

ДЕФЕКТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ Ga_2S_3 И Ga_2Se_3 , ЛЕГИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОМ

Аскеров И. М., Асланов Г. К., Насрединов Ф. С., Тагиев Б. Г.

С помощью ЯГР спектроскопии, температурных зависимостей электропроводности, ТОПЗ и токов ТСД исследованы дефектные полупроводники Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , легированные железом сверх стехиометрии в концентрациях до 1 мол% ($\sim 10^{20}$ см $^{-3}$). Установлено, что железо входит в кристаллическую решетку в виде Fe^{2+} , а изменения концентрации носителей при этом не превышают 10^8 см $^{-3}$. В запрещенной зоне легированных железом Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 обнаружены ловушечные уровни с концентрацией $\sim 10^{12}$ – 10^{13} см $^{-3}$. Полученные данные объясняются перезарядкой части атомов галлия в решетке ($Ga^{3+} \rightarrow Ga^+$).

Жузе с сотр. [1] в 1960 г. обнаружили электрическую неактивность большого числа металлических примесей в дефектных полупроводниках типа $A_2^{III}B_3^{VI}$. Позже была предложена модель [2], объясняющая это явление растворением примесей в нейтральном (атомном) состоянии в стехиометрических вакансиях решетки без образования химических связей. Эта проблема вновь привлекла к себе внимание после того, как месбауэровские данные по примесям в $A_2^{III}B_3^{VI}$ были интерпретированы как доказательство растворения железа и олова в обычных валентных состояниях с образованием химических связей [3, 4]. В настоящей работе исследованы легированные железом дефектные полупроводники Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , для которых измерены спектры ядерного γ -резонанса (ЯГР), а также температурные зависимости электропроводности (ТЗ), вольтамперные характеристики (ВАХ) в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), и токи термостимулированной деполяризации (ТСД).

Поликристаллические слитки Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , легированные железом, синтезировались путем сплавления исходных компонент при 1400 К в откачанных до 10^{-3} Тор кварцевых ампулах [5]. Использовалось металлическое железо, обогащенное ^{57}Fe до 96%. Монокристаллы выращивались по методу Бриджмена. Охлаждение проводилось при выключенной печи, после чего образцы подвергались отжигу при 1250 К для Ga_2S_3 и 820 К для Ga_2Se_3 в течение 540 ч. Все образцы проверялись на однофазность рентгеноструктурным анализом. Элементный состав определялся атомно-адсорбционным методом. Концентрация железа в исследованных образцах не превышала 1 мол% ($\sim 10^{20}$ ат/см 3), что меньше растворимостей, определенных в [6, 7].

Спектры ЯГР измерялись на спектрометре ЯГРС-4М при 80 и 295 К с источником ^{57}Co в Pd. Толщина поглотителей составляла 50–120 мкг/см 2 по ^{57}Fe . Изомерные сдвиги приводятся относительно α -Fe при комнатной температуре. ТЗ электропроводности измерялись на монокристаллических образцах двухзондовым методом в диапазоне температур 120–420 К. ВАХ измерялись также на монокристаллах толщиной 100–150 мкм с контактами из индия при напряженности поля $E=10$ – 10^4 В/см и температурах 140–420 К.

На рис. 1 представлены типичные ЯГР спектры Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , легированных железом. Вид спектров (число и положение линий) слабо зависит от температуры измерения и концентрации железа. Спектры Ga_2Se_3 : Fe представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов. В спектрах Ga_2S_3 : Fe дублет с меньшим значением квадрупольного расщепления отсутствует. Пара-

метры спектров ЯГР приведены в таблице. Изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления Δ соответствуют двухвалентному железу с электронной конфигурацией, близкой к $3d^6$. Чтобы проверить предположение [2] о растворении примесей без образования химических связей, мы измерили отношение интенсивностей спектров 1 при 80 и 295 К и по нему вычислили эффективную дебаевскую температуру $\Theta_{эф}$ примесных атомов железа. Величины $\Theta_{эф}$ при-

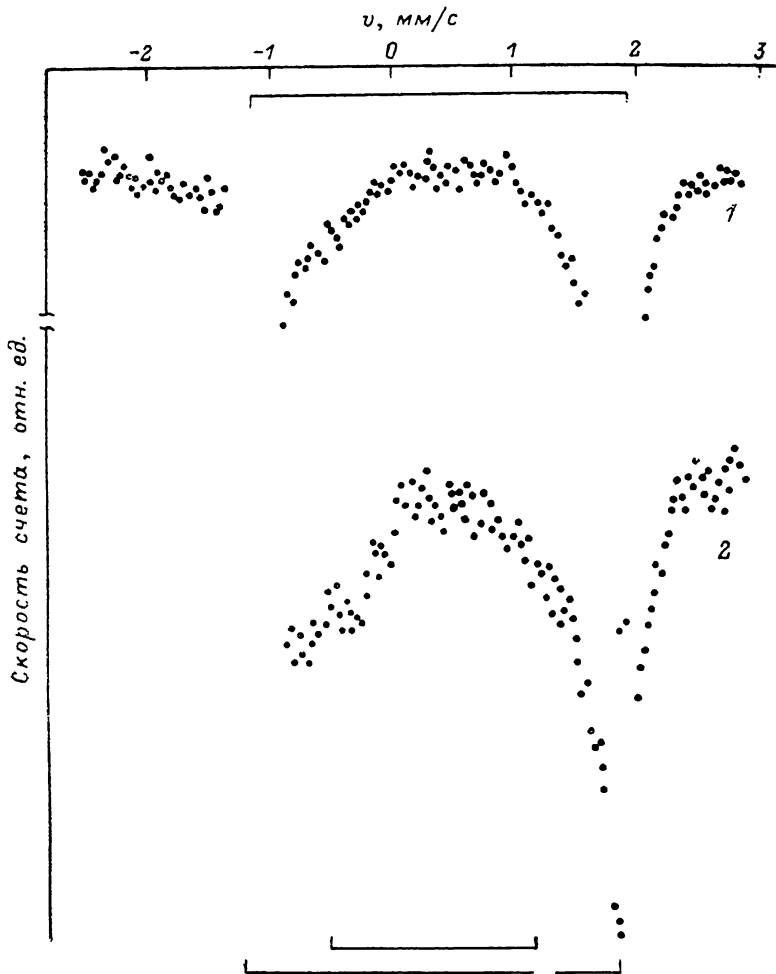


Рис. 1. Спектры ЯГР $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Fe}_{0.009}$ (1) и $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{Fe}_{0.009}$ (2), снятые при 295 К (источник — ^{57}Co в Pd).

ведены в таблице, так же как коэффициенты Мессбауэра f , рассчитанные на основе $\Theta_{эф}$. Полученные значения $\Theta_{эф}$ типичны для соединений железа (например, $\Theta_{эф}=250$ К для Fe в NiS_2 [8]) и вряд ли достижимы без образования химической связи. Моделью системы без химической связи (а точнее, с вандер-ваальсовской связью, которая обязана осуществляться и для гипотетического нейтрального примесного атома [2]) могут быть атомы железа, замороженные в матрице инертного газа, для которых $\Theta_{эф}$ почти на порядок меньше (например, $\Theta_{эф}=61$ К для Fe в Ag [9]).

Кроме того, мы сняли спектры ЯГР образцов состава $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{S}_3$, для которых даже по модели [2] должно происходить замещение галлия железом с образованием обычных химических связей. Параметры спектров образцов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{S}_3$ совпадают с параметрами спектров образцов состава $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Fe}_x$ (в том же диапазоне $x < 0.01$), что является дополнительным доказательством образования железом химических связей при сверхстехиометрическом легировании.

Растворение $\sim 10^{20}$ ат/см³ сверхстехиометрического двухвалентного железа должно приводить к появлению в объеме материала вдвое большей (т. е. тоже $\sim 10^{20}$ см⁻³) концентрации свободных электронов, т. е. к металлической проводимости. Однако ТЗ электропроводности (рис. 2) показывают незначительные изменения электропроводности легированных железом образцов по сравнению с нелегированными. В низкотемпературной области эти изменения составляют 10^{-14} для Ga₂S₃ и 10^{-11} Ом⁻¹.см⁻¹ для Ga₂Se₃. Если для подвижности принять значения 10—30 см²/В.с, это соответствует изменению концентрации носите-

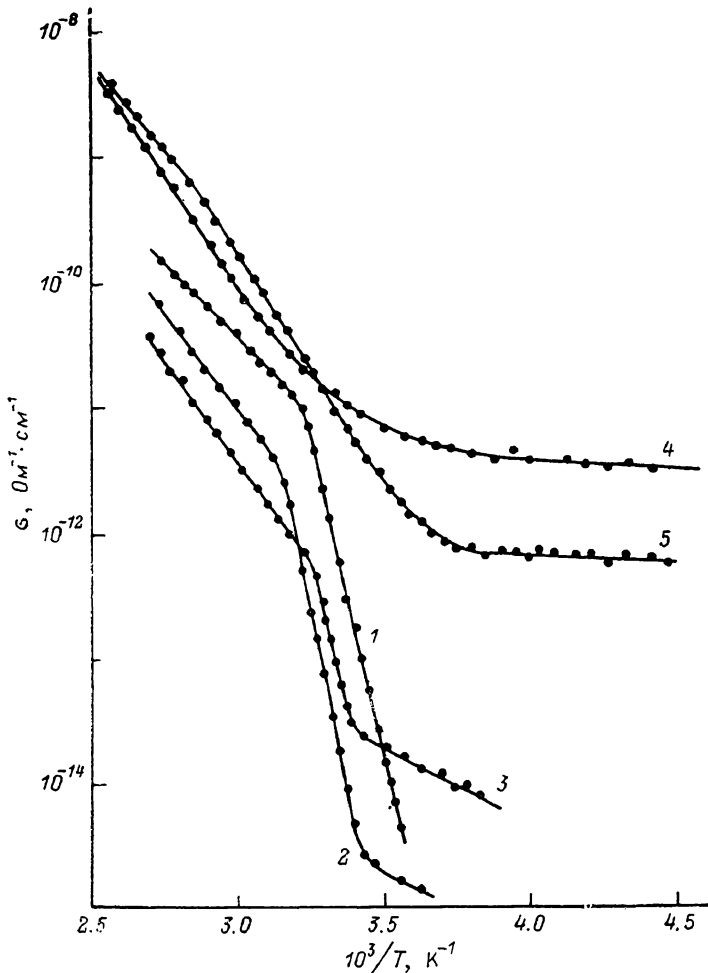


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности Ga₂S₃ (1), Ga₂S₃Fe_{0.002} (2), Ga₂S₃Fe_{0.009} (3), Ga₂Se₃ (4) и Ga₂Se₃Fe_{0.009} (5).

лей порядка 10^3 и 10^6 см⁻³ соответственно. Такое соотношение между концентрациями свободных носителей и вносимых примесью электронов может быть объяснено только компенсацией донорного действия примесных атомов железа.

При этом возникает вопрос о механизме компенсации, его специфичности для данного сорта примеси или, наоборот, об его универсальности, как это предполагает модель [3]. В выполненных до сих пор исследованиях легированных полупроводников типа In₂Te₃ этот вопрос рассматривался только применительно к основной примеси, концентрация которой может достигать нескольких мол%. Такой подход означает, что концентрация уровней в запрещенной зоне, имеющих другое происхождение, считается пренебрежимо малой. Это справедливо, если сравнивать с концентрацией основной примеси, но не обязательно верно, если сравнение проводить с концентрацией свободных носителей. Мы попытались проверить выполнимость последнего условия для исследованных нами кристаллов.

Параметры спектров ЯГР

Параметры	Ga ₂ S ₃ :Fe	Ga ₂ Se ₃ :Fe	
		I	II
δ (295 K), мм/с	0.61 ± 0.02	0.62 ± 0.02	0.65 ± 0.02
Δ (295 K), мм/с	3.02 ± 0.03	3.02 ± 0.03	1.52 ± 0.03
I (80 K)/ I (295 K)	1.46 ± 0.05	1.88 ± 0.05	
$\theta_{\text{эфф}}$, К	270 ± 5	210 ± 5	
f (80 K)	0.83 ± 0.01	0.75 ± 0.01	
f (295 K)	0.57 ± 0.01	0.39 ± 0.02	

На ТЗ электропроводности Ga₂S₃ в низкотемпературной области (< 300 K) при легировании появляется новый линейный участок с энергией активации 0.28 эВ. Однако нет достаточных оснований интерпретировать эту энергию как глубину залегания уровня железа в Ga₂S₃. Во-первых, неизвестна степень

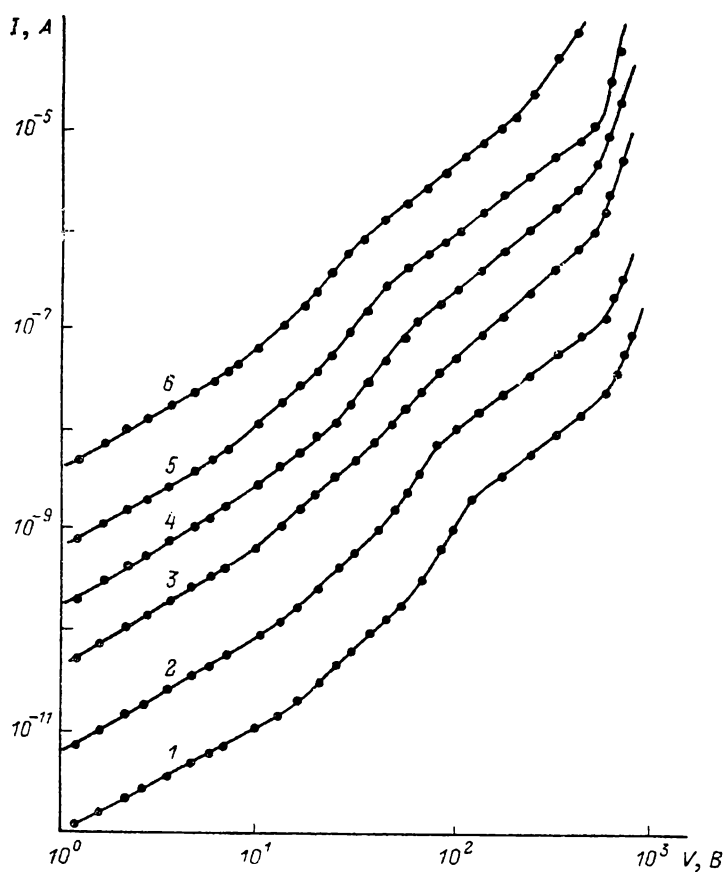


Рис. 3. Вольтамперные характеристики Ga₂Se₃Fe_{0.009}, снятые при температурах 293 (1), 309 (2), 329 (3), 346 (4), 369 (5) и 388 К (6).

компенсации материала, и, следовательно, невозможно вычислить концентрацию центров с глубиной залегания 0.28 эВ, чтобы сопоставить ее с концентрацией железа. Во-вторых, малые значения электропроводности не позволяют исключить другие механизмы проводимости. На ТЗ электропроводности Ga₂Se₃ в результате легирования вообще не появляется новых энергий активации. Таким образом, измерения электропроводности не позволили ни определить концентрацию уровней в запрещенной зоне Ga₂S₃ и Ga₂Se₃, ни идентифицировать их.

Для обнаружения уровней в запрещенной зоне Ga_2Se_3 мы прибегли к методу, использующему их неравномерную заселенность, — измерениями ТОПЗ. Типичные ВАХ в режиме ТОПЗ для Ga_2Se_3 представлены на рис. 3. ВАХ легированных образцов состоят из линейного (омического) участка в области слабых полей, двух квадратичных по напряжению участков и участков быстрого (сверхквадратичного) роста тока после каждого из квадратичных участков. Такие ВАХ могут быть интерпретированы в рамках модели двух ловушечных уровней [10]. Расчеты, сделанные согласно этой модели по ТЗ ТОПЗ для образца $Ga_2Se_3Fe_{0.009}$, дали значения 0.93 и 0.85 эВ для глубин залегания уровней и $1.3 \cdot 10^{12}$ и $1.9 \cdot 10^{13}$ $см^{-3}$ для их концентраций соответственно. Снятая в тех же режимах ВАХ нелегированного Ga_2Se_3 имеет только один квадратичный участок, что соответствует одному ловушечному уровню с глубиной залегания 0.66 эВ и концентрацией $1.8 \cdot 10^{13}$ $см^{-3}$.

При измерении токов ТСД также обнаруживаются глубокие ловушки в запрещенной зоне Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , легированных железом. Грубые оценки, согласно [11], дают концентрацию центров, ответственных за поляризацию образцов, порядка 10^{13} $см^{-3}$ как для Ga_2S_3 , так и для Ga_2Se_3 .

Концентрации уровней, полученные из ТОПЗ и из ТСД, на 6—7 порядков меньше концентрации железа. Поэтому эти уровни следует связывать не с большинством примесных атомов железа, которые дают ЯГР спектры и положение уровней которых осталось недоступным для использованных нами методов, а с малой их долей в необычных положениях (междоузлиях, комплексах с дефектами) либо с собственными дефектами или неконтролируемыми примесями, введенными при легировании железом.

С другой стороны, концентрация обнаруженных уровней более чем на 9 порядков для Ga_2S_3 и на 6 порядков для Ga_2Se_3 превышает концентрации носителей при низких температурах. Это означает, что электрическая активность центров, ответственных за эти уровни, скомпенсирована так же, как для центров железа, т. е. компенсация происходит независимо от природы компенсируемого центра. Универсальный характер компенсации служит мощным, хотя и косвенным доказательством модели [3]. Перезарядка части собственных атомов решетки (в нашем случае $Ga^{3+} \rightarrow Ga^+$) является, видимо, единственным приемлемым объяснением экспериментальных данных по легированию и отклонению от стехиометрии в полупроводниках типа In_2Te_3 , как известных из литературы [1-4, 12-15], так и представленных в настоящей работе. Альтернативный подход мог бы заключаться в том, что для каждого типа центров реализуется особый механизм компенсации, что представляется маловероятным.

Список литературы

- [1] Жузе В. П., Сергеева В. М., Шельх А. И. // ФТТ. 1960. Т. 2. В. 11. С. 2858—2871.
- [2] Кошкин В. М., Атрощенко Л. В., Фрейман Ю. А. // ДАН СССР. 1963. Т. 183. В. 1. С. 83—85.
- [3] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я., Санфиров Ю. З. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 1. С. 134—137.
- [4] Насреддинов Ф. С., Подхалюзин В. П., Серегин П. П., Чирнер Х. У., Ренч Р., Борн Т. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 7. С. 1166—1173.
- [5] Рустамов П. Г., Мардахаев Б. Н. // ДАН АзССР. 1964. Т. 20. В. 1. С. 13—18.
- [6] Аллазов М. Р., Бабаева П. К., Рустамов П. Г. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т. 15. В. 7. С. 1177—1181.
- [7] Рустамов П. Г., Бабаева П. К., Мовсун-заде П. А. // Исследования в области неорганической и физической химии. Баку, 1981. С. 61—63.
- [8] Nishihara Y., Ogawa S., Waki S. // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 39. N 1. P. 63—69.
- [9] McNab T. K., Micklitz H., Barrett P. H. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 11. P. 3787—3797.
- [10] Vesely J. C., Shatzkes M., Burkhardt P. J. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 2. P. 582—590.
- [11] Бордовский Г. А. // Фотопроводящие оксиды свинца. Л., 1976. С. 87—94.
- [12] Драбкин И. А., Квантов М. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 9. С. 1819—1821.
- [13] Серегин П. П., Насреддинов Ф. С., Нистирюк П. В., Ререль А. А., Костиков Ю. П. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 2. С. 227—230.
- [14] Tagiev B. G., Sultanov G. D., Niftiev R. M., Aslanov G. K., Askerov I. M. // Phys. St. Sol. A. 1984. V. 84. N 1. P. K59—K62.
- [15] Askerov I. M., Aslanov G. K., Tagiev B. G., Mekhrabov A. O., Nakhmetov S. M. // Phys. St. Sol. A. 1988. V. 105. N 2. P. K151—K154.