

О ПРИРОДЕ D -ЦЕНТРОВ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ МЫШЬЯКА

Л.Е.Стыс, М.Г.Фогель

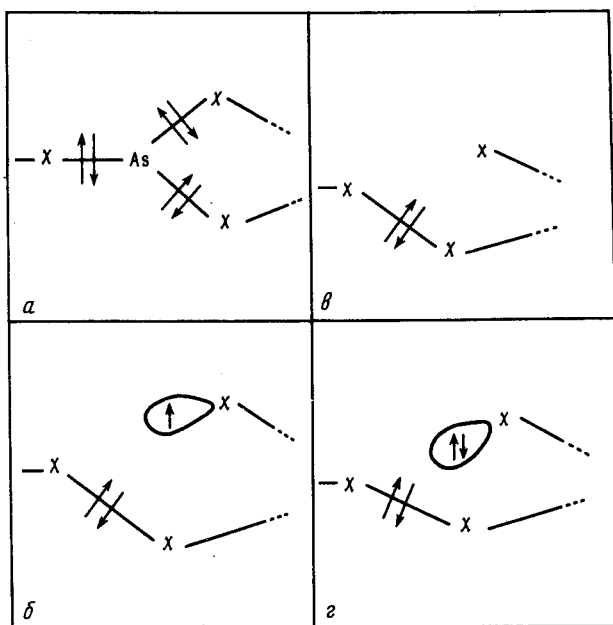
Предложена микроскопическая модель собственного дефекта (D -центра), определяющего основные физические свойства халькогенидов мышьяка. Обсуждаются эксперименты, с помощью которых можно однозначно установить природу таких дефектов.

Халькогениды мышьяка As_2X_3 ($X = S, Se, Te$) экспериментально изучены достаточно подробно [1, 2]. Относительно недавно Моттом, Дэвисом и Стритом [3] на основе представлений, развитых Андерсоном [4], была предложена феноменологическая модель, согласно которой компенсация этих полупроводников обеспечивается различными зарядовыми состояниями D_+ и D_- одного и того же центра. Нейтральное состояние D_0 считается метастабильным и ответственным за фотоиндуцированный сигнал ЭПР и наведенное оптическое поглощение в запрещенной зоне [2, 3, 5]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что D -центры, определяющие основные свойства как кристаллических, так и стеклообразных As_2X_3 являются собственными дефектами [5, 6]. В настоящей работе приводятся аргументы в пользу того, что эти дефекты могут быть вакансиями мышьяка V_{As} .

В соединениях As_2X_3 ближайшими соседями атома мышьяка являются три атома халькогена (рис. а). Поэтому при образовании нейтральной вакансии мышьяка V_{As}^0 освобождаются три связующих p -электрона атомов халькогена, два из которых образуют новую связь $X-X$, а третий остается неспаренным (рис. б). Экспериментально обнаружен фотоиндуцированный сигнал ЭПР, за который ответствен p -электрон, локализованный на атоме халькогена [5]. Отметим, что в положительно и отрицательно заряженных состояниях V_{As}^+ и V_{As}^- неспаренных электронов нет (рис. в, г). Состояния V_{As}^+ и V_{As}^- из-за сильного отличия равновесных конфигураций ядер [2, 4] могут обладать меньшей энергией, чем V_{As}^0 . Это обеспечивает при достаточно высокой концентрации V_{As} компенсацию полупроводника и отсутствие сигнала ЭПР в равновесных условиях [5].

Предположение о значительной концентрации V_{As} в As_2X_3 согласуется с тем фактом [1], что небольшое, по сравнению со стехиометричес-

ким, увеличение содержания мышьяка в этих системах приводит к резкому повышению их кристаллизационной способности.



Структура D -центра в As_2X_3 : a – ближайшее окружение атома As ; $б$ – D_0 -центр с одним неспаренным p -электроном (оборванная связь); $в$ – D_+ -центр; $г$ – D_- -центр с дополнительной парой электронов

Наблюдаемое в экспериментах по фотолюминесценции [6] изменение концентрации D -центров в зависимости от процентного содержания As и X дает определенную информацию о природе таких центров. Покажем, что при уменьшении концентрации D -центров стационарный выход люминесценции Γ увеличивается.

В самом деле, при межзонном возбуждении излучательным является захват свободных электронов на уровне D_0 [3, 6]. В этом случае

$$\Gamma = n \tilde{W} N_0 = \frac{\alpha J \tilde{W} N_0}{\tilde{W} N_0 + W N_+}, \quad (n \gg n_0), \quad (1)$$

где α – коэффициент межзонного поглощения света, J – плотность падающего на образец потока излучения, N_+ и N_0 – концентрации D -центров в соответствующих зарядовых состояниях, n и n_0 – полная и равновесная концентрации свободных электронов. Слагаемые в знаменателе выражения (1) описывают излучательный и безызлучательный захват свободных электронов в различные зарядовые состояния D -центра (W и \tilde{W} – соответствующие коэффициенты захвата). Из (1) видно, что зависимость величины Γ от полной концентрации D -центров N определяется отношением N_+/N_0 . Для типичных экспериментальных

условий $N_+, N_- > p, n$, так как концентрация D -центров не меньше, чем $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [3, 5, 6], а концентрация неравновесных носителей порядка 10^{12} см^{-3} [1]. Можно показать, что при этом для фиксированного уровня возбуждения отношение N_+/N_0 является возрастающей функцией N . Действительно, состояния D_0 создаются в основном в результате захвата фотоносителей. Поэтому увеличение концентрации D -центров для фиксированного aJ приводит к более значительному, по сравнению с N_0 , увеличению N_+ . Таким образом, при уменьшении концентрации D -центров стационарный выход люминесценции должен нарастать. Это объясняет тот факт, что интенсивность люминесценции в кристаллических As_2X_3 в 60 – 80 раз больше, чем в стеклообразных [1, 6], хотя концентрация D -центров, ответственных за излучательную рекомбинацию, в кристаллах значительно меньше [5].

Следовательно, наблюдавшееся в [6] увеличение выхода люминесценции Γ с увеличением концентрации As свидетельствует об уменьшении концентрации D -центров N при повышении содержания мышьяка¹⁾. Последнее согласуется с нашим предположением о том, что D -центром является вакансия мышьяка V_{As} , а также с одной из моделей, предложенной в [7], согласно которой D_0 -центр есть четырехкратно координированный атом As_4^0 , поскольку концентрация как V_{As} , так и As_4 при увеличении процентного содержания As убывает.

Известные авторам данные ЭПР [5] не дают возможности определить, какой из двух дефектов (V_{As}^0 или As_4^0) является D_0 -центром, так как наряду с фотоиндуцированным сигналом ЭПР, за который ответственен p -электрон, локализованный на атоме халькогена (рис. б), обнаружен и фотоиндуцированный сигнал, связанный с p -электроном атома As .

Ответ на этот вопрос могут дать детальные исследования спектров ЭПР составов $\text{As} - \text{X}$, близких к стехиометрическим. Следует, например, сопоставить спектр возбуждения каждого типа сигнала ЭПР со спектром возбуждения наведенного поглощения в эпарещенной зоне.

Авторы благодарны Б.Л.Гельмонту, В.В.Осипову и А.Л.Эфросу за обсуждение результатов работы.

Институт физики
Одесского
государственного университета
им. И.И.Мечникова

Поступила в редакцию
21 ноября 1978 г.

Литература

- [1] Н.Мотт, Э.Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах, М., изд. Мир, 1974; В.Т.Колмиетс, В.М.Любин. Phys. Stat. Sol. (a), 17, 11, 1973.
[2] N.F.Mott. Rev. Phys. Appl., 12, 619, 1977.

¹⁾ При интерпретации экспериментальных данных Стрит [6] ошибочно полагал Γ возрастающей функцией N .

- [3] R.A.Street, N.F.Mott. Phys. Rev. Lett., 35, 1293, 1975; N.F.Mott, E.A.Davis, R.A.Street. Phil. Mag., 32, 961, 1975.
- [4] P.W.Anderson. Phys. Rev. Lett., 34, 953, 1975.
- [5] S.G.Bishop, U.Strom, P.C.Taylor. Phys. Rev., B15, 2272, 1977.
- [6] R.A.Street. Adv. Phys., 25, 397, 1977.
- [7] M.Kastner, D.Adler, H.Fritzsche. Phys. Rev. Lett., 37, 1504, 1976; D.Adler, E.J.Yoffa. Can. J. Chem., 55, 1920, 1977; Д.Адлер. УФН, 125, 707, 1978.
-