

05

Особенности электропроводности стекол $As_2S_3\langle Au \rangle$ и $As_2S_5\langle Au \rangle$

© А.А. Бабаев, И.К. Камилов, П.П. Хохлачев,
С.Б. Султанов, Е.И. Теруков

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала
E-mail: sult@datacom.ru

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 7 мая 2003 г.

Впервые приводятся результаты исследования температурных зависимостей проводимости стекол систем $(As_2S_3)_{1-x}Au_x$ и $(As_2S_5)_{1-x}Au_x$ ($0.04 \geq x \geq 0$). Обнаружены: аномальное поведение проводимости в области температур $360 \text{ K} > T > 300 \text{ K}$ и излом на температурной зависимости проводимости в составах с малым содержанием золота. Предлагается модель, объясняющая наличие примесной проводимости.

Введение. Известно, что в стеклообразном состоянии проводимость халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) становится много меньше, чем в кристалле, не зависит от концентрации примесей и на ее температурной зависимости пропадает характерный излом, соответствующий переходу от собственной к примесной проводимости. В работах [1,2] отсутствие примесного излома, т.е. отсутствие электрической активности примесей в стеклообразном состоянии, объяснялось тем, что в неупорядоченной структуре примесный атом имеет возможность использовать все свои валентные электроны на образование связей с соседями. Таким образом, донорный или акцепторный характер примеси в стеклообразном состоянии не проявляется. Исследования влияния примесей металлов на физические свойства ХСП проводятся, как правило, на стеклах стехиометрического состава, которые (за некоторым исключением) обладают повышенной кристаллизацией. Количество вводимой примеси было столь велико, что трудно было заключить, изменятся ли проводимость за счет появления электронных примесных состояний или же увеличение проводимости обусловлено уменьшающейся шириной запрещенной зоны, фактически нового соединения. Однако существуют отдельные факты, свидетельствующие о су-

ществленном влиянии примесей на физические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников [3]. Несмотря на то что возрастает количество работ по изучению поведения примесей в ХСП, основные вопросы, связанные с поиском отдельных примесей, эффективно влияющих на физические свойства ХСП, с одной стороны, и объяснением аномального поведения большинства других примесей в стеклах, с другой — остаются нерешенными. Ранее нами были обнаружены новые полосы фотолюминесценции в стеклах $\text{GeS}_3\langle\text{Bi}\rangle$, $\text{As}_2\text{S}_5\langle\text{Au}\rangle$ нестехиометрического состава с примесями только малых концентраций [4,5]. Эти результаты стимулировали поставить эксперименты, направленные на изучение температурной зависимости проводимости стеклообразных полупроводниковых систем стехио- и нестехиометрического составов $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{Au}_x$, $(\text{As}_2\text{S}_5)_{100-x}\text{Au}_x$, где $0.04 \geq x \geq 0$ at.%. Отметим, что специальные исследования влияния примесей малых концентраций на проводимость стекол стехио- и нестехиометрического составов не проводились.

Методика. Стеклообразные сплавы синтезировались сплавлением исходных компонентов высокой степени чистоты (не хуже 99.999%) в вакуумированных до 10^{-4} mm Hg кварцевых ампулах при 950°C в течение 4 h с непрерывным перемешиванием расплава. Закалка производилась на воздухе. Критериями стеклообразного состояния служили рентгеноаморфность, раковистый излом и отсутствие микровключений при просмотре поверхностей в микроскопе NEOFOT. Электропроводность (σ) исследованных образцов измеряли методом прижимных контактов. Плоскопараллельные образцы толщиной $d = (0.85 \div 2$ mm) зажимали между двумя мягкими графитовыми галетами $\varnothing 10$ mm, запрессованными в медные блоки. Сопротивление галеты вместе с медными блоками составляет 0.2 Ω . Токи утечки сведены к нулю.

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 1, 2 приведены экспериментальные результаты исследования температурных зависимостей проводимости стекол изучаемых систем. Электропроводность As_2S_3 и As_2S_5 описывается выражением $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ с одной энергией активации. У стекол, содержащих золота $x = 0.00001$ at.% и выше, появляются изломы и соответственно 2 значения энергии активации.

При введении 0.01 at% золота в стекло их проводимость повышается на два порядка. Энергия активации электропроводности понижается на 0.3 eV. С увеличением концентрации золота в As_2S_3 температура

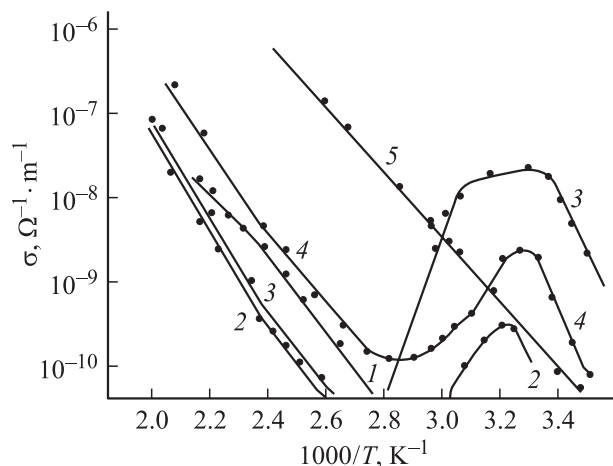


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе стекол системы $(As_2S_3)_{1-x}Au_x$, значения x (at.%): 1 — 0; 2 — 0.00001; 3 — 0.0001; 4 — 0.01; 5 — 0.02.

размягчения уменьшается на $20^\circ C$, а в As_2S_5 на $10^\circ C$. Обращает внимание тот факт, что в нелегированных As_2S_3 , As_2S_5 и легированных золотом, содержащим 0.02 at.%, электропроводность описывается с одной энергией активации. В области температур $360 > T > 300$ К обнаружена особенность, которая заключается в том, что электропроводность заметно растет с повышением температуры, достигает максимума, а потом резко уменьшается до минимальных значений на несколько порядков меньше, чем $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. С дальнейшим ростом температуры $T > 360$ К для легированных стекол проводимость растет с двумя энергиями активации. Отметим, что исследование температурной зависимости проводимости легированных стекол в нескольких режимах нагрев-охлаждение приводит к исчезновению проводимости в области $360 > T > 300$ К.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о появлении электрически активного примесного уровня и о наличии обычной примесной проводимости, обусловленной этим уровнем. Опишем качественно возможную картину возникновения и свойства второго наклона на температурной зависимости проводимости.

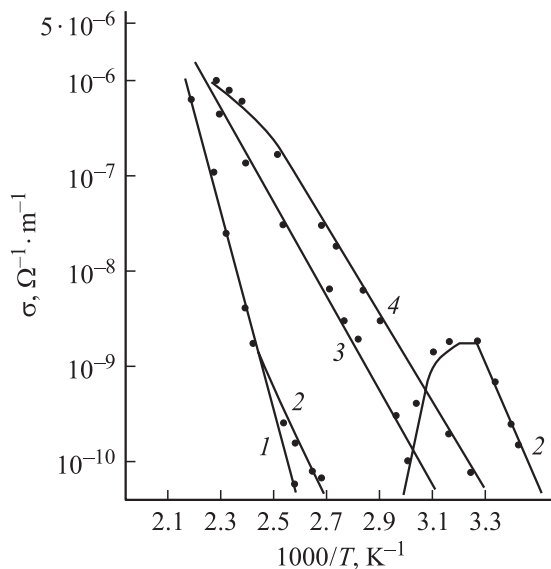


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе стекол системы $(As_2S_3)_{1-x}Au_x$, значения x (at.%): 1 — 0 и 0.00001; 2 — 0.0001; 3 — 0.02; 4 — 0.04.

В неупорядоченной структуре расстояния между атомами меняются случайным образом. Небольшие флуктуации межатомных расстояний равновероятны для случаев сжатия и растяжения. В то же время из-за сильного нарастания отталкивания между атомами для относительно больших отклонений намного более вероятным является сильное растяжение. Это растяжение обусловлено введением в структурную сетку стекла Au с большим атомным радиусом. Отнесем все изменение плотности вещества в стеклообразном состоянии за счет наличия относительно больших растяжений. Плотность исследуемых объектов с примесью Au на несколько процентов будет меньше, чем в исходных составах. Считая, что это различие целиком связано с наличием областей растяжения („микрополостей“), получаем, что доля общего объема, занятого ими, равна $(\rho_I - \rho_L)/\rho_I \approx 0.01$, где ρ_I, ρ_L — плотности исходного и легированного стеклообразных полупроводников. Попадая

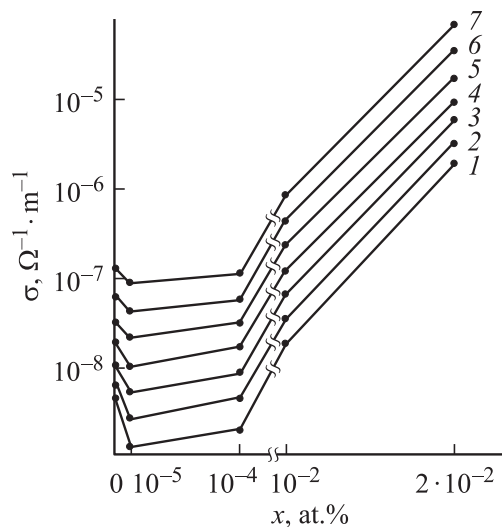


Рис. 3. Зависимость электропроводности на постоянном токе от состава стекол системы $(As_2S_3)_{1-x}Au_x$ при различных температурах, К: 1 — 433.8; 2 — 449.3; 3 — 459.6; 4 — 469.7; 5 — 479.8; 6 — 489.7; 7 — 499.5.

на край такой „микрополости“, примесный атом (в рассматриваемых случаях Au) уже не сможет использовать все свои валентные электроны на образование связей, так как, по крайней мере, с одной стороны его ближайший сосед будет находиться на расстоянии, большем характерной длины валентной связи. Таким образом, атом примеси, попавший в „микрополость“, может создать электрически активный примесный уровень. В то же время примесный уровень будет „привязан“ к краю той из зон, за счет которой идет уменьшение E_g . Это происходит вследствие того, что как появление уровня, так и уменьшение E_g обусловлены связями атома примеси с атомами матрицы. Только в первом случае играет роль небольшое количество примеси, попавшее в „микрополости“, а во втором — основная масса примесных атомов, вошедших в объем и насытивших все свои валентные связи.

Уменьшение плотности слаболегированных стекол приводит вначале к уменьшению их проводимости. С дальнейшим увеличением концентрации примеси, вероятно, происходит увеличение плотности стекол,

что приводит к росту проводимости (рис. 3). На рис. 3 приведены зависимости проводимости от состава стекол x в системе $(As_2S_3)_{1-x}Au_x$ при различных температурах. Аналогичные зависимости наблюдаются для стекол $(As_2S_5)_{1-x}Au_x$. Отметим, что проводимость стеклообразного полупроводника $(As_2S_3)_{0.99999}Au_{0.00001}$ меньше исходного As_2S_3 . Мы предполагаем, что в легированных стеклах донорно- и акцепторноподобные примеси рождаются парами. Вероятно, что такие пары состоят из иона Au^+ (донор) и заряженной оборванной связи D^- , которые находятся на разных краях одной „микрополости“. Рассматриваемые пары при малых концентрациях примеси не аннигилируют, так как исчезновение „микрополости“ требует одновременного передвижения большого количества атомов, что, вероятно, происходит при больших концентрациях примеси и наблюдении температурной зависимости проводимости с одной энергией активации.

Заключение. В рассматриваемых случаях основное количество атомов, попадая в матрицу стекла, насыщает все свои валентные связи. Атомы электрически неактивны и ведут к уменьшению запрещенной зоны, образуя ряд твердых растворов. Небольшое количество примесей, попадая в „микрополости“, не насыщает всех своих валентных связей. Эта часть примеси электрически активна, т.е. приводит к появлению примесного уровня, что дает возможность наблюдать примесную проводимость. Поскольку появление примесного уровня и уменьшение ширины запрещенной зоны происходит за счет химически одних и тех же атомов примеси, различающихся только ближайшим окружением, то уровень должен быть привязанным к краю той из разрешенных зон, за счет которой идет уменьшение E_g . Вероятно, что ширина оптической запрещенной зоны и энергия активации проводимости на постоянном токе монотонно должны уменьшаться с ростом x , а разность между ними оставаться постоянной. Это правило, наблюдаемое в пленках, полученных методом высокочастотного сораспыления [6], было открыто в [7]. Для окончательного подтверждения наличия примесной проводимости в стеклах с примесью золота необходимо измерить оптическую ширину запрещенной зоны и проверить, наблюдается ли это правило в монолитах ХСП. Таким образом, предложенная модель легирования связывает появление электрически активных примесных состояний с образованием при легировании монолитов ХСП жестких микрообластей, структура которых препятствует насыщению всех валентных связей примесного атома, попавшего в микрообласть.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 03-02-17598.

Список литературы

- [1] Губанов А.И. // ЖТФ. 1957. Т. 27. С. 2510–2516; ФТП. 1961. Т. 3. С. 2336–2341.
- [2] Mott N. // Adv. Phys. 1967. V. 16. P. 49–144.
- [3] Цэндин К.Д. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб.: Наука, 1996. 486 с.
- [4] Бабаев А.А., Султанов С.Б., Асхабов А.М. // Тез. докл. II Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб., 2000. С. 119.
- [5] Бабаев А.А., Мамонтова Т.Н., Теруков Е.И. // ФХС. 1992. Т. 8. В. 5. С. 135–140.
- [6] Мазец Т.Ф., Цэндин К.Д. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 11. С. 1953–1958.
- [7] Гельмонт Б.Л., Цэндин К.Д. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 6. С. 1040–1044.