

СПЕКТРЫ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ КОРРЕЛЯЦИИ В ЛЕГИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Цэндин К. Д.

Используя экспериментальные данные, построены спектры собственных дефектов с отрицательной эффективной корреляционной энергией (D -центры) в термически напыленных пленках As_2Se_3 , легированных Bi , и в пленках, полученных высокочастотным сораспылением As_2Se_3 с Ni . Спектры оказались существенно немонотонными. В пленках $As_2Se_3\langle Bi \rangle$ пик плотности состояний D -центров расположен в середине запрещенной зоны, как и в чистом As_2Se_3 . Однако его мощность значительно больше, чем в As_2Se_3 , так что концентрация D -центров совпадает с концентрацией электрически активных примесных атомов. В $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ пик плотности состояний D -центров находится вблизи акцепторного уровня. Предложена проверка выводов работы с помощью измерения спектральной зависимости фотолюминесценции.

Введение. Целый ряд свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), таких как стоковский сдвиг частоты люминесценции, отсутствие парамагнетизма и темнового сигнала ЭПР, закрепление уровня Ферми в середине запрещенной зоны и др., хорошо объясняется наличием в этих материалах собственных дефектов, обладающих отрицательной эффективной корреляционной энергией (D -центры) [1, 2]. В настоящее время вопрос о природе отрицательных значений эффективной корреляционной энергии ($U < 0$) широко обсуждается в литературе [2-5]. В [2, 3] предполагалось, что условие $U < 0$ выполняется для специфических дефектов структуры стекла — атомов, имеющих число ближайших соседей выше или ниже среднего, и обусловлено химической природой элементов, входящих в состав ХСП. С другой стороны, в [4, 5] предполагалось, что условие $U < 0$ связано с наличием в объеме неупорядоченного полупроводника флуктуаций плотности и с существованием в местах с пониженной плотностью так называемых критических атомных потенциалов, квазиупругие константы которых аномально малы. Энергетический спектр D -центров в модели [2, 3] состоит из ярко выраженного пика и сильно отличается от монотонного спектра модели [4, 5]. Вопрос о характере реального спектра D -центров и соответствии его одной из перечисленных моделей в настоящее время остается открытым.

В [6-8] указывалось, что и в легированных ХСП, в которых уровень Ферми сильно сдвинут из положения в середине запрещенной зоны, концентрация D -центров также велика. В настоящей работе на основе анализа данных по примесной проводимости в As_2Se_3 , легированном Bi и Ni [6-14], построен спектр D -центров в ограниченном энергетическом интервале и показано, что он является существенно немонотонным.

О п р е д е л е н и е с п е к т р о в D - ц е н т р о в в As_2Se_3 , л е г и р о в а н н о м Bi и Ni

На рис. 1, а приведена полученная в [6] зонная диаграмма термически напыленных пленок As_2Se_3 , легированных Bi (в дальнейшем $As_2Se_3\langle Bi \rangle$). Согласно [6], в этих пленках имеются области (I), обогащенные Bi , внутри которых локализованы электрически активные центры (акцепторы) с энергией

ионизации E_a и концентрацией N . Ацепторы компенсированы D -центрами, имеющими концентрацию D и находящимися вне областей, обогащенных Bi (т. е. в основной матрице ХСП области II). Энергии ионизации первой и второй дырок с D -центров в валентную зону обозначены как E_1 и E_2 . По данным [6], до термообработки температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ пленок описывается выражением

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E + E_a}{3T}\right), \quad E = E_1 + E_2, \quad (1)$$

справедливым, согласно [8], в интервале температур

$$\frac{E_a}{\ln(N_0/N)} \equiv T_n > T > T_+ \equiv \frac{2E_a - E}{3 \ln(1-K)}, \quad (2)$$

где N_0 — эффективная плотность состояний на краю валентной зоны, а $K = N/D$ — параметр, описывающий степень компенсации. Положение уровня

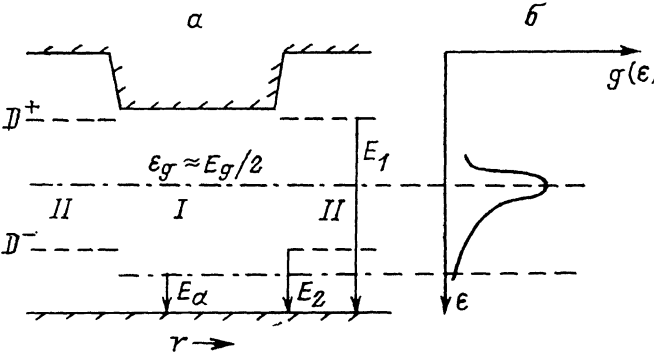


Рис. 1.

a — энергетическая диаграмма $As_2Se_3\langle Bi \rangle$ вблизи области, обогащенной Bi [6]; I — область, обогащенная Bi ; II — матрица основного ХСП; E_a — энергия ионизации ацептора E_1 , E_2 — энергии первой и второй ионизации дырок с D -центра в валентную зону, E_g — оптическая запрещенная зона матрицы основного ХСП; r — пространственная координата. b — схематическое изображение спектра D -центров в термически напыленных пленках $As_2Se_3\langle Bi \rangle$, $g(\epsilon)$ — плотность эффективных одночастичных состояний D -центров.

Ферми (E_F) в случае режима (1) определяется реакциями, при которых D -центр из состояния D^+ превращается в D^- , а освободившиеся две дырки захватываются на два ацептора и превращают их заряженные состояния N^- в нейтральные N^0 :



или в итоге



Следуя [5], будем описывать термодинамические свойства D -центров с помощью эффективной одночастичной энергии $\epsilon \equiv E/2 = (E_1 + E_2)/2$. Энергия ϵ имеет смысл средней энергии на одну дырку, необходимую для превращения состояния D^+ в D^- . Для определения спектра D -центров важно подчеркнуть, что энергия активации в (1) совпадает с экспериментально определенной величиной для $As_2Se_3\langle Bi \rangle$ в том случае, когда в реакциях (3) участвуют только D -центры, у которых значения ϵ находятся вблизи середины запрещенной зоны (E_g) основной матрицы ХСП (область II на рис. 1, a): $\epsilon \approx \epsilon_g \equiv E_g/2$. Это означает, что в $As_2Se_3\langle Bi \rangle$ плотность эффективных одночастичных состояний $g(\epsilon)$ D -центров с энергиями, расположенными в интервале $E_a < \epsilon < \epsilon_g$, много меньше, чем плотность состояний $g(\epsilon_g)$. Таким образом, можно сделать вывод, что спектр D -состояний в термически напыленных пленках $As_2Se_3\langle Bi \rangle$ имеет вид пика с максимумом при $\epsilon \approx \epsilon_g$ и много меньшей плотностью состояний в интервале энергий между ϵ_g и E_a (рис. 1, b).

Поскольку $E_a \approx 0.25 \div 0.35$ эВ, а $E_g = 1.60 \div 1.70$ эВ [6], то легко показать, что интервал температур (2) соответствует реальному интервалу 300—400 К только при условии сильной компенсации: $1 - K \ll 1$. Отсюда следует, что концентрация D -центров в пике плотности состояний с большой точностью совпадает с концентрацией акцепторов N . Этот результат позволяет сделать вывод о том, что появление электрически активных примесных центров сопровождается рождением равного числа компенсирующих их D -центров.

На рис. 2 показаны измеренные в [9, 10, 12] температурные зависимости проводимости пленок $As_2Se_3 \langle Ni \rangle$, полученных высокочастотным сораспылением As_2Se_3 и Ni. В [7, 8] примесная проводимость этих пленок также объяснялась наличием в них электрически активных примесных центров (акцепторов, согласно [13]) и D -центров. Отличие зависимостей $\sigma(T)$ для пленок с 0.6, 1.8

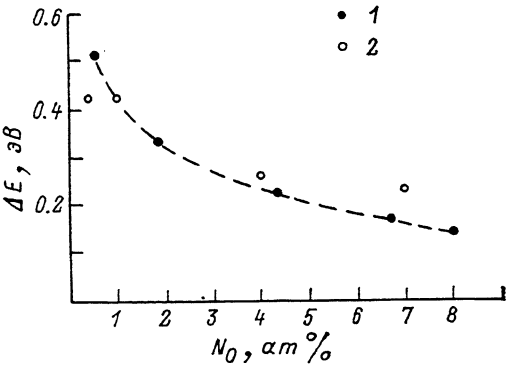
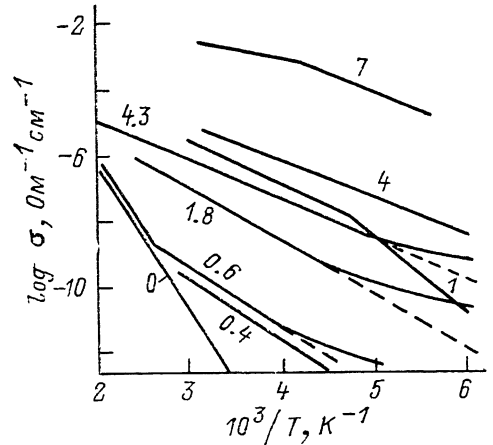


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленок $As_2Se_3 \langle Ni \rangle$.

Штриховые и сплошные линии — данные [9, 10] и [12] соответственно, цифры у кривых — содержание $\langle Ni \rangle$ в ат%.

Рис. 3. Зависимость энергии активации ΔE пленок $As_2Se_3 \langle Ni \rangle$ от концентрации никеля N_0 .

1, 2 — данные [11] и [12] соответственно; из [12] приведены только низкотемпературные значения $\Delta E_{пр}$.

и 4.3 ат% Ni [9, 10] по сравнению с $\sigma(T)$ для пленок с 1 и 7 ат% Ni [12] объяснялось в [7, 8] различным соотношением между N и D .

В случае $N > D$ проводимость пленок аналогична проводимости обычного компенсированного полупроводника:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{1}{K} - 1 \right) \exp \left(- \frac{E_a}{T} \right). \quad (4)$$

При понижении температуры зависимость (4) сменяется зависимостью, характерной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по примесной зоне. Этому случаю соответствуют зависимости $\sigma(T)$, полученные в [9, 10]. Для наглядности на соответствующих кривых рис. 2 активационная зависимость с $\Delta E = E_a$ продолжена в область низких температур штрихами.

Данные для 1 и 7 ат% Ni (сплошные линии без штрихов на рис. 2), полученные в [12], соответствуют случаю $N < D$ [7, 8], для которого зависимости $\sigma(T)$ определяются только реакцией (3а). При низких температурах избыточная концентрация D -центров, равная $D - N$, разбивается поровну на D^+ и D^- -состояния. При этом уровень Ферми фиксируется, согласно реакции (3а), посередине между E_1 и E_2 . Как будет показано далее, это значение E_F для $As_2Se_3 \langle Ni \rangle$ в случае $N < D$ близко к энергии акцепторного уровня E_a , поэтому соответствующее значение средней одночастичной энергии обозначим через ε_a : $E_F = (E_1 + E_2)/2 = \varepsilon_a$. Тогда низкотемпературная проводимость в соответствии с [8] равна

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{(1 + K)^{1/2}} \exp \left(- \frac{\varepsilon_a}{T} \right). \quad (5)$$

При высоких температурах (на рис. 2 при температурах выше температуры излома сплошных линий) концентрация свободных дырок становится столь большой, что уравнение нейтральности соответствует равенству $D^- = p$. В этом случае из (3а) следует зависимость $\sigma(T)$ вида

$$\sigma = \sigma_0 (N/D)^{1/2} \exp\left(-\frac{2\epsilon_a}{3T}\right). \quad (6)$$

Соотношение между низкотемпературной $\Delta E_{нт}$ (5) и высокотемпературной $\Delta E_{вт}$ (6) энергиями активации $\Delta E_{нт}/\Delta E_{вт} = \epsilon_a/(2\epsilon_a/3) = 3/2$ впервые было получено в [14] для модели с неизменяющимся зарядовым состоянием примесного центра. Аналогичное соотношение для модели с изменяющимся зарядовым состоянием примесного центра, т. е. при наличии на центре примесного уровня (в данном случае акцепторного уровня E_a), получено в [8]. Это соотношение является характерным признаком участия D -центров в реакциях, определяющих положение E_F , и с хорошей степенью точности выполняется для 1 и 7 ат% Ni. Соответствующие значения ϵ_a равны 0.43 и 0.24 эВ. На рис. 3 приведены зависимости величин $\Delta E = E_a$ [11] и $\Delta E_{нт} = \epsilon_a$ [12] от полной концентрации никеля, которые, как видно из графиков, оказались похожими.

Покажем, что это сходство вместе с оставшейся необъясненной в [7, 8] зависимостью $\sigma(T)$ без излома (для случая 4 ат% Ni [12]) свидетельствуют о наличии в $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ мощного пика плотности состояний D -центров, расположенного в отличие от $As_2Se_3\langle Bi \rangle$ не в середине запрещенной зоны матрицы основного ХСП, а вблизи примесного уровня E_a .

Разность между изменяющимися значениями оптической ширины запрещенной зоны E_g и энергии активации ΔE , полученными для пленок $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ в [9, 10], не зависит от концентрации никеля [15]:

$$E_g(N_0) - \Delta E(N_0) = \text{const}, \quad (7)$$

где N_0 — полная концентрация Ni, которая обычно намного превосходит концентрацию электрически активных примесных атомов N . На рис. 4, а приведены значения E_g (светлые кружки) и разности $E_g(N_0) - \Delta E(N_0)$ (темные кружки) как функции N_0 [11]. Из рисунка видно, что все изменение энергии активации, которой, согласно (7), соответствует энергетический интервал между темными и светлыми кружками, связано с уменьшением E_g по мере роста N_0 . Выше уже говорилось, что зависимости $\sigma(T)$, наблюдавшиеся в [9, 10], соответствуют неравенству $N > D$, при котором $\Delta E = E_a$ [см. (4)]. Среднее по всем значениям N_0 положение уровня E_a , отстоящее от края зоны проводимости ($E_c = 0$) на величину константы из соотношения (7), показано на рис. 4, а штрихами. Следует обратить внимание на то, что положительная ось энергий направлена вниз и что на ней имеется разрыв. На этом же рисунке отложим от изменяющегося края валентной зоны E_v (прямая, проведенная по светлым кружкам) значения $\Delta E_{нт}$, полученные по низкотемпературным участкам зависимости σ от T в [12] (сплошные квадраты).¹

Рассмотрим теперь отдельно три группы данных. В первую группу объединим (как и прежде) данные для 1 и 7 ат% Ni. Важным обстоятельством для этих случаев является то, что при переходе от зависимости (5) к зависимости (6) уровень Ферми существенно смещается к краю валентной зоны из положения $E_F = \epsilon_a$ в положение $E_F = 2\epsilon_a/3$. Такое смещение может произойти только, если плотность состояний D -центров с энергиями в интервале между E_v и ϵ_a мала. Таким образом, так же как и в случае с $As_2Se_3\langle Bi \rangle$, можно сделать вывод, что плотность состояний D -центров спадает по мере приближения к E_v . На рис. 4, б значение $\epsilon_a = \Delta E_{нт}$ нанесено точечной линией и расположено в соответствии с нашим выводом на падающем к E_v склоне пика плотности состояний D -центров. При низких температурах пик плотности состояний заселен дырками вплоть до этой энергии (заштрихованная область). Численно

¹ Величины E_g , полученные в [12], меньше на 0.07—0.05 эВ, чем данные [11]. На рис. 4, а это обстоятельство не учитывается и все значения $\Delta E_{нт}$ откладываются от значений E_g , полученных в [11].

значения энергий на рис. 4, б соответствуют 1 ат% Ni. Основное отличие для As_2Se_3 с 7 ат% Ni состоит в другом положении края валентной зоны E_v .

Чтобы показать, что плотность состояний действительно является пиком, рассмотрим теперь данные, соответствующие зависимости $\sigma(T)$ без излома (случай 4 ат% Ni [12], рис. 2). Отсутствие излома свидетельствует о положении уровня Ферми при низких температурах на растущем участке (по мере приближения к E_v) пика плотности состояний. При таком положении E_F (оно нанесено на рис. 4, в точечной линией) увеличение температуры не приводит к заметному сдвигу E_F из-за наличия между E_F^1 и E_v большой плотности состояний в максимуме пика. Поэтому во всем интервале температур зависимость $\sigma(T)$ должна описываться выражением (5).

Таким образом, интерпретация двух групп данных, соответствующих неравенству $N < D$, свидетельствует о наличии падающего участка $g(\epsilon)$ (1 и

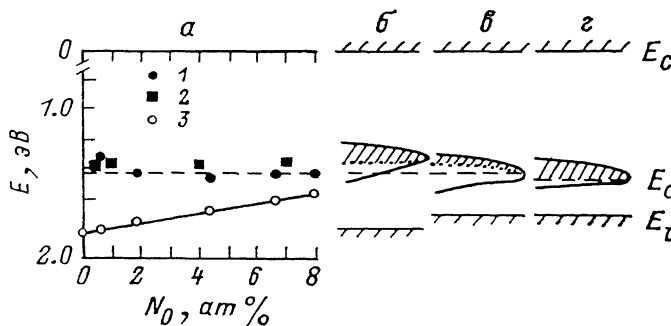


Рис. 4.

а — зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ от концентрации никеля N_0 (3 — данные [11]); 1, 2 — те же значения ΔE , что и на рис. 3, но отложенные от изменяющегося с концентрацией края валентной зоны E_v . Штрихами обозначено усредненное по данным [11] положение акцепторного уровня E_a ; б—в — схематическое изображение спектров D -центров в высококачественных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ и их заселение дырками (заштрихованные области), соответствующие данным [12] ($N < D$, 1 и 7 ат% Ni), [12] ($N < D$, 4 ат% Ni) и [11] ($N > D$) соответственно.

7 ат% Ni, рис. 4, б) и растущего участка (4 ат%, рис. 4, в), т. е. позволяет сделать вывод о наличии пика плотности состояний D -центров в $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$. Положение максимума и ширину пика точно установить трудно. Заметим, однако, что при переходе от диаграммы 4, б к диаграмме 4, в пик сдвигается на величину, сравнимую с его шириной. Предполагая, что сдвиг пика равен по порядку разбросу данных около штриховой линии на рис. 4, а, получаем для ширины пика оценку ~ 0.1 эВ.

В третью группу входят данные [9, 10] (темные кружки на рис. 4, а), для которых справедливо неравенство $N > D$. Качественно всем зависимостям $\sigma(T)$ этой группы соответствует диаграмма, изображенная на рис. 4, г. Пик плотности состояний занят дырками вплоть до $\epsilon_a = E_a$, а избыточное количество дырок $N - D$ остается на акцепторах. Конкретные значения E_g и E_a на рис. 4, г взяты для случая 4.3 ат% Ni.

Обсуждение

Спектр плотности состояний D -центров в термически напыленных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ в виде мощного пика, расположенного в середине запрещенной зоны основной матрицы As_2Se_3 , заставляет предположить, что введение Bi приводит к росту концентрации D -центров, обусловленных, согласно [2, 3], химической природой элементов, образующих ХСП. Этот вывод основан на совпадении концентраций: $N \approx D$ и положения пика в легированных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ (рис. 1, б) с положением пика собственных дефектов в чистом As_2Se_3 [2, 3].

В [6] считалось, что возникающие при введении Bi D -центры расположены вблизи границы раздела (рис. 1, а) между матрицей ХСП (область II) и областью, обогащенной Bi (область I), содержащей структурные единицы Bi_2Se_3 .

Можно предположить, что граница раздела между As_2Se_3 и Bi_2Se_3 , образующаяся при изовалентном замещении As на Bi, не изменяет механизма возникновения D -центров и они образуются согласно механизму [2, 3], характерному для основной матрицы.

Спектр D -центров в $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ представляет собой пик с максимумом, расположенным, всего вероятнее, в непосредственной близости к акцепторному уровню E_a . Такое совпадение может быть связано со следующим. Допустим, что, так же как и в случае $As_2Se_3\langle Bi \rangle$, легирование Ni приводит к образованию областей, обогащенных Ni, аналогичных областям I на рис. 1, а. Поскольку Ni не изовалентен ни As, ни Se, пространственная структура соединения, которое образуется в области I, существенно отличается от структуры As_2Se_3 . Поэтому на границе раздела между областями I и II должны возникать большие решеточные искажения. Согласно [4, 5], такие искажения, соответствующие растяжению, т. е. аномально малым квазидругим константам, являющиеся D -центрами. Допустим, так же как и в случае $As_2Se_3\langle Bi \rangle$, что акцепторы расположены внутри области I. Тогда часть из них, расположенная достаточно близко к границе, может взаимодействовать с D -центрами. В результате этого взаимодействия будут происходить отталкивание одноэлектронных термов акцептора и D -центра и, как следствие, замедление смещения эффективной одночастичной энергии D -центра (как функции обобщенных атомных координат) именно вблизи E_a . Таким образом, вблизи E_a может появиться повышенная плотность состояний D -центров, образующихся согласно механизму [4, 5]. Принципиальное отличие полученного спектра D -состояний в легированном $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ от спектра модели [4, 5] состоит в том, что первый не монотонен и имеет ярко выраженный пик плотности состояний, расположенный в окрестности акцепторного уровня E_a .

Заключая обсуждение, предложим возможную экспериментальную проверку выводов работы. Известно, что D -центры являются центрами излучательной рекомбинации в ХСП. Поэтому в пленках $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ должна, по нашему мнению, наблюдаться полоса люминесценции с энергией максимума $\sim 0.8-0.85$ эВ, аналогичная люминесценции в нелегированном As_2Se_3 . В пленках $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ должна существовать полоса люминесценции в ИК области с энергией максимума $0.25-0.35$ эВ, сильно отличающаяся от полосы люминесценции в As_2Se_3 .

Таким образом, можно сделать следующие выводы. По данным о температурных зависимостях проводимости построены спектры собственных дефектов с отрицательной эффективной корреляционной энергией в термически напыленных пленках As_2Se_3 , легированных Bi, и в пленках, полученных высокотемпературным сораспылением As_2Se_3 с Ni. Сделан вывод, что в случае $As_2Se_3\langle Bi \rangle$ пик плотности состояний D -центров расположен в середине запрещенной зоны матрицы основного ХСП. Этот факт, а также приблизительное равенство концентраций D -центров и электрически активных центров позволили сделать вывод о том, что легирование висмутом вызывает появление собственных дефектов с $U < 0$, обусловленных химической природой элементов, образующих ХСП [2, 3]. В случае $As_2Se_3\langle Ni \rangle$ пик плотности состояний D -центров расположен вблизи энергии акцепторного уровня. Этот факт, возможно, связан с преобладающим появлением при легировании собственных дефектов с $U < 0$, обусловленных наличием большого количества мест с аномально малыми упругими константами [4, 5].

Таким образом, в ХСП, по-видимому, могут реализовываться оба механизма возникновения D -центров. Преобладание того или иного механизма образования D -центров зависит от способа легирования и химической природы легирующего элемента.

Автор выражает искреннюю благодарность Т. Ф. Мазец за критические замечания и помощь в работе.

Список литературы

- [1] Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 15. P. 953—955.
- [2] Street R. A., Mott N. F. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 19. P. 1293—1296.
- [3] Kastner M., Adler D., Fritzsche H. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 22. P. 1504—1507.
- [4] Клингер М. И., Карпов В. Г. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. В. 5. С. 1687—1702.

- [5] Карпов В. Г. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. В. 3. С. 1017—1028.
- [6] Калмыкова Н. П., Мазец Т. Ф., Сморгонская Э. А., Цэндин К. Д. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 2. С. 297—303.
- [7] Цэндин К. Д., Сморгонская Э. А., Мазец Т. Ф. // Тез. докл. XI Всес. конф. по физике полупроводников. Кишинев, 1988. С. 18—19.
- [8] Tsendin K. D. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 118—120.
- [9] Аверьянов В. Л., Коломнец Б. Т., Любин В. М., Приходько О. Ю. // Письма ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 10. С. 577—580.
- [10] Приходько О. Ю. // Автореф. канд. дис. Л., 1982.
- [11] Kolomiets V. T., Averyanov V. L., Lyubin V. M., Prikhodko O. Yu. // Sol. Energ. Mater. 1982. V. 8. N 1. P. 4—8.
- [12] Barclay R. P., Marshall J. M. Main C. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 77—78. P. 1269—1272.
- [13] Аверьянов В. Л., Звонарева Т. К., Любин В. М., Норцева Н. В., Павлов Б. В., Сарсембинов Ш. Ш., Цэндин К. Д. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 11. С. 2093—2094.
- [14] Mott N. F. // Phil. Mag. 1976. V. 34. N 6. P. 1101—1108.
- [15] Гельмонт Б. Л., Цэндин К. Д. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 6. С. 1040—1044.

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

Получена 9.10.1990
Принята к печати 27.11.1990