

НОВАЯ МОДЕЛЬ ДЕФЕКТОВ

В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

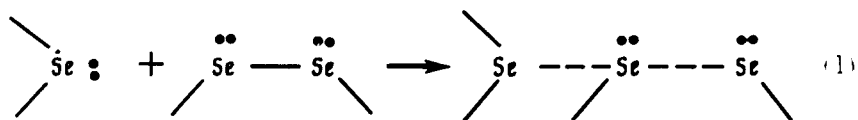
Н.А. Попов

Предложена модель, согласно которой в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) дефектами с наименьшей энергией образования должны быть нейтральные диамагнитные квазимолекулы, возникающие за счет орбитально-дефицитных связей.

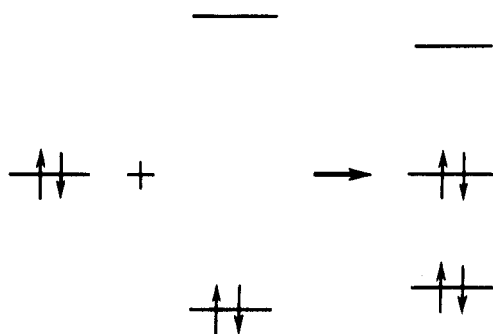
Для объяснения особенностей электронных свойств ХСП в настоящее время широко используется модель, предложенная первоначально в работах [1, 2] и детализированная затем в работе [3]. Согласно этой модели свойства ХСП во многом определяются наличием специфических дефектов – атомов в необычных валентных состояниях. Нормальным состоянием атома халькогена в стекле считается такое, когда он образует две ковалентные связи с соседями и, кроме того, обладает не участвующей в связывании неподеленной парой валентных p -электронов. Для такого состояния в [3] предложено обозначение C_2^0 , где символ C указывает на принадлежность атома к халькогенам, верхний индекс означает заряд атома, а нижний индекс соответствует числу образуемых им ковалентных связей. В качестве основных дефектных центров в материалах типа аморфного селена в [3] рассматриваются C_1^0 , C_3^0 , C_1^- и C_3^+ . Для возникновения центров C_1^0 необходим разрыв ковалентных связей, который можно представить в виде реакции $2C_2^0 \rightarrow 2C_1^0$. В результате такой реакции энергия системы должна измениться на довольно большую величину – энергию ковалентной связи 2ϵ . При преобразовании пары центров C_2^0 в пару центров C_3^0 число связей в системе формально увеличивается на единицу. Тем не менее энергия системы при этом возрастает на некоторую величину 2Δ , так как реакция $2C_2^0 \rightarrow 2C_3^0$ сопряжена с превращением двух пар несвязывающих электронов (электронов неподеленных пар двух центров C_2^0) в пару связывающих и пару разрыхляющих (антисвязывающих) электронов. Поскольку величина Δ существенно меньше величины ϵ , то, как отмечено в [3], образование центра C_3^0 требует меньшей энергии, не-

жели образование центра C_1° . При реакции $2C_2^{\circ} \rightarrow C_1^{-} + C_3^{+}$ число ковалентных связей в системе не изменяется и не заселяются разрыхляющие орбитали. Однако приводящее к возникновению заряженных центров перераспределение электронов по системе связано с определенными затратами энергии U . Эти затраты близки по величине к изменению энергии при реакции $2C_1^{\circ} \rightarrow C_1^{-} + C_1^{+}$. Поэтому значение U должно быть сравнимо со значением разности потенциала ионизации и сродства к электрону атома халькогена, а эта разность весьма велика (7 – 8 эВ). По этой причине представляется необоснованным утверждение [3, 4] о справедливости неравенства $U < 2\Delta$, выполнение которого необходимо для того, чтобы реакция $2C_3^{\circ} \rightarrow C_1^{-} + C_3^{+}$ оказалась экзотермической. По существу единственным основанием для этого утверждения послужило то, что, с одной стороны, центры C_3° нельзя считать наиболее низкоэнергетическими дефектами, поскольку они парамагнитны, в то время как эксперимент свидетельствует о практическом отсутствии неспаренных спинов в ХСП в обычных условиях, а с другой стороны, в рамках модели [3] не удастся сконструировать диамагнитные дефекты, энергия образования которых была бы меньше, чем для пар C_1^{-} и C_3^{+} .

Однако более внимательный анализ валентных возможностей атомов халькогенов показывает, что в рамках модели [3] рассматриваются отнюдь не все типы дефектов, которые могут быть в ХСП. А именно, в ХСП могут существовать различные квазимолекулярные дефекты, возникающие за счет образования многоцентровых орбитально-дефицитных связей, аналогичных тем, которые обеспечивают устойчивость фторидов ксенона или молекул полигалогенидов. Например, в аморфном селене один из простейших квазимолекулярных дефектов может образоваться в результате реакции



Здесь сплошными линиями обозначены обычные ковалентные связи, точками – неподеленные пары валентных p -электронов, а пунктир соответствует трехцентрковой трехорбитальной четырехэлектронной связи. Энергетическая схема реакции (1) представлена на рисунке.



Данная схема иллюстрирует то важное обстоятельство, что в рассмотренной реакции при замене двухцентровой ковалентной связи на трехцентровую орбитально-дефицитную не меняется число электронов на связывающих и несвязывающих орбиталях, не заселяются разрыхляющие орбитали и не появляются заряженные дефекты типа C_1^- . Поэтому можно ожидать, что образование квазимолекулярных дефектов такого типа должно быть энергетически более выгодным, чем образование дефектов, рассмотренных в [3]. Следует также отметить, что в рамках развитой в [3] модели нейтральные дефекты всегда оказывались парамагнитными, а диамагнитные дефекты — заряженными. Рассмотренная выше квазимолекула нейтральна и диамагнитна, т. е. является примером дефектов как раз такого рода, существование которых в ХСП, как отмечалось в работе [4], необходимо для непротиворечивой интерпретации совокупности данных по фотолюминесценции. Образованием квазимолекул могут также объясняться фотоиндуцированные превращения в ХСП. В частности, реакция (1) может инициироваться облучением светом с частотой порядка ширины энергетической щели, поскольку при таком облучении возможен перенос одного из электронов неподеленной пары атома халькогена, находящегося в нормальном валентном состоянии, на разрыхляющую орбиталь расположенной поблизости ковалентной связи. В результате эта связь дестабилизируется, и может произойти такое перемещение атомов, вследствие которого создадутся условия, благоприятные для образования квазимолекулы. Существенно также, что обратная реакция может протекать в термических условиях, поскольку она относится к типу разрешенных по симметрии согласованных реакций [5]. В данной работе мы ограничились примером простейшей квазимолекулы. В действительности в ХСП могут возникать и более сложные квазимолекулярные дефекты, включая квазикомплексы и полимерные образования. Их учет безусловно необходим для более полной интерпретации экспериментальных данных. В частности, образованием полимерных квазимолекул под воздействием внешнего электрического поля может объясняться известный эффект переключения ХСП из состояния с низкой в состояние с высокой проводимостью. В заключение отметим, что в образовании орбитально-дефицитных связей могут принимать участие не только халькогены, но и, например, элементы пятой группы периодической системы.

Автор признателен С.А.Дембовскому и участникам его семинара за обсуждение работы.

Московский государственный
педагогический институт
им. В.И. Ленина

Поступила в редакцию
18 февраля 1980 г.

Литература

- [1] R.A.Street, N.F.Mott. Phys. Rev. Lett., 35, 1293, 1975.
[2] N.F.Mott, E.A.Davis, R.A.Street. Phil. Mag., 32, 961, 1975.

- [3] M.Kastner, D.Adler. H.Fritzsche. Phys. Rev. Lett., 37, 1504, 1976.
- [4] M.Kastner. J.Non-Cryst. Solids, 31, 223, 1978.
- [5] Р.Вудворд, Р.Хоффман. Сохранение орбитальной симметрии. М., изд. Мир, 1971.
-