

Электронная проводимость в пленках селенида и теллурида германия при ионной имплантации висмутом

© Я.Г. Федоренко

Advanced Technology Institute, Department of Electronic Engineering, University of Surrey,
Guildford, GU2 7XH, United Kingdom

(Получена 19 июля 2014 г. Принята к печати 13 мая 2015 г.)

Исследовано легирование пленок GeTe и GeSe висмутом методом ионной имплантации, и показана возможность изменения типа основных носителей заряда. Ионная имплантация висмута приводит к понижению частот фононных мод, характерных для связей Ge–Te в GeTe и Ge–Se в GeSe. Установление электронной проводимости сопровождается структурной реконструкцией аморфной матрицы, что проявляется в спектрах комбинационного рассеяния в подавлении колебательных мод, обусловленных гомополярными связями германия в GeTe и селена в GeSe.

Халькогенидные аморфные полупроводники, содержащие серу, селен или теллур, являются частью обширного семейства стеклообразных полупроводников, рассматривающихся в качестве сред хранения и обработки информации [1], материалов для сенсоров [2], устройств нелинейной оптики, оптоволокон специального назначения, лазеров [3], неорганических фоторезистов [4]. При использовании аморфных халькогенидов в устройствах электроники и оптоэлектроники необходимо иметь возможность управлять их электронными свойствами, что представляется нетривиальной задачей, поскольку структурная подвижность аморфных халькогенидов обуславливает образование координационных дефектов, называемых парами переменной валентности [5]. Валентные связи примеси насыщены, а образование заряженного донора или акцептора невозможно. Данная интерпретация легирования аморфных халькогенидов, однако, была подвергнута сомнению первыми экспериментальными данными по обнаружению электронной проводимости в халькогенидных стеклах германия, легированных висмутом [6] или свинцом [7] в концентрации порядка 8–9 ат% в расплаве. Идея возможности получения p – n -переходов на основе аморфных халькогенидов послужила катализатором в исследовании механизма установления электронной проводимости. Предполагалось, что электронная проводимость возникает в результате нарушения равновесия между отрицательно и положительно заряженными дефектами [6]. Эксперименты по исследованию захвата позитронов точечными дефектами в легированном галлием селениде германия позволили объяснить увеличение проводимости наличием кристаллической фазы в аморфной матрице и образованием обусловленных оборванными связями атома халькогена D^- -центров на границе раздела фаз [8]. Модель, связывающая возможность легирования аморфных халькогенидов с наличием микрокристаллических областей и увеличением жесткости аморфной матрицы, рассматривалась в работе [9]. Как показали дальнейшие исследования, возникновение электронной проводимости следует

из химической природы этих полупроводников, определяющей их структурные и электронные свойства [10]. Учитывая отличие электроотрицательности (~ 0.5) висмута или свинца от атома халькогена, не исключена возможность орбитальной гибридизации и образования полярной ковалентной связи. В предположении $sp3d2$ гибридизации висмута или свинца энергетическое положение $sp3d2$ зоны таково, что $sp3d2$ уровни находятся над уровнями неспаренных электронов отрицательно заряженного атома халькогена. Перекрытие незаполненных орбиталей $sp3d2$ с заполненными sp орбиталями неподеленных пар халькогена может приводить к стабилизации связи. Перенос электронов осуществляется по $sp3d2$ незаполненным состояниям. Предполагалось, что с увеличением концентрации висмута происходит уширение $sp3d2$ зоны и зоны C_1^- состояний, что облегчает перенос электронов. Изменяя энергетическое положение зоны неспаренных электронов, можно варьировать проводимость аморфных халькогенидов. При легировании атомами тяжелых элементов одной из причин стабилизации неподеленной пары халькогенида, понижающей энергетический барьер образования дефектов, может быть сильная поляризация висмута или свинца, на что указывалось ранее в работе [11]. В работе [10] также обсуждается „модель дефектов“, связывающая наступление электронной проводимости с генерацией C_1^- центров. Модель предполагает перенос заряда в аморфных полупроводниках при участии дефектов C_3^+ и C_1^- . В этом случае энергия активации проводимости на постоянном токе E_A и есть энергия активации образования заряженных дефектов. Однако E_A определяется пространственной близостью атомов халькогена, что могло бы проявляться в кинетике изменения E_A как функции концентрации вводимой примеси. Согласно данной модели электронная проводимость независима от выбора аморфного халькогенида, и всегда возможна при условии оптимального взаимного положения атомов халькогена, поскольку природа пар переменной валентности одинакова. В данной работе исследовано легирование пленок GeTe и GeSe висмутом методом ионной имплантации, и показана возможность изменения типа основных носителей заряда.

† E-mail: janina.fedorenko@gmail.com

Stephenson Institute for Renewable Energy, The University of Liverpool,
Chadwick Building, Peach Street Liverpool, L69 7ZF

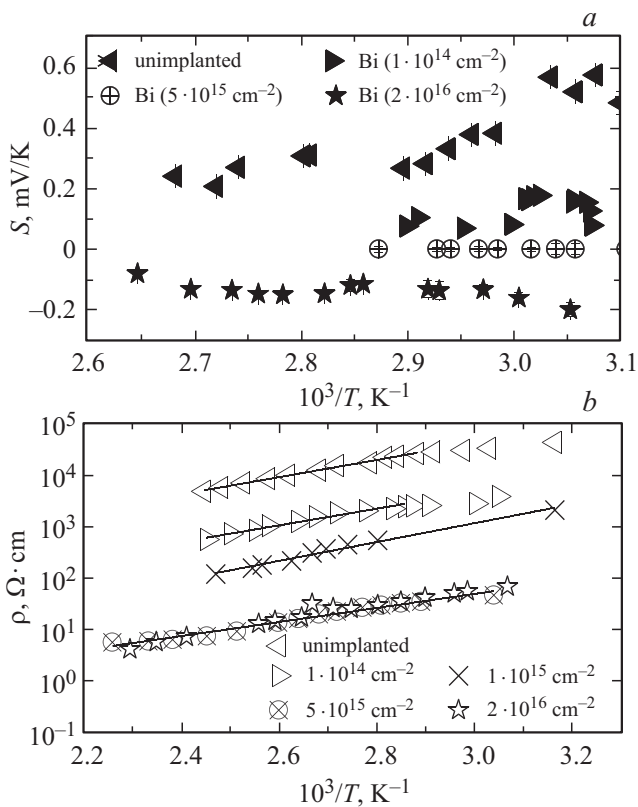


Рис. 1. Термоэдс (а) и удельное сопротивление (b) пленок GeTe при различных дозах имплантации висмутом.

Пленки GeTe и GeSe толщиной 100 нм были получены высокочастотным распылением в атмосфере аргона на кварц, проводимость которого была на несколько порядков ниже, чем проводимость исследуемых пленок. Ионная имплантация висмута с энергией 190 кэВ в диапазоне доз $1 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ проводилась в установке Danfysik. Изучение распределения состава пленок по толщине осуществлялось методом обратного резерфордовского рассеяния ускоренных ионов гелия, направленных по нормали к поверхности. Эксперимент содержал три группы образцов. Первые две группы составляли пленки GeTe и GeSe, однородные по составу. В этих образцах наблюдалась электронная проводимость. Пленки GeTe, обогащенные германием в приповерхностной области, составляли третью группу, где электронная проводимость не наблюдалась. Электрические измерения проводились с использованием анализатора параметров Keithley 4200 SCS и преусилителя 4200-PA, подсоединенного к измерительным контактам. Термоэдс измерялась при помещении образца между медным блоком и закрепленным с противоположной стороны резиновым нагреваемым элементом. Температура определялась термопарой К-типа, закрепленной непосредственно вблизи точки контакта. Образцы были защищены от внешнего электромагнитного поля. Спектры обратного комбинационного рассеяния регистрировались в установке Renishaw 2000 при возбуждении на 514 нм фокуси-

рованным 3 мкм лучом мощности ~ 4 мВт во избежание нагрева образца за время записи сигнала 150–300 с.

Проводимость и коэффициент Зеебека для пленок теллурида германия в зависимости от дозы имплантации висмута термоэдс уменьшается и меняет знак (рис. 1, а), что свидетельствует о смене типа основных носителей заряда. Проводимость (рис. 1, b) следует термоактивационному закону с энергией активации $E_A = 0.7 - 0.8$ эВ, характерной для GeTe до имплантации. Уменьшение E_A до значений 0.2–0.25 эВ наблюдалось при дозах имплантации висмута, превышающих $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Качественно подобное поведение изменения термоэдс и проводимости с увеличением дозы имплантации висмута в пленки GeSe следует из рис. 2. Энергия активации проводимости, как указано на рис. 2, b, уменьшается довольно резко после имплантации висмута при дозах, больших $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Температурная зависимость термоэдс при некоторых дозах имплантации, как, например, $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, могла проявлять гистерезисный характер, что обозначено на рис. 2, a символами (\star , \star). Подобное поведение наблюдалось и в других пленках аморфных халькогенидов, например, Ga–La–S–O после имплантации висмутом в том же узком интервале

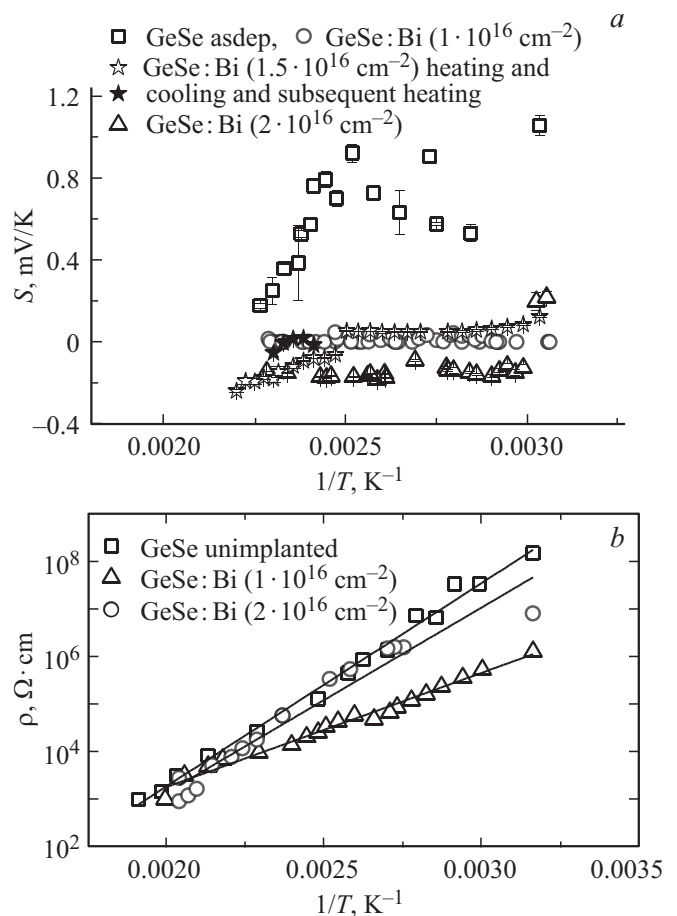


Рис. 2. Термоэдс (а) и удельное сопротивление (b) пленок GeSe при различных дозах имплантации висмутом.

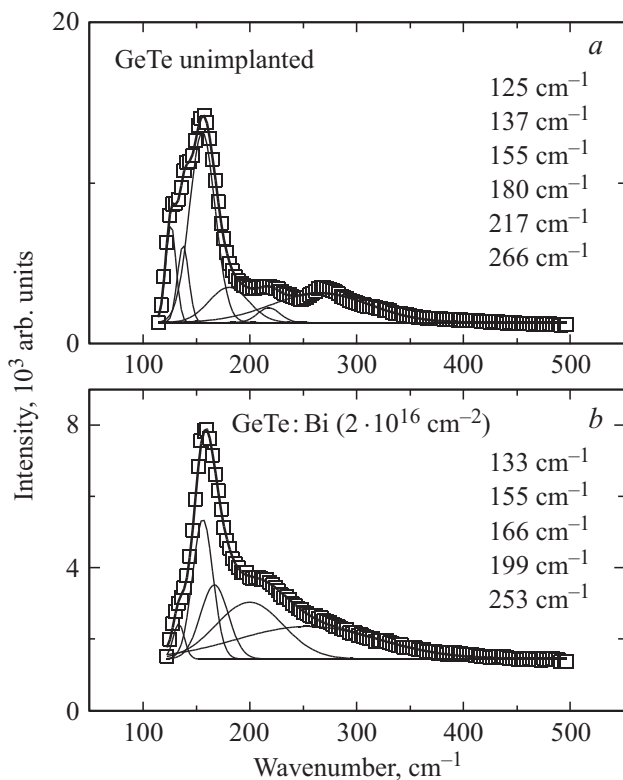


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния пленок GeTe до (a) и после (b) имплантации висмутом. В имплантированных образцах наблюдалась электронная проводимость.

доз, что предполагает вклад дырочной и электронной компонент проводимости. Механизм проводимости исследуемых пленок рассматривался с учетом вклада двух типов носителей заряда [12] и согласуется с моделью прыжковой проводимости малых поляронов [13].

Следует заметить, смена знака основных носителей заряда в GeTe и GeSe при ионной имплантации наблюдалась при доле висмута на 2 порядка меньшей, чем при легировании в расплаве. Для понимания специфики ионной имплантации в пленки аморфных халькогенидных полупроводников необходимо учесть следующее. Энергия дефектообразования в аморфных полупроводниках мала и может быть значительно меньше, чем kT_g , где T_g — температура стеклования [14]. Временной масштаб взаимодействия каскада и мишени позволяет рассматривать ионную имплантацию как процесс ультрабыстрого охлаждения, возможно, благоприятный для инициации реакций переключения связей и возникновения заряженных дефектов.

Спектры комбинационного рассеяния пленок теллурида германия до и после ионной имплантации представлены на рис. 3. Как следует из анализа спектра на рис. 3, a, положение пиков при 125, 137, 155, 180, 217, и 266 cm^{-1} согласуются с известными данными [15,16]. Интерпретация спектра зависит от предположения о локальном окружении атомов германия. Если исходить из того, что германий может находиться в дефектных

октаэдральных структурных единицах, зоны в области частот, меньших 190 cm^{-1} , соответствуют фоновым модам этих структурных единиц, а антисимметричные валентные колебания тетраэдров проявляются на частотах выше 190 cm^{-1} [16]. Таким образом, фоновые моды на 125, 137, 155 cm^{-1} могут быть идентифицированы как связанные с дефектными октаэдрами. Предположительно, колебания в области частот 125 cm^{-1} обусловлены существованием октаэдральных структур, соединенных по углу. Пик на частоте 180 cm^{-1} мог бы быть обусловлен вкладом тетраэдров — либо изолированных, либо с общим углом; пик на 217 cm^{-1} — изолированных тетраэдров. Известно, что зона на 220 cm^{-1} появляется в результате антисимметричных валентных колебаний связей Ge—Ge и наблюдается на более высоких частотах с ростом числа гомополярных связей в тетраэдре. Размытая и слабая зона при 275 cm^{-1} была идентифицирована как принадлежащая колебаниям Ge—Ge в *a*-GeTe с избыточным содержанием германия [16] и может соответствовать колебательным модам, наблюдаемым в данной работе на 266 cm^{-1} (рис. 3, a). После имплантации (рис. 3, b) зона при 125 cm^{-1} не идентифицируется, напротив, на частоте 166 cm^{-1} появляются колебательные моды, связанные с октаэдральными единицами, вероятно, имеющими общие краевые атомы. Относительный вклад фоновых мод, характерных для октаэдральных структур германия, ослаблен в имплантированных образцах, поскольку тетраэдральная конфигурация энергетически более выгодна, или коэффициент поглощения в имплантированных образцах возрастает. Некоторый сдвиг колебательных мод в область низких частот объясняется уменьшением вклада тетраэдров, содержащих гомополярные связи германия.

Зоны, существовавшие до имплантации на частотах 217 и 266 cm^{-1} проявляются на частотах 199 и 253 cm^{-1} в имплантированных висмутом образцах. Положение пика, наблюдаемого до имплантации на частоте 137 cm^{-1} , рис. 3, a, сдвигается к 133 cm^{-1} после имплантации висмута с дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, рис. 3, b. Особенность спектра на частоте 139 cm^{-1} авторы работы [17] связывают с окислением германия при хранении образцов, что вероятнее всего наблюдается и в исследуемых пленках. Сдвиг фоновых мод в область меньших частот предполагает ослабление связей Ge—Te и Ge—Ge и возможную локальную реорганизацию аморфной структуры. Качественно подобные результаты по уменьшению вклада тетраэдральных структурных единиц и появление соответствующих GeTe₆ фоновых мод, характерных для кристаллического GeTe, представлены и обсуждены в работе [17] для случая ионной имплантации германия в пленки аморфного теллурида германия, что предполагает образование более упорядоченного состояния аморфной матрицы и, возможно, увеличение ее координации. Тетраэдральная координация германия предпочтительна при образовании гомополярных связей в GeTe.

При ионной имплантации висмута не все образцы GeTe одного и того же состава проявляли электронную проводимость. Электронная проводимость не наблюдалась в образцах GeTe, где колебательная мода на 273 см^{-1} , обусловленная структурными дефектами германия, хотя и сдвигалась в сторону меньших частот, но все же ясно определялась, как видно из сравнения спектров, приведенных на рис. 4, *a* и *b*. Изменения фононного спектра при имплантации висмута в GeTe, представленные на рис. 3 и 4, предполагают, что установление электронной проводимости сопровождается увеличением длины связи Ge–Ge или ее разрывом. Весьма слабая зависимость Ge–Te и Ge–Ge колебательных мод от дозы имплантации наблюдалась также при имплантации Al или Xe в образцы GeTe, спектры рамановского рассеяния которых для случая имплантации висмутом показаны на рис. 4. Термоэдс в образцах, имплантированных Al или Xe, хотя и уменьшалась, но была положительна. Следовательно, при ионной имплантации сам факт изменения проводимости в аморфных халькогенидах не связан с величиной атомной массы и зарядовым состоянием имплантированного элемента, а скорее обусловлен однородностью состава пленок и, как следствие, возможной неоднородностью распределения длин связей.

Спектры комбинационного рассеяния для пленок GeSe до и после имплантации висмутом показаны на рис. 5. Особенность спектра на частоте 250 см^{-1} ,

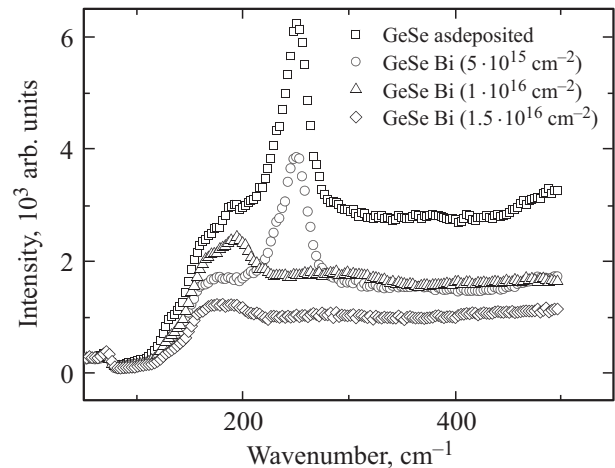


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния пленок GeSe до (а) и после (b) имплантации висмутом.

характеризующая колебания связи Se–Se в цепях и кольцах, как в аморфном селене, в имплантированных висмутом образцах GeSe с электронной проводимостью не наблюдается. Полносимметричная валентная мода при 198 см^{-1} , характерная для GeSe_4 тетраэдра [18], слабо выражена, а после имплантации висмута почти неразличима. Ионная имплантация влияет на степень разупорядоченности системы, т.е. на относительную интенсивность внутривенных и межзвенных взаимодействий в аморфной матрице.

В рамках известных моделей, учитывающих зонную структуру аморфных халькогенидов, результаты данной работы предполагают, что увеличение проводимости и изменение знака основных носителей заряда могут быть объяснены понижением энергии основного состояния электронов у потолка зоны неспаренных электронов, а также изменением взаимного энергетического положения уровней примесного атома и зоны неспаренных электронов халькогена. Уменьшение вклада тетраэдров в спектрах комбинационного рассеяния GeTe и GeSe после имплантации висмутом предполагает образование более упорядоченной аморфной структуры, что согласуется с известными теоретическими представлениями о роли структурного фактора при легировании полупроводников на основе аморфных халькогенидов.

Список литературы

- [1] Y. Li, Y. Zhong, L. Xu, J. Zhang, X. Xu, H. Sun, X. Miao. Sci. Rep., **3**, 1 (2013).
- [2] J. Charrier, M.-L. Brandily, H. Lhermite, K. Micheld, B. Bureau, F. Verger, V. Nazabal. Sensors Actuators B, **173**, 468 (2012).
- [3] E.M. Dianov. Light: Science & Applications, **1**, e12 (2012).
- [4] Bi J. Zeng, J.Z. Huang, Ri W. Ni, N.N. Yu, W. Wei, Y.Z. Hu, Z. Li, X.S. Miao. Sci. Rep., **4**, 1 (2014).

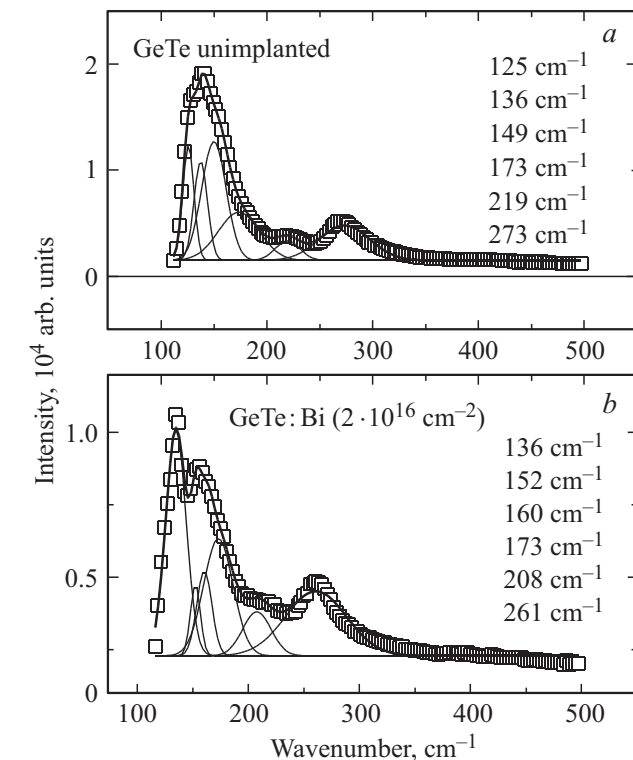


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния пленок GeTe до (а) и после (b) имплантации висмутом. В имплантированных образцах электронная проводимость не наблюдалась.

- [5] R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975); M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976); G. Lucovsky. Phil. Mag. B, **39**, 513 (1979).
- [6] N. Tohge, T. Minami, Y. Yamamoto, M. Tanaka. J. Appl. Phys., **51**, 1048 (1980); N. Tohge, Y. Yamamoto, T. Minami, M. Tanaka. Appl. Phys. Lett., **34**, 640 (1979).
- [7] N. Tohge, T. Minami, M. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, **37**, 23 (1980).
- [8] B.V. Kobrin, V.P. Shantarovich, M.D. Mikhailov, E.Yu. Turkin. Physica Scripta, **29**, 276 (1984).
- [9] Т.Ф. Мазец, К.Д. Цэндин. ФТП, **24**, 1953 (1990).
- [10] B. Vaidhyanathan, S. Murugavel, S. Asokan, K.J. Rao. J. Phys. Chem. B, **101** (47), 9717 (1997).
- [11] S.R. Elliott, A.T. Steel. Phys. Rev. Lett., **57**, 1316 (1986).
- [12] Y.G. Fedorenko, M.A. Hughes, J.L. Colaux, C. Jeynes, R.M. Gwilliam, K.P. Homewood, J. Yao, D.W. Hewak, T.-H. Lee, S.R. Elliott, B. Gholipour. Proc. SPIE, **8982**, 898 213 (2014).
- [13] S.A. Bailya, D. Emin, H. Lic. Sol. St. Commun., **139**, 161 (2006).
- [14] K. Shimakawa, S. Inami, T. Kato, S.R. Elliott. Phys. Rev. B, **46**, 10062 (1992).
- [15] M. Upadhyaya, S. Murugavel, M. Anbarasu, T.R. Ravindran. J. Appl. Phys., **110**, 083 711 (2011).
- [16] R. Mazzarello, S. Caravati, S. Angioletti-Uberti, M. Bernasconi, M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., **104**, 085 503 (2010).
- [17] R. De Bastiani, E. Carria, S. Gibilisco, M.G. Grimaldi, A.R. Pennisi, A. Gotti, A. Pirovano, R. Bez, E. Rimini. Phys. Rev. B, **80**, 245 205 (2009).
- [18] P.M. Bridenbaugh, G.P. Espinosa, J.E. Griffiths, J.C. Phillips, J.P. Remeika. Phys. Rev. B, **20**, 4140 (1979).

Редактор Т.А. Полянская

Electron conductivity in GeTe and GeSe upon ion implantation of Bi

Ya.G. Fedorenko

Advanced Technology Institute,
Department of Electronic Engineering,
University of Surrey,
Guildford, GU2 7XH, United Kingdom

Abstract This paper presents results on ion implantation of bismuth in GeTe and GeSe films. Electron conductivity in these films is attained at the Bi implantation doses higher than $(1.5-2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The conductivity and the thermopower of amorphous chalcogenide films are investigated. In conjunction with the structural modification in the films as revealed using Raman spectroscopy, the results suggest the structural re-arrangement of the amorphous network occurs via weakening the bonds of a lower energy. The onset of electron conductivity is hindered by a strongest bond in an alloy. In GeTe, this is the Ge-Ge bond.