

УДК 661.872.28

Вплив домішки вісмута на структуру та фізичні властивості аморфних плівок GeSe

Романюк Р.Р., Дуцяк І.С., Миколайчук О.Г.

Львівський держуніверситет ім.Ів.Франка, вул.Кирила і Мефодія, 8а, Львів, Україна

Досліджено вплив домішок Ві на структуру, електрофізичні та оптичні властивості аморфних плівок GeSe. На основі електрофізичних досліджень встановлено, що плівки $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x \leq 0 \leq 15$) є аморфними і їхня структура описується в рамках моделі характерної для твердих розчинів GeSe-Bi₂Se₃. З уведенням Ві електропровідність збільшується та відбуваються зміни в механізмі провідності, ширина оптичної щілини E_0 зменшується, а обернений нахил експоненціальної ділянки краю поглинання $d(h\nu)/d\ln\alpha$, збільшується. Робиться висновок, що домішка Ві певних концентрацій в аморфних плівках GeSe приводить до локальної мікрогетерогенності в структурній організації атомної системи та змін в електронно-дефектній підсистемі.

Ключові слова: аморфні плівки, структура, фізичні властивості, домішка, халькогеніди германію.

Стаття поступила до редакції 25.11.1999; прийнята до друку 11.12.1999

I. Вступ

Домішки вісмута при певних концентраціях в склоподібних і аморфних халькогенідних напівпровідниках викликають значні зміни в їхніх атомній та електронно-дефектній підсистемах, унаслідок чого простежується можливість направлено керування фізичними властивостями цих об'єктів [1, 2]. Тривалий час дослідниками дискутувалася проблема щодо механізмів входження домішки Ві в такі некристалічні матриці та природи формування нею відповідних електронних станів в енергетичній щілині, що відповідають за інверсію знаку провідності з р- на n-тип [1, 2].

Щодо некристалічних матеріалів системи Ge-Se з домішкою Ві, то в цьому напрямку найбільш широко вивчалися склоподібні зливки та частково тонкі плівки складів GeSe₂ та Ge₂Se₃ [3, 4]. Водночас особливості впливу домішок Ві на

структуру та властивості тонких плівок GeSe вивчено ще недостатньо.

Метою роботи було вивчити вплив добавок Ві на структуру, електрофізичні та оптичні властивості аморфних плівок GeSe.

II. Експериментальна частина

Сплави $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x=0,03; 0,07; 0,10; 0,15$) виготовляли методом синтезу вихідних компонент в евакуйованих кварцових ампулах при залишковому тиску 10^{-2} Па, у процесі синтезу ампули з розплавами піддавали вібрації, сплави гартували в холодній воді.

Тонкоплівкові конденсати отримували методом дискретного випаровування у вакуумі 10^{-4} Па з використанням установки ВУП-5. Молекулярні пучки конденсували на різносортні підкладки (скло, кварц, ситал, свіжі сколи монокристалу KCl) при T_p



Рис.1. Інтерференційна функція $i(S)$ (а) та КРРА (б) для аморфних плівок GeSe (ліворуч) і $(\text{GeSe})_{0,85}\text{Bi}_{0,15}$, розраховані для різних значень верхньої межі інтегрування $S_2, \text{Å}^{-1}$: 1-8,0; 2-9,0.

$=293\text{K}$. Товщину плівок визначали оптично за методикою передбаченою у ВУП-5, а також з використанням інтерференційного мікроскопа МІИ-4.

Електронограми плівок, напилених на сколах КСІ, знімали на електроно-графі ЕГ-100М при прискорювальній напрузі $U = 80\text{kV}$ з використанням методики обертового сектору [6]. Фотометрували електронограми на мікрофотометрі МФ-4, а в якості еталону для встановлення міри кривих експериментальної інтенсивності за значеннями оберненого вектора розсіювання використовували електронограми від полікристалічних плівок Au.

Температурні залежності питомої електропровідності вимірювали у вакуумному кріостаті в межах $T = 150\text{-}400\text{K}$ за методикою [7] з використанням електрометричного приладу В7Е-42. Як електричні контакти використовували напилені резистивно у вакуумі на підшарах з Сг тонкоплівкові площадки з Al або Cu,

температурою вимірювали проградуєваною термодушкою мідь-константан.

Оптичні властивості конденсатів досліджували на приладі КСВУ-12 в спектральній області $600\text{-}1000\text{nm}$. У зразках товщиною $d > 1 \mu\text{m}$ на спектрах пропускання в області прозорості простежувались інтерференційні смуги, за даними яких згідно методики [8] обчислювали показник заломлення та товщину плівок.

Обробка експериментальних результатів, розрахунок кривих радіального розподілу атомної густини (КРРА) і фізичних параметрів велась за створеними програмами на ПК. Похибки при визначенні електорофізичних та оптичних характеристик не перевищували $1,3\%$ при п'ятикратному вимірюванні вихідних параметрів.

III. Результати

Під час знімання електронограм з

Таблиця 1.

Значення S , при яких простежуються максимуми на кривих $i(S)$, положення координаційних максимумів r_i та значення експериментально визначених площ $Q_{\text{експ}}$ під першими координаційними максимумами на КРРА.

Хімічний склад конденсатів	$S_1, \text{Å}^{-1}$	$S_2, \text{Å}^{-1}$	$S_3, \text{Å}^{-1}$	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$Q, \text{кв.од.}$
GeSe	2,05	3,43	5,66	2,41	4,02	5,90	2,38
$(\text{GeSe})_{0,93}\text{Bi}_{0,07}$	2,07	3,48	5,68	2,53	4,11	5,98	2,34
$(\text{GeSe})_{0,85}\text{Bi}_{0,15}$	2,10	3,47	5,76	2,60	4,20	6,05	2,20

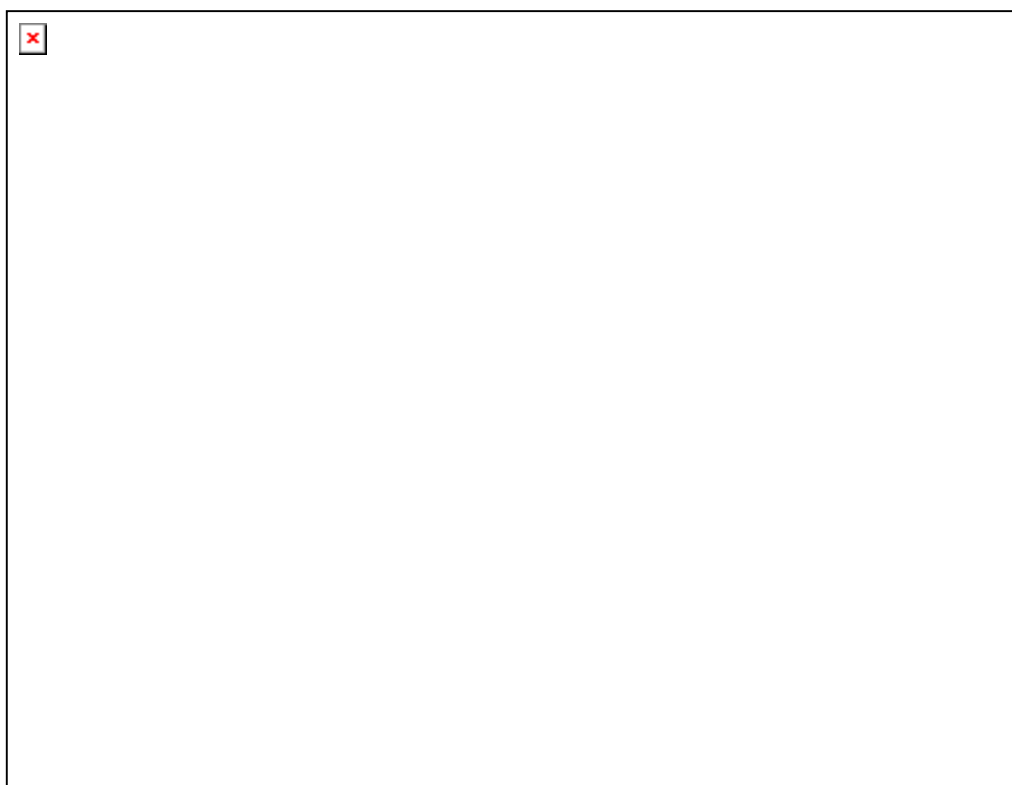


Рис.2. Залежності статичної електропровідності від $10^3/T$ (а) та в координатах Мотта (б) аморфних плівок $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$.

використанням методики обертового сектора інтенсивність розсіяного випромінювання вимірювали до значень $S = 9 \text{ Å}^{-1}$. Когерентну складову інтенсивності розсіяного випромінювання $i(S)$ визначали за методом [6], який дозволяє її визначення із $I_{\text{експ}}$ без окремого вимірювання фону. Для зменшення впливу ефекту обриву на положення координаційних максимумів під час розрахунків КРРА (рис.1) інтегрування проводили для двох значень верхньої межі інтегрування S_2 . При визначенні площі під першим координаційним максимумом, зважаючи на ефект обриву (обмеження верхньої межі інтегрування в перетворенні

Фур'є), ми враховували поправку згідно методики [9]. Використані методи отримання електронограм, їх фотометрування, розрахунку положення координаційних максимумів та площі під першими координаційними максимумами дозволили чітко простежити зміни досліджуваних структурних параметрів плівок GeSe в залежності від вмісту Bi і стверджувати, що спостережувані зміни не зумовлені похибкою вимірювань та обчислень (не більше 1,7%). Значення S , при яких простежуються максимуми на кривих $i(S)$, положення координаційних максимумів r_i та значення

Таблиця 2.

Значення питомої електропровідності (σ_{300K}), енергії термічної активації електропровідності (ΔE_{σ}), ширини оптичної енергетичної щілини (E_o), оберненого нахилу експоненціальної ділянки краю поглинання $d(h\nu)/d \ln \alpha$ для аморфних плівок $(GeSe)_{1-x}Bi_x$.

Хімічний склад конденсатів	σ_{300K} , $OM^{-1}CM^{-1}$	ΔE_{σ} , eB	E_o , eB	$d(h\nu)/d \ln \alpha$, eB
GeSe	$4,79 \times 10^9$	0,66	1.30	0,060
$(GeSe)_{0,93} Bi_{0,07}$	$2,45 \times 10^9$	0,48	1.15	0,090
$(GeSe)_{0,85} Bi_{0,15}$	$3,0 \times 10^7$	-0,02	1.06	0,101



Рис.3. Спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання для плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$.

експериментально визначених площ $Q_{\text{експ}}$ під першими координаційними максимумами на КРРА досліджених зразків наведено в таблиці 1.

З уведенням Bi в плівки a-GeSe величина питомої електропровідності (σ_{300K}) збільшується і залежить від концентрації домішки (табл.2). На рис.2 наведено температурні залежності питомої електропровідності плівок $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ ($x \leq 0,15$). Для плівок a-GeSe простежується лінійна залежність $\lg \sigma = f(1/T)$, енергія термічної активації провідності ΔE_{σ} , обчислена за нахилом цієї кривої рівна 0,66eB. Додатки Bi змінюють температурний хід електропровідності плівок a-GeSe. В зразках з вмістом Bi 7ат.часток в області $T < 250K$ простежується відхилення від лінійного характеру

залежності $\lg \sigma = f(1/T)$, що свідчить про зміну механізму провідності. Залежність $\lg \sigma = f(1/T)$ для конденсатів $(GeSe)_{0,85}Bi_{0,15}$ показує незначну зміну провідності з температурою при зміні знаку температурного коефіцієнта опору.

Край фундаментального поглинання плівок a-GeSe зі збільшенням концентрації Bi зсувається в довгохвильову область оптичного спектру, його форма зберігається (рис.3). Для значень $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ простежується квадратична залежність, яка при менших значеннях α переходить у експоненціальну (край Урбаха). Ширина оптичної щілини E_o плівок $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ ($x \leq 0,15$), визначена по залежності $\{\alpha(h\nu)\}^{1/2} = f(h\nu)$, зі збільшенням вмісту Bi зменшується, а обернений нахил експоненціальної ділянки краю поглинання,

обчислений як $d(h\nu)/d\ln\alpha$ збільшується (таблиця 2).

IV. Обговорення результатів

За даними КРРА були експериментально визначені радіуси перших трьох координаційних сфер та площі під першими координаційними (табл.1). Передбачаючи, що у першій координаційній сфері для a-GeSe існують зв'язки Ge-Se, Ge-Ge і Se-Se, міжатомні відстані для плівок a-GeSe можна задовільно інтерпретувати з погляду моделі тетраедричного оточення атомів, а структурну мережу аморфних матриць GeSe можна представити у вигляді гофрованих шарів, всередині яких атоми Ge ковалентно пов'язані з двома атомами Ge на відстані біля $2,44\text{\AA}$ і двома атомами Se на відстані $2,39\text{\AA}$, що добре узгоджується з даними [2].

Водночас проведений якісний аналіз інтерференційних функцій для плівок $\text{GeSe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0,07; 0,15$) показав, що за виглядом вони подібні до $i(S)$ аморфних плівок GeSe, але мають певні особливості. Зокрема, основна з них полягає у зміні співвідношення інтенсивностей першого і другого інтерференційних екстремумів - для плівок $\text{GeSe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0,07; 0,15$) у порівнянні з плівками a-GeSe інтенсивність першого екстремуму є вищою ніж другого. Це, насамперед, може бути наслідком збільшення щільності пакування атомів у другій і вище координаційних сферах, а також пов'язане з тим, що зв'язки атомів a-GeSe з атомами Bi частково потрапляють в другу координаційну сферу завдяки великому радіусу Bi.

Найбільш задовільна узгодженість теоретичних значень площ під першим координаційним максимумом, розрахованих у передбаченнях різних моделей будови, з експериментальними отримано в рамках моделі ближнього порядку, яка характерна для твердих розчинів $\text{GeSe-Bi}_2\text{Se}_3$. Водночас для плівок $(\text{GeSe})_{0,85}\text{S}_{0,15}$ якісний аналіз як $i(S)$ так і даних КРРА, і деяке зменшення значення теоретично розрахованих площ не виключає можливість додаткових парціальних внесків в загальну картину розсіювання локально

більш впорядкованих мікрообластей з іншою статистикою ближнього порядку (напр., пірамідальні структурні фрагменти $\text{BiSe}_{3/2}$, пов'язані з тетраедричними структурними одиницями основної матриці $\text{GeSe}_{4/2}$ атомами Se). Звичайно, що кількість таких мікрообластей, сформованих з $\text{BiSe}_{3/2}$ зростає зі збільшенням концентрації Bi і такі аморфні матриці будуть характеризуватися певним мікрогетерогенним розподілом атомних фрагментів. Не виключено й те [10], що при значних концентраціях Bi в шихті можливе неконгруентне випаровування, унаслідок чого в конденсатах можуть утворюватися мікрообласті, збагачені одним або двома елементами сплаву.

Аналіз концентраційних та температурних залежностей питомої електропровідності аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x \leq 0,15$) показує, що уведення домішок Bi в плівки a-GeSe приводить до збільшення σ_{300} за величиною та змін у механізмі провідності. Для плівок a-GeSe температурна залежність питомої електропровідності свідчить про активаційний механізм провідності по делокалізованих станах. Зі збільшенням вмісту Bi до 7 ат.часток на залежності $\lg\sigma = f(10^3/T)$ в області $T < 250\text{K}$ спостерігається відхилення від лінійного ходу σ , що вказує на проявлення іншого механізму провідності. Аналіз цієї залежності в рамках моделі Мотта-Девіса [11] показує, що в області низьких температур перенесення заряду здійснюється за стрибковим механізмом по локалізованих станах в хвості валентної зони з наступним переходом до активаційного механізму перенесення при зростанні температури. При вмісті домішки Bi у кількості 15 ат. часток на залежності $\lg\sigma = f(10^3/T)$ появляється ділянки з додатнім термічним коефіцієнтом опору. Зважаючи на значну ступінь мікрогетерогенності будови плівок $(\text{GeSe})_{0,85}\text{Bi}_{0,15}$, можна допустити, що в цих об'єктах має місце реалізація інтерколяційного механізму перенесення по комплексах Bi, який може бути переважаючим в певних термодинамічних умовах.

З уведенням домішки Ві в аморфні конденсати GeSe простежується зменшення E_0 і збільшення значення оберненого нахилу $d(h\nu)/d\ln\alpha$ експоненціальної ділянки на краю поглинання. В загальному це пов'язуємо зі зростанням ступені структурної неупорядкованості в аморфному напівпровіднику, що, як звичайно [12], приводить до збільшення локалізованих станів у "хвостах" зон, а також до зменшення ширини оптичної енергетичної щілини. При концентрації Ві 15 ат.часток на краю поглинання простежується поява "плеча", що свідчить про зміну характера

оптичних переходів в енергетичній щілині конденсатів, викликані присутністю значної концентрації комплексів Bi_2Se_3 в цих аморфних матрицях. Можна допустити, що ці комплекси формують розмитий рівень дефектів в енергетичній щілині конденсатів і тоді поява "плеча" зумовлюється оптичними переходами на цей рівень.

Таким чином, встановлено, що уведення домішок Ві певних концентрацій в аморфні плівки GeSe приводить до локальної мікрогетерогенності в структурній організації атомної системи та відповідних змін в електронно-дефектній підсистемі.

- [1] N.Tohge, T.Minami, Y.Yamamoto, M.Tanaka. Electrical and optical properties of n-type semiconducting chalcogenide glasses in the system Ge-Bi-Se // *J. Appl. Phys.* 51(2), pp.1048-1053 (1980).
- [2] P. Nagels, L. Tichy, H. Ticha, A. Triska. N-type conduction in non crystalline chalcogenides // *Phys. Disorder. Mater.* 23, pp.645-662 (1985).
- [3] L. Tichy, H. Ticha, A. Triska, P. Nagels. Is the n-type conductivity in some Bi-doped chalcogenide glasses controlled by percolation // *Sol. St. Com.* 53(4), pp.399-402 (1985).
- [4] K.L. Bhatia, D.P.Gossain, G.Parthasarathy, E.S.P.Gopal. On the structural features of doped amorphous chalcogenide semiconductors // *J. Non-Cryst. Sol.* 16(1-2), pp.65-71 (1986).
- [5] T.SFowler, S.R. Elliot. Application of the continuous random network approach to the structure of amorphous germanium monochalcogenides // *J.Non-Cryst.Sol.* 53, pp.43-60 (1982).
- [6] Р.Я.Юречко. Электронографические исследования ближнего порядка аморфных веществ с использованием новой методики нормирования. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Львов, сс.24 (1982).
- [7] В.В.Батавин, Ю.А.Концевой, Ю.В.Федорович. *Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур*, М., (1985).
- [8] А.В.Раков. *Спектрофотометрия тонкоплёночных полупроводниковых структур*. М., Сов. радио, (1975).
- [9] А.И.Андриевский, И.Д.Набитович, Я.И.Стецев, Я.В.Волощук. Определение параметров ближнего порядка в аморфных веществах по кривой радиального распределения с учётом эффекта обрыва// *Укр. Физ. Журн.* 13(10), сс.1596-1603 (1968).
- [10] О.В.Лушка. Особливості модифікації структури і властивостей аморфних і композиційних плівок на основі халькогенідів // *Матеріали доп. В укр. конф. "Фізика і технологія тонких плівок складних напівпровідників"*. Ужгород, сс.16-19 (1992).
- [11] Н.Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М., 1-2, (1982).
- [12] І.С.Дуцяк, С.В.Макаренко, О.Г.Миколайчук. *Домішки та дефекти в аморфному телуриді германію*. Львів: Світ, (1997).

The influence of the small addition of Bi on the structure and physical properties of GeSe thin films

R.R.Romanyuk, I.S.Dutsyak, O.G.Mikolaychuk

The influence of the small addition of Bi on the structure, electrophysical properties and optical ones of GeSe thin films has been investigated. Using electronographic studies it is shown that $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0,15$) films are amorphous and their structure can be described in the frame of model, which is usually uses for solid GeSe- Bi_2Se_3 solutions. Electroresistivity increases when Bi-atoms are added. At the same time optical gap width E_0 decreases and reciprocal slope of exponential region of absorption edge $d(h\nu)/d\ln\alpha$ increases.