

САМОКОМПЕНСАЦИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$

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

Экспериментально и теоретически исследовано явление самокомпенсации легирующего действия основных используемых примесей (Cl, In, Na, Tl) в узкощелевом твердом растворе $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$. Для получения максимальной компенсации в шихту образцов введен избыток соответствующей компоненты, облегчающий образование компенсирующих дефектов при температуре отжига ($650^\circ C$).

В $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$, легированном донорной примесью Cl ((0.5+2) ат%) и избытком теллура, самокомпенсация настолько сильна, что образцы имеют проводимость p -типа с относительно высокой концентрацией дырок (не ниже 10^{19} см^{-3}), т. е. имеет место «перекompенсация» доноров вакансиями металла, обусловленная малой энтальпией образования вакансий в металлической подрешетке ($H_f \approx 0.3 \text{ эВ}$).

При легировании $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ акцепторными примесями Na или Tl также наблюдается самокомпенсация, однако недостаточная для получения образцов с низкими концентрациями носителей тока и изменения типа проводимости.

Высокоомные образцы n - и p -типа проводимости с низкими концентрациями носителей тока были получены при легировании твердого раствора индием. Теоретические расчеты, произведенные с учетом примесного уровня In, расположенного вблизи дна зоны проводимости, показали, что явление самокомпенсации в $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (In, $T_{\text{эфб}}$) выражено относительно слабо, концентрация вакансий в металлической подрешетке увеличивается приблизительно в 2 раза при $N_{\text{In}} = 1 \text{ ат}\%$. Наблюдаемая экспериментальная зависимость разности концентраций электронов и дырок ($n-p$) от содержания примеси индия в образцах объясняется пиннингом уровня химического потенциала примесными состояниями в сочетании с относительно слабой самокомпенсацией доноров вакансиями.

Самокомпенсация электроактивного действия примесей собственными дефектами является ярким примером статистического взаимодействия электронов и дефектов в полупроводниках [1, 2]. Самокомпенсация примесей дефектами имеет место тогда, когда само электроактивное действие примеси делает энергетически выгодным появление большего, чем при отсутствии примеси, количества дефектов, дающих носители противоположного знака и тем самым компенсирующих действие примеси.

С практической точки зрения явление самокомпенсации может быть использовано для приготовления высокоомных полупроводниковых материалов для фотоэлектрических приборов. С этой точки зрения интересна максимальная самокомпенсация, наблюдаемая тогда, когда созданы наилучшие условия для образования компенсирующих дефектов. В случае, когда такими дефектами являются вакансии в узлах одного из компонентов соединения, требуется избыток другого элемента, причем такой, чтобы в процессе достижения равновесной концентрации вакансий образец находился в равновесии с фазой свободного элемента (теллура или металла). В этом случае при наличии сильной самокомпенсации кривая зависимости разности концентраций электронов и дырок ($n-p$) как функция концентрации примеси N_i пересекает ось абсцисс под малым углом. Если пересечение происходит в легко достижимой области концентраций электроактивной примеси, то становится возможным технологически относительно простое получение высокоомных образцов.

Кривые описанного вида были получены при легировании халькогенидов свинца различными примесями [3, 4]. Особый интерес представляет явление само-

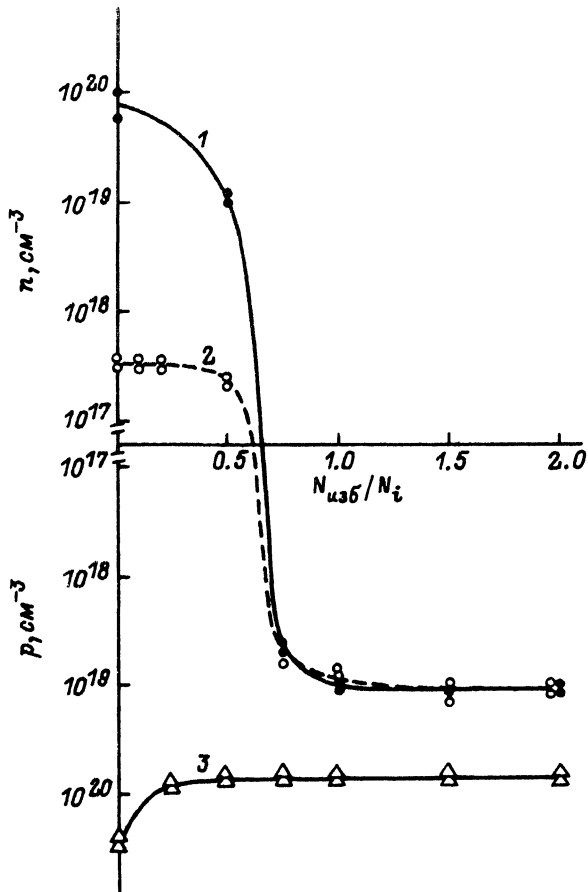


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей тока при комнатной температуре от избытка компоненты твердого раствора $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$.

Примесь: 1 — Cl, 2 — In, 3 — Tl. Избыток: 1, 2 — теллур, 3 — металл. Содержание примеси N_i , ат%: 1 — 1, 2 — 0.3, 3 — 1.5.

компенсации в узкощелевых твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Первый из этих материалов при $x = 0.07$ был исследован ранее [5]. В настоящей работе изучается самокомпенсация при легировании $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ хлором, индием (доноры) и натрием, таллием (акцепторы). В процессе работы было показано, что наличие примесных уровней элементов III группы [6] существенно влияет на величину самокомпенсации и что пиннинг химического потенциала примесными уровнями может сочетаться с самокомпенсацией в процессе достижения низких концентраций носителей тока. Еще одной характерной особенностью изучаемого материала является значительная асимметрия диаграммы состояний, характеризующая степень отклонения соединения от стехиометрии. Эта асимметрия обуславливает большое различие в результатах легирования донорами (при избытке халькогена) и акцепторами (при избытке металла).

Для получения экспериментальной зависимости разности $(n-p)$ от количества введенной примеси N_i сначала при каждом фиксированном значении N_i определялась зависимость концентрации носителей тока от избытка соответствующего компонента, подобно тому как это было подробно описано в работе [3]. В качестве примера на рис. 1 приведены типичные зависимости концентрации носителей тока

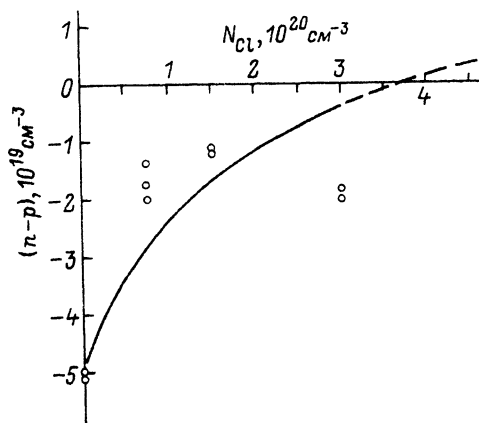


Рис. 2. Зависимость разности концентраций электронов и дырок $(n-p)$ от содержания примеси хлора в образцах $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, находящихся вблизи границы области гомогенности со стороны избытка теллура.

Точки — эксперимент, причем в наших образцах $(n-p) \approx -p$ ввиду больших концентраций дырок. Кривая — расчет для $N_V = 0.32$ эВ.

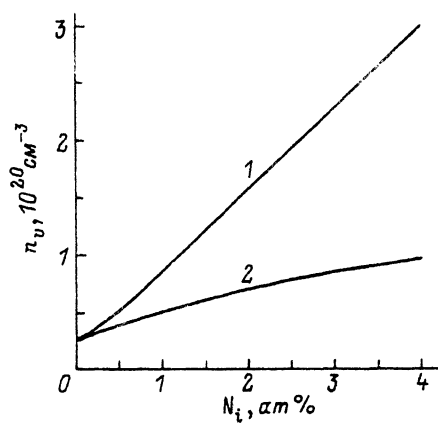


Рис. 3. Зависимость концентрации вакансий n_v в металлической подрешетке $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ от содержания донорной примеси.

Примесь: 1 — Cl, 2 — In.

от величины избытка для различных примесей. (Излом такой зависимости при относительном содержании избытка $N_{\text{изб}} \approx 0.5N_i$ свидетельствует о достижении границы области гомогенности твердого раствора в присутствии примеси [3]).

Легирование $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ хлором (от 0.5 до 2 ат%) при избытке теллура привело к тому, что все полученные образцы оказались p -типа проводимости, причем наименьшая достигнутая концентрация дырок была порядка 10^{19} см^{-3} . На рис. 2 показана зависимость разности $(p-n)$ от концентрации хлора N_{Cl} .

Теоретическая кривая на рис. 2 была построена с помощью выведенной в [3] формулы для компенсации легирующего действия примеси одиночными двухзарядными вакансиями в предположении, что равновесие образца со свободным теллуrom достигалось при температуре отжига 650°C , а при охлаждении до температуры измерения (комнатной) вакансии закаливались. Расчет показал, что при росте концентрации хлора от 0 до 2 ат% концентрация вакансий металла увеличивается от $2.5 \cdot 10^{19}$ до $1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3). Таким образом, в $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, легированном хлором, имеет место ярко выраженная самокомпенсация донорной примеси акцепторным действием вакансий металла. Однако образцов с низкими концентрациями носителей получить не удастся, так как теоретическая кривая на рис. 2 пересекает ось абсцисс в области высоких концентраций хлора, по-видимому, за пределами области растворимости примеси. Причиной такой «перекомпенсации» является высокая концентрация вакансий металла в нелегированных образцах с избытком теллура. По нашим данным, граница области гомогенности со стороны избытка Te при $N_i = 0$ соответствует концентрации дырок $p \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что удовлетворительно согласуется с известной фазовой диаграммой состояний нелегированного твердого раствора [7]. Вычисленная из этой величины энтальпия образования вакансии N_V оказалась приблизительно равной 0.3 эВ.

В нелегированных образцах $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ с избытком металла, напротив, концентрация вакансий теллура, по литературным данным, весьма мала — $\sim (10^{16} \div 10^{17}) \text{ см}^{-3}$ [7]. Отсюда следует ожидать, что при легировании акцепторами точка полной компенсации $(n=p)$ будет соответствовать весьма малым концентрациям примеси. Действительно, при легировании акцепторными приме-

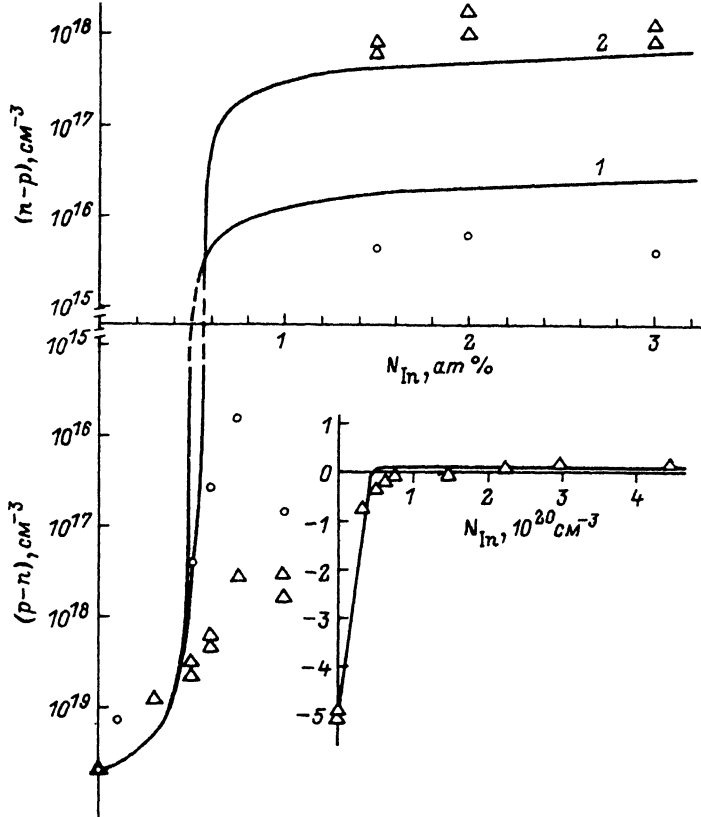


Рис. 4. Зависимость разности концентраций электронов и дырок $(n-p)$ от количества примеси In в образцах $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, находяющихся вблизи границы области гомогенности со стороны избытка теллура.

T, К: 1 — 77, 2 — 295. Точки — эксперимент, линии — расчет для $N_V = 0.32$ эВ и $\epsilon_j = 0$, $\delta\epsilon_j/\delta T = 0$. На вставке — зависимость $(n-p)$ от N_{In} в линейном масштабе. Точки — эксперимент, линия — расчет.

сями Na [(0.25 ÷ 1.0) ат%] и Tl [(0.05 ÷ 1.5) ат%] были получены только образцы p -типа проводимости с относительно высокими концентрациями дырок ($10^{19} \div 10^{20}$ см $^{-3}$) (наименьшая концентрация дырок $0.4 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ получена в образце с концентрацией таллия $0.75 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$). Вместе с тем зависимости концентрации носителей тока от избытка металла показали, что самокомпенсация имеет место: по мере роста избытка металла концентрация дырок уменьшается в 2 ÷ 4 раза и оказывается меньше концентрации примеси. Расчет дает результаты, согласующиеся с этими экспериментальными данными лишь при условии, что граница области гомогенности при избытке металла не характеризуется приведенными выше величинами, а соответствует большей концентрации электронов, по меньшей мере порядка $1 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Таким образом, при легировании $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ акцепторными примесями вряд ли возможно получить высокоомные образцы путем самокомпенсации, но для более ясного понимания возможной степени самокомпенсации акцепторов требуется уточнить границу области гомогенности со стороны избытка металла.

Результаты легирования $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ хлором, натрием и таллием аналогичны результатам, полученным при легировании другого узкощелевого твердого раствора: $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ [5].

Наиболее интересные результаты, с точки зрения достижения низких концентраций носителей, были получены при легировании $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ индием и избыточным теллуrom (рис. 4). Образцы переходили из p - в n -тип при введении индия в количестве ~ 1 ат%. Были получены образцы n - и p -типа с весьма низкой холловской концентрацией, особенно при температуре измерения 77 К.

Производя расчет концентрации носителей тока при легировании индием, нельзя пользоваться формулами, полученными ранее в [3]. Различными экспериментальными методами было установлено [6], что при введении индия в халькогениды свинца—олова образуется узкая полоса примесных состояний в запрещенной зоне или вблизи нее в разрешенных зонах. Каждый атом индия вносит в кристалл один свободный от валентных связей электрон на два примесных состояния, и примесные уровни могут быть заполненными частично. При охлаждении образца от температуры отжига до температуры измерений носители перераспределяются между примесными и зонными состояниями, и величина ($n = p$), вычисляемая в работе [3], не сохраняется. В связи с этим следует вычислять концентрацию вакансий при температуре отжига путем минимизации термодинамического потенциала, а затем, считая ее не зависящей от температуры, решать уравнение электронейтральности и определять ($n - p$) при температуре измерений.

Кроме того, поскольку нам приходится иметь дело с более высокими концентрациями носителей и меньшими энергетическими зазорами, чем при исследовании легирования PbSe таллием [3], необходимо учитывать статистическое вырождение электронов и непараболичность зон.

Химический потенциал электронов μ , отсчитанный от края зоны проводимости, как и в работе [3], находим из условия минимума термодинамического потенциала

$$\Phi = H_v n_v - kT n_v (\ln \frac{N}{n_v} + 1) + \Phi_e, \quad (1)$$

где n_v — концентрация вакансий, N — концентрация узлов подрешетки металла, H_v — энтальпия образования одной вакансии с переходом двух электронов с дна зоны проводимости на вакансию. Термодинамический потенциал электронов Φ_e при дифференцировании по полной концентрации электронов n_e (в зоне проводимости, валентной зоне и на примесных центрах) дает химический потенциал μ . Поскольку каждая вакансия металла поглощает 2 электрона [8], $\partial n_e / \partial n_v = 2$, откуда следует

$$\frac{\partial \Phi_e}{\partial n_v} = 2\mu. \quad (2)$$

Дифференцируя (1) по n_v и приравнявая производную к нулю, получаем уравнение для μ , решение которого можно представить в виде

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

Здесь и далее звездочки в энергетических величинах означают измерение их в единицах kT .

Уравнение электронейтральности имеет вид

$$N_i - n_i - 2n_v = n - p_1 - p_2, \quad (4)$$

где N_i — концентрация примесных атомов In, n_i — концентрация электронов в примесных состояниях, p_1 и p_2 — концентрации легких и тяжелых дырок соответственно. Поскольку примесная полоса In содержит два состояния на атом [6],

$$n_i = \frac{2N_i}{1 + \exp(\varepsilon_i^* - \mu^*)}, \quad (5)$$

где ε_i — положение примесного уровня относительно дна зоны проводимости. Выражая концентрации свободных носителей через интегралы Ферми $\mathcal{F}'_{1/2}$ и обобщенные интегралы Ферми $I_{3/2,0}^0$ [9], из (4) получаем

$$N_i \frac{1 - \exp(\mu^* - \varepsilon_i^*)}{1 + \exp(\mu^* - \varepsilon_i^*)} - 2n_v - N_c \frac{4}{3\sqrt{\pi}} I_{3/2,0}^0(\mu^*, E_g^{*-1}) + N_{v1} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} I_{3/2,0}^0(-\mu^* - E_v^*, E_g^{*-1}) + N_{v2} \mathcal{F}'_{1/2}(-\mu^* - E_g^* - \Delta\varepsilon_i^*) = 0, \quad (6)$$

где N_c , N_{v1} и N_{v2} — эффективные плотности состояний в электронной и дырочной зонах, $\Delta\varepsilon_v$ — энергетический зазор между L - и Σ -экстремумами валентной зоны.

Для температуры отжига, подставляя (1) в (6), численно решаем уравнение относительно равновесной концентрации вакансий n_v . Параметр H_v^* определяем так же, как и в случае легирования хлором ($H_v \approx 0.3$ эВ).

Затем при температуре измерений коэффициента холла, считая величину n_v не зависящей от температуры и подставляя в уравнение (6) параметры полупроводника при низких температурах, решаем уравнение (6) относительно μ^* , после чего находим концентрации носителей. Необходимые для расчетов параметры зонной структуры твердого раствора $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ определялись на основе данных для PbTe (эффективные массы плотности состояний вблизи экстремумов зон электронов и легких дырок соответственно равны $m_{d_0,n} = 0.12 m_0$, $m_{d_0,p1} = 0.13 m_0$ при $T \approx 100$ К [10]) и зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(x, T)$ от параметра состава x твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и температуры [11] в рамках кейновской модели непараболичности в предположении, что эффективный зазор взаимодействия равен E_g . Параметры дополнительного экстремума валентной зоны известны с меньшей точностью, поэтому в соответствии с [12] мы полагали, что зазор между дном зоны проводимости и вершиной зоны тяжелых дырок не зависит от температуры и приблизительно равен 0.27 эВ, $m_{d_{p2}} = 2.5 m_0 = \text{const}(T)$.

В процессе расчета необходимо знать положение примесного уровня индия. Можно считать надежно установленным [6, 13], что в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при $x \approx 0.2$ и низких (гелиевых) температурах уровень индия расположен вблизи дна зоны проводимости. Если предположить, что с ростом температуры уровень индия при $x = 0.2$ смещается вниз с той же скоростью $d\varepsilon_i/dT$, что и в PbTe ,¹ нужно считать $\varepsilon_i \approx -0.05$ при комнатной температуре и $\varepsilon_i \approx -0.15$ эВ при температуре отжига 650 °С.

Расчет при таких значениях ε_i дает удовлетворительное согласие теории с экспериментом для зависимости концентрации носителей тока от концентрации индия. Однако лучшее количественное согласие получается, если предположить, что при изменении температуры примесный уровень сохраняет свое положение вблизи края зоны проводимости, т. е. что $\varepsilon_i = 0$ при всех температурах. Теоретические кривые, полученные для температур измерения 77 и 300 К при $\varepsilon_i = 0$, представлены на рис. 4. Некоторое расхождение теоретической кривой с экспериментальными точками можно устранить, если предположить, в согласии с [15], что при больших концентрациях индия только часть атомов In располагается в узлах металлической подрешетки и является донорами.

¹Такой температурный коэффициент ε_i был получен в результате изучения оптического поглощения в $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, легированном In [14]. Однако другие исследователи [12], измеряя спектр оптического поглощения в этом твердом растворе, не нашли соответствующего пика.

Предположение о слабейшей температурной зависимости величины ε_i совпадает с выводом, полученным путем анализа кинетических коэффициентов при высоких температурах [12], согласно которому скорость температурного изменения ε_i заметно падает с ростом x , и при $x \approx 0.2$ примесный уровень близок к краю зоны проводимости в широком интервале температур от 77 до 900 К.

Существенная зависимость производной $d\varepsilon_i/dT$ от величины x коррелирует с обнаруженным при низких температурах в [16] изменением характера барической зависимости $\varepsilon_i(P)$ при изменении состава твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, вплоть до перемены знака производной $d\varepsilon_i/dP$ при изменении x .

Таким образом, изучение самокомпенсации при легировании индием дает косвенное подтверждение вывода, сделанного путем анализа кинетических явлений, о значительной зависимости температурного коэффициента ε_i от состава твердого раствора.

Рассмотрение результатов расчета показывает, что при легировании индием твердого раствора $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ с избытком халькогена имеет место относительно слабая самокомпенсация донорного действия примеси вакансиями: при изменении концентрации индия до ат% концентрация вакансий возрастает вдвое. Низкая концентрация носителей достигается благодаря пиннингу химического потенциала примесным уровнем в сочетании с самокомпенсацией, причем образцы получаются как n - , так и p -типа проводимости.

Авторы благодарны В. И. Кайданову за участие в обсуждении результатов, В. В. Компанейцу, О. В. Васильевой, С. А. Житинскому, Н. А. Николаевой за помощь в изготовлении образцов и участие в измерениях их параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mandel G. // Phys. Rev. 1964. A. V. 134. N 4. P. 1073—1079.
- [2] Винецкий В. А., Холодарь Г. А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев, 1969. 187 с.
- [3] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 74—79.
- [4] Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И., Дереза А. Ю. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1857—1860.
- [5] Немов С. А., Житинская М. К., Прошин В. И. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 9. С. 1634—1638.
- [6] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [7] Зломанов В. П., Новоселова А. В. $P-T-x$ -диаграммы состояния систем металл—халькоген. М., 1987. 208 с.
- [8] Parada N. J., Pratt G. W. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N 5. P. 180—182.
- [9] Аскеров Б. М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л., 1970. 303 с.
- [10] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М., 1968. 384 с.
- [11] Nimitz G., Schlicht B. // Narrow-gap semiconductors. Berlin, 1985. P. 1—117.
- [12] Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Захарюгина Г. Ф., Матвеев А. В., Нельсон И. В. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 2. С. 330—334.
- [13] Акимов Б. А., Рябова Л. И., Яценко О. Б., Чудинов С. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 4. С. 752—759.
- [14] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Равич Ю. И., Рябцева И. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 1. С. 104—110.
- [15] Rosenberg A. J., Grierson R., Wooley J. C., Nicolic P. // Trans. AIME. 1964. V. 230. N 2. P. 342—350.
- [16] Акимов Б. А., Зломанов В. П., Рябова Л. И., Чудинов С. М., Яценко О. Б. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 7. С. 1293—1301.