

УДК 541.12.014

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. Костанян, Р. С. Едоян, В. Г. Джавадян, С. Б. Гукасян

О некоторых свойствах полупроводниковых стекол из системы  
Ge-As-Se-Te

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Г. Манвеляном 1/VIII 1972)

Халькогенидные стекла представляют большой интерес для микроэлектроники (<sup>1</sup>). Четверная система Ge-As-Se-Te почти не исследована с точки зрения основы для синтеза халькогенидных стекол, хотя отдельные частные бинарные и тройные системы исследованы довольно хорошо.

Нами были исследованы область стеклообразования части этой четверной системы, плотность, электропроводность, вольтамперная характеристика некоторых из синтезированных стекол. Синтез стекол (свыше 60 составов) проводился по известной методике, в вакуумированных кварцевых ампулах, при интенсивном перемешивании.

Наличие кристаллов в синтезированных стеклах определялось рентгеновским анализом.

Область стеклообразования части системы Ge-As-Se-Te с 5 ат.% германия показана на рис. 1. Эта область почти аналогична области стеклообразования системы Ge-As-Te (<sup>2</sup>).

В области стеклообразования, примыкающей к вершине As в составах, отмеченных крестиками, при синтезе сплавов на внутренней поверхности ампулы образовался возгон, состоящий из мышьяка, и таким образом имело место отклонение состава стекла от исходной шихты. Эти сплавы отмечены на рис. 1 пунктирной линией. Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания.

На рис. 1 изображены изотермы равных плотностей, направление которых совпадает со стороной Se-As, показывающие решающее значение содержания Te для плотности этих стекол. Это обстоятельство понятно, если учесть, что удельный вес аморфного теллура равен 6, стекловидного селена и мышьяка соответственно 4,28—4,30 и 4,7—5,1.

Известно, что халькогенидные стекла обладают способностью переключения и «памяти», проявляющейся на вольтамперной кривой. Для снятия вольтамперной характеристики (ВАХ) синтезированных стекол применялся «бусинковый» метод.

Синтезированные стекла отличались высоким значением порогового напряжения, которое значительно затрудняло снятие ВАХ.

На рис. 2 показаны ВАХ для двух образцов стекол с отрицательным сопротивлением без «памяти» и с «памятью».

Определенных закономерностей обнаружения в исследованных стеклах «памяти» от состава не наблюдается, по-видимому эта способность халькогенидных стекол зависит не только от состава, но и от тепловой «истории», включая и процесс варки.

В связи с этим, некоторый интерес представляет исследование электропроводности халькогенидных стекол в широком температурном

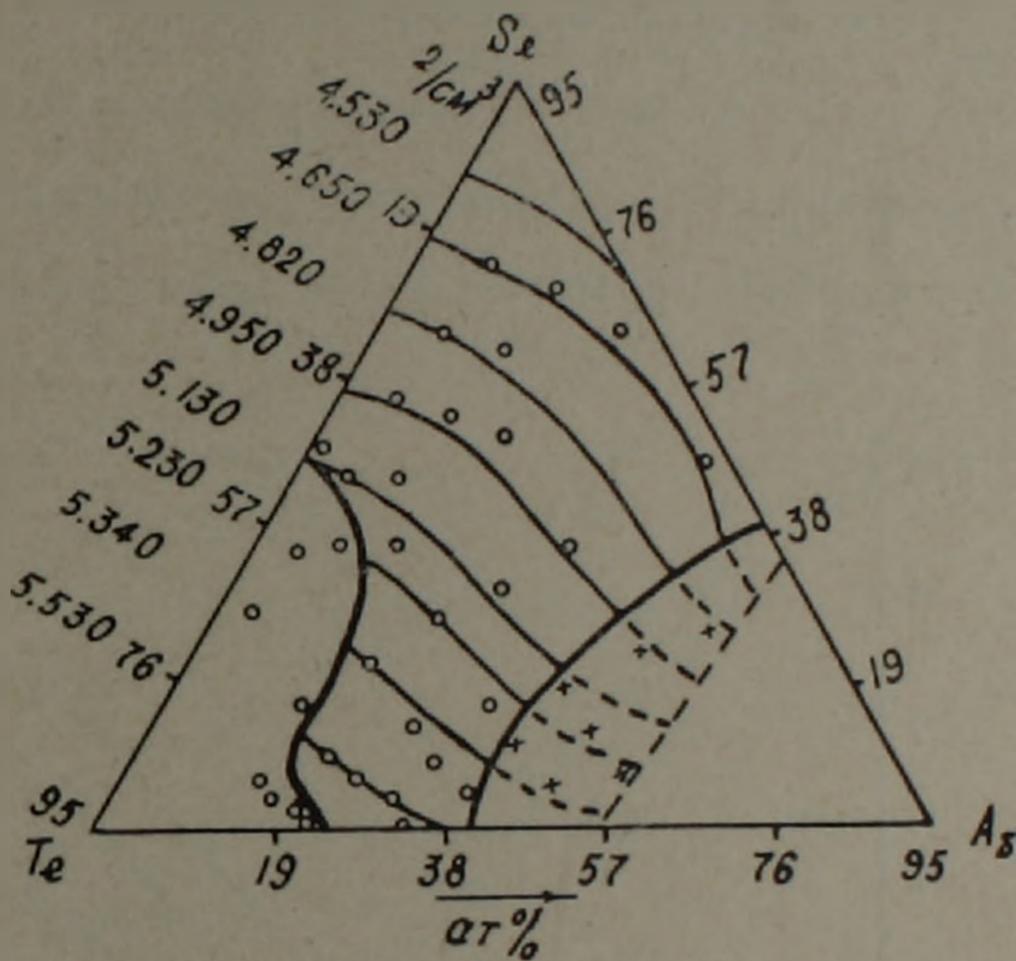


Рис. 1. Область стеклобразования в системе Ge-As-Se-Te при постоянном содержании Ge=5 ат% и изотермы равных плотностей:

o--стекла; ●—стеклокристаллы; +—стекла неопределенного состава

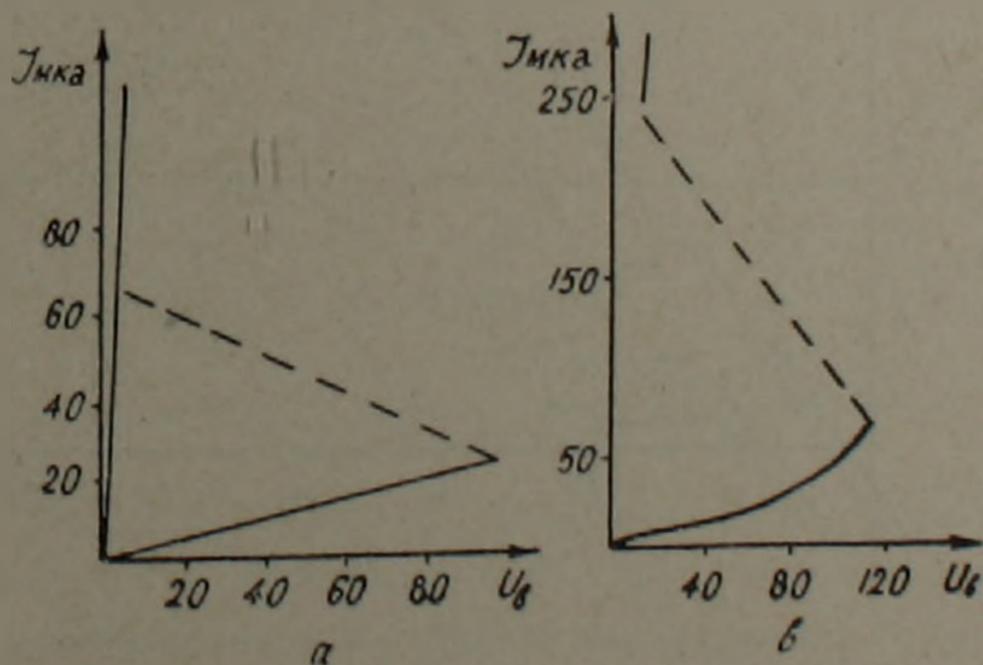


Рис. 2. Вольтамперные характеристики халькогенидных стекол: а—с «памятью»; б—без «памяти»

интервале. Известно, что температурная зависимость электропроводности оксидных стекол с ионной проводимостью на графике  $\lg \gamma - \frac{1}{T}$  выражается вытянутой S-образной кривой с двумя изгибами. Первый изгиб находится вблизи температуры  $T_g$ , а второй, высокотемпературный, по форме своего проявления и по температуре несколько неопределенен (3).

Измерения электропроводности производились в вакуумированных ампулах (ячейках) из пирексового стекла со впаянными платиновыми электродами. Постоянная ячейки определялась с помощью растворов KCl. На рис. 3 и 4 показана зависимость  $\lg R - \frac{1}{T}$  (где  $R$  — сопротивление ячейки) для нескольких из синтезированных стекол. Как видно из рисунка, прямые  $\lg R - \frac{1}{T}$ , характерные для твердых стекол, в области температур 85—185°C претерпевают излом с повышением темпера-

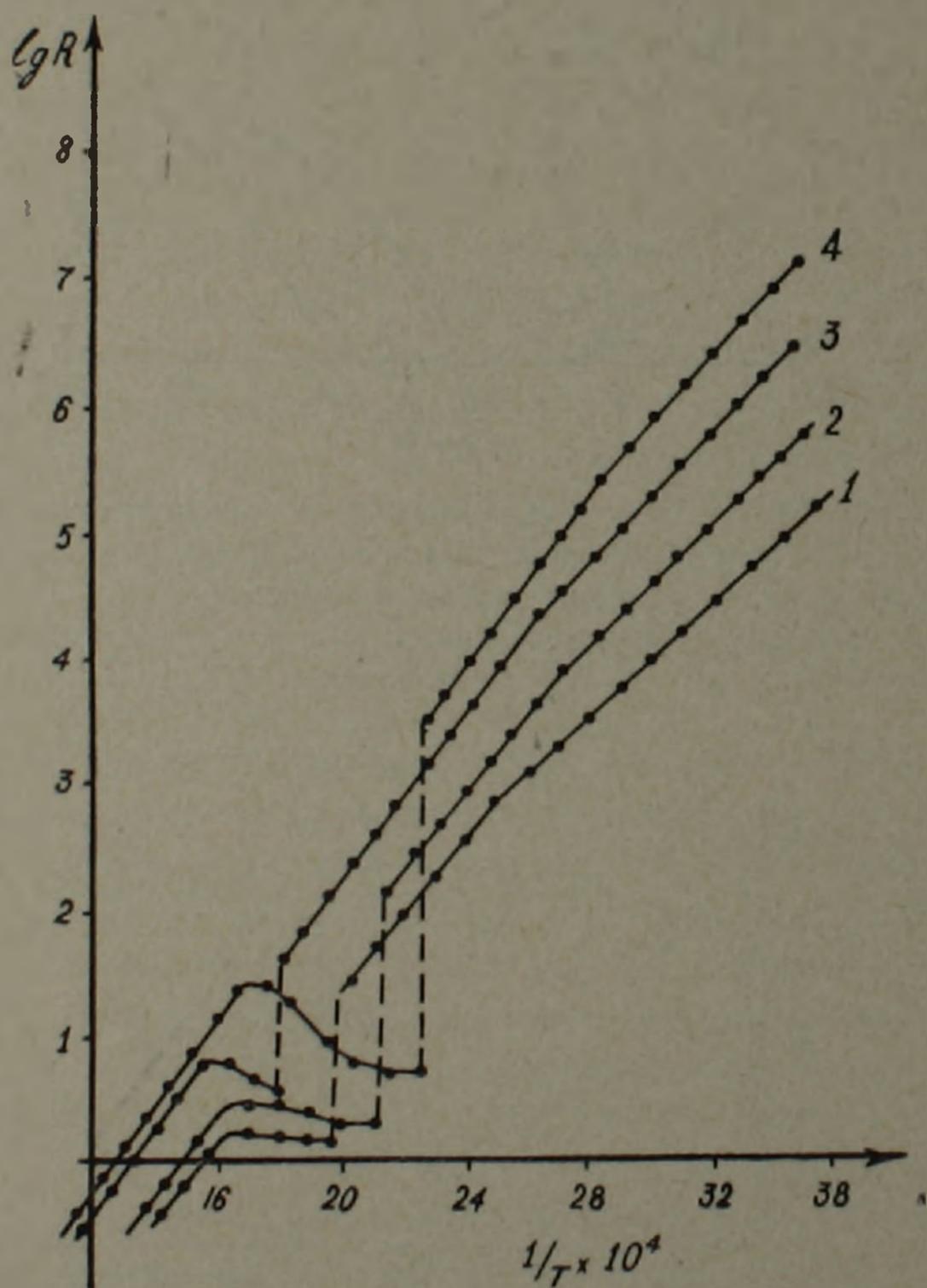


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления стекол в системе Ge-As-Se-Te при постоянном содержании Ge=5 ат%

турного коэффициента проводимости. При более высоких температурах, когда стекло переходит в расплавленное состояние, второй изгиб на графике  $\lg R - \frac{1}{T}$  отсутствует. Из рис. 3 видно, что стекла 1, 2, 3, 4 выше температуры изгиба показывают резкое повышение проводимости, в связи с их кристаллизацией. После кристаллизации, с повышением температуры происходит некоторое увеличение сопротивления, а затем, после расплавления, график  $\lg R - \frac{1}{T}$  снова принимает прямой вид, а наклон прямой совпадает с прежним наклоном (после изгиба). Вероятно процесс кристаллизации в этих стеклах сопровождается металлизацией связей, появлением металлической проводимости,

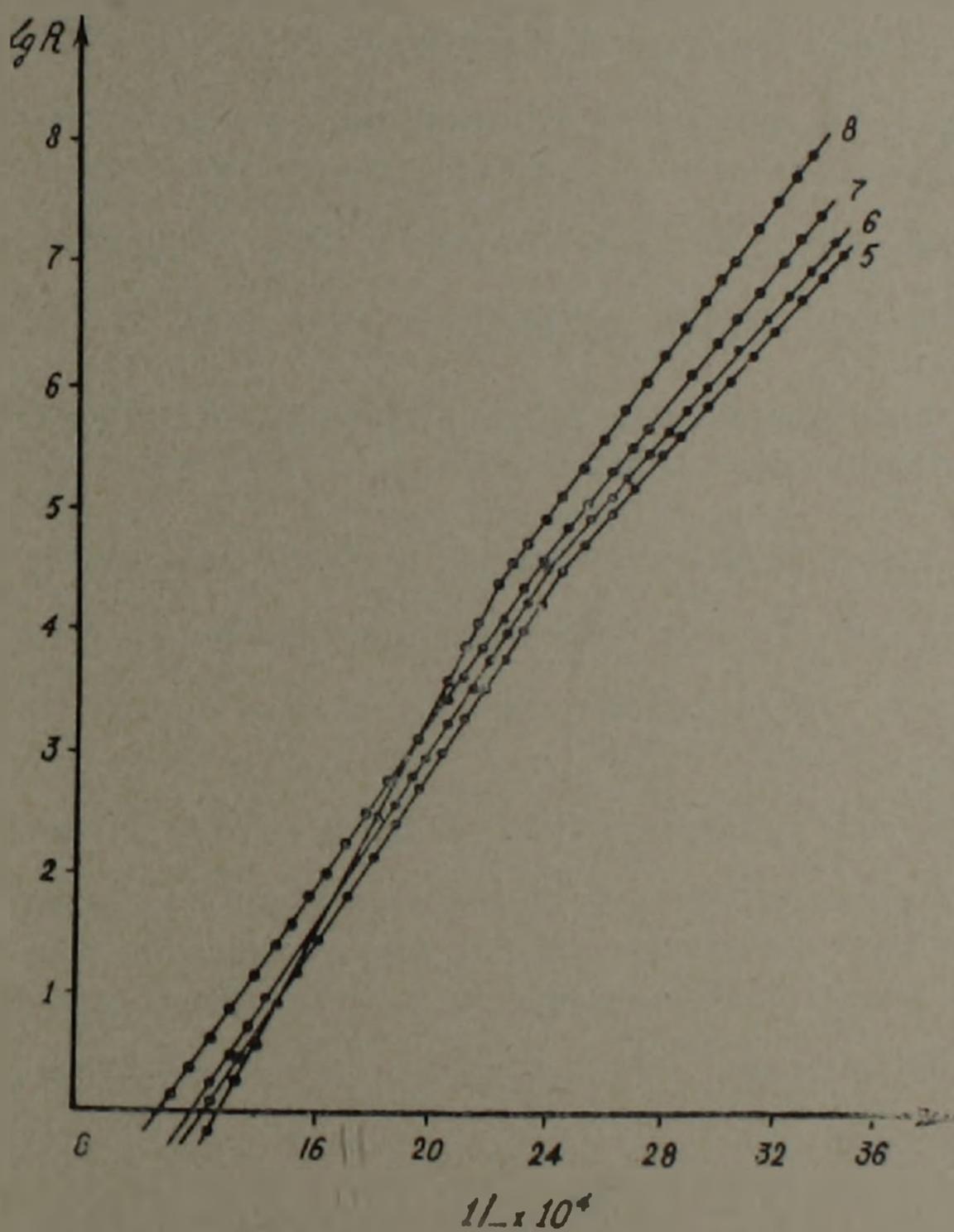


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления стекол в системе Ge-As-Se-Te при постоянном содержании Ge=5 ат%

что и приводит к резкому снижению сопротивления. О наличии металлической проводимости в кристаллизованном стекле свидетельствует повышение сопротивления с температурой прямо после кристаллизации.

После плавления, с приобретением аморфной структуры, зависимость электропроводности от температуры снова принимает прежний характер.

Данные электрических и дилатометрических изменений халькогенидных стекол

№	Составы, ат %				$\lg \sigma_{20^\circ \text{С}} \cdot \text{см}^{-1}$	$E', \text{ эв}$	$E'', \text{ эв}$	Температура изгиба из графика	$T_g$ по дилатометрической кривой	$T_{\text{н.д.}}$ по дилатометрической кривой
	Ge	As	Se	Te						
1	5	45	5	45	4,75	0,45	0,61	125	122	128
2	5	20	20	55	5,35	0,48	0,58	100	96	100
3	5	25	25	45	6,05	0,54	0,65	120	112	118
4	5	5	45	45	6,90	0,57	0,68	90	82	90
5	5	42	18	35	6,90	0,55	0,70	150	146	154
6	5	30	30	35	6,95	0,59	0,76	135	128	132
7	5	6	54	35	7,40	0,60	0,71	145	140	150
8	5	49	21	25	8,00	0,65	0,91	185	180	187

В табл. 1 приведены значения удельной электропроводности при 20°С, энергии активации электропроводности до и после изломов, а также температура изломов на графике  $\lg R - \frac{1}{T}$ . Приведенные данные показывают, что энергия активации после излома повышается на 0,1—0,3 эв.

В таблице приведены также «температуры стеклования» —  $T_g$  и температуры начала деформации  $T_{\text{н.д.}}$  по дилатометрической кривой (4).

Как видно из этих данных, во всех случаях температура изгиба на кривой  $\lg R - \frac{1}{T}$  несколько выше температуры  $T_g$  и более близка к температуре начала деформации  $T_{\text{н.д.}}$ , хотя и последняя температура менее определена, чем  $T_g$ .

Совпадение температур стеклования и изгибов на графике  $\lg R - \frac{1}{T}$  для исследованных халькогенидных стекол свидетельствует о том, что указанный изгиб обусловлен процессами стеклования, а не какими-либо другими причинами (изменение механизма проводимости). Аналогичный излом на графике  $\lg R - \frac{1}{T}$  дают и другие полупроводниковые оксидные стекла (5).

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ԵՒՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԶԱՎԱԴՅԱՆ,  
Ս. Բ. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ge-As-Se-Te սխառնմի կիսահաղորդիչ ապակիների մի քանի  
կատկորյունների մասին

Խաղիսգենիդային ապակիներն իրենց փոխարկչային և «հիշողության»  
հատկութիւնների շնորհիվ մեծ հետաքրքրութիւն են ներկայացնում միկրո-  
90

էլեկտրոնիկայի համար: Հստակացնում բերված են Ge-As-Se-Te քառակի սիստեմի ապակեգոյացման տիրույթի, ապակինների խտության, որոշ ապակինների վուլտամպերային բնութագրի և էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրման արդյունքները: Ապակեգոյացման տիրույթը 5 ատ տոկոս Ge պարունակության դեպքում, ինչպես նաև հավասար խտությունների իզոթերմերը բերված են նկ. 1-ում: Ուսումնասիրված ապակիններն ունեն կամ փոխարկչային, կամ «իշոզույթյան» հատկություն (նկ. 2): Այդ հատկությունների կապն ուսումնասիրվող ապակինների բաղադրության հետ հաստատելի չի հաջողվել: Ենթադրվում է, որ սյդ հատկությունների ի հայտ գալն արդյունք է նաև մի շարք այլ պարամետրների ազդեցության: Նկ. 3 և աղյուսակում բերված են մի շարք ապակինների էլեկտրահաղորդականության արդյունքները լայն ջերմաստիճանային տիրույթում:

Բերված տվյալները ցույց են տալիս, որ ինչպես և իոնական հաղորդականություն ունեցող օքսիդային ապակիններում, խալիոգենիդայիններում ևս ապակեցման  $T_g$  ջերմաստիճանի մոտ  $\lg \gamma - \frac{1}{T}$  ուղիղը ցույց է տալիս բեկում, որն արդյունք է ապակեցման պրոցեսի:

#### ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> А. А. Милов, Электронная техника, серия VI, Микроэлектроника, вып. 3, 1971.  
<sup>2</sup> Вестник Ленинградского Университета, 22, физика—химия, вып. 4, стр. 122 (1970).  
<sup>3</sup> К. А. Костанян и Е. А. Ерзнкян, Арм. хим. ж., т. 23, 211 (1970). <sup>4</sup> О. В. Мазурин, А. С. Тотеш, М. В. Стрельцина и Т. П. Швайко-Швайковская, Тепловое расширение стекла, «Наука», Л., 1969. <sup>5</sup> В. Г. Джавадян, Р. С. Едоян, С. Б. Гукисян, Тезисы докладов к III Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла, Ереван, стр. 21, 1972.