

ВЛИЯНИЕ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ In НА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В PbTe

© С.А.Немов, В.И.Прошин, Т.Г.Абайдулина

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 22 ноября 1995 г. Принята к печати 28 ноября 1995 г.)

На примере примеси In и PbTe исследовано влияние частично заполненных электронами амфотерных примесных состояний на процесс дефектообразования в узкощелевых полупроводниках. На основании экспериментальных данных по явлению самокомпенсации в системе PbTe:In,Te_x в рамках термодинамической теории рассчитана зависимость концентрации компенсирующих вакансий свинца n_v от содержания примеси In в образцах. Выполненные расчеты свидетельствуют о сильном влиянии энергетического положения амфотерного уровня на характер процесса дефектообразования. Возможно не только увеличение концентрации компенсирующих дефектов (явление самокомпенсации), но и независимость их концентрации и даже уменьшение n_v по мере роста содержания примеси.

В настоящей работе предпринята попытка экспериментальной и теоретической оценки влияния частично заполненных квазилокальных (резонансных) примесных состояний на дефектообразование в узкозонных полупроводниках. В качестве объекта исследования выбран наиболее детально изученный полупроводник из группы $A^{IV}B^{VI}$, а именно PbTe, легированный примесью In. Известно, что доминирующими собственными дефектами в теллуриде свинца являются двукратно заряженные вакансии в обеих подрешетках [1]. Примесь In в PbTe обладает слабым донорным действием, высокой растворимостью в PbTe (до 20 ат%) [2,3], создает амфотерный квазилокальный уровень с высокой плотностью состояний, расположенный выше два зоны проводимости при низких температурах [4,5].

В качестве метода исследования выбрано изучение явления самокомпенсации. Физическая сущность этого явления состоит в увеличении концентрации собственных электрически активных точечных дефектов, компенсирующих легирующее действие примеси. Это явление, достаточно ярко выраженное в узкощелевых полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$, подробно изучено экспериментально и теоретически [6]. Однако вопрос о возможном влиянии квазилокальных примесных состояний на процесс дефектообразования в $A^{IV}B^{VI}$ остался мало изученным.

Например, при легировании халькогенидов свинца галлием образуются квазилокальные состояния, расположенные в глубине валентной зоны вблизи дополнительного экстремума с большой эффективной массой плотности состояний $m_{d2} \simeq 2m_0$ (экстремум Σ) [7]. Однако при высоких температурах, в том числе и при температуре отжига (650°C), доминирующий вклад в плотность состояний в валентной зоне вносит дополнительный экстремум, поскольку эффективная плотность состояний в этом экстремуме $N_{c2} \sim m_{d2}^{3/2} T^{3/2}$, в то время как плотность квазилокальных состояний, пропорциональная концентрации галлия N_{Tl} не изменяется с температурой.

Влияние примеси In на дефектообразование изучалось только в $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ [8], но в этом твердом растворе уровень In располагается в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости при всех температурах и удерживает уровень химического потенциала. В связи с этим изменение содержания примеси индия в образце оказывает слабое влияние на равновесную концентрацию собственных дефектов [8]. В отличие от $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ в PbTe уровень In располагается выше дна зоны проводимости при температурах, ниже комнатной [4,5], при высоких температурах уровень In расположен в запрещенной зоне [9].

Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли собой поликристаллы (с размером зерна $d \simeq 0.1$ мм), изготовленные металлокерамическим методом. Они подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 650°C в течение 100 ч. Так как время отжига велико, а охлаждение достаточно быстрое, мы предполагаем, что концентрация компенсирующих вакансий n_v в металлической подрешетке соответствует равновесному значению при температуре отжига. Состав образцов соответствовал химической формуле $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_{1+y}$. Содержание индия (x)

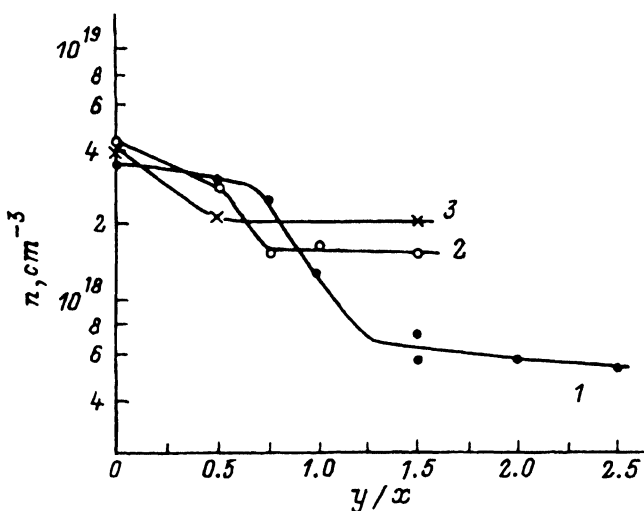


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов проводимости n от количества введенного избыточного теллура в относительных единицах (y/x) в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_{1+y}$ при комнатной температуре. N_{In} , ат%: 1 — 0.25, 2 — 0.5, 3 — 1.0.

варьирувалось в пределах от 0.001 до 0.01. Для достижения условия максимальной компенсации в состав шихты вводился избыток теллура (y) в количестве до 2.5x.

Явление самокомпенсации изучалось методом, предложенным в работе [10]. В каждой серии образцов с фиксированным содержанием примеси In определялась зависимость концентрации носителей тока (рассчитанной из данных по коэффициенту Холла R по формуле $n = 1/eR$) от количества избыточного теллура. Полученные типичные зависимости приведены на рис. 1. Отметим, что все образцы с содержанием индия $N_{In} = 0.25$ ат% и более обладали электронным типом проводимости. В серии образцов с $N_{In} = 0.1$ ат% наблюдалась смена типа проводимости с электронной на дырочную (при избытках теллура $y/x \geq 0.5$). Слабая зависимость концентрации электронов в зоне проводимости от содержания In в «стехиометрических» образцах ($y = 0$) и от избытка Te в области малых величин y наблюдалась ранее и связана со стабилизацией уровня химического потенциала μ квазилокальными состояниями In [4,5]. Наблюдаемый во всех сериях образцов излом на зависимости концентрации носителей тока от количества введенного избытка Te и ярко выраженная тенденция к насыщению концентрации носителей свидетельствуют о достижении границы области гомогенности $PbTe:In$ со стороны избытка халькогена.

Обсуждение результатов

Более полную информацию о проявлении эффекта самокомпенсации в исследованных образцах дает анализ зависимости разности ($n - p$) концентраций электронов (n) и дырок (p) от содержания введенной примеси N_i в образцах, находящихся вблизи границы области гомогенности. В этих образцах обеспечено условие максимального проявления самокомпенсации. Именно зависимость $n - p = f(N_i)$ рассчитывается в рамках существующей теории явления самокомпенсации [6].

Отметим, что, поскольку при температуре измерения коэффициента Холла в $PbTe$ (77–300 K) собственная концентрация носителей тока n_i мала по сравнению с холловской, разность ($n - p$) совпадает с концентрацией электронов n в образцах n -типа и величиной ($-p$) в образцах p -типа. Полученная таким образом экспериментальная зависимость ($n - p$) от N_{In} приведена на рис. 2.

Количественный расчет эффекта самокомпенсации в $PbTe:In$ проводился на основе метода, предложенного в работе [8]. Существенной особенностью этого подхода является учет, наряду с обычной компенсацией, легирующего действия примеси двухзарядными вакансиями при минимизации термодинамического потенциала примесного уровня с высокой плотностью состояний и при его частичном заполнении электронами.

При проведении численных расчетов мы использовали полученное в работе [8] уравнение

$$N_i \frac{1 - \exp(\mu^* - \varepsilon_i^*)}{1 + \exp(\mu^* - \varepsilon_i^*)} - 2n_v - N_c \frac{4}{3\sqrt{\pi}} I_{3/2,0}^0(\mu^*, E_g^{*-1}) + \\ + N_{v1} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} I_{3/2,0}^0(-\mu^* - E_g^*, E_g^{*-1}) + N_{v2} \mathcal{F}'_{1/2}(-\mu^* - E_g^* - \Delta\varepsilon_v^*) = 0, \quad (1)$$

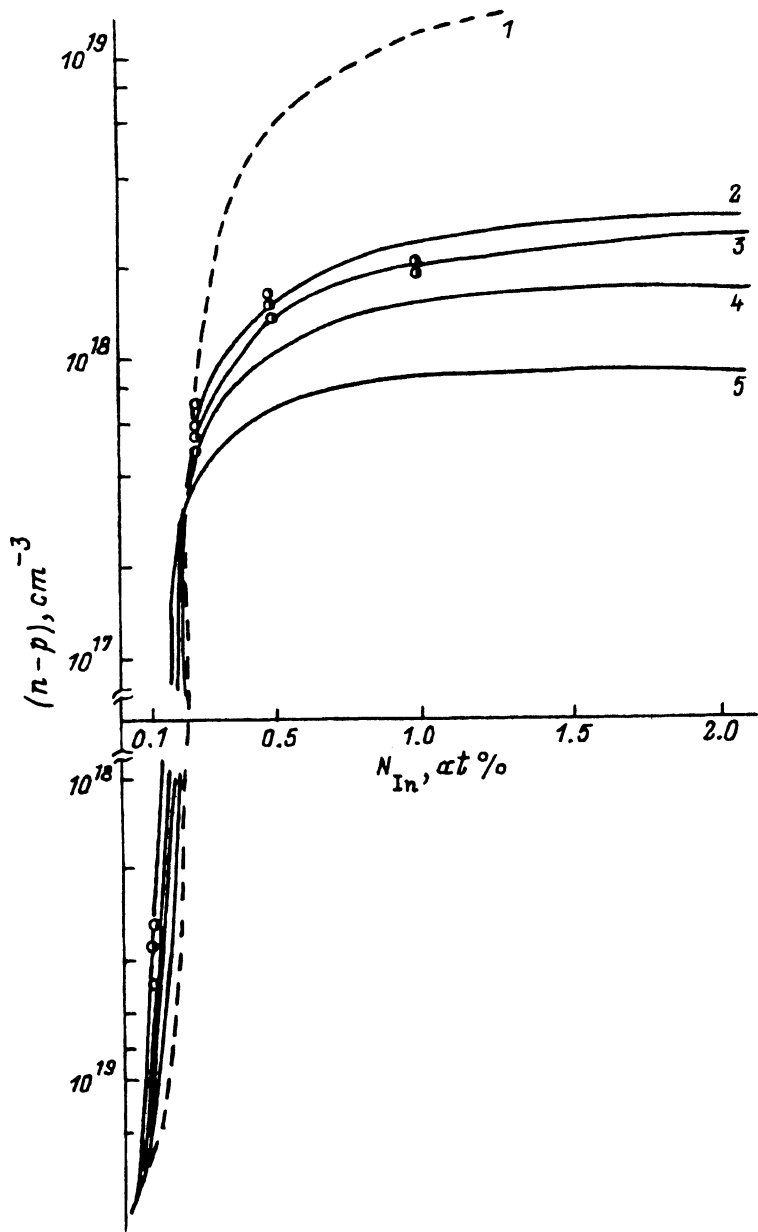


Рис. 2. Зависимость разности концентраций $(n-p)$ электронов и дырок от содержания примеси In (N_{In}) в компенсированных образцах $\text{PbTe}:\text{In}, \text{Te}_{\text{ex}}$, лежащих вблизи границы области гомогенности, при комнатной температуре. Точки — эксперимент; 1 — расчет самокомпенсации без учета влияния примесных состояний (донорная примесь полностью ионизована); ϵ_1 (77 K), мэВ: 2 — 75, 3 — 70, 4 — 70, 5 — 70; $-d\epsilon_i/dT$ 10^{-4} эВ/К: 2 — 2, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4.

в котором N_c, N_{v1}, N_{v2} — эффективные плотности состояний в электронно-дырочных зонах соответственно, $\Delta\varepsilon_v$ — энергетический зазор между экстремумами L и Σ , $\Delta\varepsilon_v^* = \Delta\varepsilon_v/k_0T$, $\mathcal{F}_{1/2}$ — интеграл Ферми [11], $I_{3/2,0}^0$ — обобщенный (двухпараметрический) интеграл Ферми [11], E_g — ширина запрещенной зоны (энергетический зазор между экстремумами типа L), $E_g^* = E_g/k_0T$, $\mu^* = \mu/k_0T$, ε_i — энергетическое положение примесного уровня, $\varepsilon_i^* = \varepsilon_i/k_0T$. Энергия электрона отсчитывается от дна зоны проводимости.

При выводе уравнения (1) учтено, что примесная полоса In содержит два состояния на атом [5] и концентрация электронов на атомах индия n_{In} определяется формулой

$$n_i = \frac{2N_i}{1 + \exp(\varepsilon_i^* - \mu^*)}. \quad (2)$$

Благодаря частичному заполнению уровня In электронами примесь индия является амфотерной [5]. Необходимые для расчетов значения параметров зонной структуры PbTe при высоких температурах определялись экстраполяцией низкотемпературных данных в рамках кейновской модели непараболической зоны в предположении, что эффективный зазор взаимодействия равен ширине запрещенной зоны $E_g(T)$. Эффективные массы плотности состояний вблизи экстремумов зон электронов и легких дырок полагались равными [12] $m_{d0,n} = 0.12m_0$, $m_{d0,p1} = 0.13m_0$ при $T \simeq 100$ К.

Параметры дополнительного экстремума валентной зоны PbTe известны с меньшей точностью. В соответствии с [13,14] мы полагали, что зазор между дном зоны проводимости и вершиной зоны тяжелых дырок не зависит от температуры и приблизительно равен 0.38 эВ и $m_{dp2} = 2m_0 = \text{const}(T)$.

Отметим, что развитая в [5,6] теория явления самокомпенсации содержит единственный подгоночный параметр H_v — энтальпию образования вакансий. Величина H_v может быть определена из положения границы области гомогенности нелегированного кристалла. В настоящей работе сначала из уравнения (1) при $N_i = 0$ было найдено значение μ^* при температуре отжига. Затем из соотношения, связывающего μ^* и H_v при температуре отжига [8], определялась величина H_v :

$$\mu^* = \frac{H_v^*}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{n_v}{N}, \quad (3)$$

где N — число узлов, в которых могут быть размещены вакансии. Полученные таким образом значение энтальпии оказалось равным $H_v \approx 0.2$ эВ.

Обсудим результаты расчетов. Прежде всего отметим, что учет частично заполненных электронами примесных состояний In является принципиально необходимым. Как видно из рис. 2, самокомпенсация одиночными вакансиями полностью ионизованных донорных примесей в PbTe не описывает эксперимент в PbTe:In,Te_{ex} (кривая 1). Учет примесных состояний In, заполнение которых электронами описывается формулой (2), позволяет согласовать теорию и эксперимент. Отметим

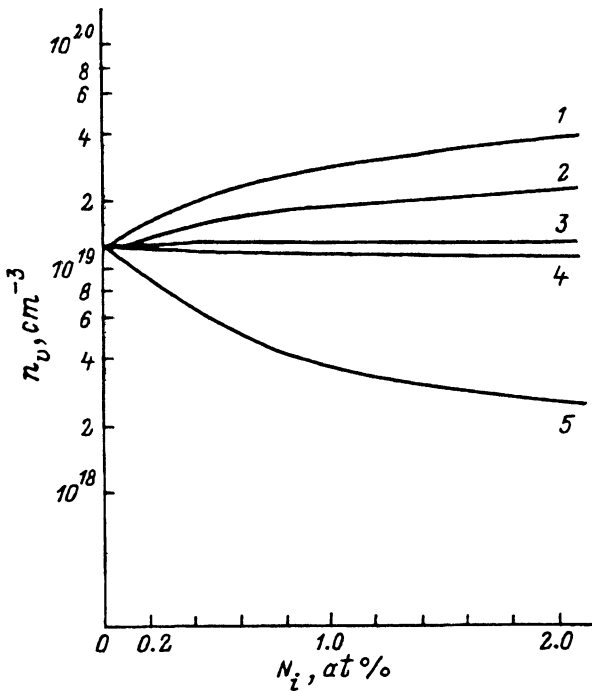


Рис. 3. Зависимость концентрации двукратно заряженных акцепторных вакансий свинца n_v в PbTe, легированном амфотерной примесью, являющейся двухэлектронным центром с нулевой энергией корреляции электронов, от содержания примеси N_i . 1 — данные для примеси In с $\epsilon_i \approx -99$ мэВ, 2-5 — расчет для примеси с ϵ_i , мэВ: 2 — (-142), 3 — (-175), 4 — (-184), 5 — (-268); $T = 650^\circ\text{C}$.

также, что проведение расчетов в широком диапазоне температур в сопоставлении с экспериментом позволяет уточнить некоторые параметры зонного спектра и примесных состояний, известные с недостаточной точностью, в частности эффективную массу плотности состояний в экстремуме Σ и энергетическое положение уровня In. Хорошего согласия расчетов с экспериментом удается достичь только для значений $m_{d2} \approx (2-2.5)m_0$ и энергии примесных состояний In $\epsilon_i \approx 70$ мэВ ($T = 77$ К) и $\epsilon_i \approx -100$ мэВ при температуре отжига (что при линейном смещении уровня относительно дна зоны проводимости с температурой соответствует скорости $d\epsilon_i/dT \approx -2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) (см. рис. 2, кривые 2, 3). Увеличение $d\epsilon_i/dT$ по абсолютной величине приводит к значительному расхождению теоретических и экспериментальных результатов (кривые 4, 5).

Полученная из уравнения (1) при указанных выше параметрах материала зависимость концентрации вакансий от содержания примеси In приведена на рис. 3 (кривая 1). Наблюдаемый рост n_v при увеличении N_{In} свидетельствует о проявлении эффекта самокомпенсации в PbTe: In, Te_{ex}.

На примере PbTe, легированного In, мы видим, что параметры примесных состояний существенным образом влияют на результаты расчетов. Представляется интересным рассмотреть возможные варианты влияния параметров необычных примесей, подобных In в PbTe, на

процесс дефектообразования в узкощелевых полупроводниках. В этом случае можно ожидать качественных изменений характера зависимости концентрации вакансий от содержания примеси, учитывая амфотерный характер [5,7] подобных примесей. Подобные расчеты были проделаны для материала с параметрами RbTe, положение уровня амфотерной примеси при температуре отжига варьировалось в запрещенной зоне в пределах от дна зоны проводимости до $\epsilon_i \simeq -E_g/2$. Результаты расчетов приведены на рис. 3. Они свидетельствуют о сильном влиянии энергетического положения амфотерного примесного двухэлектронного уровня (с энергией корреляции электронов на центре, близкой к нулю) на характер дефектообразования при температуре установления термодинамического равновесия. По мере смещения уровня в запрещенную зону уменьшается эффект самокомпенсации примеси. Более того, возможно наблюдение противоположного эффекта — уменьшения концентрации вакансий по мере роста количества введенной примеси (см. рис. 3). Следует отметить, что, учитывая необычный характер поведения многих примесей в полупроводниках в $A^{IV}B^{VI}$ [5,7], можно надеяться на возможность экспериментального наблюдения всех рассмотренных выше вариантов влияния примеси на дефектообразование.

Таким образом, в настоящей работе изучено влияние примесей, создающих двухэлектронные состояния с небольшой энергией корреляции ($|U| \lesssim k_0T$), на процесс дефектообразования в узкощелевых полупроводниках на примере примеси In в RbTe. Показано, что характер влияния подобных амфотерных примесей на равновесную концентрацию электрически активных собственных дефектов существенно зависит от энергетического положения примесного уровня. Возможно наблюдение увеличения концентрации компенсирующих дефектов в присутствии примеси (явление самокомпенсации, как это имеет место в RbTe:In, Te_{ex}), отсутствие зависимости концентрации собственных дефектов от N_i , а также уменьшение их концентрации с ростом содержания введенной примеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (грант 94-7.10-3050).

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* (М., Наука, 1975).
- [2] A.I. Rosenberg, R. Grierson, I.G. Wooley, C. Nicolic. *Trans. of AIME*, **230**, 342 (1964).
- [3] A.I. Rosenberg, F. Wald. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 1079 (1965).
- [4] А.А. Аверкин, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник. *ФТП*, **7**, 759 (1973).
- [5] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. *УФН*, **145**, 51 (1985).
- [6] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **28**, 369 (1994).
- [7] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **26**, 201 (1992).
- [8] С.А. Немов, Ю.И. Равич, М.К. Житинская, В.И. Прошин. *ФТП*, **26**, 1493 (1992).
- [9] А.Н. Вейс, С.А. Немов. *ФТП*, **16**, 1130 (1982).
- [10] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **14**, 74 (1980).
- [11] В.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1970).

- [12] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к галькогенидам свинца* PbTe, PbSe, PbS (М., Наука, 1968).
- [13] A.A. Andreev. *J. de Phys.*, **29**, C4-50 (1969).
- [14] В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, И.А. Черник, А.А. Косулина. *ФТП*, **2**, 1769 (1968).

Редактор Т.А. Полянская

Quasilocal In states influence on defect generation in PbTe

S.A.Nemov, V.I.Proshin, T.G.Abaidulina

State Technical University, 195251 St.Petersburg, Russia

Influence of amphoteric impurity states partly filled with electrons on defect generation process in narrow gap semiconductors has been investigated using In-impurity in PbTe as an example. The dependence of the compensating lead vacancy density n_v on the impurity In-atom contents has been calculated basing on experimental data of the self-compensation effect in PbTe:In,Te_{ex} according to the thermodynamic theory. Our calculations give evidence of strong influence of the amphoteric level energy position of the defect generation process character. Not only the increase in compensating defects density (self-compensation) is possible, but independence of their density (or even the decrease of n_v) with increasing impurity content as well.
