

Эффект сверхбыстрого низкотемпературного легирования стеклообразных пленок As–Se медью, серебром, золотом, хромом (эффект Хана)

© М.А. Коржуев[†]

Институт металлургии им. А.А. Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

(Получена 11 января 1999 г. Принята к печати 18 августа 1999 г.)

Анализируется эффект сверхбыстрого низкотемпературного легирования халькогенидных стеклообразных пленок (As–Se, Ge–Se и др.) рядом металлов (Cu, Ag, Au, Cr и др.), обнаруженный ранее в гетероструктурах металл/халькогенидная стеклообразная пленка) при $250 \div 350$ К.

В [1,2] был обнаружен эффект сверхбыстрого низкотемпературного легирования халькогенидных стеклообразных пленок (ХСП) As–Se, Ge–Se и др. рядом металлов (М) Cu, Ag, Au, Cr и др. — эффект Хана. Эффект наблюдали в гетероструктурах ситалловая подложка/металл/ХСП, полученных осаждением слоев из газовой фазы при температуре жидкого азота. Отмечали спонтанное изменение электрофизических и оптических свойств пленок в результате сверхбыстрого проникновения, за времена $t^* \sim$ нескольких минут, значительных количеств металла, $x^* = 20$ ат% и более, в ХСП по достижении системой определенной критической температуры ($T^* = 250 \div 350$ К) (превращение М/ХСП \rightarrow ХСП(М)) (рис. 1, $a \rightarrow b$).

Ранее эффекты сверхбыстрого легирования наблюдали при комнатной температуре в кристаллических полупроводниках — суперионных проводниках (СИП) (Cu_{2-x}Se , Bi_2Se_3 и др., $M = \text{Cu, Ag}$), отличающихся рекордной для твердых тел подвижностью ионов, связанной с эффектом ускорения ионов электронами в смешанных электронно-ионных проводниках (коэффициенты диффузии Cu, Ag при 300 К $\tilde{D}_{\text{Cu,Ag}} \sim 10^{-4} \div 10^{-6}$ см²/с) [3]. Изучение подобного эффекта легирования в аморфной среде, где подвижности ионов и электронов обычно низки вследствие разупорядоченности системы [4], а электрическая активность легирующих добавок близка к нулю из-за явления стабилизации уровня Ферми [5], представляет определенный интерес.

Цель настоящей работы — объяснить наблюдавшийся эффект легирования [1,2], в том числе сверхбыструю диффузию, высокую растворимость и электрическую активность металла в ХСП.

Анализ диффузионных процессов в системе

Скорость проникновения металла в пленку определяется процессами на фазовой границе М/ХСП, действующим градиентом химического потенциала $\nabla\mu_M$ и коэффициентом диффузии металла в ХСП [6]. Полагая,

что при $T > T^*$ фазовая граница М/ХСП ”прозрачна” для металла ($\Delta W \sim k_0 T^*$, здесь ΔW — высота соответствующего потенциального барьера, W — энергия, k_0 — постоянная Больцмана), из соотношения $\tau = d^2/\pi D \sim 0.1 t^*$ (τ — характерное время диффузии, $d \sim 3000$ Å — толщина пленки) [6–8] при $t^* = 5$ мин [1] получаем эффективный коэффициент диффузии металла в ХСП при 300 К $D \sim 10^{-11}$ см²/с.

Коэффициент ускорения ионов электронами дается выражением

$$\tilde{D}/D_i = (t_e + t_i D_e/D_i) \simeq (N/n + 1), \quad (1)$$

где t_i и t_e ($t_i + t_e = 1$), N и n , D_i и D_e — числа переноса, концентрации и коэффициенты диффузии подвижных ионов и электронов в отсутствие других частиц, \tilde{D} — коэффициент сопряженной диффузии подвижных ионов и электронов (дырок) [6–8]. Соотношение (1) вытекает из условия локальной электронейтральности образца ($\Delta n + \Delta N = 0$), при этом результирующий коэффициент сопряженной диффузии частиц \tilde{D} в (1) определяется коэффициентом диффузии неосновных носителей тока ($\tilde{D} = D_e$ при $t_e \rightarrow 0$; $\tilde{D} = D_i$ при $t_i \rightarrow 0$). Из соотношения (1) следует, что если подвижные ионы и электроны образуются в образце парами за счет ионизации примеси по схеме $M^0 \rightarrow M^{1+} + e^{1-}$ ($N = n$), то предельное значение коэффициента ускорения ионов электронами не превысит $\tilde{D}/D_i = 2$ [6]. В то же время в СИП, где процессы образования носителей тока (электронов и ионов) идут по более сложным схемам, включающим, в частности, электронный обмен с ”остовом”, имеем $N \gg n$ и $\tilde{D} \gg D_i$ [6].

На рис. 2, a приведены результаты расчета величины \tilde{D}/D_i в зависимости от концентрации металла x при различных значениях n в ХСП. Из рис. 2, a видно, что при малом уровне легирования ($x, N \rightarrow 0$) эффект ускорения в ХСП мал ($\tilde{D}/D_i \rightarrow 1$). При $x^* \simeq 20$ ат% для ХСП состава $\text{As}_{1.2}\text{Cu}_{0.3}\text{Se}$ имеем для Cu $N_{\text{Cu}} \simeq 4 \cdot 10^{21}$ см⁻³, что при $n \sim 10^{14}$ см⁻³ [1,5] дает оценку $\tilde{D}/D_i \sim 10^7$ (рис. 2, a , кривая 1) (вместо $\tilde{D}/D_i = 10^3 \div 10^4$ для кристаллических СИП — кривая 2 [3,6]), что связано с высокой растворимостью металла N и низкой концентрацией электронов n в ХСП.

[†] E-mail: Korzhuev@lestrimet.ac.ru

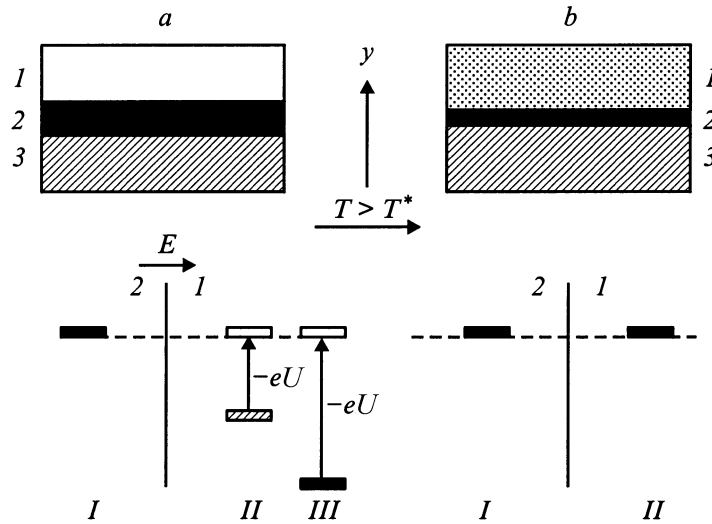


Рис. 1. Гетероструктуры М/ХСП (вверху) и взаимное расположение уровней химических (μ_M) и электрохимических ($\mu_M - eU$) потенциалов металла (внизу) до (а) и после (б) легирования. а: 1 — ХСП, 2 — металл, 3 — подложка; б: 1 — ХСП(М), 2 — металл, 3 — подложка.

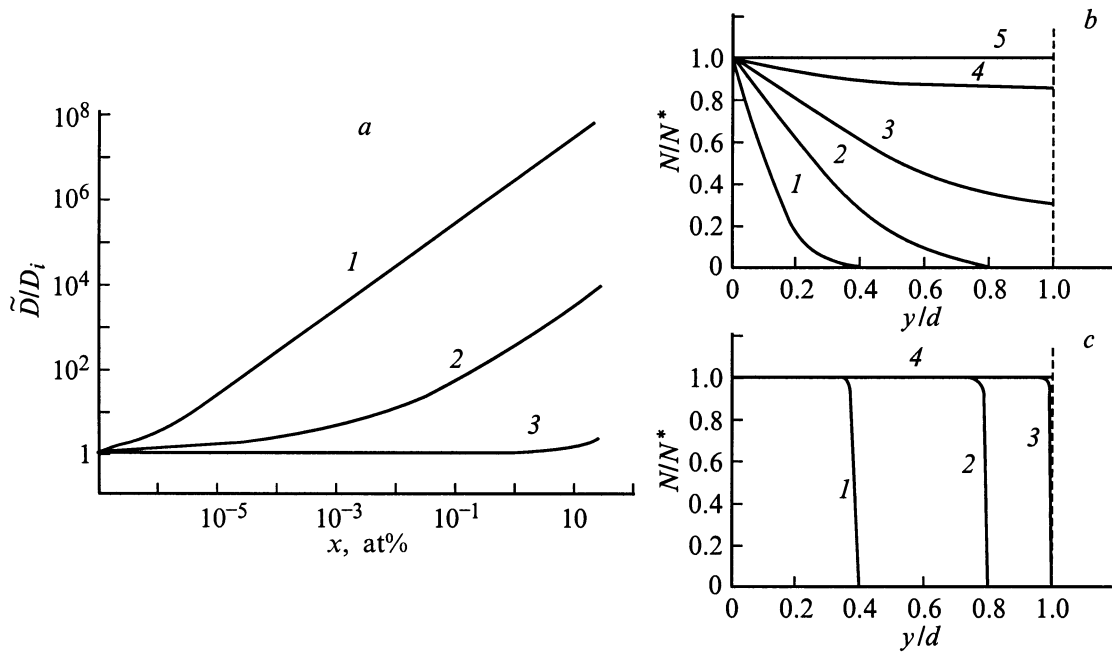


Рис. 2. Коэффициент ускорения ионов электронами \tilde{D}/D_i в зависимости от концентрации металла x в образце (а) и характер распространения диффузионного фронта в пленке при $D = \text{const}$ (б) и $D = f(N)$ (с). а — концентрация электронов (дырок) n , cm^{-3} : 1 — 10^{14} , 2 — 10^{18} , 3 — 10^{22} . б — $\tilde{t} = Dt/d^2$: 1 — 0.01, 2 — 0.09, 3 — 1, 4 — 4, 5 — ∞ . с — $\tilde{t} = Dt/d^2$: 1 — 0.01, 2 — 0.09, 3 — 0.16, 4 — ∞ . N^* — максимальная растворимость металла в пленке; y — координата, d — толщина пленки.

Высокая растворимость металла в ХСП

Эффект увеличения растворимости ряда металлов при переходе от кристалла к стеклу известен и связан с пониженной плотностью стекол (на $10 \div 20\%$) [5]. Так, например, растворимость меди в кристаллическом As_2Se составляет $\sim 5\%$ [9], а в аморфном $\text{As}_{1.5}\text{Se}$ $19 \div 25\%$ (при $T = 300 \text{ K}$) [10].

Указанное явление можно рассматривать как своеобразный обратный пьезодиффузионный эффект (ПДЭ), происходящий под действием отрицательного гидростатического давления ($\Delta P < 0$, $\Delta V > 0$, здесь V — объем образца). Соответствующий прямой ПДЭ ($\Delta P > 0$, $\Delta V < 0$), исследованный ранее для ряда халькогенидов — СИП, имел отрицательный знак (понижение растворимости металла с ростом давления,

для Cu $\Delta N_{\text{Cu}}/\Delta P \simeq -2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ [11–13]. Экстраполируя указанную зависимость на область $\Delta V = 0.1 \div 0.2 > 0$, с помощью соотношения $\Delta N_{\text{Cu}} = (-\Delta N_{\text{Cu}}/\Delta P) \kappa^{-1} \Delta V$, где $\kappa(\Delta V/\Delta P)_T \sim 10^{-1} \text{ ГПа}^{-1}$ — изотермическая сжимаемость материала [14], получаем оценку дополнительной растворимости меди в халькогениде при переходе от кристалла к стеклу $\Delta N_{\text{Cu}} \sim (2 \div 4) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($\sim 10 \div 20 \text{ ат}\% \text{ Cu}$) в согласии с [1,10].

Термодинамический стимул процесса легирования

Различной растворимости меди в кристаллическом халькогениде и ХСП отвечает соотношение для уровней химического потенциала (μ) $\mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} > \mu_{\text{cr}}^{\text{Cu}} > \mu_{\text{gl}}^{\text{Cu}}$ (рис. 1, *a*, $I \rightarrow II \rightarrow III$), где

$$\mu = \mu^0 + k_0 T \ln a_M, \quad (2)$$

$\mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$, $\mu_{\text{cr}}^{\text{Cu}}$, $\mu_{\text{gl}}^{\text{Cu}}$ — химический потенциал атомов меди в металлической меди, кристаллическом халькогениде и ХСП одного и того же состава (до легирования) соответственно, a_M — активность металла, $\mu^0 = \mu(a_M = 1)$, T — абсолютная температура [15]. По завершении процесса легирования ($x \rightarrow x^*$) уровни химического потенциала меди в металлическом слое и ХСП выравниваются: $\mu_{\text{gl}}^{\text{Cu}} = \mu_{\text{cr}}^{\text{Cu}'} = \mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}'}$ (рис. 1, *b*, $I \rightarrow II$). Отсюда в приближении идеальной системы ($a_M \leftrightarrow N$) при $N_{\text{gl}} \sim 4N_{\text{cr}}$ [1,2] из (2) получаем оценку величины $\mu_{\text{cr}}^{\text{Cu}} - \mu_{\text{gl}}^{\text{Cu}} \sim 0.04 \text{ эВ}$ при $\mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} - \mu_{\text{cr}}^{\text{Cu}} \sim 0.1 \text{ эВ}$ [3,15].

Таким образом, при переходе от кристалла к стеклу уровень химического потенциала меди в халькогениде понижается в ~ 1.4 раза (рис. 1, *a*). Соответственно увеличивается термодинамический стимул процесса инжекции металла в ХСП (свободная энергия $\Delta G = \Delta \mu x^* N_0 \simeq 2 \text{ кДж/моль}$, изменение энтропии $\Delta S = \Delta G/T \simeq 7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, N_0 — число Авогадро). Полученное значение ΔS сравнимо по величине с энтропией плавления халькогенидов ($\Delta S_m \simeq 10 \div 40 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ [14,16]), что указывает на существенную термодинамическую неустойчивость гетероструктуры М/ХСП после ее формирования (рис. 1, *a*). Стабилизация системы происходит диффузионным путем: в результате выравнивания электрохимических потенциалов атомов металла в слоях $\mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = \mu_{\text{gl}}^{\text{Cu}}(\mu_{\text{cr}}^{\text{Cu}}) - eU$ возникает внутреннее электрическое поле $E = U/d \sim 1 \text{ кВ/см}$ с максимумом на фазовой границе М/ХСП, где падает основная часть напряжения $U \sim 0.1 \text{ В}$ [3,4] (рис. 1, *a*). Под действием внутреннего поля E ионы металла инжектируются в пленку ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{1+} + e^{1-}$) и затем диффундируют по образцу, изменяя концентрацию электронных носителей тока в ХСП [1,2].

Электрическая активность легирующей добавки

При увеличении концентрации меди от нуля до $N_{\text{Cu}}^* \simeq 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x^* \simeq 20 \text{ ат}\%$) в ХСП $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ наблюдали конверсию типа электронной проводимости $p \rightarrow n$, соответствующее изменение концентрации электронных носителей тока составляло $\Delta n \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [1,2]. Полагая, что каждый атом меди в ХСП однократно ионизирован [6], получаем, что, как и в большинстве аморфных материалов, электрическая активность меди в ХСП достаточно низка: $\eta = \Delta n/N_{\text{Cu}}^* \sim 10^{-7}$ (вместо $\eta \sim 1$ для кристалла) [3,13].

Таким образом, наблюдавшийся эффект легирования [1,2] является малым и может быть связан, например, с аномально высокой растворимостью металла (N), превышающей предел "самокомпенсации" в ХСП, либо с началом превращения стекло \rightarrow кристалл, стимулированного превращением $\text{Cu} + \text{ХСП} \rightarrow \text{ХСП}(\text{Cu})$. Соответствующее изменение энергии Ферми при легировании также оказывается достаточно малым, $\Delta E_F \sim \hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}/m_0 \sim 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ эВ}$ (здесь \hbar — постоянная Планка, $m = 0.01 \div 0.1 m_0$ — эффективная масса электронов/дырок вблизи E_F в ХСП, m_0 — масса свободного электрона), т.е. положения уровня Ферми в стекле ограничено узким энергетическим интервалом вблизи середины запрещенной зоны (квазищели) ХСП [5]. Поэтому концентрации электронов (дырок) $n(p)$ в ХСП также малы на всех стадиях легирования, что определяет быструю диффузию металла в ХСП (рис. 2, *a*, кривая 1).

Распространение диффузионного фронта по образцу

Зависимость $D = f(N)$ (рис. 2, *a*, кривая 1) определяет особенности распространения диффузионного фронта по образцу в процессе легирования ХСП. На рис. 2 приведены результаты расчетов положения диффузионного фронта металла в зависимости от приведенного времени $\tilde{t} = Dt/d^2$ при диффузии из постоянного источника в пластину через ее боковую поверхность при $D = \text{const}$ (рис. 2, *b*) [17] и при $D = f(N)$ (рис. 2, *c*). Зависимость $D = f(N)$ при расчетах учитывали приближенно через зависимость $\tilde{t} = f(D)$ (рис. 2, *a*, кривая 1). Из рис. 2, *b, c* видно, что форма распространяющегося диффузионного фронта в ХСП изменяется от размытой к прямоугольной, причем процесс легирования полностью завершается уже при $\tilde{t} = 0.16$ (эффективный коэффициент диффузии фронта $D \sim 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$) (рис. 2, *c*, кривые 1–3). В то же время коэффициенты диффузии меди в пленке при максимальном уровне легирования могут достигать существенно больших значений $\tilde{D} \sim (\tilde{D}/D_i) \cdot D \sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, характерных для кристаллических СИП.

Таким образом, скорость легирования ХСП ограничивается низкими значениями коэффициентов диффузии металла в нелегированной области. Поэтому в случае присутствия в ХСП небольших количеств металла до легирования ("заражения" ХСП медью, серебром и т. п.), скорость диффузионных процессов в системе может существенно возрасти (t^* до нескольких секунд). Заметим также, что зависимость $D = f(N)$ (рис. 2, а, кривая 1) снижает относительный вклад фазовой границы М/ХСП в кинетику диффузионных процессов в системе [18]. Действительно, при $\bar{D}/D_i \sim 10^7$ для поддержания наблюдаемой скорости перемещения диффузионного фронта в пленке при легировании (рис. 2, с) достаточно, чтобы лишь ни $\sim 10^{-5}$ части площади фазовой границы М/ХСП поддерживался необходимый диффузионный контакт.

Заключение

Таким образом, обнаруженный в [1,2] эффект сверхбыстрого низкотемпературного легирования ХСП рядом металлов ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cr}$ и др.) имеет суперионную природу. Гетероструктуру М/ХСП можно представить как сильно неравновесную самоорганизующуюся систему, в которой ХСП играет роль остова (матрицы) СИП, находящегося в контакте с металлом — "суперионным агентом". При температуре $T > T^*$ в системе активируются процессы диффузии металла в остов и развивается фазовое превращение М/ХСП \rightarrow ХСП(М). Высокая скорость указанного превращения связана с его повышенным термодинамическим стимулом — следствием неравновесности ХСП, а также с действием эффекта ускорения ионов электронами, достигающего в стекле ХСП(М) значительной величины из-за высоких значений N/n (N и n — концентрации растворенных ионов металла и электронов), свойственных ХСП.

Список литературы

- [1] V.P. Khan, V.Ya. Kogai. In: *Proc. 18 Int. Congr. on Glass* (San Francisco, 1998) p. 5.
- [2] V.P. Khan, Ye.V. Alexandrovich. In: *Proc. 18 Int. Congr. on Glass* (San Francisco, 1998) p. 7.
- [3] М.А. Коржуев, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. ФХОМ, № 4, 122 (1995).
- [4] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. *Суперионные проводники* (М., ГР ФМЛ, 1992).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [6] В.Н. Чеботин. *Химическая диффузия в твердых телах* (М., Наука, 1989).
- [7] М.А. Коржуев. ФТТ, **34**(4), 1209 (1992).
- [8] М.А. Коржуев. Неорг. матер., **34**(4), 504 (1998).
- [9] *Твердые растворы в полупроводниковых системах*. (Справочник, под ред. В.С. Земскова (М., Наука, 1978).
- [10] Г.З. Виноградова. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах* (М., Наука, 1984).
- [11] М.А. Коржуев, А.В. Лаптев. ФТТ, **29**(9), 2646 (1987).

- [12] М.А. Коржуев, Н.Х. Абрикосов, И.В. Кузнецова. Письма ЖТФ, **13**(1), 9 (1987).
- [13] М.А. Коржуев, Т.Е. Свечникова. ФТП, **25**(12), 2141 (1991).
- [14] *Физические величины*. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейликова (М., Энергоиздат, 1991).
- [15] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. *Электрохимия* (М., Высш. шк., 1987).
- [16] М.А. Коржуев, В.В. Баранчиков, Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. ФТТ, **26**(7), 2209 (1984).
- [17] Б.И. Болтакс. *Диффузия в полупроводниках* (М., Физматгиз, 1961).
- [18] Г.Д. Джафаров. *Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках* (М., Энергоиздат, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of a super-fast low-temperature doping of glassy As–Se films by copper, silver, gold, and chromium (the Khan's effect)

M.A. Korzhuev

A.A. Baikov Institute for Metallurgy,
117911 Moscow, Russia