

# Изменение концентрации $U^-$ -центров в халькогенидных стеклообразных полупроводниках системы Se–As при легировании металлами и галогенами

© Л.П. Казакова, К.Д. Цэндин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 декабря 1998 г. Принята к печати 30 декабря 1998 г.)

Исследованы температурные зависимости дрейфовой подвижности электронов и дырок в халькогенидном стеклообразном полупроводнике состава  $Se_{95}As_5$  без примесей и с примесями Ag и Br. Полученные данные указывают на то, что локализованными состояниями, контролирующими перенос носителей заряда, являются  $U^-$ -центры и изменение величины дрейфовой подвижности при легировании обусловлено изменениями концентрации этих центров. Проведенная оценка концентраций положительно и отрицательно заряженных собственных дефектов показала, что их значения близки и составляют  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  в стеклах состава  $Se_{95}As_5$  без примесей и изменяются в интервале  $10^{13} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при легировании Ag, Br и Cl. Установлено, что наиболее сильно (на 2–3 порядка) изменяют концентрацию  $U^-$ -центров примеси галогенов. Анализ полученных данных показал, что количество электрически активных атомов примесей Br и Cl в  $Se_{95}As_5$  составляет 1%, а примеси Ag —  $10^{-2}\%$ .

## Введение

В настоящее время можно считать установленным, что преобладающим типом собственных дефектов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) являются дефекты с отрицательной эффективной энергией корреляции ( $U^-$ -центры) [1–7]. В основном состоянии  $U^-$ -центры существуют в виде заряженных точечных дефектов  $D^+$  и  $D^-$ . Именно поэтому их концентрация может быть изменена при введении в ХСП примеси, способной образовывать заряженные состояния [3–5]. Влияя на концентрацию  $U^-$ -центров, можно управлять такими важнейшими свойствами ХСП, как электропроводность, фотопроводимость, люминесценция [1–7].

Вопрос об изменении концентрации  $U^-$ -центров в последнее время приобрел еще и другое важное значение. Сегодня в литературе обсуждается возможность существования сверхпроводящего состояния в системе биполяронов малого радиуса (БМР) [8–12]. Два заряженных состояния  $U^-$ -центра ( $D^+$  и  $D^-$ ) являются по своей сути классическими представителями БМР. Возможность сверхпроводящего перехода в системе БМР в сильнейшей степени зависит от их концентрации. В отличие от других материалов (например, материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью), в которых само существование БМР не установлено однозначно, в ХСП наличие  $U^-$ -центров, т.е. БМР, не вызывает сомнений. Поэтому возможность управления концентрацией  $U^-$ -центров с помощью легирования позволяет надеяться на создание на базе ХСП модельного материала для исследования проблемы перехода в сверхпроводящее состояние в системе биполяронов малого радиуса.

В данной работе с целью определения концентрации  $U^-$ -центров и их энергетического положения в ХСП системы Se–As проводились измерения дрейфовой подвижности носителей заряда в стеклах состава  $Se_{95}As_5$  в широком интервале температур  $T = 290 \div 360 \text{ К}$ .

## Методика эксперимента

Выбор объекта для исследований обусловлен тем, что в ХСП состава  $Se_{95}As_5$  подвижными носителями заряда являются как дырки, так и электроны [13–16].

В качестве примесей использовались Ag (электроположительная примесь) и Br, Cl (электроотрицательная примесь). Примесь вводилась в материал в процессе синтеза, ее концентрация находилась в пределах  $10^{16} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Образцы для измерений имели структуру типа “сэндвич” и представляли собой слои толщиной  $\sim 1.5 \div 2.2 \text{ мкм}$ , приготовленные термическим испарением в вакууме при остаточном давлении  $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$  В качестве подложек использовались полированные стеклянные пластинки, на которые предварительно наносился нижний электрод из алюминия или  $In_2O_3$ . Верхним электродом служила полупрозрачная пленка алюминия, напыленная в вакууме на слой исследуемого материала. Концентрация примеси в пленках принималась равной содержанию ее в навеске. Температура образцов контролировалась с помощью термопары.

Для исследования дрейфовой подвижности использовался метод измерения времени пролета [17]. Инжекция носителей заряда в образец осуществлялась импульсом сильно поглощаемого излучения с длиной волны  $0.33 \text{ мкм}$  и длительностью  $\sim 8 \text{ нс}$ , получаемым от лазера ЛГИ-21.

Время пролета носителей заряда через образец  $t_T$  определялось из зависимости фототока от времени. Значение дрейфовой подвижности рассчитывалось по формуле  $\mu = L/t_T F$ , где  $L$  — толщина образца,  $F$  — напряженность электрического поля.

Если перенос носителей заряда контролируется захватом носителей на дискретный уровень ловушек, расположенный на расстоянии  $\Delta E$  от края разрешенной зоны,

то выражение для дрейфовой подвижности записывается в виде

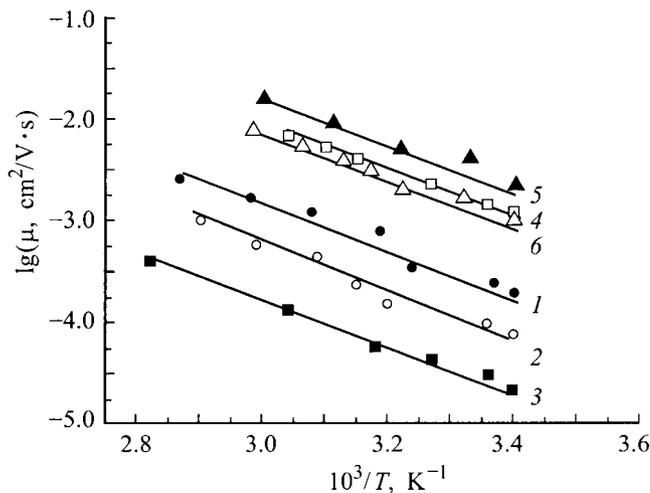
$$\mu = \mu_0(N_c/N_t) \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где  $\mu_0$  — подвижность носителей заряда в разрешенной зоне,  $N_c$  и  $N_t$  — эффективная плотность состояний в разрешенной зоне и плотность локализованных состояний соответственно [18]. Это выражение может быть использовано для определения концентрации ловушек, контролирурующих перенос.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, полученные при исследовании зависимости дрейфовой подвижности от температуры как в материале без примесей, так и в легированных материалах с концентрациями серебра 5.7 ат% и брома  $10^{-4}$  ат%. Из рисунка видно, что значения энергии активации дрейфовой подвижности электронов ( $\Delta E_e$ ) и дырок ( $\Delta E_h$ ) в образцах с примесью серебра и брома близки ( $\Delta E_e \simeq \Delta E_h \simeq 0.44 \div 0.46$  эВ) и не отличаются существенно от величин соответствующих энергий активации, установленных в нелегированном материале ( $\Delta E_e \simeq \Delta E_h \simeq 0.46 \div 0.48$  эВ). В то же время из полученных данных видно, что величина дрейфовой подвижности носителей заряда изменялась при легировании. Так, при введении 5.7 ат% Ag более чем на порядок возрастала подвижность электронов ( $\mu_e$ ) и приблизительно на столько же уменьшалась подвижность дырок ( $\mu_h$ ). Отметим, что подобный характер изменений подвижности носителей заряда наблюдался и в стеклообразном  $As_2Se_3$  при введении примесей Ag и других металлов [19–21].

Поведение дрейфовых подвижностей, соответствующее возрастанию подвижности носителей заряда одно-

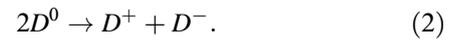


**Рис. 1.** Зависимость дрейфовой подвижности дырок (1, 3, 5) и электронов (2, 4, 6) от температуры, полученная в стеклах состава  $Se_{95}As_5$  без примесей (1, 2), с примесью 5.7 ат% Ag (3, 4) и  $10^{-4}$  ат% Br (5, 6). Напряженность поля  $1 \cdot 10^4$  В/см.

го знака при одновременном уменьшении подвижности носителей заряда другого знака, наблюдалось также и в случае легирования галогенами (Br и Cl) стекол состава  $Se_{95}As_5$  [22]. Так, при введении примеси Br на концентрационной зависимости дрейфовой подвижности, начиная с концентрации  $[Br] \simeq 10^{-4}$  ат%, имеется участок, на котором происходит увеличение  $\mu_h$  и уменьшение  $\mu_e$ .

Установленный в данной работе факт практически полного совпадения значений энергии активации дрейфовой подвижности носителей заряда в легированных и нелегированных образцах позволяет связать изменения в величине дрейфовой подвижности с изменениями в концентрации контролирующих перенос локализованных состояний и использовать для объяснения экспериментальных данных представления, развитые в рамках модели заряженных собственных дефектов [1–5].

Согласно этой модели, перенос носителей заряда в ХСП контролируется  $U^-$ -центрами, представляющими собой заряженные дефекты  $D^+$  и  $D^-$ , которые образуются из исходных нейтральных дефектов  $D^0$  по реакции



Так как  $D^+$ - и  $D^-$ -центры являются ловушками для электронов и дырок, то в соответствии с формулой (1) величина дрейфовой подвижности обратно пропорциональна концентрации этих центров:

$$\mu_e \sim 1/[D^+], \quad \mu_h \sim 1/[D^-]. \quad (3)$$

Влияние примесей на концентрацию  $D^+$ - и  $D^-$ -центров происходит следующим образом. При введении в материал отрицательно (или положительно) заряженной примеси  $A^-$  ( $A^+$ ) должен выполняться закон electroneutrality:

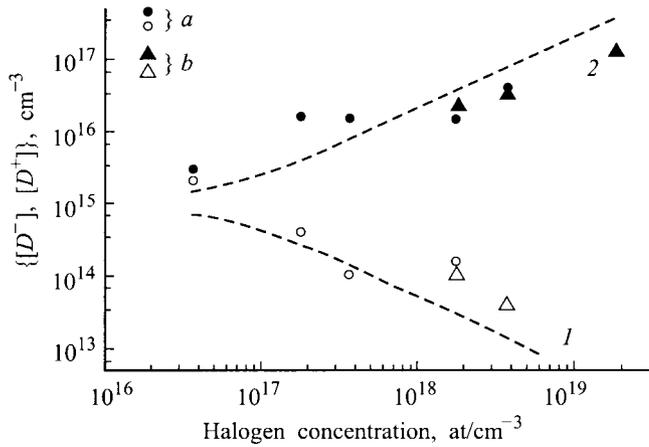
$$[A^-] + [D^-] = [D^+] \quad \text{или} \quad [A^+] + [D^+] = [D^-]. \quad (4)$$

Количественное соотношение между концентрациями заряженных центров, образующихся по реакции (2), в соответствии с законом действующих масс записывается в виде

$$[D^+][D^-] = [D^0]^2 = \text{const.} \quad (5)$$

Из выражения (5) и уравнения (4) следует, что при возрастании концентрации  $[A^-]$  концентрация  $D^+$ -центров должна увеличиваться, а концентрация  $D^-$ -центров уменьшаться. При введении положительно заряженной примеси  $A^+$  наблюдается обратная картина:  $[D^+]$  уменьшается, а  $[D^-]$  возрастает. Согласно формулам (3), такие изменения в концентрации заряженных  $U^-$ -центров приведут к соответствующим изменениям в величине дрейфовой подвижности носителей заряда, подобным полученным в эксперименте.

На основании изложенных выше представлений в данной работе была проведена оценка концентрации  $D^+$ - и  $D^-$ -центров в слоях ХСП состава  $Se_{95}As_5$ , легированных Ag, Br и Cl. Для оценки использовалось выражение (1) в предположении, что  $\mu_0 = 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{с}$  и  $N_c = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .



**Рис. 2.** Зависимость концентрации отрицательно (1) и положительно (2) заряженных собственных дефектов в стеклах состава  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  от содержания примеси Br (a) и Cl (b). Точки соответствуют значениям, определенным из экспериментальных данных по формуле (1). Данные о значениях дрейфовой подвижности при концентрациях примеси Br и Cl в интервале  $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$  взяты из работы [22]. Штриховые линии — теоретические зависимости: 1 — расчет по формуле (7), 2 — расчет по формуле (8).

В результате получено, что при введении в материал 5.7 ат% Ag концентрация  $D^-$ -центров возрастала до  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а концентрация  $D^+$ -центров уменьшалась до  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Легирование галогенами приводило к уменьшению  $[D^-]$  до  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и увеличению  $[D^+]$  до  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (рис. 2).

Учитывая, что в  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  без примесей оценка концентраций  $D^+$ - и  $D^-$ -центров дает значения  $[D^+] \simeq [D^-] \simeq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , из уравнения (5) получаем  $[D^+][D^-] \simeq 10^{32} \text{ см}^{-6}$ , т.е.  $[D^0] \simeq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Результат согласуется с данными, полученными при легировании серебром, поскольку и в этом случае  $[D^+][D^-] = [D^0]^2 \simeq 10^{32} \text{ см}^{-6}$ .

На основании этих данных можно оценить концентрацию положительно заряженных центров примеси серебра  $[A^+]$ . Полагая  $[A^+] \gg [D^+]$ , из уравнения (4) получаем  $[A^+] \simeq [D^-] \simeq 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при полной концентрации введенного серебра  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, лишь один из  $10^4$  атомов Ag проявляется в  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  в качестве положительно заряженного центра. Большинство атомов примеси не являются электрически активными и, по-видимому, встраиваются в матрицу вещества, удовлетворяя все свои валентные требования по "правилу  $8-N$ ", где  $N$  — число валентных электронов атома [6,7].

Что касается материала с примесью галогенов, то для оценки концентрации  $D^+$ - и  $D^-$ -центров в этом случае использовались значения  $\mu_e$  и  $\mu_h$ , полученные как в данной работе, так и в работе [22]. При этом предполагалось, что энергия активации дрейфовой подвижности носителей заряда в образцах с примесью Cl не отличается существенно от установленной в данной работе для образцов, легированных Br.

Как видно из рис. 2, в образцах с содержанием брома от  $3.7 \cdot 10^{16}$  до  $3.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  установлено уменьшение  $[D^-]$  от  $\sim 10^{15}$  до  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и увеличение  $[D^+]$  от  $\sim 10^{15}$  до  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В этом случае произведение  $[D^+][D^-] \simeq 10^{30} \text{ см}^{-6}$ , т.е.  $[D^0] \simeq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , т.е. на порядок меньше, чем в исходном нелегированном материале. Такое же значение произведения  $[D^+][D^-] \simeq 10^{30} \text{ см}^{-6}$  было установлено и в результате анализа экспериментальных данных, полученных на образцах, легированных хлором.

Причина, приводящая к уменьшению концентрации  $D^0$ -центров в материале, легированном галогенами, не совсем ясна. Вероятно, для объяснения этого факта может быть использован механизм залечивания собственных дефектов, предложенный в работе [22]. Возможно также, что на концентрацию собственных дефектов влияют особенности процесса синтеза материала с примесью галогена, который имеет две стадии выдержки расплава при  $T_1 = 700^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 430^\circ\text{C}$  в отличие от режима с одной стадией выдержки расплава при  $T_1 = 700^\circ\text{C}$ , используемого для синтеза материала без примесей.

Для расчета зависимости концентрации заряженных  $U^-$ -центров от полной концентрации атомов галогенов  $[A]$  использовались уравнения (4) и (5) и предполагалось, что

$$[A^-] = k[A]. \quad (6)$$

Подставив в уравнение (5) выражение для  $[D^+]$  из (4), получаем следующее квадратное уравнение:  $[D^-]^2 + [D^-][A^-] - [D^0]^2 = 0$ , из которого при использовании (6) следует

$$[D^-] = -(k[A]/2) + (k[A]/2) \{1 + [D^0]^2 / (k[A]/2)^2\}^{1/2}, \quad (7)$$

$$[D^+] = (k[A]/2) + (k[A]/2) \{1 + [D^0]^2 / (k[A]/2)^2\}^{1/2}. \quad (8)$$

На рис. 2 представлены расчетные данные, соответствующие выражениям (7) (кривая 1) и (8) (кривая 2), полученные при  $k = 0.02$ . Совпадение теоретических зависимостей (7) и (8) со значениями  $[D^-]$  и  $[D^+]$ , определенными из экспериментальных данных, при  $k = 0.02$  свидетельствует о том, что при легировании бромом и хлором 1 из 50 атомов примеси в  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  становится отрицательно заряженным, т.е. коэффициент  $k$  в этом случае на 2 порядка выше установленного ранее для примеси серебра.

Отметим также, что в области высоких концентраций примеси при значениях  $[A^-]$ , превосходящих  $[D^-]$  на 2 ÷ 3 порядка ( $[\text{Br}] \gtrsim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{Cl}] \gtrsim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), дрейфовая подвижность дырок, по-видимому, начинает ограничиваться захватом на отрицательно заряженные примесные центры, так как величина ее уменьшается по мере увеличения концентрации примесей [22]. Поскольку в этой области концентраций примеси величина  $\Delta E_h \simeq 0.4 \text{ эВ}$  (что несколько меньше энергии, соответствующей положению уровня  $D^-$ -центров, ограничивающих  $\mu_h$  при  $[A] = 10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), а  $[A^-] \gg [D^-]$ , то можно сделать вывод о значительно меньшей вероятности захвата дырок на отрицательно заряженные примесные центры, чем на  $D^-$ -центры.

## Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что введение примесей Ag, Br и Cl в ХСП состава  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  приводит к значительному изменению величины дрейфовой подвижности электронов и дырок при практически неизменной ее энергии активации. Полученные данные указывают на то, что природа локализованных состояний, контролирующих перенос носителей заряда в ХСП системы Se–As, связана с  $U^-$ -центрами и изменение величины дрейфовой подвижности при легировании обусловлено изменениями концентрации этих центров.

Приведенная оценка концентрации положительно и отрицательно заряженных собственных дефектов показала, что значения  $[D^+]$  и  $[D^-]$  близки и составляют  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  в стеклах состава  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  без примесей и изменяются в интервале  $10^{13} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при легировании Ag, Br и Cl. Установлено, что наиболее сильно (на 2 ÷ 3 порядка) изменяют концентрацию  $U^-$ -центров примеси галогенов.

Анализ полученных данных показал, что количество электрически активных атомов примесей Br и Cl в  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  составляет 1% , а примеси Ag —  $10^{-2}\%$ .

Авторы выражают благодарность Э.А. Лебедеву за ценные замечания при обсуждении работы, а также А.И. Исаеву и В.Н. Князевскому за помощь в приготовлении образцов.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-02-18079).

## Список литературы

- [1] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **37**, 953 (1975).
- [2] R.A. Street. N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
- [3] N.F. Mott, E.A. Davis, R.A. Street. Phil. Mag. B, **32**, 961 (1975).
- [4] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976).
- [5] H. Fritzsche, M. Kastner. Phil. Mag. B, **37**, 285 (1978).
- [6] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [7] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [8] В.Р. Попов, К.Д. Тсендин. Techn. Phys. Lett., **24**, 265 (1998).
- [9] A.S. Alexandrov, J. Ranninger. Phys. Rev. B, **23**, 1726 (1981).
- [10] N.F. Mott. Physica C, **205**, 191 (1993).
- [11] В.К. Чакраверти, J. Ranninger, D. Feinberg. Phys. Rev. Lett., **81**, 433 (1998).
- [12] A.S. Alexandrov. Phys. Rev. B, **53**, 2863 (1996).
- [13] E. Montrimas, A. Pazera, J. Viscakas. Phys. St. Sol. (a), **3**, K199 (1970).
- [14] F.D. Fisher, J.M. Marshall, A.E. Owen. Phil. Mag. B, **33**, 261 (1976).
- [15] E.A. Lebedev, L. Toth, L.N. Karpova. Sol. St. Commun., **36**, 139 (1980).

- [16] Э.А. Лебедев, Л.П. Казакова. В кн.: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996) гл. 4, с. 171.
- [17] W.E. Spear. J. Non-Cryst. Sol., **1**, 197 (1969).
- [18] А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, 1969) с. 140.
- [19] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев. ФТП, **32**, 803 (1998).
- [20] G. Pfister, M. Morgan. Phil. Mag. B, **41**, 209 (1980).
- [21] В.Л. Аверьянов, Л.П. Казакова, С.С. Лангратова, Э.А. Лебедев, О.Ю. Приходько. ФТП, **17**, 928 (1983).
- [22] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Н.Б. Захарова, И.И. Ятлинко. ФТП, **27**, 959 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

## Variation of $U^-$ -center density in Se–As chalcogenide glassy semiconductors by doping with metals and halogens

L.P. Kazakova, K.D. Tsendin

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

**Abstract** Temperature dependence of electron and hole drift mobilities in a glassy impurity-free semiconductor  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  and in the same material but doped with Ag and Br has been investigated. The data obtained indicate that localized states, which control the carrier transport, are  $U^-$ -centers and the change in the drift mobility level upon doping results from the center density change. The estimations show, that the concentration values of positively ( $D^+$ ) and negatively ( $D^-$ ) charged intrinsic defects are of the same order  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in the undoped  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  glass and change in the range  $10^{13} \div 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  under doping with Ag, Br and Cl. It has been established that the concentration of  $U^-$ -centers is most strongly changed by halogens (2 or 3 orders of magnitude).

The analysis of data obtained indicates that the number of electrically active impurity atoms in  $\text{Se}_{95}\text{As}_5$  is 1% for Br and Cl and  $10^{-2}\%$  for Ag.

E-mail: kazakova@ivom.ioffe.rssi.ru