

ОБ ОДНОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ КВАЗИНЕПРЕРЫВНО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ ПО ЭНЕРГИИ ЛОВУШЕК В КРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Тигиняну И. М.

Установлено, что при асимметричном расположении уровней доноров и акцепторов в запрещенной зоне компенсированных полупроводников и диэлектриков парное взаимодействие заряженных дефектов приводит к образованию зон квазинепрерывно и экспоненциально распределенных ловушек. На примере тиондата цинка показано, что в многокатионных кристаллических соединениях такой случай может реализоваться при антиструктурном разупорядочении атомов в катионной подрешетке.

Наличие квазинепрерывно распределенных по энергии ловушек характерно для многих кристаллических соединений. В частности, для электронных ловушек в ряде соединений $A^{II}B^{III}C_4^{VI}$ экспериментально установлено, что их плотность падает при движении в глубь запрещенной зоны по экспоненциальному закону [в дальнейшем такие ловушки будем называть экспоненциально распределенными электронными ловушками (ЭРЭЛ)] [1-3]. Особый интерес вызывает тот факт, что в некоторых кристаллах зона ЭРЭЛ не смыкается с зоной проводимости, а отделена от последней энергетическим интервалом, зачастую свободным от каких-либо электронных состояний. В кристаллах нафталина, к примеру, потолок изолированной зоны ЭРЭЛ отделен от дна зоны проводимости энергетическим интервалом, равным 1.1 эВ [4]. Отметим, что модель флуктуаций кристаллического потенциала из-за неоднородного распределения примесей [5], успешно раскрывая природу хвостов плотности состояний в сильно легированных полупроводниках, не в состоянии объяснить причины образования ЭРЭЛ, если они не смыкаются с дном зоны проводимости. В данной работе предлагается новый механизм образования квазинепрерывно распределенных ловушек, основанный на парном взаимодействии заряженных доноров и акцепторов, согласно которому зоны ЭРЭЛ, в том числе изолированные, могут при определенных условиях появляться в запрещенной зоне кристаллов диэлектриков и компенсированных полупроводников.

Рассмотрим умеренно легированный¹ компенсированный кристалл, содержащий однозарядные доноры и акцепторы в одинаковых концентрациях N . В термодинамическом равновесии все доноры заряжены положительно, а акцепторы — отрицательно, т. е. условие электронейтральности сводится к соотношению $N_{D^+} = N_{A^-}$. Функция распределения $G(R)$ противоположно заряженных доноров и акцепторов в зависимости от расстояния R между ними при условии непрерывности R (что оправдано в случае $R \gg R_{кр}$, где $R_{кр}$ — кратчайшее возможное расстояние между донором и акцептором в решетке кристалла) имеет вид [6]

$$G(R) = 4\pi R^2 N C \exp(e^2/\varepsilon R k T_s) \exp(-4\pi R^3 N/3), \quad (1)$$

где C — постоянная величина, определяемая условиями нормировки, T_s — характеристическая температура (так называемая температура «замерзания»

¹ Имеются в виду случаи слабого и промежуточного легирования, определяемые соотношениями $N a_0^3 \ll 1$ и $N a_0^3 \leq 1$, где a_0 — радиус основного состояния электрона (дырки) на доноре (акцепторе).

дефектов), ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость вещества, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана. Анализ показывает, что в интервале

$$R_{\text{кр}} \leq R \leq \frac{e^2}{2\epsilon k T_3} \quad (2)$$

функция $G(R)$ спадает, достигая минимума. Это область сильно взаимодействующих дефектов. Именно она будет интересовать нас в дальнейшем. При $R > (e^2/2\epsilon k T_3)$ функция $G(R)$ растет, достигая максимума при $R_{\text{max}} = (1/2\pi N)^{1/2}$, после чего монотонно спадает к нулю.

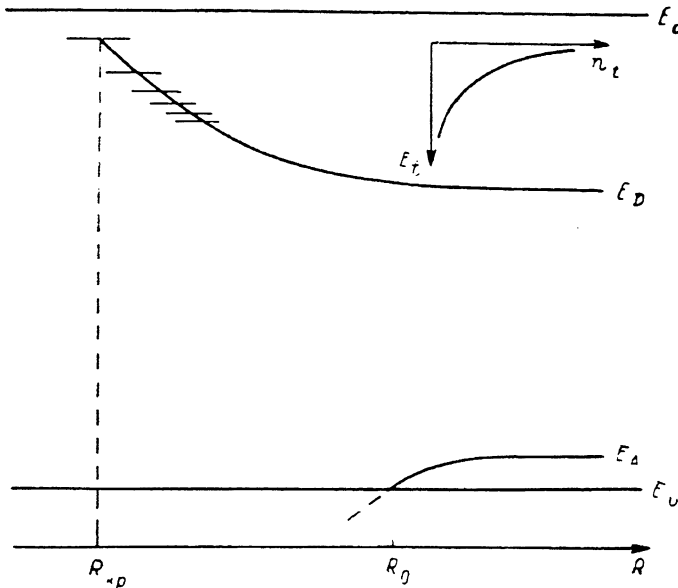


Рис. 1. Зависимость энергетического положения уровней донора и акцептора от расстояния R между ними при учете кулоновского взаимодействия.

Далее рассмотрим широкозонный кристалл, для которого

$$E_D \geq e^2/\epsilon R_{\text{кр}}, \quad E_A \leq e^2/\epsilon R_{\text{п}}, \quad (3)$$

где E_D (E_A) — энергия основного состояния электрона (дырки) на изолированном доноре (акцепторе) относительно зоны проводимости (валентной зоны). Можно показать, что при выполнении условий (3) дырки не имеют связанных состояний на донорно-акцепторных ассоциатах, состоящих из сравнительно близко расположенных дефектов D^+ и A^- .² Это наглядно следует из данных рис. 1, где показаны уровни энергии донора и акцептора в зависимости от расстояния между ними. Кулоновское взаимодействие между центрами приводит к тому, что при $R < R_0$ в запрещенной зоне располагаются только состояния донорных компонентов ассоциатов. Попробуем оценить плотность этих состояний, исходя из вида распределения доноров и акцепторов по расстоянию R .

Число пар (D^+A^-) со значениями энергии кулоновского взаимодействия $E_{\text{вз}}$, расположенными в интервале от $E_{\text{вз}}$ до $E_{\text{вз}} + dE_{\text{вз}}$, составляет $n(E_{\text{вз}})dE_{\text{вз}}$. Поскольку $E_{\text{вз}}$ зависит от R , $n(E_{\text{вз}})dE_{\text{вз}}$ равно количеству пар с расстоянием между компонентами от $R(E_{\text{вз}})$ до $R(E_{\text{вз}}) + dR$ [$R(E_{\text{вз}})$ — расстояние между дефектами с энергией кулоновского взаимодействия $E_{\text{вз}}$]. С учетом этого плотность состояний $n(E_{\text{вз}})$ можно представить в виде

$$n(E_{\text{вз}}) = G(R) \frac{dR}{dE_{\text{вз}}}. \quad (4)$$

² Строго говоря, речь идет о том, что если создать неравновесную электрон-дырочную пару, то дырка не сможет захватиться (D^+A^-)-парами первой. При наличии в компенсированном кристалле других дефектов (в особенности отрицательно заряженных) дырка будет захвачена ими, а рассмотренные (D^+A^-)-пары сыграют роль центров прилипания для электронов.

Если принять во внимание уравнение (1) и аппроксимировать глубину E_t уровня донорной компоненты ассоциата относительно зоны проводимости посредством формулы $E_t = E_D - E_{zs}$ (где $E_{zs} = e^2/\epsilon R$), то для $n(E_t)$ получается выражение

$$n_t(E_t) = C' N (E_D - E_t)^{-4} \exp \left[-\frac{4\pi}{3} \left(\frac{e^2}{\epsilon} \right)^3 N (E_D - E_t)^{-3} \right] \exp \left(-\frac{E_t}{kT_3} \right), \quad (5)$$

где C' — нормировочная постоянная. Нетрудно убедиться, что в области энергий $E_t < E_D - kT_3$ распределение $n_t(E_t)$ определяется главным образом множителем $\exp(-E_t/kT_3)$, т. е. оно близко к экспоненциальному (рис. 1).

Формула (5) описывает энергетическую зависимость плотности состояний донорных компонентов (D^+A^-)-пар в предположении непрерывности R . Следует учесть, однако, что в реальном кристалле R может принимать только определенные дискретные значения. Рассмотрим для примера структуру сфалерита, в которой доноры и акцепторы занимают узлы одной подрешетки. В таком случае всевозможные расстояния между донорами и акцепторами задаются формулой [7]

$$R_i = a \sqrt{i/2}, \quad (6)$$

где a — постоянная решетки и $i=1, 2, 3, \dots, m$. Если обозначить количество (D^+A^-)-пар с расстоянием между компонентами R_i через Q_i (методика определения величин Q_i описана в [7]), то формулу (5) можно представить в виде

$$n_{ti} = i C'' N Q_i \exp \left(-\frac{\sqrt{2} \pi a^3 i^{3/2} N}{3} \right) \exp \left(\frac{\sqrt{2} e^2}{\sqrt{i} \epsilon a k T_3} \right), \quad (7)$$

где

$$C'' = \left[\sum_{i=1}^m i Q_i \exp \left(-\frac{\sqrt{2} \pi a^3 i^{3/2} N}{3} \right) \exp \left(\frac{\sqrt{2} e^2}{\sqrt{i} \epsilon a k T_3} \right) \right]^{-1}.$$

Важно отметить, что в двух-, трех- и многокатионных кристаллических соединениях одним из основных факторов, приводящих к появлению ниже дна зоны проводимости квазинепрерывно распределенных состояний, может оказаться антиструктурное разупорядочение в катионной подрешетке [8]. Рассмотрим с этой точки зрения особенности квазинепрерывного распределения электронных ловушек в соединении $ZnIn_2S_4$ [9].

Допустим, что компенсированный кристалл $ZnIn_2S_4$ содержит заряженные дефекты In_{Zn}^+ и Zn_{In}^- в одинаковых концентрациях N . Судя по литературным данным, дефект In_{Zn} в $ZnIn_2S_4$ является глубоким донором (глубина уровня точно не определена) [10], а Zn_{In} — мелким акцептором с энергией активации 0.035 эВ [11]. Учитывая, что квазинепрерывное распределение электронных состояний в материале начинается от дна зоны проводимости [12], мы предположили, что $E_D \approx e^2/\epsilon R_{sp} = 0.69$ эВ ($R_{sp} = 3.3$ Å, $\epsilon = 6.3$ [12]). Применяя формулу (5), предприняли попытку смоделировать данные распределения электронных ловушек для одного из образцов $ZnIn_2S_4$, исследованных в работе [9]. Оказалось, что для $T_3 = 523$ К наблюдается хорошее согласие между аналитической кривой и экспериментальными результатами (рис. 2).

Очевидно, что дискретный характер изменения R в решетке должен приводить к линейчатому спектру распределения $n_{ti}(E_{ti})$ (в особенности при небольших значениях R). В действительности, однако, наблюдаются квазинепрерывно распределенные состояния. Это связано, во-первых, с тем, что из-за уширения отдельных полос интегральный спектр распределения сглаживается, и, во-вторых, с тем, что наиболее распространенный способ определения параметров ловушек по анализу кинетики фототока не обладает достаточной точностью, для того чтобы выявить слабо выраженные минимумы и максимумы на кривой $n_t(E_t)$.

Отметим, что модель формирования квазинепрерывно распределенных электронных ловушек из-за кулоновского взаимодействия заряженных дефектов подтверждается и результатами исследования локализованных состояний в бинарных полупроводниковых соединениях, в частности в $GaP\langle Zn, O \rangle$.

Известно, например, что донорный дефект O_p в GaP имеет глубину залегания 0.9 эВ, а энергия активации акцептора составляет всего лишь 64 мэВ [13]. В результате ассоциации этих дефектов в кристалле образуются компактные ($R_{1p} = 2.36 \text{ \AA}$) пары $[Zn_{Ga}O_p]$, которые играют роль центров прилипания для электронов. Расчетная глубина уровней таких пар составляет $E_t = E_D - \frac{e^2}{\epsilon R_{1p}} = -0.3 \text{ эВ}$, что совпадает с величиной, определенной экспериментально [13].

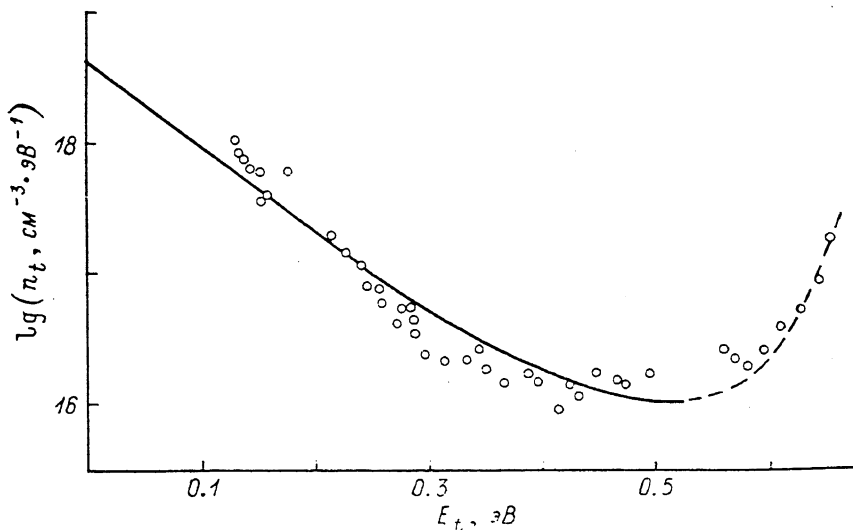


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных (о) данных распределения электронных ловушек в $ZnIn_2S_4$, приведенных в [9], с рассчитанными по формуле (5).

Таким образом, асимметрия в расположении уровней доноров и акцепторов ($E_D \gg E_A$) относительно зон разрешенных энергий в кристаллах компенсированных полупроводников и диэлектриков приводит к образованию квазинепрерывно и экспоненциально распределенных электронных ловушек. Если $E_D > e^2/\epsilon R_{kp}$, то зона ЭРЭЛ будет отделена от дна зоны проводимости энергетическим интервалом. Нетрудно показать, что в случае $E_A \gg E_D$ предложенная модель способна объяснить возникновение в кристаллах квазинепрерывно распределенных дырочных ловушек. Обратим внимание на то, что такие ловушки были обнаружены недавно в двуанионном соединении $CdInS_2Se_2$ [14].

Список литературы

- [1] Bosacchi A., Bosacchi B., Franchi S., Hernandez L. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. N 11. P. 1805—1809.
- [2] Aneda A., Garbato L., Raga F., Serpi A. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 50. N 2. P. 643—650.
- [3] Мехтиев Н. М., Гусейнов З. З., Салаев Э. Ю. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 9. С. 1642—1646.
- [4] Campos M., Giacometti J. A. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. N 3. P. 226—228.
- [5] Эфрос А. Л. // УФН. 1973. Т. 111. В. 3. С. 451—482.
- [6] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках: теория. М., 1985. 352 с.
- [7] Thomas D. G., Gershenzon M., Trumbore F. A. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 1. P. A269—A279.
- [8] Георгобяни А. Н., Радауцан С. И., Тигиняну И. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 193—212.
- [9] Scrandles D., Fortin E. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 95, N 1. P. K47—K51.
- [10] Арама Е. Д., Грушко Н. С., Житарь В. Ф. // Физика сложных полупроводниковых соединений. Кишинев, 1979. С. 95—100.
- [11] Георгобяни А. Н., Илюхина Э. П., Радауцан С. И., Тигиняну И. М. // Препринт ФИ АН СССР. М., 1981. № 259.
- [12] Доника Ф. Г., Житарь В. Ф., Радауцан С. И. Полупроводники системы $ZnS-In_2S_3$. Кишинев, 1980. 148 с.
- [13] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.
- [14] Moldovyan N. A., Radautsan S. I., Chebotaru V. Z. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 110. N 1. P. 227—282.