

АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

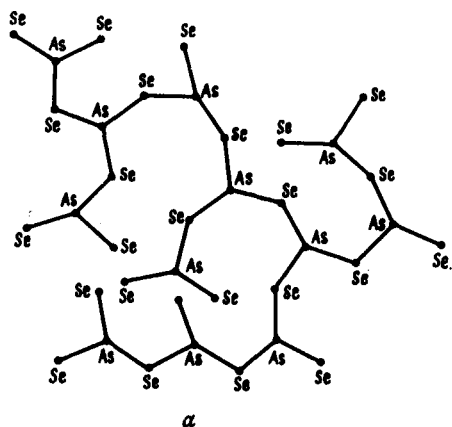
Б. Т. Коломиец, В. М. Любин, В. П. Шило

В ориентированных образцах стеклообразных полупроводников системы $As-Se-I$ обнаружена значительная анизотропия электропроводности, связываемая с ориентацией макромолекул. Полученный результат доказывает влияние полимерной структуры на механизм проводимости стеклообразных халькогенидных полупроводников.

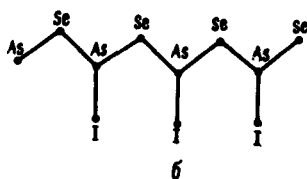
Вопрос о том, что халькогенидные стекла являются неорганическими полимерами, неоднократно обсуждался в литературе [1–4]. В работах [5–6] отмечалось влияние изменения полимерной структуры (сшивания или деструкции макромолекул) на электрические и акустические свойства, а также на энергетический спектр локальных состояний в халькогенидных стеклообразных полупроводниках типа As_2Se_3 , обладающих двумерным разветвленным полимерным каркасом (рис. а). Весьма интересным с позиций установления корреляции между структурой и свойствами представляется исследование халькогалогенидных стеклообразных полупроводников, например, материала $AsSeI$, обладающего одномерной структурой [7, 8] и являющегося аналогом линейных органических полимеров (рис. б).

Нами были выполнены опыты по ориентации халькогенидных стекол системы $As-Se-I$ и первые результаты исследования электрических свойств ориентированных образцов приводятся в настоящем сообщении. Стекла состава $AsSeI_x$ при $0,1 \leq X \leq 0,1$ синтезировались известным

методом сплавления компонентов в вакууме. Ориентированные образцы в виде полосок шириной 0,5 – 2,0 мм и толщиной 0,05 – 0,2 мм приготавливались вытягиванием из расплава пониженной вязкости. Длинные полоски разрезались на участки длиной 1 – 2 см, которые укреплялись на пластинках из фторопласта и снабжались электродами из Ag-пасты, позволявшими измерять сопротивление образцов как вдоль, так и поперек направления вытяжки (сопротивления r_{\parallel} и r_{\perp} соответственно).



а



б

Схематическое изображение структуры стеклообразных полупроводников: а – As_2Se_3 , б – $AsSeI$

В большинстве образцов со значительным содержанием иода ($0,25 < X \leq 1,0$) была обнаружена весьма заметная анизотропия электропроводности ($r_{\perp} / r_{\parallel} \gg 1$), нарастающая при увеличении содержания иода. Результаты измерения сопротивления некоторых типичных ориентированных образцов разного состава приведены в таблице вместе с данными о температуре размягчения T_g , полученными по методу, описанному в [9]. В образцах, приготовленных вытягиванием из расплава с малой вязкостью, заметной анизотропии электропроводности не наблюдалось ($r_{\perp} / r_{\parallel} \approx 1$).

Доказательством того, что обнаруженная анизотропия электропроводности возникла вследствие ориентации макромолекул, а не из-за каких-либо других причин, является следующий факт. Отжиг ориентированных образцов при температурах $T_g - \Delta T$, где $\Delta T = 10 - 20^\circ C$ в течение двух часов приводит к полному исчезновению анизотропии электропроводности за счет увеличения значений r_{\parallel} при сохранении (или даже слабом уменьшении) значений r_{\perp} .

Следует отметить, что низкие значения r_{\parallel} во многих образцах были недостаточно стабильными и имели тенденцию к возрастанию, особенно отчетливую в образцах с большим содержанием иода, характеризующихся малыми величинами T_g .

Состав	T_g, C	Сопротивление до отжига		Сопротивление после отжига	
		$r_{ }, \text{OM}$	r_{\perp}, OM	$r_{ }, \text{OM}$	r_{\perp}, OM
AsSeI	70 ± 2	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
AsSeI	70 ± 2	$3 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{12}$
AsSeI	70 ± 2	$5 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{12}$	—	—
AsSeI	70 ± 2	$6 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$
AsSeI _{0,8}	80 ± 2	$1,5 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	—	—
AsSeI _{0,8}	80 ± 2	$2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
AsSeI _{0,5}	107 ± 2	$1 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$
AsSeI _{0,5}	107 ± 2	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$
AsSeI _{0,5}	107 ± 2	$5 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$
AsSeI _{0,5}	107 ± 2	$5 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$

Полученные результаты, как нам кажется, отчетливо указывают на то, что движение носителей заряда в стеклообразных полупроводниках следует подразделять на движение по макромолекуле и на межмолекулярный перескок, трудность осуществления которого приводит к увеличению сопротивления образцов. Ориентация приводит, очевидно, к значительному уменьшению числа межмолекулярных перескоков при движении носителей заряда вдоль направления вытяжки, а отжиг образцов вызывает свертывание макромолекул, что сопровождается исчезновением анизотропии электропроводности.

Отметим здесь, что именно межмолекулярным перескоком носителей заряда могут быть обусловлены аномальные температурно-частотные характеристики проводимости халькогенидных стеклообразных полупроводников [10–12], связываемые часто с прыжками по примесным состояниям.

Современные модели аморфных полупроводников [13–16] не учитывают особенностей их молекулярной структуры, а потому едва ли могут достаточно полно и детально описать электрические свойства, особенности транспорта и энергетического спектра тех аморфных материалов, которые являются полимерами и, в частности, многих халькогенидных стеклообразных полупроводников.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 апреля 1973 г.

Литература

- [1] Р.Л.Мюллер. Сб. "Стеклообразное состояние", изд. АН СССР, 1960, стр. 61.

- [2] В.А.Романовский, В.В.Тарасов. Сб. "Стеклообразное состояние", изд. АН СССР, 1960. стр. 474.
- [3] В.В.Тарасов, Г.М.Бартенев, А.С.Еремеева, В.А.Ратобыльская, Сб. "Стеклообразное состояние ", изд. Наука, 1965, стр. 167. '
- [4] Б.Т.Коломиец, В.М.Любин, В.П.Шило. ДАН СССР, 201, 988, 1971.
- [5] В.Т.Коломиец, В.М.Любин, В.П.Шило, В.Л.Аveryanov. J.Non-Cryst. Sol., 8-10, 1017, 1972. '
- [6] Ю.А.Божко, Б.Т.Коломиец, В.М.Любин, В.А.Ратобыльская, Л.А.Симонова, В.П.Шило. Труды междунар. конф. по аморфным, жидким и стеклообразным полупроводникам. ч. 1, София 1972 г., стр. 59.
- [7] С.А.Дембовский, А.П.Чернов. Неорганические материалы, 4, 1229, 1968. '
- [8] Т.Е.Нopkins, Р.А.Рasternak, Е.В.Вould, I.Р.Нerdon. J.Phys. Chem., 66, 733, 1962.
- [9] Б.Т.Коломиец, В.М.Любин, В.П.Шило. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 7, 858, 1971.
- [10] А.Е.Оwen, J.М.Рobertson. J.Non-Cryst. Sol., 2, 40, 1970.
- [11] Е.В.Иvkin, В.Т.Коломиец. J.Non-Cryst. Sol., 3, 41, 1970.
- [12] Н.К.Рockstad. Sol. St. Comm., 9, 2233, 1971.
- [13] А.И.Губанов. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. изд. АН СССР, 1963.
- [14] N.Ф.Мott. Phil. Mag., 13, 989, 1966; 17, 1259, 1968; 19, 835, 1969; 22, 7, 1970.
- [15] М.Н.Сohen, Н.Фritzsche, S.Р.Оvshinsky. Phys. Rev. Lett., 22, 1065, 1969.
- [16] М.Н.Сohen. J.Non-Cryst. Sol. 4, 391, 1970.
-