

О МЕХАНИЗМЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Мазец Т. Ф., Цэндин К. Д.

На основе анализа большого количества экспериментальных данных предложена модель легирования халькогенидных стеклообразных полупроводников. Появление электрически активных центров связывается в модели с возникновением при легировании жестких микрообластей, структура которых препятствует насыщению всех валентных связей примесного атома, попавшего в микрообласть.

Введение. Легирование халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) путем введения примесей в процессе синтеза, как правило, не приводит к появлению примесной проводимости [1]. Считается, что это свойство ХСП связано с их низкокоординированной лабильной структурой, позволяющей примесным атомам насыщать все свои валентные связи и тем самым не проявлять электрической активности. Это утверждение было сформулировано Моттом [2] как правило $8-N$, согласно которому примесные атомы из группы $N \geq 4$ имеют возможность удовлетворить все свои валентные связи, количество которых (координационное число) $Z=8-N \leq 4$. В общем случае для любой примеси ($1 \leq N \leq 7$) правило $8-N$ рассмотрено в [3].

Однако появившиеся в течение последнего десятилетия работы, в которых была обнаружена электрическая активность ряда примесей, поставили под сомнение универсальность принципа нелегируемости ХСП. В связи с этим были рассмотрены возможные механизмы возникновения электрически активных центров в ХСП [4-9]. В работах [4-7] предполагалось, что заряженные атомы примеси при температурах ниже температуры стеклования T_g не изменяют своего зарядового состояния, т. е. на примесном центре при $T < T_g$ отсутствует донорный (акцепторный) уровень. Однако в [4-7] не обсуждался вопрос о физической причине отсутствия примесного уровня в мощной потенциальной яме, которую создает заряженный примесный атом. В отличие от этой довольно необычной модели в работах [8, 9] без обсуждения причин нарушения правила $8-N$ предполагалось, что механизм возникновения примесных состояний в запрещенной зоне ХСП такой же, как в кристаллических полупроводниках.

В настоящей работе предлагается модель легирования ХСП, которая устраняет эти противоречия. Предполагается, что в случае гомогенного «идеального» стекла правило $8-N$ выполняется, а его нарушение и электрическая активность примеси в легированных ХСП связаны с возникновением микрогетерогенной структуры.

Рассмотрим вначале модель, которую условно можно назвать «микрогетерогенной», а затем проанализируем экспериментальные данные, стимулировавшие ее появление.

1. Микрогетерогенная модель легирования ХСП

Основные положения модели удобно изложить, сравнивая особенности встраивания примесных атомов в структурную сетку стеклообразных и аморфных (на примере $a\text{-Si} : \text{H}$) полупроводников.

В a -Si : H примесные атомы V и III групп создают донорные и акцепторные уровни с энергиями, близкими к энергиям, характерным для кристаллического кремния (c -Si) [10]. Это обусловлено тем, что в a -Si : H существуют достаточно протяженные жесткие области с четырехкратно координированными атомами, в которых сохраняется система sp -гибридизированных ковалентных связей, аналогичных связям в c -Si. Примесный атом замещения V или III группы, попав в такую жесткую ковалентно увязанную область, ведет себя примерно так же, как в соответствующем кристалле. Несмотря на то что микроскопический механизм возникновения примесных состояний в a -Si : H и c -Si одинаков, эффективность легирования a -Si : H, как показывают эксперименты, намного ниже. Одна из причин этого явления состоит в том, что только часть вводимой примеси попадает в «квазикристаллические» микрообласти.

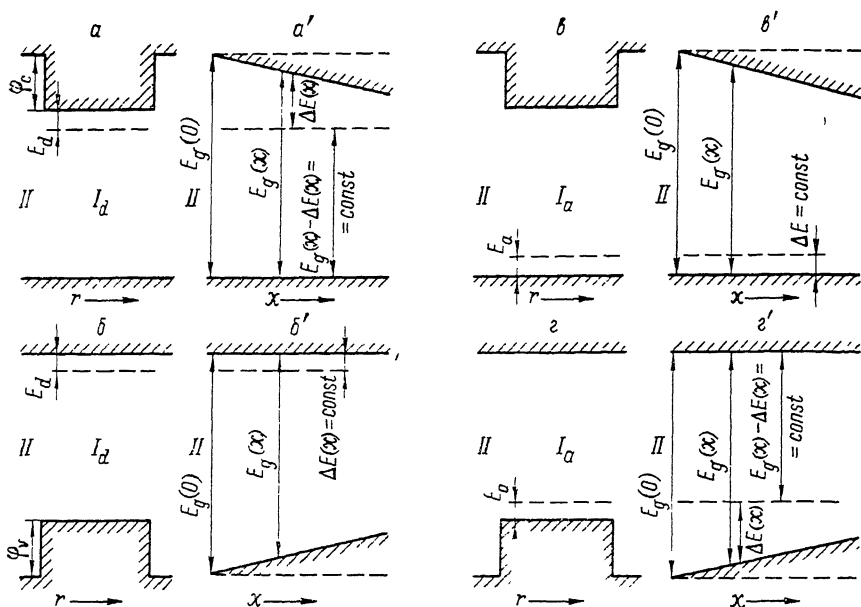


Рис. 1. Энергетические диаграммы микрогетерогенной модели легирования ХСП для случаев n - ($a, б$) и p -типа ($a', б'$) легирования.

$I_d (I_a)$ — микрообласть, содержащая донорный (акцепторный) уровень с энергией $E_d (E_a)$, II — область основной матрицы ХСП, r — пространственная координата; $\varphi_{\sigma, \nu}$ — разрывы по зоне проводимости и валентной зоне. Зависимость ширины оптической щели $E_g(x)$ и энергии активации примесной проводимости $\Delta E(x)$ от концентрации примеси x для n - ($a', б'$) и p -типа ($a, б'$) легирования.

В отличие от a -Si : H структура ХСП более лабильная и характеризуется наличием электронов, не участвующих в ковалентных связях (электроны неподеленных пар). Эти особенности структуры ХСП обусловлены низкой координацией составляющих атомов (среднее координационное число в типичных ХСП не превышает 2.5—3.0). Например, в стеклообразном As_2Se_3 двухкоординированные атомы Se, ковалентно связанные с трехкоординированными атомами As, образуют слои, которые взаимодействуют между собой посредством слабых ван-дер-ваальсовских сил [11]. Среднее координационное число для As_2Se_3 составляет ~ 2.4 .

В большинстве случаев введение примеси в такую низкокоординированную структуру приводит к слабому локальному смещению атомов исходного стекла и насыщению валентных связей атома примеси за счет электронов неподеленных пар. По существу неэффективность легирования халькогенидов мышьяка тесно связана с их высокой склонностью к стеклообразованию.

С нашей точки зрения, для появления электрически активного центра в ХСП необходимо наличие микрообластей с повышенной координацией атомов, аналогичных рассмотренным выше в случае a -Si : H. При достаточной протя-

женности жесткой микрообласти, в которой структурная перестройка вблизи атома примеси становится невозможной, примесь будет вести себя так же, как в соответствующем кристалле. Это означает, что донорный или акцепторный характер примесного центра будет определяться атомной структурой микрообласти, а не основной матрицы. На рис. 1 схематически изображены энергетические диаграммы, соответствующие микрогетерогенной модели легирования ХСП для случаев p - и n -типа примесной проводимости. На рис. 1, а показан случай, когда на границе между микрообластью (область I_n) и основной матрицей стекла (область II) разрыв по зоне проводимости φ_c существенно превышает разрыв по валентной зоне φ_v ($\varphi_c \gg \varphi_v$), и электрически активные центры, локализованные в области I_n , являются донорами с энергией E_d . Предполагается, что относительный объем, занимаемый областями I_n , мал, и сквозная проводимость основной матрицы возможна только при активации электронов в зону проводимости основной матрицы, т. е. энергия активации примесной проводимости $\Delta E = E_d + \varphi_c$. Аналогичная ситуация реализуется в случае примесного центра акцепторного типа, локализованного в области I_a , в условиях, когда $\varphi_v \gg \varphi_c$ (рис. 1, б). В тех случаях, когда примесный уровень в областях I_n , I_a расположен вблизи края разрешенной зоны, испытывающей небольшой разрыв (рис. 1, в, г), $\Delta E \approx E_d, E_a$.

В рассматриваемой модели микроскопический механизм возникновения электрически активного центра в ХСП такой же, как в случае a -Si : H. Существенное различие между этими двумя классами неупорядоченных полупроводников связано с условиями реализации сквозной примесной проводимости. Поскольку относительный объем, занимаемый микрообластями, в ХСП мал (порядка нескольких процентов), сквозная проводимость по ним невозможна, и уровень протекания для примесной проводимости определяется краем подвижности соответствующей разрешенной зоны основной матрицы. В a -Si : H жесткие микрообласти занимают почти весь объем, и поэтому примесная проводимость в нем осуществляется по типу, близкому к классическому.

Наличие жестких микрообластей, занимающих малый относительный объем и играющих роль «больших электрически активных центров», с нашей точки зрения, является главной причиной возникновения примесной проводимости в легированных ХСП.

Естественно ожидать, что жесткие микрообласти с высоким координационным числом возникают при введении элементов, образующих с компонентами ХСП соединения с повышенной кристаллизационной способностью. Действительно, примесная проводимость в ХСП обычно наблюдается при легировании $3d$ -металлами [12-14], для которых известно, что их небольшая концентрация вызывает появление в однородной стеклообразной матрице микрообластей с повышенным координационным числом [13, 15, 16], а увеличение их концентрации в конечном счете всегда приводит к появлению кристаллической фазы [17].

2. Электрические и оптические свойства стеклообразного As_2Se_3 , легированного Bi и Ni

а) $As_2Se_3Bi_x$. В [18] было установлено, что в отличие от объемных образцов и пленок, полученных методом высокочастотного распыления, в термически напыленных пленках $As_2Se_3Bi_x$ тех же составов ($x=0.001, 0.01, 0.1$) в области края фундаментального оптического поглощения наблюдается отклонение от правила Урбаха. При коэффициентах поглощения $\alpha=10^2-10^4$ см⁻¹ возникало четко выраженное «плечо», интенсивность которого зависела от концентрации Bi. Как показано в [18], появление плеча хорошо объясняется в рамках микрогетерогенной модели, предполагающей наличие в объеме термически напыленных пленок микрообластей, обогащенных Bi.

Электрические свойства термически напыленных пленок также существенно отличались от свойств объемных образцов и полученных высокочастотным распылением пленок. В последних уровень Ферми (E_F) закреплен приблизительно в середине монотонно уменьшающейся с ростом x ширины запрещенной зоны E_g ($E_F \approx 1/2 E_g$) [13, 18]. Это свидетельствует о том, что в объемных образцах

и в высокочастотных пленках Vi электрически не активен и входит в сетку стекла, образуя ряд твердых растворов. В отличие от этого в термически напыленных пленках тех же составов наблюдалась ясно выраженная примесная проводимость с энергией активации $\Delta E < E_g/2$. Отжиг пленок при температуре $T_a \approx 130^\circ\text{C}$ приводил к уменьшению ΔE до значений, близких к ΔE термически напыленных аморфных пленок Vi_2Se_3 . Этот экспериментальный факт, а также совпадение T_a с температурой, при которой происходит изменение степени компенсации в пленках Vi_2Se_3 , позволили сделать вывод о локализации электрически активного примесного центра (акцептора) в микрообласть, обогащенной Vi , по типу, показанному на рис. 1, *в*. Природа электрически активного центра в [18] не конкретизировалась. В предлагаемой модели он может быть атом Vi или атом другой неконтролируемой примеси, для которого микрообласть, обогащенная Vi , является той жесткой микрообластью, в которой локальная структурная перестройка для выполнения правила $8-N$ невозможна. Предположение о том, что микрообласти, обогащенные Vi , характеризуются более высоким координационным числом по сравнению с основной матрицей As_2Se_3 , находится в соответствии с данными о понижении кристаллизационной устойчивости объемных образцов $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ с ростом содержания Vi [17].

Отметим, что термически напыленные пленки $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ при малых x ($x < 0.1$), по данным электронографических исследований, не содержат кристаллической фазы, а относительный объем, занимаемый микрообластями, обогащенными Vi , составляет 2—5 %.

б) $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ni}_x$. Известно, что введение Ni в объемные образцы As_2Se_3 уже при концентрации $x \approx 0.05$ приводит к появлению микрокристаллической фазы [17]. Относительно высокую концентрацию Ni ($x \approx 0.05-0.5$) удалось ввести в As_2Se_3 без выделения микрокристаллической фазы методом высокочастотного сораспыления [13, 19]. При этом наблюдались как примесная проводимость [13, 19], так и отчетливо выраженное плечо в спектре краевого поглощения пленок [19]. По аналогии с $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ можно думать, что указанные эффекты связаны с микро неоднородным распределением Ni в матрице As_2Se_3 . В [19] указывалось, что в исследованных пленках неоднородности с размерами $> 50 \text{ \AA}$ не обнаружены. Отсюда следует, что предполагаемые микрообласти, если они существуют, имеют линейные размеры, меньшие $\sim 50 \text{ \AA}$.

В рамках предлагаемой модели хорошо объясняется еще одна закономерность, наблюдавшаяся экспериментально в легированных ХСП и впервые отмеченная в работе [20]. Оказалось, что в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ni}_x$ [13], AsNi_x [21] и $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}\text{Se}_{32}\text{As}_4\text{Ni}_x$ [22], полученных методом высокочастотного сораспыления, ширина оптической щели E_g и энергия активации проводимости на постоянном токе ΔE монотонно уменьшаются с ростом x , а разность между ними остается постоянной:

$$E_g(x) - \Delta E(x) = \text{const.} \quad (1)$$

В дальнейшем было установлено, что закономерность (1) выполняется почти всегда, когда в ХСП наблюдается примесная проводимость [23].

Для интерпретации указанной закономерности предположим, что вводимая в ХСП примесь входит двумя способами: одна ее часть с концентрацией x_I сосредоточивается в микрообластях, другая — с концентрацией x_{II} распределяется в матрице, образуя гомогенный твердый раствор (идеальное стекло). Такое предположение хорошо согласуется с одновременно наблюдаемыми смещением края поглощения и появлением плеча [13, 19]. Тогда, как показано на рис. 1, *а'*—*г'*, кроме разрывов потенциала на границе микрообласть—матрица, будет происходить монотонное уменьшение с ростом x ширины запрещенной зоны матрицы E_g за счет смещения края зоны, испытывающего разрыв. Уменьшение E_g будет зависеть от x_{II} , и если $x_{II} \sim x$, то E_g будет функцией x : $E_g(x)$. Если примесный уровень находится вблизи смещающегося края зоны (рис. 1, *а'*, *г'*), то $\Delta E(x) = \varphi_{c, \cdot}(x) + E_{d, a}$, а $E_g(x) - \Delta E(x) = \text{const}$. Наоборот, когда примесный уровень поставляет электроны (дырки) в зону, край которой существенно не изменяется (рис. 1, *б'*, *с'*), $\Delta E(x) = E_{d, a} = \text{const}$, а $E_g(x) -$

$-\Delta E(x) \neq \text{const}$. Такая ситуация имеет место в термически напыленных пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$ [18] и, как уже упоминалось, им соответствуют диаграммы, показанные на рис. 1, в, в'.

В отличие от As_2Se_3 , легированного Bi, в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ni}_x$, полученных методом высокочастотного сораспыления, при всех исследованных x выполняется соотношение (1). Это обстоятельство вместе с предположением о p -типе примесной проводимости [24] дают основание считать, что пленкам $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ni}_x$ соответствует зонная диаграмма, изображенная на рис. 1, г, г'.

Во всех обсуждаемых случаях примесная проводимость выражена очень ярко, т. е. уровень Ферми сильно сдвинут относительно середины запрещенной зоны. Это означает, что примесный уровень, локализованный в микрообласти, не слишком удален от края соответствующей разрешенной зоны основной матрицы ХСП. Следовательно, разрыв зон на границе микрообласть—матрица не очень велик ($\tau_{c, v} \ll E_g$). Еще меньшей величиной характеризуется изменение ширины запрещенной зоны матрицы, содержащей концентрацию примеси x_{II} : $E_g(0) - E_g(x) \ll E_g(0)$, поскольку $x_{II} \ll x_I$. В этих условиях должна вы-

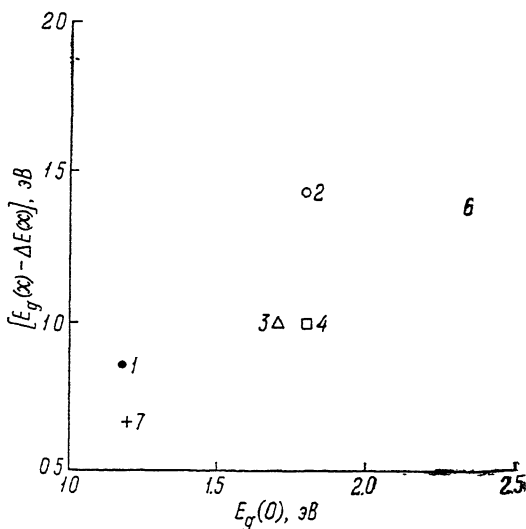


Рис. 2. Зависимость константы $[E_g(x) - \Delta E(x)]$ от ширины запрещенной зоны исходного материала ($x=0$) $E_g(0)$ для ХСП, легированных металлами.

1 — $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{Ge}_{1-x}\text{As}_x\text{Ni}_x$, 2 — $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ni}_x$ [20], 3 — GeSbMn_x , 4 — $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$, 5 — $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_x$, 6 — $\text{As}_2\text{S}_3\text{Cu}_x$ [22]; 7 — аморфный As_2 , легированный Ni (As_2Ni_x) [20].

полняться пропорциональность между константой $(E_g(x) - \Delta E(x))$ и $E_g(0)$. Как видно из рис. 2, такая пропорциональность действительно наблюдается для целого ряда ХСП, легированных металлами, и аморфного мышьяка, легированного Ni.

Заключение. На основе анализа экспериментальных данных предложена модель легирования ХСП, в которой появление электрически активного центра связывается с возникновением при легировании жестких микрообластей, структура которых препятствует выполнению правила 8—N для примесного атома, попавшего в микрообласть. Возникновение таких микрообластей, вероятнее всего, происходит при введении в ХСП элементов, понижающих их кристаллизационную устойчивость.

Модель условно названа микрогетерогенной, однако в соответствии с оценками микронеоднородностей ($< 50 \text{ \AA}$) можно предполагать, что электрическая активность примесей в ХСП обусловлена не реальной микрофазой, а элементами среднего порядка с высоким координационным числом.

Список литературы

- [1] Kolomiets B. T. // Phys. St. Sol. 1964. V. 7. N 2. P. 359—372. 1964. V. 7. N 3. P. 713—731.
- [2] Mott N. F. // Adv. Phys. 1967. V. 16. N 61. P. 49—144.
- [3] Liu J. Z., Taylor P. C. // Sol. St. Commun. 1989. V. 70. N 1. P. 81—85.
- [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] Nagy P. // Phil. Mag. B. 1983. V. 48. N 1. P. 47—54.
- [8] Okamoto H., Hamakawa Y. // Sol. St. Commun. 1977. V. 24. N 1. P. 23—27.
- [9] Stötzel H., Teubner W. // Mater. конф. «Аморфные полупроводники-80». Т. Структура,

Физ.-хим. свойства и применение некристаллических полупроводников. Кишинев, 1980. С. 143—149.

- [10] Street R. A. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1985. V. 77-78. N 11. P. 1—16.
- [11] Полтавцев Ю. Г. // *УФН.* 1976. Т. 120. В. 4. С. 581—612.
- [12] Flasck R., Izu M., Sapru K., Anderson T., Ovshinsky S. R., Fritzsche H. // *Proc. 7 Int. Conf. «Amorphous and Liquid Semicond.»*. Edinburgh, 1977. P. 524—527.
- [13] Kolomiets B. T., Averyanov V. L., Lyubin V. M., Prikhodko O. Lu. // *Sol. Energy Mater.* 1982. V. 8. N 1. P. 1—8.
- [14] Бычков Е. А., Власов Ю. Г., Борисова З. У. // *ФХС.* 1978. Т. 4. В. 3. С. 335—340.
- [15] Liang K. S., Bienenstock A., Bates C. W. // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10. N 4. P. 1528—1538.
- [16] Laderman S., Bienenstock A., Liang K. S. // *Sol. Energy Mater.* 1982. V. 8. N 1. P. 15—22.
- [17] Борисова З. У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л., 1983. 178 с.
- [18] Калмыкова Н. П., Мазец Т. Ф., Сморгонская Э. А., Цэндин К. Д. // *ФТП.* 1989. Т. 23. В. 2. С. 297—301.
- [19] Barclay R. P., Marshall J. M., Main C. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1985. V. 77-78. N 11. P. 1269—1272.
- [20] Гельмонт Б. Л., Цэндин К. Д. // *ФТП.* 1983. Т. 17. В. 6. С. 1040—1044.
- [21] Davis E. A., Mytilineou E. // *Sol. Energy Mater.* 1982. V. 8. N 1. P. 341—344.
- [22] Gomi T., Hirose Y., Kurosu T., Shiraiishi T., Iida M., Gekka Y., Kunioka A. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1980. V. 41. N 1. P. 37—41.
- [23] Gelmont B. L., Kolomiets B. T., Tsendin K. D. // *Phys. St. Sol. (a).* 1985. V. 91. N 2. P. 319—337.
- [24] 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.

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

Получена 23.05.1990
Принята к печати 6.07.1990