

Ge 对非晶硫系化合物半导体 低温跳跃电导的影响*

陈光华 王印月 吴锦华 甘润今 张仿清
(兰州大学物理系)

提 要

本文研究了硫系化合物玻璃 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{Sb}_2$ 在低温下的电导机理,发现该材料在低温下具有一定的变程跳跃导电特性 ($\ln\sigma \sim T^{-1/4}$), 作者从电子有效负相关能的变化解释了这种现象。

一、引 言

目前最重要的非晶态半导体可分为两大类^[1]: 一类是以 Se 和 As_2Se_3 为代表的硫族 (S、Se、Te) 化合物玻璃; 另一类则是以 Ge 和 Si 为代表的正四面体配位的材料。由于这两类材料在电子结构方面的不同 (硫族原子有一对孤对电子), 因而它们具有十分不同的特性, 例如正四面体配位的材料, 低温下具有变程跳跃导电, 而硫族化合物玻璃在低温下一般没有变程跳跃导电。

本文要讨论的问题是: 如果孤对半导体与正四面体配位的材料形成合金, 即这两类材料之间有一定混合时, 其低温下的电导特性有何变化。Hauser^[2]、Brown^[3] 和 Shimizu^[4] 等人, 已对 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x < 0.5$) 等材料进行了低温电导的测量, 发现在 150—300K 范围内对各种 x 值存在着不同程度的变程跳跃导电。我们对用作开关和存储的非晶态半导体 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{Sb}_2$ 进行了低温电导测量, 发现这种材料也具有一定的变程跳跃电导特性。我们从电子有效负相关能的变化观点, 对这两种现象作了统一的说明。

变程跳跃电导是一种量子隧穿效应, Mott 对这种导电过程进行了理论分析, 其电导率 σ 为^[5]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]. \quad (1)$$

$$T_0 = 18\alpha^4 / \pi k N(E_F). \quad (2)$$

$$\sigma_0 = N(E_F) e^3 \alpha R^2 / kT. \quad (3)$$

其中 $N(E_F)$ 为费米能级 E_F 附近的平均定域化态密度, R 为跳跃时两个态间的平均距离。

* 1979年12月7日收到。

二、样品制备和电导率测量

1. 样品制备 将四种高纯元素,按 $\text{Ge}:\text{Te}:\text{S}:\text{Sb} = 15:81:2:2$ 重量比,在精密天秤(万分之一克)上进行称量,取总量为 3 或 4 克,真空(10^{-4}mmHg)密封在直径为 5—8mm 的石英安瓿内,在 1000°C 的炉子内保温 8—12 小时,最后在冰水中急速淬火形成块状玻璃,再作成形状规则的样品。薄膜样品是由上海硅酸盐研究所用溅射法制备的。

2. 电导率的测量 在样品两端保持恒定的外加小电压(5—15V),当样品的电导随温度升高而变大时,流过样品的电流随之变大。为了便于精确测量,我们将电流的测量转换为与样品相串联的一个标准电阻上的电压测量,测量结果见图 1 和图 2。

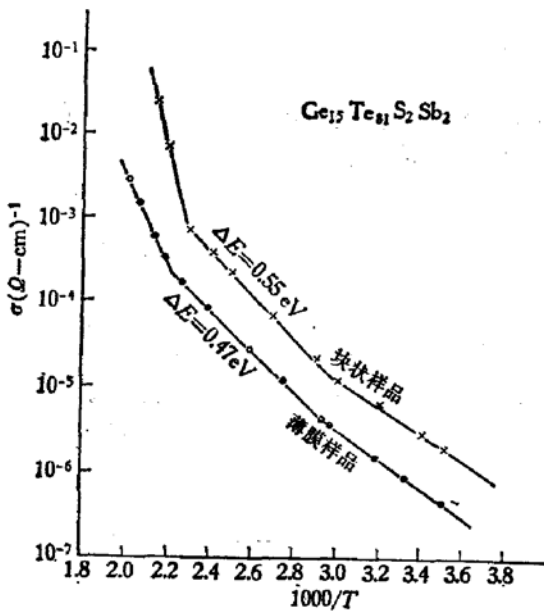


图 1 $\log\sigma$ 同 $\frac{1}{T}$ 关系图

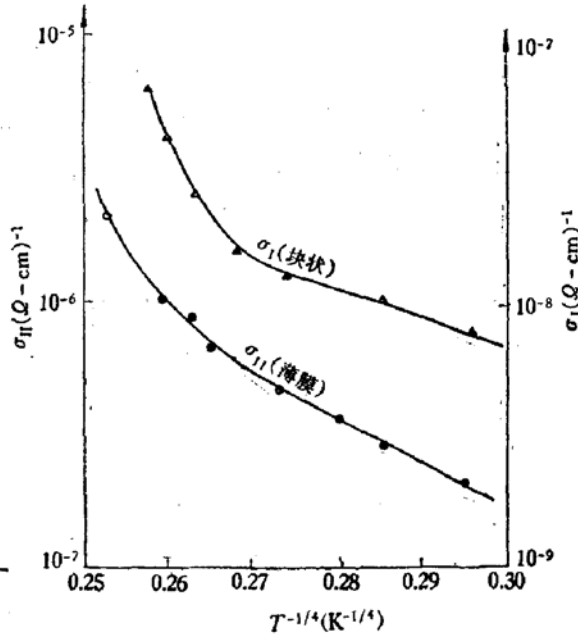


图 2 $\log\sigma$ 同 $T^{-1/4}$ 关系图

从图 2 可以明显地看出: 非晶 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{Sb}_2$ 材料(块状和薄膜)在 130—240K 之间, $\log\sigma$ 同 $T^{-1/4}$ 为一直线关系,说明这种材料在低温下存在着一定的变程跳跃电导。

三、结果讨论

从(1)–(3)式可知,产生变程跳跃导电的条件是 $N(E_F) \approx 0$,即在 E_F 处存在一定的局域化态密度。下面我们讨论,在什么情况下 $N(E_F) \approx 0$; 在什么情况下 $N(E_F) = 0$ 。

许多人对非晶态半导体电导率进行了研究,发现只有四面体键结构的材料(如 a-Ge, a-Si) 在低温下方有 $e^{-(T_0/T)^{1/4}}$ 规律,而通常在硫系玻璃中是没有这个电导关系的,即在硫系玻璃中不存在变程跳跃电导。在理论上,Anderson^[6]、Mott 和 Street^[7]、Mott^[8]、Adler 和 Yoffe^[9] 等人对硫系玻璃没有变程跳跃电导给予了完满的解释,认为硫系玻璃参与导电的电子是来自孤对能带,而不是来自通常的价带。因此 Anderson 提出了“负相关能 ($-U$)”的建议,认为如果声子耦合足够强,由于晶格畸变释放出的能量大于对电子之间的库仑排斥所补偿的能量,于是产生了一个有效的负相关能($-U_1$),这时双电子占据的缺

陷能级(E_x)处于一个比单电子占据能级(E_y)更低的状态,这很适合于电子配对,则 E_x 完全填满电子,而 E_y 完全空着,使 E_F 处于 E_x 和 E_y 之间,在 E_F 处无定域态密度(即 $N(E_F) = 0$),这时不但使 E_F “钉死”,而且也不出现电子自旋信号和变程跳跃电导[见图 3(b)]^[10].

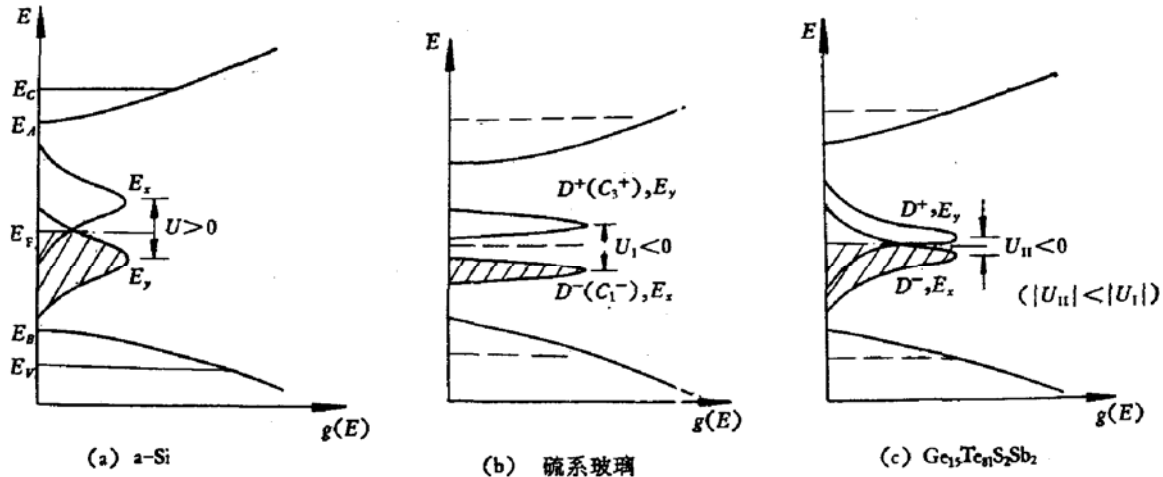
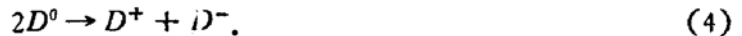


图 3 非晶半导体能带定域态密度图

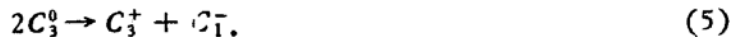
1975 年, Mott 和 Street 等人根据 Anderson 的假设,又提出了“荷电的悬挂键”模型,认为硫系玻璃中的点缺陷是带电的,当没有电子占据时,缺陷态带正电荷(标为 D^+),有一个电子占据时保持电中性(标为 D^0),有两个电子占据时带负电(标为 D^-). 由于中性悬挂键能量较高不稳定,容易转化为 D^+ 和 D^- , 其反应式为



此反应是放热反应.

低温时,一半缺陷是 D^+ , 另一半为 D^- , 而没有 D^0 , 故硫系玻璃中没有电子自旋信号. 又由于只有 D^+ 和 D^- , 因此 E_F 被钉死了. Adler 和 Yoffe 利用负相关能的概念,从量子力学及统计物理的方法也得到了图 3(b) 的结果.

1976 年, Kastner, Adler, Fritzsche^[11] 提出在硫系玻璃中最低的中性缺陷是一个三重配位的硫族原子 C_3^0 , 由于 C_3^0 不稳定, 发生电荷转移而形成能量较低的“换价对: $C_3^+ - C_1^-$ ”, 即



此反应也是放热反应.

其中 C_3^+ 为荷正电的三重配位的硫族原子, C_1^- 为荷负电的一重配位的硫族原子. 由于形成换价对所需要的能量很少, 故在硫系玻璃中大量地存在着换价对(目前也称该模型为 KAF 模型). 换价对同荷电的悬键很类似, 即 C_3^+ 和 D^+ 等价, C_1^- 和 D^- 等价. 这些模型都说明了硫系玻璃中缺陷态上电子相关能是负的.

对于四面体键的非晶材料(如 α -Ge、 α -Si 等), 电子的相关能为正值, E_x 在 E_y 之上, 且两者交叠很大, 致使 E_F 处有很大的定域态密度 [$N(E_F) \approx 0$], 故有变程跳跃电导和自旋共振信号, 其能带如图 3(a) 所示.

本文所研究的 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{Sb}_2$, 是属于硫系玻璃掺有四面体键的非晶半导体, 从我们的实验结果得到了 $\exp(-T_0/T)^{1/2}$ 的关系. 而 Brown^[3]、Hanser^[2]、Shimizu^[4] 等人对四面体键掺有硫族元素的非晶半导体材料 $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 也得到类似的电导关系. 我们认为这种材料的跳跃导电机理来自以下几方面:

(1) Shimizu^[42] 对 Hauser 等人的实验结果进行了解释, 认为 Hauser 的材料是在低温下获得的薄膜, 因此无序度很大, 加宽了 E_x 和 E_y 定域态能带, 使 E_x 和 E_y 产生了很大的交叠. 因此在 E_F 处产生了很大的定域态密度, 即 $N(E_F) \approx 0$, 这种解释也适用于我们的情况.

(2) 更重要的原因是这种材料 ($\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$) 中, 既含有 IV-族的 Ge, 又含硫族的 Te, 其结构与纯硫系玻璃 a-Te 有所差异, 因此这种材料的有效电子相关能 (U_{II}) 相对于无 Ge 的 a-Te (相关能为 U_I) 来说有较小的负值 ($|U_{II}| < |U_I|$), 使 E_x 和 E_y 相距更近了一些, 即 E_x 和 E_y 有可能产生一定的交叠, 使 E_F 处有一定的定域态密度, 其能带如图 3 (c) 所示. 若 Ge 的比例愈大, Ge 起的作用就愈大, 变程跳跃电导就更为明显, 这正是 Brown 和 Shimizu 的实验结果, 在他们的材料中 Ge 占的比例很大, 所得到的变程跳跃电导较大, 直线的温度范围也较宽. 而我们的材料中 Ge 的比例较小, 变程跳跃电导也相对地要小些, 温度的直线范围也较窄, 这正好证实了我们的设想.

其实这种负相关能 $|U|$ 变小的想法, 也在 a-As 中为实验所证实, a-As 处于 IV 族和 VI 族元素之间, 实验发现 a-As 的相关能, 有时偏正, 有时稍为负值^[13]. 最近我们在 $\text{Te}_{55}\text{As}_{35}\text{Si}_{10}$ 玻璃中也测到了变程跳跃电导.

在本工作中, 宋凤琴同志参加了样品的制备和测试工作, 上海硅酸盐所为我们提供了薄膜样品, 闵嗣桂研究员给予了热情而有益的讨论, 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] 陈光华, 王印月, 吴锦华, “非晶态半导体中的电子过程”, 甘肃电子(待发表).
- [2] Hauser, J. J. et al., *Phys. Rev. Letters*, **37**, 868(1976).
- [3] Brown, R. W., and Allgaier, K. S., *J. Non-Crystalline Solids*, **29**, 135—137(1978).
- [4] Shimizu, T. et al., *J. Non-Crystalline Solids*, **33** 1—11(1979).
- [5] Mott, N. F., *Electronic and Structural of Amorphous Semiconductors*, Edited by P. G. Lecomber, (1973).
- [6] Anderson, P. W., *Phys. Rev. Letters*, **34**, 953(1975).
- [7] Street, R. A. and Mott, N. F., *Phys. Rev. Letters*, **35**, 1293(1975).
- [8] Mott, N. F. et al., *Phil. Mag*, **32**, 961(1975).
- [9] Adler, D. and Yoffa, E. J., *Phys. Rev. Letters*, **36**, 1187(1976).
- [10] Street, R. A., *Advances in Physics*, **25**, 397(1976).
- [11] Kastner, M. et al., *Phys. Rev. Letters*, **37**, 1504(1976).
- [12] Shimizu, T., *Solid State Commu*, **25**, 455(1978).
- [13] Greaves, G. N. et al., *Advances. Phys*, **28**, 49—141(1979).

EFFECTS OF Ge ON HOPPING CONDUCTIVITY OF AMORPHOUS CHALCOGENIDE SEMICONDUCTORS AT LOW TEMPERATURES

Chen Guanghua, Wang Yinyue, Wu Jinhua,

Gan Runjin and Zhang Fangqing

(*Department of Physics, Lanzhou University*)

Abstract

This paper presents a research on the conduction mechanism of amorphous chalcogenide glass $\text{Ge}_{13}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{Sb}_2$ at low temperatures. It is found that this material has a certain variable-range hopping conductive property ($\ln \sigma \sim T^{-1/4}$). This phenomenon is explained by the variation of the electronic effective negative correlation energy.