

МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ И ПРИМЕСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ПЛЕНКАХ СТЕКЛООБРАЗНОГО As_2Se_3 , ЛЕГИРОВАННОГО Bi

Калмыкова Н. П., Мазец Т. Ф., Сморгонская Э. А., Цандиц К. Д.

Исследованы край оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$, электропоглощение $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ и температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ аморфных пленок $As_2Se_3Bi_x$ ($x=0.001, 0.01$ и 0.1), полученных термическим напылением. Обнаружено отклонение спектра $\alpha(\hbar\omega)$ от правила Урбаха, связанное с присутствием Bi в As_2Se_3 и свидетельствующее о микрогетерогенности структуры исследованных пленок. При измерениях $\sigma(T)$ вблизи $T_a \sim 130^\circ C$ наблюдались необратимый рост проводимости и уменьшение ее энергии активации до величины, соответствующей аморфным пленкам Bi_2Se_3 . Развиты представления о примесной проводимости в сильно компенсированном полупроводнике, где роль компенсирующей примеси играют собственные дефекты с отрицательной корреляционной энергией ($U < 0$), типичные для стеклообразных халькогенидов. На основании совокупности экспериментальных данных сделан вывод о том, что термически напыленные пленки $As_2Se_3Bi_x$ содержат кластеры, обогащенные Bi, определяющие примесный (дырочный) характер проводимости. Изменение $\sigma(T)$ при отжиге связывается с уменьшением степени компенсации примесных центров в кластерах собственными дефектами основной матрицы аморфной пленки.

Введение. Легирование халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) в процессе синтеза, как правило, не приводит к появлению примесной проводимости, что связано с возможностью насыщения в неупорядоченной сетке стекла всех валентных связей атомов примеси [1]. Электрическую активность примесей удается наблюдать лишь при неравновесных условиях введения примесей с помощью так называемого метода модифицирования [2]. Однако и этот метод оказывается эффективным только для ограниченного числа примесей в ХСП, например Ni и Fe в As_2Se_3 [3]. При модифицировании As_2Se_3 висмутом не наблюдается электрической активности атомов Bi, т. е. не происходит существенного смещения уровня Ферми из середины запрещенной зоны [3].

Целью настоящей работы являлось изучение поведения Bi в пленках As_2Se_3 , полученных термическим напылением. Исследовались оптические и электроптические свойства в области порога поглощения, а также температурная зависимость электропроводности термически напыленных пленок $As_2Se_3Bi_x$ ($x=0.001, 0.01$ и 0.1). Для сравнения аналогичные измерения выполнены на массивных образцах тех же составов и термически напыленных аморфных пленках Bi_2Se_3 . Показано, что при термическом напылении не образуется гомогенного твердого раствора Bi в As_2Se_3 . Добавки Bi вызывают склонность к кластеризации областей, обогащенных Bi, в матрице As_2Se_3 . Микрогетерогенность структуры определяет, как оказалось, не только особенности края оптического поглощения, но и примесный характер проводимости исследованных пленок, а также возможность управлять величиной и энергией активации проводимости путем термического отжига.

Оптические свойства. Для исследования коэффициента поглощения α и электропоглощения $\Delta\alpha$ использовались пленки толщиной 1–4 мкм, полученные термическим напылением в вакууме из соответствующих сплавов. Электропоглощение измерялось на пленках с планарной конфигурацией электродов по методу, описанному ранее [4].

Состав пленок	E_g , эВ		Содержание Bi, ат%		ΔE , эВ			U , В
	пленок	массивных образцов	в среднем	в кластерах	$\Delta E_{\text{эксп}}$	$\Delta E'_{\text{эксп}}$	$\Delta E_{\text{теор}}$	
$a\text{-As}_2\text{Se}_3$	1.780	1.780	0	0	0.9	0.9	—	0.89
$\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.001}$	1.70	1.76	0.002	4	0.75	0.35	0.68	0.85
$\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.01}$	1.68	1.70	0.2	10	0.70	0.30	0.66	0.84
$\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$	1.60	1.50	2.0	40	0.6	0.25	0.62	0.80
$a\text{-Bi}_2\text{Se}_3$	1.0	—	40	—	0.20	0.20	—	—

На рис. 1 приведена спектральная зависимость $\alpha(\hbar\omega)$ пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$, массивных образцов тех же составов, а также аморфных пленок Bi_2Se_3 . Характерной особенностью спектров $\alpha(\hbar\omega)$ пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ является существенное отклонение от урбаховской формы края поглощения в диапазоне $\alpha=10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-1}$. Это отклонение проявляется в виде «плеча», интенсивность которого зависит от концентрации Bi.

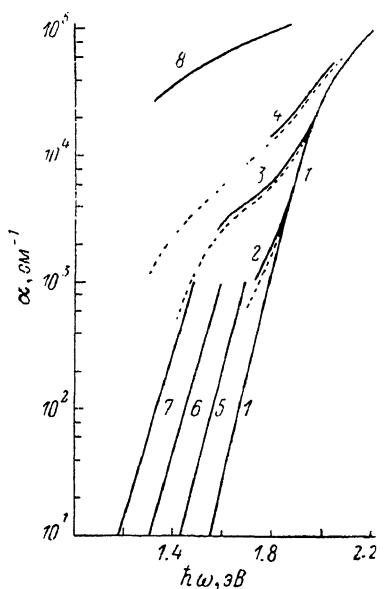


Рис. 1. Край поглощения термически напыленных пленок (1—4) и массивных образцов (1, 5—7) стеклообразного $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$.

Х: 1 — 0; 2 — 0.001; 3, 5 — 0.01; 4, 7 — 0.1; 6 — 0.04. Пунктиром обозначены результаты подгонки к экспериментальным данным $\alpha(\hbar\omega)$ для гетерогенных пленок по методу эффективной среды. 8 — край поглощения аморфных пленок Bi_2Se_3 .

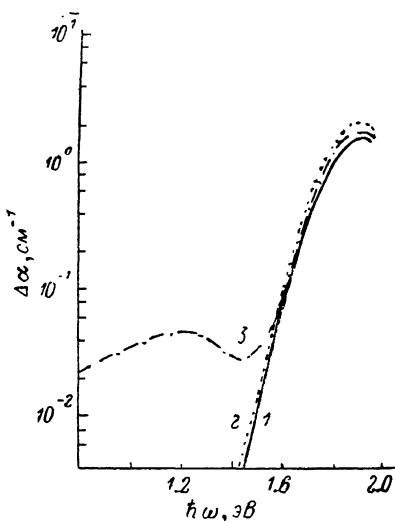


Рис. 2. Изменение коэффициента поглощения под действием внешнего электрического поля $F=4 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ в термически напыленных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$.

Х: 1 — 0; 2 — 0.001; 3 — 0.01.

Отметим, что в большинстве ХСП край поглощения, измеренный в пленочных и массивных образцах, подчиняется правилу Урбаха $\alpha \sim \exp(-\hbar\omega/\varphi)$ в диапазоне $\alpha=10^1 \div 10^4 \text{ см}^{-1}$ [1]. Измеренный нами край поглощения массивных образцов также имеет урбаховскую форму с характерной энергией $\varphi \approx 50 \text{ мэВ}$, типичной для ХСП (рис. 1). Смещение края с сохранением формы при изменении x наблюдалось нами и для модифицированных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$.

В термически напыленных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ в области высоких коэффициентов поглощения ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) при добавлении Bi наблюдается незначительное смещение края в область меньших энергий. Результаты обработки данных по формуле Тауца $\alpha(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^2$ для оптической ширины запрещенной зоны E_g приведены в таблице. Видно, что величина E_g слабо уменьшается с ростом содержания Bi.

Поскольку отклонение от правила Урбаха наблюдается только в термически напыленных пленках и не наблюдается в модифицированных пленках и объемных образцах тех же составов, маловероятно, что указанное отклонение связано с однородным распределением Ви. Таким образом, данные оптических измерений приводят к выводу о микронеоднородной структуре термически напыленных пленок. По-видимому, при термическом напылении происходит образование неоднородных по химическому составу плеков с выделением областей обогащенных Ви кластеров, встроенных в основную матрицу стекла.

Состав кластеров и матрицы можно оценить на основе данных по краевому поглощению, воспользовавшись известным методом эффективной среды. Предположим, что оптические свойства кластеров и матрицы соответствуют свойствам объемных образцов тех же составов. Измерение зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ объемных образцов проводилось в интервале $\alpha=10^1 \dots 10^3 \text{ см}^{-1}$, E , определялась на уровне $\alpha=10^3 \text{ см}^{-1}$. В области сильного поглощения проводилась экстраполяция $\alpha(\hbar\omega)$ в соответствии с формулой Тауца. Согласно методу эффективной среды, для среды, состоящей из двух компонент с коэффициентами поглощения α_1 , α_2 и эффективными толщинами d_1 , d_2 , результирующий коэффициент поглощения равен $\alpha=(\alpha_1 d_1 + \alpha_2 d_2)/(d_1 + d_2)$.

С помощью подгонки рассчитанной оптической плотности к экспериментальным данным были получены составы кластеров для различных x , которые приведены в таблице. Что касается матрицы, то наилучшее согласие с экспериментом при всех x достигалось в предположении, что матрица вообще не содержит Ви и является чистым As_2Se_3 . При этом оказалось, что в пленках с высокой концентрацией Ви ($x=0.1$) в роли кластеров выступает аморфный Bi_2Se_3 . При меньших концентрациях Ви для совпадения экспериментальных и рассчитанных значений $\alpha(\hbar\omega)$ необходимо полагать, что кластеры представляют собой твердый раствор $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, в котором содержание Ви соответствует полной концентрации Ви в пленке. Относительный объем, занимаемый кластерами, практически не зависит от x и составляет $\sim 2-5\%$ от общего объема пленки. Размеры кластеров, по данным оптической микроскопии, не превышают $\sim 1000 \text{ \AA}$.

Подтверждают кластерную структуру термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ результаты исследования изменения коэффициента поглощения $\Delta\alpha(\hbar\omega)$, наблюдаемого при приложении электрического поля. Соответствующие данные для свежеприготовленных пленок приведены на рис. 2. Основной пик в спектре $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ связан с электропоглощением при межзонных переходах и, как обычно, соответствует $\alpha \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ [4]. При изменении x основной пик практически не сдвигается, что свидетельствует об отсутствии Ви или о пренебрежимо малом содержании Ви в матрице. Появление новой полосы в спектре $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ при $x \geq 0.01$ естественно связать с оптическими переходами в кластерах, обогащенных Ви.

Одновременно с $\Delta\alpha$ в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ измерялось изменение показателя преломления (Δn) в электрическом поле при параллельной и перпендикулярной взаимных ориентациях приложенного поля и поля световой волны ($\Delta n_{||}$ и Δn_{\perp}). Оказалось, что степень анизотропии Δn падает с ростом содержания Ви. Так, при $x=0.01$ $\Delta n_{||}/\Delta n_{\perp} \approx 2$, а при $x=0.1$ $\Delta n_{||}/\Delta n_{\perp}=1$. Этот факт свидетельствует о том, что в свеженапыленных пленках наряду с электропоглощением и электрооптическим эффектом наблюдаются и термооптические явления, как это имеет место, например, в $a\text{-Si : H}$ [5]. Их роль усиливается с ростом концентрации Ви. Этот вывод согласуется с данными по электропроводности пленок, приведенными в следующем разделе. С ростом содержания Ви проводимость свеженапыленных пленок увеличивается, что приводит к их Джоулеву разогреву в электрическом поле, вызывающему термопоглощение. (В отожженных высокопроводящих пленках термооптические явления вообще становятся преобладающими при всех x). Это обстоятельство, а также неоднородное распределение поля в термически напыленных пленках затрудняют детальную интерпретацию спектра $\Delta\alpha(\hbar\omega)$ в области малых энергий фотонов. Однако на основании полученных данных можно утверждать, что добавление Ви приводит к появлению в запрещенной зоне новых, связанных с кластерами состояний. Эти же состояния ответственны за «плечо», наблюдаемое в оптическом поглощении.

Электрические свойства. Наряду с воздействием на оптические свойства примесь Ви оказывает большое влияние на электрические свойства термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$. Нами было обнаружено, что влияние Ви резко усиливается при термическом отжиге пленок. В этом состоит главное отличие исследованных пленок от массивных образцов и модифицированных пленок тех же составов. Для примера на рис. 3 приведены результаты измерений температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$ образцов $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$, полученных различными способами. На этом же рисунке приведены зависимости $\sigma(T)$ для аморфных пленок Bi_2Se_3 и массивных образцов As_2Se_3 . Измерения проводились как при нагревании до температуры $\sim 160^\circ\text{C}$, близкой к температуре размягчения T_g , так и при охлаждении. Для объемных образцов и модифицированных пленок (кривые 4, 3) результаты не зависели от направления изменения температуры при измерениях и давали единственные значения энергий активации для данной технологии получения — 0.8 и 0.75 эВ соответственно. Совершенно иное поведение обнаружено у термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$ (кривые 1, 1') и Bi_2Se_3 (кривые 2, 2'). Обращает на себя внимание

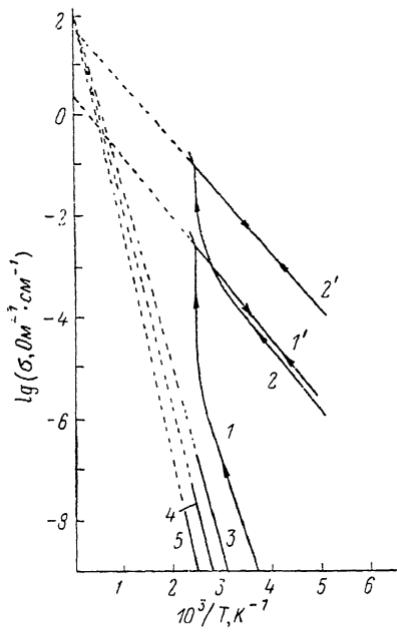


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$ (1, 1') и Bi_2Se_3 (2, 2'), модифицированных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$ (3), а также массивных образцов $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$ (4) и As_2Se_3 (5).

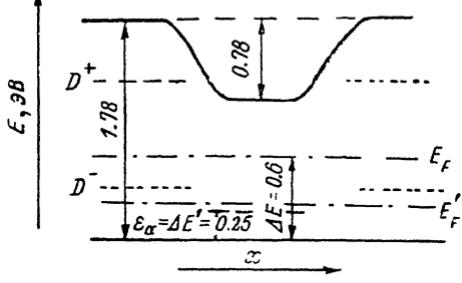


Рис. 4. Схема энергетической структуры запрещенной зоны $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$ вблизи кластера Bi_2Se_3 .

Пунктиром обозначены положения уровней N и D^+ , штрихпунктиром — положение уровня Ферми до и

после отжига (E_F и E'_F).

резкий необратимый рост их проводимости при нагревании, наблюдаемый при температуре отжига $T_a \approx 130^\circ\text{C}$. Последующее охлаждение пленки $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$ дает новую температурную зависимость проводимости с меньшей энергией активации, которая сохраняется при многократном повторении циклов нагрева и охлаждения. Аналогичное поведение $\sigma(T)$ характерно для термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ при всех x . Отжиг пленок аморфного Bi_2Se_3 вблизи $T_a \approx 130^\circ\text{C}$ приводит к изменению только величины предэкспоненты в выражении для проводимости. Значения энергии активации проводимости исследованных пленок до и после отжига (ΔE и $\Delta E'$ соответственно) приведены в таблице. Видно, что величина $\Delta E'$ слабо зависит от содержания Ви и близка к ΔE аморфных пленок Bi_2Se_3 . Поскольку отжиг пленок Bi_2Se_3 приводит к изменению σ без изменения энергии активации, т. е. $\Delta E = \Delta E'$, можно считать, что при отжиге этих пленок происходит изменение степени компенсации K :

$$\sigma = \sigma_0 (1 - K) \exp [-\varepsilon_a / kT], \quad (1)$$

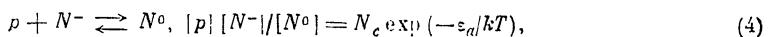
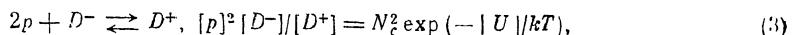
где $K = [D]/[N] \leq 1$, $[N]$ — концентрация электрически активных примесных центров, $[D]$ — концентрация компенсирующих центров. ε_a — энергия примесного уровня. Подчеркнем, что в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ и Bi_2Se_3 необратимое изменение проводимости происходит при одной и той же температуре $T_a \approx$

≈ 130 С. Поэтому следует предположить, что в $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}$, изменение σ связано в основном с изменением степени компенсации K электрически активных центров в кластерах, обогащенных Bi .

Для того чтобы понять, как изменение K может привести к наблюдаемому изменению энергии активации (от ΔE к $\Delta E'$), рассмотрим модель, в которой электрически активные примесные центры акцепторного типа с концентрацией $[N]$ (далее акцепторный тип примесных центров будет обоснован) сильно компенсированы собственными дефектами с концентрацией $[D]$, обладающими отрицательной корреляционной энергией $U < 0$. Такие дефекты считаются типичными для ХСП [1]. Соответствующая зонная диаграмма приведена на рис. 4. Определим концентрацию дырок $[p]$ в такой модели. Рассмотрим уравнение нейтральности

$$[D^+] = [D^-] + [N^-], \quad (2)$$

где D^+ , D^- — концентрации положительно и отрицательно заряженных собственных дефектов, а $[N^-]$ — концентрация ионизованных акцепторов. Уравнения обмена дырок между D^+ , D^- и N^- -центрами имеют вид



где $[N] = [N^0] + [N^-]$, $[N^0]$ — концентрация нейтральных акцепторов, $[D] = [D^+] + [D^-]$ (при $U < 0$ концентрация нейтральных дефектов $[D^0] \ll [D^-]$, $[D^+]$). Учитывая выражения для $[D]$, $[N]$ и K , перепишем (2) в виде

$$[N] (1 - K) + 2[D^-] - [N^0] = 0. \quad (5)$$

При низких температурах, когда $[D^-] = 0$, выражение (5) дает

$$[N^0] = [N] (1 - K). \quad (6)$$

Тогда из (4) следует формула (1), аналогичная классическому выражению для компенсированного полупроводника, в котором роль компенсирующих доноров играют центры $[D^+]$.

С ростом концентрации $[D^-]$ при увеличении температуры, когда $2[D^-]$ становится больше $[N] (1 - K)$, уравнение (2) приобретает вид

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

Из выражений (3) и (4) с учетом (7) получаем выражение для концентрации дырок

$$[p] = N_c \sqrt[3]{2} \exp\left(-\frac{2|U| + \varepsilon_a}{3}\right). \quad (8)$$

Будем считать, что при отжиге термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}$, компенсация изменяется так, что $(1 - K)$ увеличивается. Тогда переход от зависимости $\sigma(T)$ вида I к виду I' (рис. 3) можно связать с переходом от режима, описываемого выражением (8), к режиму, соответствующему (1). При этом уровень Ферми сместится из положения E_F в положение E'_F (рис. 4), между энергиями активации ΔE и $\Delta E'$ должно выполняться соотношение

$$\Delta E = \frac{2|U| + \Delta E'}{3}. \quad (9)$$

Действительно, для найденных экспериментально значений ΔE и $\Delta E'$ соотношение (9) удовлетворяет всем составам, если принять, что величина U приблизительно соответствует корреляционной энергии собственных дефектов в As_2Se_3 и вычисляется как $|U| = E_g/2$, где E_g , как уже отмечалось, почти не зависит от содержания Bi и практически не меняется при отжиге. Значения $|U|$ и рассчитанные по формуле (9) ΔE приведены в таблице.

Близость величины $|U|$, при которой достигается хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений ΔE , к известной величине $|U|$ для As_2Se_3 указывает на то, что определяющую роль в компенсации примесных центров в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ играют собственные дефекты матрицы. В то же время электрически активные центры сосредоточены главным образом в кластерах, обогащенных Bi . Это обстоятельство наряду с близким совпадением температуры необратимого роста проводимости T_g пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_{0.1}$ и Bi_2Se_3 свидетельствует о том, что изменение степени компенсации происходит за счет роста концентрации электрически активных центров в кластерах.

Обсуждение результатов. На основании полученных результатов можно высказать ряд соображений, касающихся электронного спектра термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$.

Близость значений энергии активации проводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ после отжига при $T_g \approx 130^\circ\text{C}$ независимо от состава и энергии активации проводимости аморфных пленок Bi_2Se_3 указывает, с нашей точки зрения, на акцепторный характер электрически активных центров. Действительно, при любом содержании Bi как для матрицы, так и для кластеров общим элементом является Se , неподеленные электронные пары которого, как известно, формируют в основном верх валентной зоны стеклообразного As_2Se_3 . То же, по-видимому, справедливо и для аморфного Bi_2Se_3 и твердых растворов $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. Поэтому можно считать, что положение верха валентной зоны слабо зависит от содержания Bi в $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$. В этом случае именно активация дырок с акцепторных центров, локализованных в кластерах, будет происходить с одной и той же энергией при различных x и обеспечивать сквозную проводимость по всему объему образца (рис. 4).

Основной вклад в изменение оптической щели твердых растворов с ростом содержания Bi вносит изменение положения дна зоны проводимости, формируемого антисвязывающими орбиталами.

Таким образом, микрогетерогенные пленки $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ можно характеризовать пространственными флуктуациями оптической ширины запрещенной зоны с линейными и энергетическими параметрами, соответствующими размерам и составу кластеров. Максимальная глубина флуктуаций достигает ~ 0.78 эВ при $x=0.1$ и соответствует разнице в значениях E_g аморфных As_2Se_3 и Bi_2Se_3 . На рис. 4 показаны схема пространственных флуктуаций оптической щели E_g , а также положение уровней акцепторных центров и собственных дефектов в микрогетерогенных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ при $x=0.1$.

Пространственные флуктуации оптической щели обеспечивают возможность оптических переходов ниже края фундаментального поглощения, которые наблюдаются в эксперименте в виде «плеча» в спектре $\alpha(\hbar\omega)$ и в виде дополнительного низкоэнергетического максимума в спектре $\Delta\alpha(\hbar\omega)$. Особенно отчетливо удается разделить оптические переходы в матрице и кластерах при исследовании поглощения в присутствии электрического поля при $x \geq 0.01$, когда существенный вклад в $\Delta\alpha$ вносит термопоглощение. Совпадение положения основного пика в спектре $\Delta\alpha$ при различных x , включая $x=0$ (As_2Se_3), говорит о том, что практически вся примесь Bi в гетерогенных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ находится в кластерах.

Введенное нами условие сильной компенсации акцепторов (расположенных в кластерах) собственными дефектами (находящимися в матрице) — $[N] \gg [D]$ и $K \leq 1$, согласующееся с экспериментом при всех x — от 0.001 до 0.1, предполагает корреляцию в расположении электрически активных и дефектных центров. Такая корреляция может означать, что те и другие центры локализованы вблизи границы раздела кластер—матрица.

Эффект необратимого роста проводимости (концентрации акцепторов) при термическом отжиге, характерный только для термически напыленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$, по-видимому, связан с повышенной лабильностью и рыхлостью структуры таких пленок по сравнению с модифицированными пленками или объемными образцами тех же составов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 662 с.
- [2] Flasch R., Izu M., Sapru K., Anderson T., Ovshinsky S. R., Fritzsche H. // Proc. 7 Int. Conf. «Amorphous a. Liquid Semiconductors». Edinburgh, 1977. P. 524—528.
- [3] Kolomietz B. T., Averyanov V. L., Lyubin V. M., Prikhodko O. Yu. // Sol. Energy Mat. 1982. V. 8. P. 1—8.
- [4] Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Павлов С. К. // ФТН. 1978. Т. 12. В. 8. С. 1590—1594.
- [5] Mazets T. F., Mezdrogina M. M., Pavlov S. K., Smorgonskaya E. A., Shifrin E. I. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 83. N 2. P. 237—240.

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

Получена 21.07.1988
Принята к печати 21.09.1988