

Влияние примеси висмута на концентрацию носителей тока в эпитаксиальных слоях PbSe : Bi : Se

© В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова, В.И. Ильин, С.А. Немов, П.В. Савинцев

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

(Получена 12 марта 2001 г. Принята к печати 3 апреля 2001 г.)

Исследована зависимость холловской концентрации носителей тока от концентрации висмута $n, p = f(N_{\text{Bi}})$ в пленках PbSe : Bi : Se / BaF₂. Пленки получены конденсацией в вакууме из двух независимых молекулярных потоков (PbSe : Bi и Se₂), которые смешивались непосредственно на поверхности подложки (111)BaF₂, нагретой до 350°C. Концентрация висмута N_{Bi} в шихте составляла 0–0.3 ат%. На экспериментальной зависимости $n, p = f(N_{\text{Bi}})$ выделены два участка. При $N_{\text{Bi}} > 0.0375$ ат% концентрация электронов близка к N_{Bi} ; при малых концентрациях висмута ($N_{\text{Bi}} < 0.0375$ ат%) наблюдается нарушение линейного хода зависимости $n = f(N_{\text{Bi}})$ и переход к проводимости дырочного типа. Все исследованные легированные пленки были насыщены селеном. Это условие является обязательным для получения наибольших концентраций электронов в пленках при N_{Bi} , соответствующих линейному участку зависимости $n = f(N_{\text{Bi}})$. Полученные результаты обсуждаются в рамках термодинамической модели взаимодействия примеси с собственными дефектами в селениде свинца, учитывающей амфотерное поведение Bi в PbSe.

Характер проявления электрических свойств примеси в халькогенидах свинца в большой степени зависит от ее взаимодействия с собственными дефектами соединения. Это утверждение находит многочисленные подтверждения в результатах исследований электрических свойств кристаллов и пленок бинарных и тройных халькогенидов свинца, легированных примесями I, III, VII групп Периодической системы [1,2]. Для указанных примесей характерно строго определенное положение атомов в одной из подрешеток соединения. Для примесей элементов V группы (Sb, Bi) взаимодействие с собственными дефектами осложняется возможностью их размещения в обеих подрешетках соединения с вероятностями, зависящими от типа и концентраций преобладающих собственных дефектов, аналогично поведению Ge или Si в GaAs [3]. Амфотерное поведение сурьмы в халькогенидах свинца экспериментально (методом мессбауэровской спектроскопии) наблюдалось при изучении размещения Sb в подрешетках PbS [4] и PbTe [5], которое оказалось в прямой зависимости от характера отклонения состава соединения от стехиометрического. Было установлено, что в образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в образцах с избытком халькогенида — в катионной.

Относительно поведения Bi в халькогенидах свинца сведения противоречивы. Ряд авторов полагают [6,7], что Bi в халькогенидах свинца располагается исключительно в катионной подрешетке и проявляет донорные свойства. Напротив, результаты работы [8] по изучению электрических свойств кристаллов PbTe : Bi с избытком теллура свидетельствуют о возможности проявления висмутом акцепторных свойств, что предполагает размещение Bi в анионной подрешетке. При изучении электрических свойств легированных Bi пленок PbSe нами также получены результаты, косвенно свидетельствующие об амфотерном характере поведения этой примеси [9].

Наиболее наглядно возможность перераспределения висмута между подрешетками соединения демонстрируется результатами исследования влияния избыточных компонентов соединения на электрические свойства пленок PbSe : Bi с фиксированным содержанием примеси ($N_{\text{Bi}} = 0.075$ ат%) [9]. Отклонение состава от стехиометрического в пленке PbSe : Bi контролировалось путем введения в паровую фазу при напылении избыточных [Se] или [Pb]. При увеличении содержания Se в паре наблюдалось повышение концентрации донорных центров в пленке PbSe : Bi, что не согласуется с акцепторным действием избыточного сверх стехиометрии Se (источник акцепторных вакансий свинца) в чистом PbSe. При больших избытках селена концентрация свободных носителей выходила на уровень, близкий к концентрации висмута в шихте, и не менялась при дальнейшем увеличении содержания Se. Данный факт трактовался как переход всего висмута в свинцовую подрешетку (Bi_{Pb}), где эта примесь проявляет донорные свойства, отдавая один электрон в зону проводимости на один атом примеси. При этом предполагалось, что роль избыточного селена сводится к созданию вакантных мест в катионной подрешетке. Для пленок с избытком свинца картина выглядела более сложной. В области условий, при которых концентрации $[\text{Bi}_{\text{Pb}}]$ и $[\text{Bi}_{\text{Se}}]$ близки (небольшие избытки свинца), концентрация носителей тока определяется присутствием свинца в межузельных положениях, где он является однократно ионизованным донором [10]. Появление акцепторных центров в пленке, соответствующих переводу висмута в подрешетку халькогена (Bi_{Se}), отмечалось при больших избытках свинца. Сам факт появления акцепторных центров в пленках PbSe : Bi с большим избытком свинца является сильным аргументом в пользу представлений о размещении висмута в анионной подрешетке, поскольку только в этом положении атомы Bi способны к термической генерации дырок.

Предметом обсуждения в настоящей работе является зависимость концентрации носителей тока от содержания висмута в пленках PbSe, полученных в условиях наиболее благоприятных для размещения висмута в катионной подрешетке.

Пленки выращивались вакуумной эпитаксией из молекулярных пучков по методике, описанной в [9]. Напыление производилось из двух независимых источников, в один из которых помещался селенид свинца, содержащий висмут, в другой — элементарный селен. Содержание висмута в шихте варьировалось в пределах 0.02–0.4 ат%. Смешивание потоков пара осуществлялось непосредственно на поверхности подложки. Параметры напыления были следующими: температура подложки $T_S = 350^\circ\text{C}$, температура источника PbSe:Bi — 700°C , температура источника селена T_{Se} менялась в зависимости от содержания висмута и подбиралась такой, чтобы обеспечить предельное насыщение легированного образца селеном. Выполненные ранее эксперименты [9] показали, что при указанных выше условиях напыления весь висмут из шихты переносится в пленку.

Электрические свойства пленок PbSe:Bi:Se исследовались с помощью измерений эффекта Холла и электропроводности. Результаты исследования холловской концентрации носителей тока n, p ($T = 300\text{ K}$) от содержания висмута N_{Bi} в шихте для пленок, предельно насыщенных селеном, приведены на рис. 1 и 2. На экспериментальной кривой (рис. 1) зависимости $n, p = f(N_{Bi})$ можно выделить два участка. В диапазоне концентраций висмута 0.05–0.3 ат% пленки имеют проводимость n -типа, связь между n и N_{Bi} линейная (рис. 2), причем $n = N_{Bi}$. При содержании висмута в шихте менее 0.05 ат% характер поведения зависимости $n = f(N_{Bi})$ изменяется. В этой области линейная зависимость между n и N_{Bi} не соблюдается, при уменьшении концентрации висмута концентрация электронов быстро убывает, и при $N_{Bi} < 0.0375\text{ ат\%}$ доминирующими носителями становятся дырки, концентрация которых в нелегированной пленке ($N_{Bi} = 0$) достигает значений порядка $(2-5) \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

Если полагать, что висмут располагается в катионной подрешетке, где он проявляет донорные свойства, отдавая 1 электрон на 1 атом примеси, уравнение электронейтральности может быть записано в виде

$$n - p = [Bi_{Pb}^+] - 2[V_{Pb}^{2-}].$$

Анализ этого соотношения позволяет качественно объяснить полученную экспериментальную зависимость $n - p = f(N_{Bi})$. Действительно, при больших N_{Bi} , когда $[Bi_{Pb}^+] \gg 2[V_{Pb}^{2-}]$, вакансиями в свинцовой подрешетке можно пренебречь и уравнение электронейтральности приобретает вид $(n - p) = [Bi_{Pb}^+]$, удовлетворительно описывая экспериментальные данные (рис. 2). При малых концентрациях висмута (в эксперименте меньших 0.05 ат%), таких, что $[V_{Pb}^{2-}] \gg [Bi_{Pb}^+]$, влиянием акцепторных вакансий пренебречь нельзя, что должно

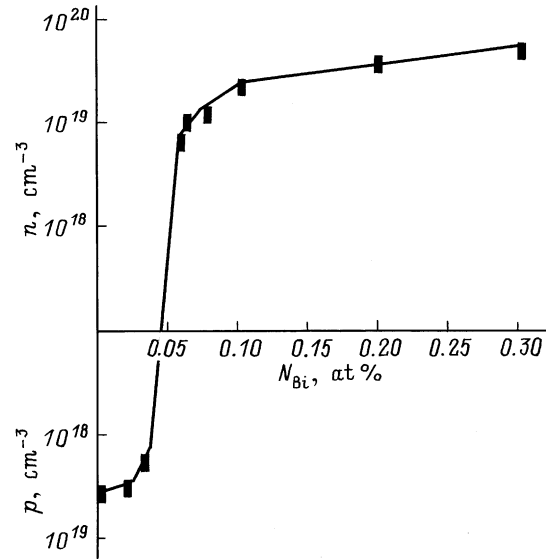


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации носителей тока от содержания висмута в насыщенных селеном пленках PbSe:Bi ($T = 300\text{ K}$).

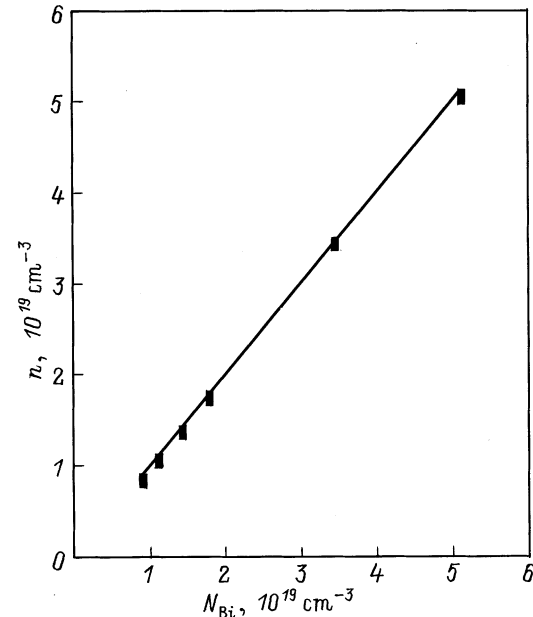


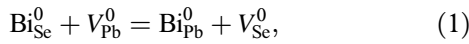
Рис. 2. Линейный участок зависимости холловской концентрации носителей тока от содержания висмута в насыщенных селеном пленках PbSe:Bi ($T = 300\text{ K}$).

приводить к нарушению линейного хода зависимости $n - p = f(N_{Bi})$ из-за возрастания концентрации дырок, смены типа проводимости и установления значения $p \approx (2-5) \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, соответствующего предельной растворимости селена в чистом PbSe при $T = T_S$.

Как видим, анализ электронейтральности в легированных пленках селенида свинца позволяет качественно правильно описать их электрические свойства. Однако он явно не полный, так как не учитывает тот факт, что все приведенные экспериментальные данные относятся к

пленкам, предельно насыщенным селеном. Последнее замечание важно, поскольку изменение содержания селена в паровой и твердой фазах способно на порядки изменить концентрацию носителей тока в пленках PbSe:Bi [9]. Учет этого факта требует иного подхода, нежели простого рассмотрения полного равновесия собственных дефектов в полупроводниковом соединении в присутствии примеси, как это сделано, например, в [6]. В настоящей работе предпринята попытка анализа зависимости $n-p = f(N_{\text{Bi}})$ с учетом возможности перераспределения примеси между подрешетками соединения. Основу анализа составляет подход, развитый в [3,11] для описания поведения амфотерных примесей в полупроводниковых соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

В рамках представлений об амфотерном поведении висмута в селениде свинца равновесное распределение примеси в подрешетках соединения описывается реакцией



где V_{Pb} и V_{Se} — обозначения вакансий свинца и селена, символ "0" используется для электрически нейтральных частиц. Для этой реакции соотношение химических потенциалов μ имеет вид

$$\mu(\text{Bi}_{\text{Se}}^0) + \mu(V_{\text{Pb}}^0) = \mu(\text{Bi}_{\text{Pb}}^0) + \mu(V_{\text{Se}}^0). \quad (2)$$

Следуя [3] в предположении о том, что точечные дефекты, равно, как и примесь, образуют в кристалле PbSe идеальный разбавленный раствор, получаем выражение для отношения концентраций Bi в подрешетках:

$$\frac{[\text{Bi}_{\text{Se}}^0]}{[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0]} = \frac{[V_{\text{Se}}^0]}{[V_{\text{Pb}}^0]} \times \exp\left[\frac{g(\text{Bi}_{\text{Pb}}^0) - g(\text{Bi}_{\text{Se}}^0) + g(V_{\text{Se}}^0) - g(V_{\text{Pb}}^0)}{kT}\right]. \quad (3)$$

Здесь $g(V_{\text{Se}}^0)$ и $g(V_{\text{Pb}}^0)$ — свободные энергии образования вакансий, $g(\text{Bi}_{\text{Pb}}^0)$ и $g(\text{Bi}_{\text{Se}}^0)$ — свободные энергии растворения Bi в катионной и анионной подрешетках PbSe соответственно.

Выражение для отношения концентраций вакансий $[V_{\text{Se}}^0]/[V_{\text{Pb}}^0]$, получаемое при анализе полного равновесия собственных дефектов в чистом PbSe с учетом [3,10], имеет вид

$$\frac{[V_{\text{Se}}^0]}{[V_{\text{Pb}}^0]} = \frac{K_2}{K_1} P_{\text{Se}_2}^{-1}, \quad (4)$$

где

$$K_1 = N^2 \exp\left[-\frac{g(V_{\text{Se}}^0) + g(V_{\text{Pb}}^0)}{kT}\right]$$

— константа равновесия реакции образования вакансий свинца и селена,

$$K_2 = N \exp\left[\frac{\mu(\text{Se}_{\text{Se}}^0) - g(V_{\text{Se}}^0) - \varphi(T)}{kT}\right]$$

— константа, определяющая равновесные концентрации собственных дефектов в зависимости от содержания

селена в паре; N — число мест в анионной (катионной) подрешетке PbSe, P_{Se_2} — парциальное давление селена в паровой фазе. Подставляя (4) в (3) получаем

$$\frac{[\text{Bi}_{\text{Se}}^0]}{[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0]} = a P_{\text{Se}_2}^{-1}, \quad (5)$$

где

$$a = A(T) \exp\left[\frac{g(\text{Bi}_{\text{Pb}}^0) - g(\text{Bi}_{\text{Se}}^0)}{kT}\right],$$

величина $A(T)$ зависит только от температуры. Дополняя (5) условием $[\text{Bi}_{\text{Se}}^0] + [\text{Bi}_{\text{Pb}}^0] = N_{\text{Bi}}$ (N_{Bi} — общее количество введенного висмута), получаем

$$[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0] = \frac{N_{\text{Bi}} P_{\text{Se}_2}}{(a + P_{\text{Se}_2})}. \quad (6)$$

Соотношение (6) качественно удовлетворительно описывает результаты экспериментов по влиянию избытка селена на электрические свойства пленок PbSe:Bi, показывая, что введение избыточного селена в пленку способствует размещению висмута в катионной подрешетке, где Bi проявляет донорные свойства; более того, при достаточно высоких P_{Se_2} практически весь Bi оказывается в положении Bi_{Pb} . Действительно, при столь малых P_{Se_2} , когда выполняется условие $a > P_{\text{Se}_2}$, $(a + P_{\text{Se}_2}) \approx a$ и концентрация висмута в катионной подрешетке линейно зависит от парциального давления селена $[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0] = N_{\text{Bi}} P_{\text{Se}_2} / c$, где $c = \text{const}$. Напротив, при больших P_{Se_2} , достаточных для выполнения условия $a \ll P_{\text{Se}_2}$, $(a + P_{\text{Se}_2}) \approx P_{\text{Se}_2}$ и $[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0] = N_{\text{Bi}}$ — весь висмут переходит в катионную подрешетку. Этой области значений P_{Se_2} на изотермической ($T_S = \text{const}$) кривой зависимости $n-p = f(P_{\text{Se}_2})$ отвечает насыщение концентрации носителей тока [8]. Отметим, что для рассматриваемого предельного случая размещения Bi исключительно в катионной подрешетке PbTe общую тенденцию увеличения растворимости висмута предсказывают и результаты термодинамического расчета [6].

Учет статистики электронного газа [3] для случая одновременного присутствия в PbSe донорных (Bi_{Pb}) и акцепторных (Bi_{Se}) центров дает для отношения концентраций ионизированных примесей величину

$$\frac{[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+]}{[\text{Bi}_{\text{Se}}^-]} = \frac{[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0]}{[\text{Bi}_{\text{Se}}^0]} \frac{N_C}{N_V} \frac{p}{n} \exp\left(-\frac{\Delta E_D - \Delta E_A}{kT}\right), \quad (7)$$

которая с учетом (4) преобразуется в

$$\frac{[\text{Bi}_{\text{Se}}^-]}{[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+]} = K_3 \left(\frac{n}{n_i}\right)^2,$$

$$K_3 = \frac{N_V a}{N_C} P_{\text{Se}_2}^{-1} \exp\left(\frac{\Delta E_D - \Delta E_A}{kT}\right). \quad (8)$$

N_C и N_V — плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, ΔE_D и ΔE_A — энергии ионизации

примеси висмута, соответственно, в донорном и акцепторном состояниях, n_i — концентрация собственных носителей заряда. В области высоких температур, где все примесные центры ионизованы,

$$\frac{[\text{Bi}_{\text{Se}}^0]}{[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0]} = K_3 \left(\frac{n}{n_i} \right)^2. \quad (9)$$

Полученное соотношение показывает, что размещение примеси в подрешетках соединения зависит от парциального давления пара компонента соединения и концентрации носителей тока. Увеличение P_{Se_2} , согласно (8), (9), влечет за собой уменьшение отношения $[\text{Bi}_{\text{Se}}^0]/[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0]$, т.е. к увеличению доли висмута в катионной подрешетке. Напротив, с ростом концентрации электронов в пленке доля висмута на месте свинца убывает пропорционально n^{-2} . Для пленок с проводимостью n -типа, когда $n/n_i > 1$, условием преобладания висмута в катионной подрешетке является $K_3 < 1$.

Если учесть, что измерения электрических свойств пленок $\text{PbSe}:\text{Bi}$ производятся при температуре $T_0 = 300 \text{ K}$, отличающейся от температуры получения пленок T_S , то для полупроводника n -типа в отсутствие постоянной компенсации, связи между концентрациями электронов и концентрациями амфотерной примеси описываются соотношением [11]

$$N_{\text{Bi}} = \frac{1 + (K_3/4)D^2}{1 - (K_3/4)D^2},$$

$$D = n_0/n_i + [4 + (n_0/n_i)^2]^{1/2}, \quad (10)$$

где n_0 — концентрация электронов при $T = T_0$, n_i — собственная концентрация носителей тока при $T = T_S$. Ход кривой $n_0 = f(N_{\text{Bi}})$, т.е. исследуемой нами экспериментальной кривой, зависит от отношения концентрации электронов при комнатной температуре к собственной концентрации при T_S , составляющей $1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T_S = 350^\circ\text{C}$.

Сопоставляя найденные в эксперименте концентрации носителей тока с величиной n_i , можно заключить, что для линейной части зависимости $n_0 = f(N_{\text{Bi}})$, отношение $n_0/n_i > 1$ или даже $n_0/n_i \gg 1$. При таких соотношениях для очень малых величин K_3 выражение (10) преобразуется в следующее:

$$N_{\text{Bi}} = n_0 \frac{1 + K_3(n_0/n_i)^2}{1 - K_3(n_0/n_i)^2}. \quad (11)$$

В том случае, когда член $K_3(n_0/n_i)^2$ мал по сравнению с единицей, $N_{\text{Bi}} = n_0$. В свою очередь малость $K_3(n_0/n_i)^2$ согласно (9) означает малую величину отношения $[\text{Bi}_{\text{Se}}^0]/[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0]$, т.е. преимущественное расположение висмута в катионной подрешетке.

Учет компенсации собственными дефектами, в обсуждаемом эксперименте, акцепторными вакансиями свинца V_{Pb} , несколько усложняет задачу. В этом случае уравнение электронейтральности имеет вид

$$2[V_{\text{Pb}}^{2-}] + n_0 = [\text{Bi}_{\text{Se}}^-] - [\text{Bi}_{\text{Pb}}^+], \quad (12)$$

и связь между n_0 и N_{Bi} имеет вид

$$N_{\text{Bi}} = (n_0 + 2[V_{\text{Pb}}^{2-}]) \frac{1 + K_3(n_0/n_i)^2}{1 - K_3(n_0/n_i)^2}. \quad (13)$$

Очевидно, что в области концентраций носителей тока n_0 , сопоставимых или меньших $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$, должно наблюдаться отклонение от линейного хода $n_0 = f(N_{\text{Bi}})$, сопровождающееся понижением концентрации электронов, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, в рамках представлений об амфотерном поведении висмута в пленках селенида свинца, полученных вакуумным напылением из шихты $\text{PbSe}:\text{Bi}$ с большим избытком селена в паровой фазе, удается описать как зависимость концентрации носителей тока от содержания висмута, так и необычное влияние селена на концентрацию носителей тока в $\text{PbSe}:\text{Bi}$. Безусловно, предполагаемая модель формальна и не раскрывает физических причин, определяющих положение примеси в кристаллической решетке PbSe . Анализ полученных соотношений показывает, что величина $[\text{Bi}_{\text{Se}}^0]/[\text{Bi}_{\text{Pb}}^0]$ зависит от давления P_{Se_2} , связана с концентрацией носителей тока как $(n_0/n_i)^2$; но представляется, что существенный, а возможно, и основной вклад вносит соотношение энергий $g(\text{Bi}_{\text{Pb}}^0)$ и $g(\text{Bi}_{\text{Se}}^0)$, зависимость от которого экспоненциальная (см. (3)). Значения этих величин, согласно [11], определяются энергиями химической связи между атомами примеси и матрицей основного вещества, а также энергией упругой деформации решетки, учет которой необходим в связи с различием размеров атома примеси и замещаемого им атома основного вещества. Наконец, нельзя исключить влияние электронной подсистемы на характер распределения примеси, например, по механизму самокомпенсации, эффективному для ряда полупроводников, в том числе халькогенидов свинца [8, 12].

В заключение отметим, что обсуждаемые пленки $\text{PbSe}:\text{Bi}:\text{Se}$ получены в условиях, препятствующих образованию в материале межузельного свинца, и при этом обладают проводимостью n -типа, т.е. способны к взаимодействию с кислородом, и, таким образом, представляют интерес как исходные материалы для изготовления фоточувствительных приборов по традиционным для халькогенидов свинца технологиям.

Список литературы

- [1] G. Nimtz, B. Sehlieht. Narrow. Gap. lead salts (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, N.Y.–Tokyo, 1983).
- [2] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **28**, 360 (1994).
- [3] Н.С. Ратова, В.И. Фистуль. ФТП, **4**, 1109 (1970).
- [4] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.И. Бондаровский. ФТП, **33**, 913 (1999).
- [5] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая, С.И. Бондаровский. ФТП, **33**, 1321 (1997).

- [6] Н.С. Голованова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, Л.Д. Личева. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **20** (4), 574 (1984).
- [7] T.C. Harman. J. Nonmetals, **1**, 183 (1973).
- [8] Л.И. Быгеньский, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Немов. ФТП, **18**, 489 (1984).
- [9] Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, С.А. Немов. ФТП, **29**, 309 (1995).
- [10] A.V. Novoselova, V.P. Zlomanov. Cur. Top. Mater. Sci., **7**, 643 (1981).
- [11] В.И. Фистуль. *Амфотерные примеси в полупроводниках* (М., Металлургия, 1992).
- [12] Н.В. Агринская, Т.В. Машовец. ФТП, **28**, 1505 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of bismuth content on carrier density in epitaxial PbSe:Bi:Se films

V.A. Zykov, T.A. Gavrikova, V.I. Il'in, S.A. Nemov, P.V. Savintsev

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The dependence of carrier density on bismuth content $n, p = f(N_{\text{Bi}})$ in PbSe:Bi:Se/BaF₂ films was investigated. The bismuth content ranged from 0 to 0.3 at%. Epitaxial films were grown by means of the vacuum condensation from two independent molecular beams, the lead selenide with bismuth and the selenium, which were mixed immediately at the surface (111)BaF₂ substrate, heated at 350°C. The experimental curve $n, p = f(N_{\text{Bi}})$ has two specific portions of different regions of bismuth content. At $N_{\text{Bi}} > 0.0375$ at% experimental dependence $n = f(N_{\text{Bi}})$ is linear, furthermore the electron density $n \approx N_{\text{Bi}}$. At low bismuth content ($N_{\text{Bi}} < 0.0375$ at%) the linear dependence is violated, and the n -type conductivity converts to the p -type one in this region. It is significant that all doped films were saturated with selenium. This condition is necessary for preparing doped films with the highest of the electron densities. Experimental results are discussed in terms of a thermodynamic model of the impurity interaction with as-grown defects in PbSe:Bi which accounts for the amphoteric behavior of bismuth atoms in lead selenide.