

ДВА ТИПА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА И ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СТЕКЛООБРАЗНОМ CdGeAs₂

В.Д.Окунев, З.А.Самойленко

Показано, что стеклообразный CdGeAs₂ характеризуется состояниями с двумя типами ближнего порядка и, перераспределяясь между этими двумя состояниями, стремится сохранить основные элементы структуры при легировании. Установлена связь между электрической активностью примесных атомов и структурой пленок.

Основные представления в физике аморфных полупроводников опираются на не имеющее строгих доказательств положение о существовании в материалах данного класса единственного типа ближнего порядка в расположении атомов, примерно совпадающего с ближним порядком соответствующих кристаллических аналогов¹. Упрощенные модели структуры с нашей точки зрения являются главным источником противоречий между экспериментом и теорией. Последние частично устраняются введением различных гипотетических моделей, например модели туннельных атомных состояний², не меняющих в целом сложившихся представлений.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований аморфных пленок CdGeAs₂, легированных примесями с низкой (Cu, Ag) и высокой (Ni, Pt) электрической активностью, из которых следует, что стеклообразный CdGeAs₂ имеет два состояния с различной энергией, заселенность которых зависит от типа и концентрации примеси. Получение пленок осуществлялось методом совместного распыления мишеней³. Структура образцов исследовалась рентгеновским методом.

Нелегированные аморфные пленки обладают всеми признаками стекла, а их свойства близки к свойствам монокристаллических стекол⁴. На дифракционной картине наряду с присущим аморфному состоянию CdGeAs₂ основным гало присутствует и значительно меньшее по интенсивности второе гало, не имеющее отношения к дифракционному максимуму второго порядка и обусловленное переходом некоторой доли вещества из основного состояния I в состояние II с существенно отличным ближним порядком в расположении атомов. Среднее межатомное расстояние стеклообразного CdGeAs₂ в состоянии I $d^I = 3,17 \text{ \AA}$, в состоянии II $d^{II} = 2,15 \text{ \AA}$. Относительная доля материала в состоянии II не превышает 5 – 7%, уменьшаясь при отжиге. Поэтому состояние II выявляется лишь в спектрах поглощения массивных стекол при $\alpha = 1 - 100 \text{ см}^{-1}$; оптическая ширина запрещенной зоны $E_{\text{гопт}}^{II} = 0,71 \text{ эВ}$ ^{5,6}. В тонких пленках $E_{\text{гопт}}$, определяемая при $\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$, отвечает состоянию I: $E_{\text{гопт}}^I \cong 1,2 \text{ эВ}$ ⁴. При $T > 200 \text{ К}$ зависимость $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ имеет два участка с энергиями активации $\Delta E^{II} = 0,36 \pm 0,01 \text{ эВ}$ и $\Delta E^I = 0,6 \pm 0,01 \text{ эВ}$, которым соответствуют два значения термической ширины запрещенной зоны: $E_{\text{гт}}^{II} = 0,72 \pm 0,02 \text{ эВ}$ и $E_{\text{гт}}^I = 1,2 \pm 0,02 \text{ эВ}$. Состояние II, частично сохраняясь и в хорошо отожженных образцах, имеет явно дефектное происхождение и, по-видимому, играет заметную роль в механизме образования стекла и его термической устойчивости.

Интенсивность второго гало быстро увеличивается с ростом концентрации примесей, превосходя в некоторых случаях по интенсивности первое гало. Значения d^I и d^{II} при легировании пленок Cu и Ag до $X < 15\%$ практически не зависят от X (рис. 1). Значение σ также сохраняется (рис. 2). Мало меняются и оптические свойства образцов³. Поведение Cu и Ag, стимулирующих переход все большей доли вещества из состояния I в состояние II, здесь подобно поведению примесей изоэлектронного замещения. С ростом X оба гало смещаются в сторону больших углов. При концентрациях выше критических, которым соответствуют положения минимумов на рис. 1, на фоне второго гало появляются линии, свидетельствующие о начальной стадии кристаллизации, а оба гало постепенно возвращаются в исходное положение

ние. Первое гало сохраняется еще в широком интервале концентраций после начала кристаллизации образцов. Происхождение минимумов на рис. 1 в этом случае связано, в основном, с упругими напряжениями, критическое значение которых определяет область одновременного существования аморфных состояний I и II. Возникновение низкоомных кристаллических включений в высокоомной матрице приводит к росту σ пленок (рис. 2).

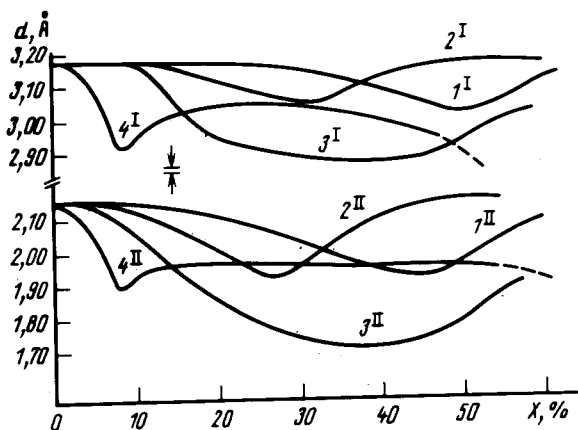


Рис. 1. Зависимость средних межатомных расстояний d^I и d^{II} в аморфных сплавах $(CdGeAs_2)_{100-x}M_x$ от концентрации примесей. М: 1 - Cu, 2 - Ag, 3 - Ni, 4 - Pt

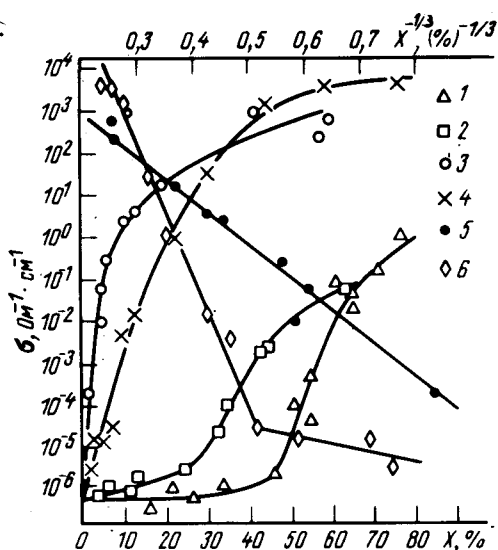


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость электропроводности пленок ($T = 300$ К) от концентрации примесей в аморфных сплавах $(CdGeAs_2)_{100-x}M_x$. М: 1 - Cu, 2 - Ag, 3 - Ni, 4 - Pt. 5 и 6 - зависимости σ от X в координатах $\ln \sigma - X^{-1/3}$ для пленок, легированных Ni и Pt соответственно

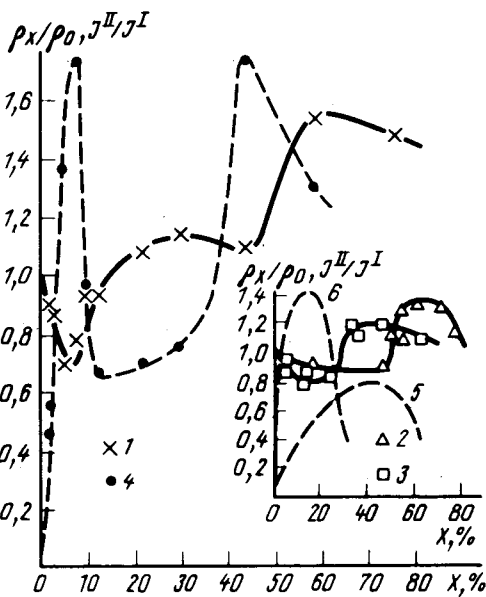


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости ρ_x/ρ_0 и J^{II}/J^I от концентрации примесей. ρ_x/ρ_0 - относительная плотность пленок при легировании Pt (1), Cu (2) и Ag (3); ρ_0 - плотность нелегированных пленок. J^{II}/J^I - соотношение интенсивностей второго и первого гало при легировании пленок Pt (4), Cu (5) и Ag (6)

Иное влияние на структуру и свойства пленок оказывают Ni и Pt, не имеющие возможности полного насыщения своих валентных связей. Небольшие концентрации этих примесей вызывают изменения σ на много порядков (рис. 2). Основным является прыжковый механизм проводимости по примесным состояниям, создаваемым атомами Ni и Pt в основной стеклообразной фазе I⁷. Уже при $T = 300$ К зависимость σ от концентрации примесей N удовлет-

воряет одному из основных соотношений для прыжковой проводимости⁸: $\sigma \sim \exp(-\alpha_0/a_{im} \cdot N^{1/3})$ (рис. 2), где a_{im} — кажущееся значение радиуса состояний, поскольку концентрация электрически активных центров в нашем случае $N_a \ll N$. Для сплавов $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Ni}_x$ $a_{im} = 1,7 \text{ \AA}$. Действительное же значение радиуса a , найденное из температурных и полевых измерений σ , составляет $9,5 \text{ \AA}$, и следовательно, N_a на два порядка меньше N .

При малых концентрациях Ni и Pt система еще стремится сохранить два состояния, свойственных нелегированному материалу (рис. 1), однако с ростом X происходят значительные изменения d , обусловленные не только упругими напряжениями, но и существенными изменениями структуры ближнего порядка с формированием новых примесных аморфных фаз. При небольших X новые фазы, почти не влияя на σ пленок (расстояния между отдельными включениями превышают среднюю длину прыжка), полностью изменяют оптические свойства образцов³. В области больших концентраций Ni и Pt наблюдается непрерывный перколяционный переход полупроводник — металл⁹. После кристаллизации примесной фазы в сплаве $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Ni}_x$ при $X > 50\%$ система уже не может вернуться в исходное состояние (рис. 1). Сплавы, содержащие Pt, не кристаллизуются во всем интервале изменения X . По-видимому, минимумы d^I и d^{II} при $X \cong 7\%$ на рис. 1 и соответствующая этому значению X точка перегиба на зависимости $\ln \sigma$ от $X^{-1/3}$ на рис. 2 (изменение a_{im} с ростом концентрации Pt от $6,8$ до $0,6 \text{ \AA}$) прямо связаны с формированием примесной фазы.

На рис. 3 приведены результаты измерений плотности пленок. Для сплавов, содержащих Pt, минимум ρ_x/ρ_0 при $X = 7\%$ соответствует максимуму отношения J^{II}/J^I . Процесс разупорядочения сменяется ростом плотности при $X > 7\%$, когда идет собственно процесс формирования примесной фазы. Следующий этап роста ρ_x/ρ_0 наблюдается при $X > 45\%$ с формированием еще одной примесной аморфной фазы. Соответствующие зависимости ρ_x/ρ_0 и J^{II}/J^I от концентрации Cu и Ag оказываются более простыми.

Исходя из представленных данных, можно предложить следующую гипотезу о микроструктуре пленок. Стеклообразный CdGeAs_2 представляет собой набор слоистых структур мезоскопического масштаба, образованных двумя типами упаковок атомов (в этом случае d^I и d^{II} — соответствующие средние межплоскостные расстояния). В состоянии I такие слоистые образования, по-видимому, формируются плоскостями (111) — плоскостями с наиболее плотной упаковкой атомов в кристаллическом CdGeAs_2 (не исключено, что на этом и ограничивается сходство ближних порядков в кристаллическом и стеклообразном CdGeAs_2). Состояние II, скорее всего, определяется слоистой структурой, образованной плоскостями, вообще не свойственными кристаллическому CdGeAs_2 . Плотность упаковки атомов в таких плоскостях существенно ниже по сравнению с плоскостями (111), а $d^{II} \cong 0,7d^I$. Межкластерные зоны характеризуются большим количеством оборванных связей и усиливают интенсивность фона на рентгенограммах. Учитывая легкость перехода групп атомов между состояниями I и II (рис. 3), ясно, что для перехода из одного структурного состояния в другое достаточны лишь небольшие смещения атомов из положения равновесия. Для построения более определенной модели структуры полученных данных пока недостаточно.

Рассмотренные особенности поведения примесей в стеклообразном CdGeAs_2 , по всей вероятности, не являются исключительными и во многом определяют поведение примесей в других группах аморфных и стеклообразных полупроводников, как и вообще трудную историю вопроса, связанного с легированием материалов данного класса^{1,6}.

Литература

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
2. Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M. Phil. Mag., 1972, 25, 1.
3. Окунев В.Д., Юров А.Г., Письма в ЖТФ, 1979, 5, 161.
4. Окунев В.Д., Отман Я.И., Юров А.Г. Изв. высш. уч. зав., сер. Физика, 1979, 2, 84.
5. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968,

6. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974.
7. Bratashevskii Yu.A., Okunev V.D. Solid State Comm., 1984, 52, 981.
8. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
9. Алексеев В.А., Андреев А.А., Садовский М.В. УФН, 1980, 132, 47.

Донецкий
физико-технический институт
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
18 июля 1985 г.
После переработки
20 сентября 1985 г