

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ,
ИМЕЮЩИХ СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ
С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ**

Цэндин К. Д.

Рассмотрена статистика носителей заряда в легированных неупорядоченных полупроводниках, имеющих собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией. Детально проанализирован случай, когда концентрации собственных дефектов (D) и электрически активных примесных центров (N) приблизительно равны. Получена существенная асимметрия температурной зависимости концентрации носителей в случаях $N \geq D$. При обсуждении экспериментальных данных показано, что они свидетельствуют в пользу соотношения $N \approx D$. Исходя из этого предполагается, что при легировании неупорядоченных полупроводников закономерно возникают процессы самокомпенсации, вызывающие появление собственных дефектов.

Введение. Экспериментальные данные, свидетельствующие об электрической активности различных примесей в неупорядоченных полупроводниках, анализировались в [1] на основе качественной модели легирования неупорядоченных полупроводников. В модели считалось, что основное количество примесных атомов, попадая в неупорядоченную матрицу, насыщает все свои валентные связи и электрически не активно. Электрически же активны только

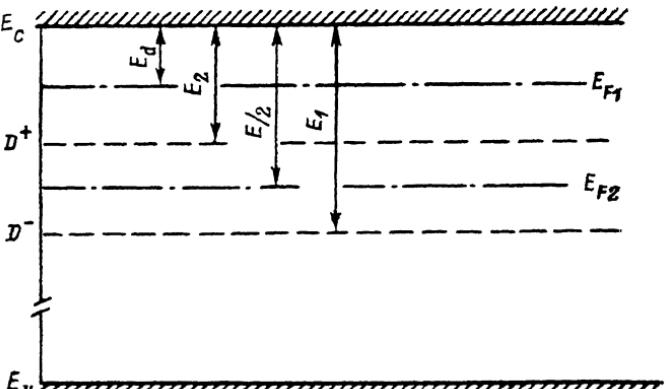


Рис. 1. Энергетическая диаграмма.

E_d — энергия донорного состояния, E_1 , E_2 — энергии первой и второй ионизации D-центра. Указаны положения E_{F1} , E_{F2} при $T=0$ для случаев $N > D$, $N < D$ соответственно.

примесные атомы, случайно не насытившие все свои валентные связи. Таких атомов относительно немного, и решающую роль для их проявления в проводимости играет соотношение их концентрации с концентрацией собственных дефектов, обладающих отрицательной корреляционной энергией (D -центры).

В настоящей работе развита статистика носителей заряда для указанной модели.

М о д е л ь

Пусть электрически активные примесные атомы являются для определенности донорами. На рис. 1 приведены схематически энергия донорного состояния E_d , а также энергии первой (E_1) и второй (E_2) ионизаций D-центра. Доноры

могут находиться в двух зарядовых состояниях — N^0 и N^+ , а D -центры в трех — D^+ , D^- и D^0 .

Напишем реакции и соответствующие им законы действующих масс для обмена электронами n между краем зоны проводимости E_c и уровнями E_d , E_1 , E_2

$$n + D^0 \rightleftharpoons D^-, \quad \frac{[n][D^0]}{[D^-]} = N_c \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right), \quad (1)$$

$$2n + D^+ \rightleftharpoons D^-, \quad \frac{[n]^2[D^+]}{[D^-]} = N_c^2 \exp\left(-\frac{E}{T}\right), \quad E = E_1 + E_2, \quad (2)$$

$$n + N^+ \rightleftharpoons N^0, \quad \frac{[n][N^+]}{[N^0]} = N_c \exp\left(-\frac{E_d}{T}\right), \quad (3)$$

где N_c — эффективная концентрация на краю зоны проводимости. К (1)–(3) добавим уравнение электронейтральности

$$[\cdot] + [D^-] = [D^+] + [N^+] \quad (4)$$

и условия постоянства полных концентраций электрически активных примесных атомов N и собственных дефектов D

$$N = [N^+] + [N^0] = \text{const}, \quad (5)$$

$$D = [D^+] + [D^-] + [D^0] = \text{const}. \quad (6)$$

Величинами в квадратных скобках обозначены концентрации электронов и соответствующих зарядовых состояний. В (4) пренебрегается концентрацией дырок, поскольку считается, что уровень Ферми (E_F) находится в верхней части запрещенной зоны. Наличие у D -центров отрицательной корреляционной энергии U отражено неравенством $E_2 < E_1$ (энергии отсчитываются от E_c). Действительно, скомбинировав уравнения (1) и (2), можно убедиться в том, что реакция $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ экзотермична, а U равна $E_2 - E_1$.

При малых N решением системы (1)–(6) является $[n] = N_c \exp(-E/2T)$. Это известный результат, описывающий закрепление E_F посередине между энергиями E_2 и E_1 заряженных состояний D^+ и D^- [2]. Указанный результат справедлив и для больших значений N , если $E_d > E/2$. Действительно, выигрыш энергии при переходе электронов с N^0 на D^0 равен $E_1 - E_d$. Выигрыш же по энергии от реакции $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ равен $(E_1 - E_2)/2$ в расчете на один центр. Отсюда следует, что переход электронов с примеси на D -центры выгоден только в том случае, если $E_d < E/2$. При $E_d > E/2$ все примесные центры при $T=0$ остаются нейтральными, а D -центры разбиваются поровну на D^+ - и D^- -состояния, фиксируя E_F посередине между E_1 и E_2 .

Экспериментальные результаты, обсуждаемые в настоящей работе, и данные [3] свидетельствуют о том, что довольно часто встречается ситуация, в которой концентрации электрически активных примесных атомов и D -центров приблизительно равны: $N \approx D$. Поэтому далее будет рассмотрен именно этот случай. При этом будем считать, что распределения D -центров и примесных достаточно скоррелированы, так что крупномасштабные флуктуации потенциала отсутствуют.

При $N \approx D$ уравнение электронейтральности в первом приближении соответствует равенству $[D^-] \approx [N^+]$. Рассмотрим решения системы (1)–(6), отличающиеся малыми членами $[n]$, $[D^+]$, $[D^0]$, $[N^0]$, которые играют главную роль в (4) во втором приближении. Для этого перепишем (4) в виде

$$[n] = 2[D^+] + (N - D) - [N^0] + [D^0] \quad (7)$$

и рассмотрим отдельно случаи низких, средних и высоких температур, считая $N \approx D$ и $E_d < E/2$.

Низкие температуры. а) Случай $N \geq D$. При низких температурах главными членами в (7) являются $N(1-K) \approx [N^0]$, где $K = D/N$, и система (1)–(6) имеет решение

$$[n] = N_c (1 - K) \exp\left(-\frac{E_d}{T}\right), \quad [D^+] = \frac{D}{(1 - K)^2} \exp\left(\frac{2E_d - E}{T}\right),$$

$$[D^0] = \frac{D}{(1 - K)} \exp\left(\frac{E_d - E_1}{T}\right). \quad (8)$$

Выражение для $[n]$ аналогично результату, получаемому в компенсированных полупроводниках при небольшом превышении концентрации доноров над акцепторами. В нашем случае роль заряженных акцепторов играют D^- -состояния. Решение (8) справедливо при

$$T < \min \left\{ T_n = \frac{E_d}{\ln(N_c/N)}, \quad T_+ = \frac{2E_d - E}{3 \ln(1 - K)}, \quad T_0 = \frac{E_d - E_1}{2 \ln(1 - K)} \right\}. \quad (9)$$

Температурная зависимость $[n]$ (8) соответствует участкам 1 (рис. 2, а, б).

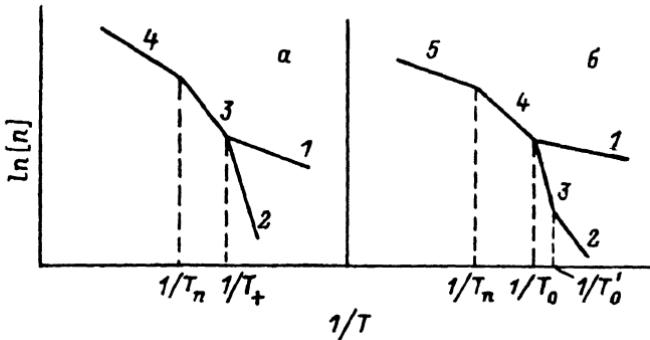


Рис. 2. Схематическое изображение температурной зависимости $[n]$.

а) $E_d > 2E_2 - E_1$; энергии активации равны E_d , $E/2$, $(E + E_d)/3$ и $E/3$ для участков 1, 2, 3 и 4. б) $E_d < 2E_2 - E_1$; энергии активации равны E_d , $E/2$, E_1 , $(E_1 + E_d)/2$ и $E_1/2$ для участков 1, 2, 3, 4 и 5.

б) Случай $N \ll D$. Главными членами в (7) при низких температурах являются $2[D^+] \approx D(1-K)$, где $K = N/D$, откуда следует

$$[n] = N_c \sqrt{\frac{2}{(1-K)}} \exp\left(-\frac{E}{2T}\right), \quad [D^0] = D \sqrt{\frac{1-K}{2}} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2T}\right),$$

$$[N^0] = N \sqrt{\frac{2}{1-K}} \exp\left(\frac{2E_d - E}{2T}\right). \quad (10)$$

В рассмотренном режиме все доноры ионизованы, а небольшое избыточное число D -центров, равное $D(1-K)$, разбивается поровну на заряженные D^+ - и D^- -состояния, которые и фиксируют E_F . Решение (10) справедливо при

$$T < \min \left\{ T'_n = \frac{E}{-\ln[(D/N_c)^2(1-K)^3]}, \quad \frac{2E_d - E}{\ln[(1-K)^2/2]} \approx T_+, \right.$$

$$\left. T'_0 = \frac{E_2 - E_1}{\ln[2(1-K)]} \right\}. \quad (11)$$

Зависимость $[n]$ от T (10) изображена на рис. 2, а, б (участки 2). В случае $T'_n, T_+ > T'_0$ при увеличении температуры решение (10) сменяется на решение, для которого главными в (7) становятся члены $[D^0] \approx D(1-K)$:

$$[n] = \frac{N_c}{1-K} \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right), \quad [D^+] = D(1-K)^2 \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{T}\right),$$

$$[N^0] = \frac{N}{1-K} \exp\left(\frac{E_d - E_1}{T}\right). \quad (12)$$

Малость T'_0 означает, что E_1 и E_2 не сильно отличаются друг от друга по величине. Поэтому даже при не очень высоких температурах небольшое избыточное количество D -центров $D(1-K) \ll D$ переходит из заряженных D^+ -состояний в D^0 -состояния. Решение (12) справедливо при

$$T'_0 < T < \min \left\{ T''_n = -\frac{E_1}{\ln [(D/N_c)(1-K)^2]}, \quad T_0 \right\}. \quad (13)$$

Соответствующая зависимость $[n]$ от T изображена на рис. 2, б (участок 3).

Средние температуры. При повышении температуры разница между случаями $N \geq D$ исчезает, поскольку величина $(N-D)$ становится мала по сравнению с другими членами в (7).

а) $E/2 > E_d > 2E_2 - E_1$. В этом случае решения (8) и (10) сменяются на решение, для которого преобладающими в (7) являются члены 2 $[D^+] \approx [N^0]$, откуда получаем

$$\begin{aligned} [n] &= N_c 2^{1/3} \exp \left(-\frac{E + E_d}{3T} \right), \quad [D^+] = D 2^{1/3} \exp \left(\frac{2E_d - E}{3T} \right), \\ [D^0] &= \frac{D}{2^{1/3}} \exp \left(-\frac{5E + 4E_d}{12T} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Выражение (14) справедливо в интервале средних температур ($T_n > T > T_+$), соответствующая зависимость $[n]$ от T изображена на рис. 2, а (участок 3). Решение (14) является следствием того, что при $T > T_+$, когда $[N^0]$ становится больше, чем $N(1-K)$, появление каждого нейтрального донора связано с преобразованием состояния D^- в D^+ . При этом процессе освобождаются два электрона, которые нейтрализуют два донора, что и отражено коэффициентом, равным 2 в (7). Условие $E_d > 2E_2 - E_1$ эквивалентно условию $T_+ < T_0$, и поэтому решение (14) следует сразу за решениями (10), (8), а решение (12) отсутствует.

б) $E_d < 2E_2 - E_1$. В этом случае в области средних температур главными в (7) являются члены $[N^0] \approx [D^0]$, откуда для (1)–(6) следует решение

$$\begin{aligned} [n] &= N_c \exp \left(-\frac{E_1 + E_d}{2T} \right), \quad [D^0] = D \exp \left(\frac{E_d - E_1}{2T} \right), \\ [D^+] &= D \exp \left(\frac{E_d - E_2}{T} \right), \end{aligned} \quad (15)$$

справедливое в интервале температур $T_n > T > T_0$ (рис. 2, б, участок 4). В рассматриваемом случае $E_2 - E > E_1 - E_2$ и энергетический барьер $E_1 - E_2$ для реакции $D^+ + D^- \rightarrow 2D^0$ невелик, поэтому концентрация нейтральных D -центров значительна.

Высокие температуры. а) $E/2 > E_d > 2E_2 - E_1$. В этом случае при повышении температуры (14) сменяется на решение, в котором в (7) остаются только члены $[n] \approx 2[D^+]$,

$$\begin{aligned} [n] &= N_c \left(\frac{2D}{N_c} \right)^{1/3} \exp \left(-\frac{E}{3T} \right), \quad [D^0] = D \left(\frac{N_c}{2D} \right)^{1/3} \exp \left(\frac{E - 3E_1}{T} \right), \\ [N^0] &= N \left(\frac{2D}{N_c} \right)^{1/3} \exp \left(\frac{3E_d - E}{3T} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

(16) имеет место при $T > T_n$ (рис. 2, а, участок 4). T_n существует только при условии $N_c > N$. Таким образом, если N_c достаточно велико, то (16) соответствует ситуации, когда почти все электроны, освобождающиеся при реакции $D^- \rightarrow D^+$, оседают в зоне, а не на донорах.

б) $E_d < 2E_2 - E_1$. В (7) остаются только члены $[n] \approx [D^0]$. В этом случае (15) сменяется на решение

$$\begin{aligned} [n] &= \sqrt{DN_c} \exp \left(-\frac{E_1}{2T} \right), \quad [N^0] = N \sqrt{\frac{D}{N_c}} \exp \left(\frac{2E_d - E_1}{2T} \right), \\ [D^+] &= N_c \exp \left(-\frac{E_2}{T} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

справедливое также при $T > T_n$ (рис. 2, б, участок 5), для которого доминирующим является процесс ионизации D^- -центра, а электроны, получающиеся при этом, оседают в области большой плотности состояний вблизи E_c .

Обсуждение полученных результатов и экспериментальных данных

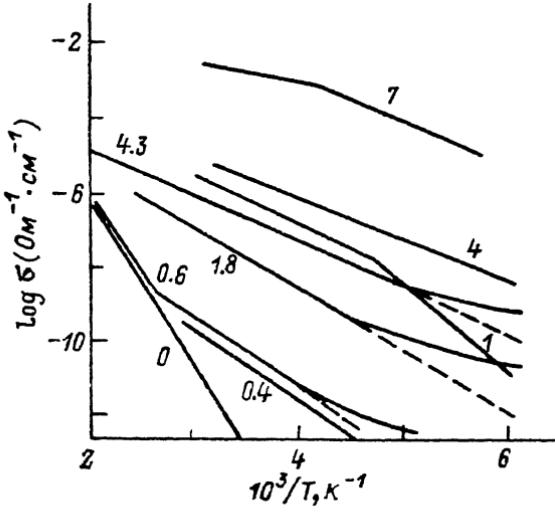
Наиболее отчетливо специфика D -центров с $U < 0$ проявляется при $E_d > 2E_2 - E_1$. В этом случае $|U|$ велико: $|U| = E_1 - E_2 > E_2 - E_d$, так что

концентрация $[D^0]$ мала. Поэтому при всех температурах существенными являются переходы между состояниями D^- и D^+ , а энергии их ионизации входят симметрично (рис. 2, а). В обратном случае ($E_d < 2E_2 - E_1$) величина $|U|$ не столь велика и специфика D -центров проявляется только при низких температурах ($T < T'_0$) (рис. 2, б). При повышении температуры $[D^0]$ становится больше, чем $[D^+]$, и существенными становятся только переходы $D^- \rightarrow D^0$. В этой ситуации D -центры играют роль простых акцепторов с энергией ионизации E_1 . Мы считаем, что E_F и E_1 находятся в верхней части запрещенной зоны. Тогда необычность проявления D -центров в роли акцепторов заключается только в том, что они поставляют не дырки в валентную зону, а электроны в зону проводимости.

Статистика носителей заряда в легированных полупроводниках с D -центрами анализировалась в [4-10]. В отличие от настоящей работы в [4-8] считалось, что зарядовое состояние примесного атома при температурах ниже температуры стеклования не изменяется, т. е. отсутствует примесный уровень E_d . С другой стороны, в [9, 10] предполагалось наличие примесного уровня, но не рассматривался режим сильной компенсации. В то же время полученные выше особенности температурной зависимости $[n]$ могут наблюдаться только при достаточно

Рис. 3. Температурная зависимость проводимости As_2Se_3 , легированного Ni.

Линии со штрихами и остальные сплошные линии — данные [11, 12] и [13] соответственно. Цифры у кривых — содержание Ni в ат. %.



мальных значениях $T_+, T_0, T'_0 \sim -[\ln(1-K)]^{-1}$, т. е. только при условии сильной компенсации: $(1-K) \ll 1$.

Обсудим теперь экспериментальные данные. Зависимость $[n]$ от T при низких температурах существенно различна для случаев $N \geq D$ (рис. 2). Будем считать температурные зависимости проводимости (σ) и $[n]$ совпадающими. Поскольку при понижении температуры E_F в случае $N > D$ приближается к E_d : $E_F = E_d - T \ln(1-K)$ (рис. 1), при температурах ниже некоторой зависимости $\sigma \sim \exp(-E_d/T)$ должна смениться на зависимость, характерную для прыжкового переноса по примесной зоне. В случае же $N < D$ при низких температурах E_F стремится к величине $E/2$ (рис. 1). Если считать, что плотность локализованных состояний вблизи $E/2$ много меньше пика в плотности состояний, связанного с примесным состоянием E_d , то зависимость $\sigma \sim \exp(-E/2T)$ сохранится и для температур, много меньших, чем в случае $N > D$.

Рассмотренные выше два варианта зависимости $\sigma(T)$ объясняют, по мнению автора, кажущееся противоречие между экспериментальными результатами (рис. 3) и результатами, полученными в [11, 12] — данные со штриховыми линиями и [13] — остальные линии, для аморфных пленок As_2Se_3 , легированных Ni. Видно, что данные [11, 12] соответствуют зависимости $\sigma(T)$ для $N > D$. Действительно, для этих данных характерна смена экспоненциальной зависимости проводимости на прыжковую. Для наглядности зависимость $\sigma \sim \exp(-E_d/T)$ в области прыжкового переноса продолжена пунктиром. Покажем, что зависимости $\sigma(T)$ для концентраций 1 и 7 % [13] отвечают обратному неравенству $N < D$. Действительно, энергии активации (ΔE) при низких ($\Delta E_{\text{нр}}$) и высоких ($\Delta E_{\text{вр}}$) температурах с хорошей степенью точности подчиняются теоретическому соотношению между энергиями активации для решений (10) и (16): $(\Delta E_{\text{вр}}/\Delta E_{\text{нр}})_{\text{теор}} = 2/3 \approx 0.67$. Экспериментальные значения равны: $(\Delta E_{\text{вр}}/\Delta E_{\text{нр}}) = 0.29/0.43 = 0.67$ для 1 % и $(\Delta E_{\text{вр}}/\Delta E_{\text{нр}}) = 0.15/0.24 = 0.63$ для 7 %.

Величина E равнялась 0.86 (1 %) и 0.47 эВ (7 %). Таким образом, данные [13] для 1 и 7 % соответствуют случаю $N < D$, $E_d > 2E_2 - E_1$, $T_+ > T'_+$, т. е. случаю, когда активационная зависимость с $\Delta E = E/2$ меняется на зависимость с $\Delta E = E/3$, а участок 3 (рис. 2, a) с $\Delta E = (E + E_d)/3$ отсутствует.

Переход от зависимости $\sigma(T)$ с $\Delta E = E/2$ к $\Delta E = E/3$ впервые был теоретически получен в [4] и затем подтвержден в [5, 6]. Однако в этих работах считалось, что заряженные примесные центры, возникающие при высокой температуре синтеза легированного некристаллического полупроводника, не изменяют своего зарядового состояния при низких температурах. Фактически отрицалась возможность существования электронного примесного состояния с энергией E_d . Совпадение наших результатов с результатами [4–6] связано с тем, что для решения (16) число нейтральных примесных центров много меньше заряженных, и, таким образом, в этом режиме несущественно, возможен ли захват электрона на примесный центр или нет. Однако, как следует из обсуждения экспериментального материала, наличие примесного состояния E_d важно для объяснения данных, отвечающих неравенству $N > D$, ибо только в этом случае можно объяснить как ход зависимости $\sigma(T)$, полученный в [11, 12], так и его отличие от результатов [13]. Из соотношения предэкспонент можно получить оценку величины D/N_c . Даже максимальное значение этого отношения (для случая 7 %) получается необычайно низким ($D/N_c \sim 10^{-5}$).

Наличие состояния E_d на электрически активном примесном центре было продемонстрировано в [14] на примере поведения Bi в пленках As_2Se_3 , полученных методом термического испарения. Так, в [14] впервые наблюдался новый режим проводимости $\sigma \sim \exp[-(E + E_d)/3T]$, обусловленный как наличием D -центров, так и электрически активными примесными центрами с электронным состоянием E_d на них.

Заключение. Рассмотрена статистика носителей заряда для модели, в которой наряду с D -центрами имеются электрически активные примесные центры с электронными состояниями E_d на них. Обнаружена существенная асимметрия температурных зависимостей $\sigma(T)$ в случаях $N \geq D$. При низких температурах для $N > D$ предсказана зависимость $\sigma \sim \exp(-E_d/T)$, а для случая $N < D$ — зависимость $\sigma \sim \exp(-E/2T)$.

На примере As_2Se_3 , легированного Ni, показано, что неконтролируемые в настоящее время различия в технологии изготовления могут приводить к тому, что в одинаковых, на первый взгляд, образцах осуществляется либо соотношение $N \geq D$ [11, 12], либо $N \leq D$ [13].

При повышении температуры теория предсказывает для $N \approx D$ независимо от соотношения $N \geq D$ существование нового режима: $\sigma \sim \exp[-(E + E_d)/3T]$, который наблюдался экспериментально в As_2Se_3 , легированном Bi [14].

Известно, что при легировании α -Si : H происходит эффективная самокомпенсация, т. е. введение примеси вызывает появление компенсирующих их собственных дефектов. Изложенные выше факты, свидетельствующие о том, что в As_2Se_3 , легированном Ni и Bi, выполняется условие $N \approx D$, позволяют предположить, что процесс самокомпенсации является общим при легировании неупорядоченных полупроводников.

Автор глубоко благодарен Т. Ф. Мазец и Э. А. Сморгонской за многочисленные полезные обсуждения вопросов, затронутых в работе, и О. Ю. Приходько за уточненные данные по низкотемпературной проводимости $As_2Se_3\langle Ni \rangle$.

Список литературы

- [1] Gelmont B. L., Kolomietz B. T., Tsendin K. D. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 91. N 2. P. 319—337.
- [2] Street R. A., Mott N. F. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 19. P. 1293—1296.
- [3] Гельмонт Б. Л., Цэндин К. Д. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 6. С. 1040—1044.
- [4] Mott N. F. // Phil. Mag. 1976. V. 34. N 6. P. 1101—1108.
- [5] Fritzsche H., Kastner M. // Phil. Mag. 1978. V. 37. N 3. P. 285—292.
- [6] Uda T., Yamada E. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. N 2. P. 515—522.
- [7] Hoffman P. // Appl. Phys. 1982. V. A27. N 1. P. 39—47.
- [8] Nagy P. // Phil. Mag. B. 1983. V. 48. N 1. P. 47—54.
- [9] Okamoto H., Hamakawa Y. // Sol. St. Commun. 1977. V. 24. N 1. P. 23—27.

- [10] Stötzel H., Teubner W. // Матер. конф. «Аморфные полупроводники-80». I. Структура, физ.-хим. свойства и применение некристаллических полупроводников. Кишинев, 1980. С. 143—149.
- [11] Kolomietz B. T., Averyanov V. L., Lyubin V. M., Prikhodko O. Yu. // Sol. Energy Mater. 1982. V. 8. N 1. P. 1—8.
- [12] Приходько О. Ю. // Автореф. канд. дис. Л., 1982.
- [13] Barclay R. P., Marshall J. M., Main C. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 77-78. P. 1269—1272.
- [14] Калмыкова Н. П., Мазец Т. Ф., Сморгонская Э. А., Цэндин К. Д. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 2. С. 297—301.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 3.01.1990
Принята к печати 23.01.1990
