшую энергию образования и возникают в значительно большем количестве, чем донорные вакансии халькогена. Слѣдовало ожидать, что эта асимметрия обуславливает большое различие в результатах легирования донорами при избытке халькогена и акцепторами при избытке металла.

Теоретические и экспериментальные исследования самокомпенсации в тройных твердых растворах $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ [30] и $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$ [31, 32], выполненные по той же методике, что и описанные выше расчеты и эксперименты для бинарных соединений, подтвердили эти представления. В условиях максимальной самокомпенсации изучалось легирование тройных соединений как донорами, так и акцепторами.

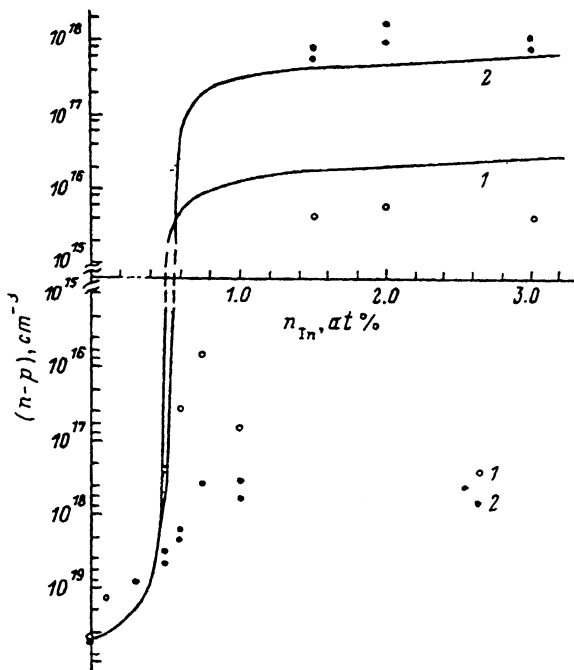


Рис. 10. Зависимость холловской концентрации носителей тока при 77 К (1) и 295 К (2) от содержания примеси In (n_{In}) в $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ при избытке Te [30]. Точки — экспериментальные данные, кривые — результаты расчета при $H_V = 0.32$ эВ и положении примесного уровня In вблизи дна зоны проводимости при всех температурах.

Введение донорной примеси Cl в твердый раствор $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ при избытке Te [30] привело к проводимости p -типа во всей области изменения концентрации доноров n_{Cl} (до 2 ат%). Наименьшая достигнутая концентрация дырок была порядка 10^{19} см^{-3} . Теоретическая кривая зависимости $p-n$ от n_{Cl} , построенная по формулам для самокомпенсации двухзарядными одиночными вакансиями и проведенная через экспериментальную точку для $n_{Cl} = 0$ ($p_0 = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [10]), имела малый наклон и пересекала ось абсцисс за пределами исследованного интервала n_{Cl} приблизительно при 2.5 ат%. Таким образом, в условиях максимальной самокомпенсации во всех имеющихся образцах наблюдалась перекомпенсация донорного действия хлора, и высокоомных образцов получить не удалось.

Аналогичная ситуация имела место при введении в $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ донорной примеси In (до 3 ат%) при избытке сверхстехиометрического Se [32]: вследствие перекомпенсации все образцы обладали значительной проводимостью p -типа.

Совершенно другой характер имело легирование $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ акцепторами Na (0.25 ÷ 1.0 ат%) и Tl (0.05 ÷ 1.5 ат%) [30]: несмотря на избыток металла, все образцы имели относительно высокие концентрации дырок, $\sim 10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$, даже при минимальных содержаниях акцепторных примесей образцы были дырочными.

Если полагать, следуя [10], что в нелегированном твердом растворе $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ при избытке металла концентрация электронов $n_0 \sim 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$, то расчет приводит к выводу, что самокомпенсация акцепторов в обсуждаемом материале практически отсутствует. Между тем экспериментальные зависимости концентрации носителей от избытка металла показывают, что некоторая самокомпенсация все-таки имеет место: по мере роста избытка металла концентрация дырок уменьшается в 2 ÷ 4 раза и оказывается меньше концентрации акцепторов. Со-

гласие расчетных и экспериментальных результатов может быть достигнуто лишь в случае, если граница области гомогенности нелегированного твердого раствора соответствует концентрации электронов не меньше 10^{18} см^{-3} .

Наиболее интересные с точки зрения достижения низких концентраций носителей результаты были получены при легировании $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ индием и избыточным теллуром [30]. Проводимость образцов при повышении n_{In} переходила из p - в n -тип при содержании индия порядка 1 ат%, были получены образцы n - и p -типа проводимости с весьма низкой холловской концентрацией: $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 77 К и $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре (рис. 10). Таким образом, поведение атомов примеси In в рассматриваемых твердых растворах существенно отличается от поведения как доноров, так и акцепторов.

Особенностью примеси индия в халькогенидах свинца—олова является ее способность создавать узкую полосу примесных состояний в запрещенной зоне или вблизи краев разрешенных зон [18]. Необходимо учитывать электроны на примесных уровнях при минимизации термодинамического потенциала. При охлаждении образца носители перераспределяются между примесными и зонными состояниями, и величина p — n , вычисляемая в разделе 1, не сохраняется. Расчет усложняется также необходимостью учитывать температурную зависимость положения примесного уровня, непараболичность закона дисперсии носителей и статистическое вырождение электронов. Компьютерный расчет, произведенный авторами [30], дал результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными (рис. 10). Из результатов расчета видно, что благодаря влиянию примесного уровня In концентрация вакансий заметно снижается по сравнению с образцами, легированными Cl, и перекompенсация устраняется. Расчет позволил также ответить на вопрос, с чем связана возможность получения высокоомных образцов в указанном материале, с самокомпенсацией или пиннингом уровня химического потенциала примесной полосой. Оказалось, что самокомпенсация донорного действия индия дефектами имеет место, но она не слишком велика: введение индия в количестве ~ 1 ат% повышает концентрацию вакансий приблизительно вдвое, и вакансии при плотности $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ снижают концентрацию электронов в 3 раза, но не на порядки, как наблюдается. Таким образом, высокоомные образцы получаются благодаря пиннингу уровня химического потенциала в сочетании с умеренной самокомпенсацией.

2.4. Самокомпенсация в пленках халькогенидов свинца. Возможность получения чрезвычайно низких, близких к собственным, концентраций носителей тока с помощью явления самокомпенсации позволяет использовать этот метод для изготовления тонких фоточувствительных слоев. Была исследована возможность реализации эффекта самокомпенсации акцепторной примеси таллия собственными дефектами в пленках PbSe, полученных вакуумным напылением из шихты с избытком свинца [33]. Пленки напылялись методом «горячей стенки» на сколы BaF_2 . Температура конденсации пленок варьировалась в пределах от 275 до 450 °С, что значительно ниже температуры отжига массивных образцов.

Лишь при больших содержаниях таллия ($n_{\text{Tl}} \sim 1$ ат%) полученные пленки имели концентрации дырок, близкие к их значениям в объемных образцах. При меньших концентрациях примеси зависимости концентрации носителей от состава шихты значительно сложнее, чем в массивных образцах и не описываются теорией, развитой в разделе 1, что Зыков и др. [33] объяснили наличием большого количества неравновесных дефектов. На рис. 11 представлены зависимости холловской концентрации от температуры формирования пленки при различных содержаниях примеси в шихте и соотношении между концентрациями таллия и сверхстехиометрического свинца $n_{\text{Pb}}/n_{\text{Tl}} = 0.5$, наиболее благоприятном для самокомпенсации. Обращает на себя внимание смена знака проводимости при $T_c \approx 360$ °С в пленках, полученных из шихты с

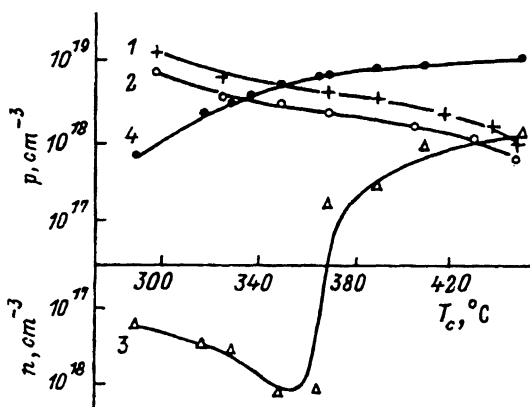


Рис. 11. Концентрация носителей тока в пленках PbSe: Tl как функция температуры конденсации T_c [°C]. $n_{Pb}/n_{Tl} = 0.5$; n_{Tl} , ат%: 1 — 0.2, 2 — 0.23, 3 — 0.3, 4 — 0.4.

составом $n_{Tl} = 0.3$ ат %, и минимум на кривой, соответствующий максимальной самокомпенсации. Удастся воспроизводимым образом получать высокоомные образцы как p -, так и n -типа проводимости с холловскими концентрациями до $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$, свободные от выделения второй фазы.

Напыляя пленки теллурида свинца на поверхность монокристаллического кремния или на предварительно окисленную поверхность кремния, Ильин и др. [34] получали фоточувствительные гетероструктуры PbTe—Si и PbTe—SiO $_2$ —Si. В качестве шихты для напыления слоев использовался высокоомный PbTe, легированный донорной примесью Cl и компенсированный избытком теллура. Низкие концентрации электронов или дырок в PbTe:Cl обеспечивались самокомпенсацией, которая в случае этого материала была описана в разделе 2.2. Для изготовления гетероструктур были использованы методы, позволяющие наиболее точно сохранить состав шихты в конденсируемых материалах. Полученные гетероструктуры обладали широким спектром фоточувствительности ($\sim 0.7\div 6$ мкм), включающем в себя области собственного поглощения как кремния, так и теллурида свинца.

Концентрация дырок в пленке теллурида свинца, входящего в гетероструктуру p -PbTe— n -Si рассчитывалась с использованием измерений фотоэдс гетероперехода. Расчет дал величину $p \sim 10^{15}$ см $^{-3}$, т. е. чрезвычайно высокий уровень самокомпенсации в пленке.

Заключение

В результате описанных выше исследований была разработана методика экспериментального изучения максимальной самокомпенсации. Эксперименты, выполненные для халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе при легировании различными донорными и акцепторными примесями, показали, что глубокая самокомпенсация характерна для всего рассматриваемого класса соединений. Роль самокомпенсации повышается благодаря сложному характеру дефектообразования во многих из исследованных материалов. Теория самокомпенсации, развитая с учетом комплексобразования, позволила достаточно подробно объяснить наблюдаемые экспериментальные закономерности.

Из изложенного в обзоре, особенно в разделе 2.4, видно, что самокомпенсация в узкоцелевых полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ дает простой и воспроизводимый метод получения фоточувствительных высокоомных слоев, пригодных для использования в инфракрасной технике.

Метод самокомпенсации успешно использовался также в научных исследованиях при изучении спектра локализованных и резонансных состояний электронов. С его помощью изготовлялись образцы, содержащие высокие концентрации примесей и дефектов и при этом обладающие относительно низкими химическими потенциалами носителей заряда. Это давало возможность обнаружить и исследовать электронные уровни в запрещенной зоне, а также в валентной зоне вблизи ее вершины, в самокомпенсированных образцах халькогенидов свинца p -типа проводимости, легированных таллием при избытке свинца [28, 35-37].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] G. Mandel. Phys. Rev., 134, 1073 (1964).
- [2] R. S. Tittle, G. Mandel. F. F. Morehead. Phys. Rev., 136, 300 (1964).
- [3] G. Mandel, F. F. Morehead, R. R. Wagner. Phys. Rev., 136, 826 (1964).
- [4] F. F. Morehead, G. Mandel. Phys. Rev., 137, 924 (1965).
- [5] В. А. Винецкий, Г. А. Холодарь. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев (1969).
- [6] J. Bloem, F. A. Kröger. Z. Phys. Chem., 7, 1 (1956).
- [7] J. Bloem. Phil. Res. Rep., 11, 273 (1956).
- [8] R. F. Brebrick. J. Phys. Chem. Sol. 18, 116 (1961).
- [9] F. A. Kröger. The Chemistry of Imperfect Crystals. Amsterdam (1964). Рус. пер.: Ф. Кререр. Химия несовершенных кристаллов. М. (1969).
- [10] В. П. Зломанов, А. В. Новоселова. $P-T$ -х-диаграммы систем металл-халькоген. М. (1987).
- [11] С. Kittel. Introduction to Solid State Physics. N. Y.—London (1956). Рус. пер.: Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М. (1963).
- [12] Л. И. Быгтенский, В. И. Кайданов, Р. Б. Мельник, С. А. Немов, Ю. И. Равич. ФТП, 14, 74 (1980).
- [13] Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AV_6 . М. (1975).
- [14] Л. И. Быгтенский, В. И. Кайданов, Р. Ф. Кутейников, Р. Б. Мельник, С. А. Немов, Ю. И. Равич. ФТП, 15, 981 (1981).
- [15] Л. И. Быгтенский, В. И. Кайданов, В. П. Макеенко, Р. Б. Мельник, С. А. Немов. ФТП, 18, 489 (1984).
- [16] Б. А. Ефимова, Г. Ф. Захарюгина, Л. А. Коломоец. Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер., 4, 32 (1968).
- [17] С. А. Немов, В. И. Прошин, Ю. И. Равич. Тез. докл. III Межгос. сем. (ноябрь 1992), 31. ФТП, (1993); Ю. И. Равич, С. А. Немов, В. И. Прошин. ФТП, 28, (1994) (в печати).
- [18] В. И. Кайданов, Ю. И. Равич УФН, 145, 51 (1985).
- [19] А. Н. Вейс, В. И. Кайданов, Р. Ф. Кутейников, С. А. Немов, С. А. Руденко, Ю. И. Уханов. ФТП, 12, 280 (1978).
- [20] А. Н. Вейс, В. И. Кайданов, С. А. Немов. ФТП, 12, 1599 (1978).
- [21] В. И. Кайданов, С. А. Немов, Ю. И. Равич. ФТП, 26, 201 (1992).
- [22] N. J. Parada, G. W. Pratt. Phys. Rev. Lett., 22, 180 (1969).
- [23] L. A. Nemstreet. Phys. Rev. B, 11, 2260 (1975); 12, 1212 (1975).
- [24] Н. А. Ерасова, В. И. Кайданов, Р. Б. Мельник, С. А. Немов. ФТП, 21, 2210 (1987).
- [25] М. К. Житинская, С. А. Немов, В. И. Прошин. ФТП, 24, 1116 (1990).
- [26] М. К. Житинская, С. А. Немов, В. И. Прошин. ФТП, 25, 114 (1991).
- [27] В. И. Кайданов, С. А. Немов, Ю. И. Равич, А. Ю. Дереза. ФТП, 19, 1857, (1985).
- [28] М. К. Житинская, В. И. Кайданов, С. А. Немов, Л. А. Афанасьева. ФТП, 22, 2043 (1988).
- [29] Свойства элементов. Справочник. Ч. 1 (под ред. Г. В. Самсонова). М. (1976).
- [30] С. А. Немов, Ю. И. Равич, М. К. Житинская, В. И. Прошин. ФТП, 26, 1493 (1992).
- [31] Р. Б. Мельник, С. А. Немов, М. К. Житинская, В. И. Прошин. ФТП, 25, 444 (1991).
- [32] С. А. Немов, М. К. Житинская, В. И. Прошин. ФТП, 25, 1634 (1991).
- [33] Т. А. Гаврикова, В. А. Зыков, С. А. Немов. ФТП, 27, 200 (1993).
- [34] В. Н. Выдрик, Т. И. Зубкова, В. И. Ильин, С. А. Немов, О. В. Рабизо. ФТП, 25, 106 (1991).
- [35] А. Н. Вейс, В. И. Кайданов, Р. Ю. Крупицкая, Р. Б. Мельник, С. А. Немов. ФТП, 14, 2349 (1980).
- [36] В. И. Кайданов, С. А. Немов, Р. Б. Мельник, А. М. Зайцев, О. В. Жуков. ФТП, 20, 859 (1986).
- [37] С. А. Немов, Н. Г. Богатыренко, В. И. Прошин. ФТП, 24, 1391 (1990).