

ПОПЕРЕЧНАЯ ДИФФУЗИЯ СЕРЕБРА В ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Бедельбаева Г. Е., Колобов А. В., Любин В. М.

Исследована поперечная диффузия серебра в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Показано, что поперечная диффузия протекает много быстрее, если пленка ХСП нанесена на проводящий слой золота или никеля, и медленнее, если пленка нанесена на слой алюминия или непосредственно на подложку из оксидного стекла. Скорость поперечной диффузии в пленках, нанесенных на слой золота, увеличивается при уменьшении толщины пленки. Влияние подложки проявляется сильнее при термической диффузии, чем при фотодиффузии. В пленках, модифицированных висмутом и никелем, установлена корреляция между скоростью диффузии и проводимостью, а также наблюдалось сильное влияние внешнего электрического поля на скорость диффузии. Предложена микроскопическая модель процесса диффузии серебра в ХСП, основанная на рассмотрении границы легированный ХСП/нелегированный ХСП как полупроводникового гетероперехода.

Введение. Диффузия серебра в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) привлекает внимание большого числа исследователей [1, 2] как интересное физическое явление, присущее неупорядоченным полупроводникам, и как основа для разработки литографических процессов субмикронного разрешения [3].

Для выяснения механизма диффузионного процесса в ряде работ была исследована поперечная диффузия серебра, т. е. диффузия, не перпендикулярная границе раздела серебро/ХСП, а протекающая вдоль пленки ХСП (рис. 1) [4-6]. Было показано, что поперечная диффузия серебра существенно ускоряется в пленках ХСП, нанесенных на проводящие подложки, и был сделан важный

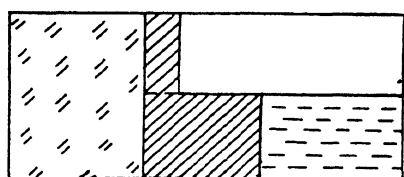
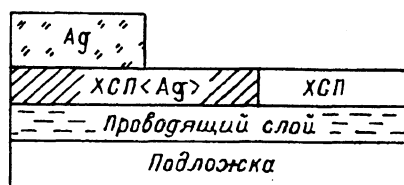


Рис. 1. Схематическое изображение эксперимента по исследованию поперечной диффузии.

вывод о том, что для обеспечения фотодиффузии определяющую роль играет поглощение света на границе легированный ХСП / нелегированный ХСП.

В настоящей работе приводится ряд новых результатов по исследованию поперечной диффузии, позволивших глубже понять механизм фотодиффузии серебра в ХСП и предложить микроскопическую модель этого процесса.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

В качестве объекта исследования были взяты ХСП системы As—Se, в которых поперечная диффузия протекает наиболее эффективно. Образцы изготавливались методом термического испарения в вакууме ($5 \cdot 10^{-6}$ Тор) исходного материала либо непосредственно на подложку из оксидного стекла, либо на предварительно нанесенный проводящий слой Au, Ni или Al.

Изучались также так называемые модифицированные ХСП [7], которые приготавливались методом ВЧ сораспыления ХСП и металла-модификатора.

Толщина пленки ХСП варьировалась от 500 до 3000 Å, а поверх нее наносилась полоска серебра (также термическим испарением в вакууме) толщиной ~0.5 мкм. Фотодиффузия изучалась при комнатной температуре под действием полихроматического света интенсивностью ~100 мВт/см².

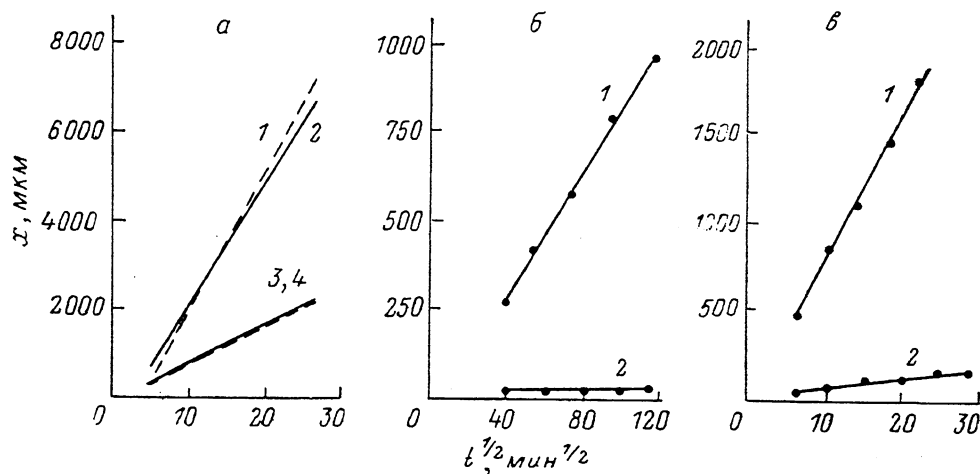


Рис. 2. Кинетика роста толщины легированной области в пленке As_2Se_3 .

а — при 150 °С в темноте на подложках из никеля (1), золота (2), алюминия (3) и оксидного стекла (4); б — при комнатной температуре в темноте на подложках из золота (1) и оксидного стекла (2); в — фотодиффузия при комнатной температуре на подложках из золота (1) и оксидного стекла (2).

Контроль за процессом диффузии осуществлялся путем измерения профиля оптического пропускания с помощью микрофотометра либо проводилось измерение ширины легированной области в микроскопе.

2. Результаты эксперимента

На рис. 2, а показаны зависимости от времени расстояния x , на которое продиффундировало серебро в темноте при $T=140$ °С при использовании разных подложек. Из рисунка видно, что на подложках с проводящими слоями из золота и никеля диффузия протекает быстрее всего, в то же время наличие проводящего слоя из алюминия практически не ускоряет термическую диффузию серебра, т. е. отсутствует корреляция между проводимостью подложки и скоростью диффузии. При комнатной температуре влияние подслоя из золота на темновую диффузию серебра оказывается значительно более сильным (рис. 2, б).

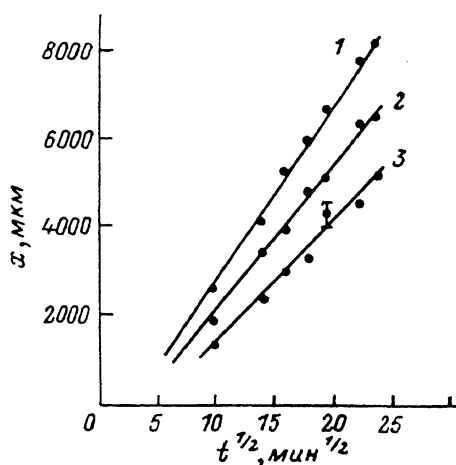


Рис. 3. Кинетика поперечной термической диффузии в пленках As_2Se_3 разной толщины, нанесенных на слой золота.

1 — 500, 2 — 1000, 3 — 1500 Å.

Фотодиффузия серебра также протекает быстрее всего на подложках, содержащих проводящий слой из золота (рис. 2, в). Следует отметить, что влияние подложки сильнее проявляется при термической диффузии. Так, при комнатной температуре отношение скоростей диффузии в пленках, нанесенных на слой

золота и непосредственно на оксидное стекло, составляет 30 для темновой диффузии и 10 для фотодиффузии.

Скорость диффузии в пленках, нанесенных на проводящий слой золота, зависит от толщины ХСП, увеличиваясь по мере уменьшения последней (рис. 3).

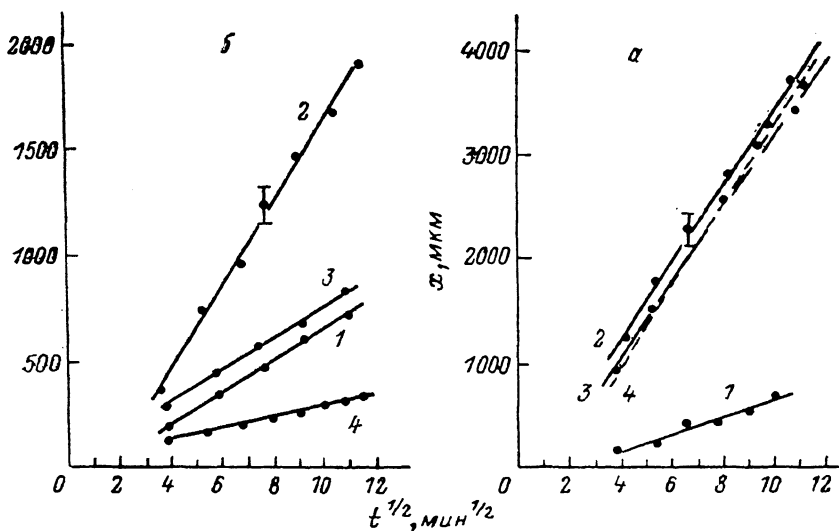


Рис. 4. Кинетика поперечной диффузии в модифицированных пленках As_2Se_3 ($d=0.15$ мкм, $T=150$ °С).
 а — модификация никелем, ат%: 1 — 0, 2 — 4, 3 — 8, 4 — 12; б — модификация висмутом, ат%: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 8, 4 — 13.

В то же время в пленках, нанесенных на подложки из оксидного стекла, скорость диффузии от толщины пленки ХСП оказалась не зависящей. Последнее положение соответствует литературным данным [6].

Скорость поперечной диффузии в ХСП с избытком халькогена ($\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$) оказалась быстрее, чем в ХСП стехиометрического состава (As_2Se_3), что находится в согласии с литературными данными [8].

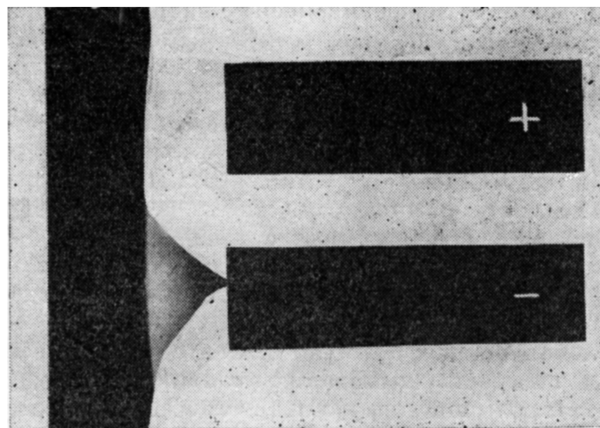


Рис. 5. Ускорение поперечной диффузии серебра в пленке As_2Se_3 , модифицированной никелем (8 ат%).

На рис. 4, а, б показана кинетика термической диффузии серебра в пленках ХСП, модифицированных висмутом и никелем. Видно, что введение никеля приводит к монотонному ускорению диффузии (рис. 4, а), в то время как зависимость скорости диффузии от содержания висмута немонотонна (рис. 4, б).

Введение ~5 ат% Вi приводит к возрастанию скорости диффузии, а затем начинается ее уменьшение. Облучение светом практически не ускоряет диффузию серебра в модифицированных ХСП. В то же время диффузия серебра в таких пленках может быть существенно ускорена при приложении электрического поля с положительной полярностью на серебряном электроде (рис. 5).

Обсуждение результатов будет проведено далее после рассмотрения нашей модели фотодиффузии металлов в ХСП.

3. Модель фотодиффузии

При анализе диффузии металлов в ХСП необходимо рассматривать три разных процесса: 1) на границе металл/легированный ХСП, 2) в объеме легированного ХСП, 3) на границе легированный ХСП/нелегированный ХСП.

В работе [9] было высказано предположение о том, что граница Ме/легированный ХСП представляет собой по существу контакт электрод/твердотельный электролит со свободным обменом ионами, концентрация которых в ХСП определяется значениями химических потенциалов.

В легированном слое концентрация ионов устанавливается равномерной за счет диффузии в поле градиента концентрации, что обеспечивается наличием ионной проводимости легированного ХСП. Электронейтральность обеспечивается либо встречным потоком дырок, либо направленным в ту же сторону потоком электронов.

Более подробно рассмотрим процессы, протекающие на границе легированный ХСП / нелегированный ХСП. Известно, что в результате введения в ХСП серебра ширина запрещенной зоны уменьшается [4], кроме того, существуют указания на то, что в результате легирования изменяется тип проводимости [10]. Учитывая сказанное, границу легированный ХСП/нелегированный ХСП можно рассматривать как гетеропереход.

Поле, существующее на границе легированный ХСП/нелегированный ХСП, стремится затянуть ионы металла в нелегированную область, однако в силу конечных размеров иона это затруднено. Покажем, что появление избыточного электрона может изменить ситуацию. При этом следует иметь в виду два обстоятельства: во-первых, тот факт, что в разупорядоченном полупроводнике электрон обладает малой подвижностью [11], т. е. на каждом узле решетки проводит долгое время, и, во-вторых, что зона проводимости ХСП образована из антисвязывающих орбиталей халькогена [12]. Первое обстоятельство приводит к тому, что если время нахождения электрона на некотором узле решетки оказывается сравнимым с фоновым временем, то решетка стекла успевает отреагировать на появление дополнительного электрона, а так как электрон-фононное взаимодействие в стекле велико, то и структурные подвижки могут оказаться значительными. При этом появление электрона в антисвязывающем состоянии приводит к ослаблению связей и за счет внутренних напряжений на границе легированный ХСП/нелегированный ХСП (из-за различия в параметрах решетки) связи могут разорваться. Разрыв существующих связей As—S (Ge—S) при вхождении серебра подтвержден экспериментально методом EXAFS [13, 14]. В результате разрыва связей в стекле образуются более рыхлые области, куда под действием электрического поля могут затягиваться ионы металла.

Таким образом, появление избыточного электрона в зоне проводимости нелегированного ХСП способствует созданию условий для вхождения в него иона серебра. В случае термической диффузии (в темноте) поставка электронов осуществляется за счет термической генерации носителей заряда. При освещении этот процесс ускоряется за счет фотогенерации электронно-дырочных пар вблизи гетероперехода.

4. Обсуждение результатов

В случае, когда пленка ХСП наносится на слой металла, к рассмотренному $p-n$ -переходу добавляется еще два перехода типа металл/полупроводник (границы легированного и нелегированного ХСП с металлом подложки). В об-

ласти контакта металл—полупроводник происходит обеднение полупроводника основными носителями заряда, сопровождающееся сдвигом уровня Ферми к середине запрещенной зоны. Это приведет к уменьшению потенциального барьера на гетеропереходе легированный/нелегированный полупроводник, что эквивалентно действию света на этот переход. Как следствие, диффузия серебра в ХСП, нанесенном на слой металла, будет протекать эффективнее.

Из сказанного ясно, что при наличии металлической подложки облучение светом будет оказывать меньшее влияние, чем в случае нанесения ХСП непосредственно на оксидное стекло, что и проявляется в эксперименте.

Толщинная зависимость скорости диффузии также может быть легко понята. Чем тоньше пленка, тем большим оказывается эффективное смещение уровня Ферми, а значит, тем сильнее будет понижаться барьер на переходе легированный ХСП/нелегированный ХСП.

Перейдем теперь к анализу диффузии серебра в модифицированных ХСП. Известно, что модифицирование пленок As_2Se_3 никелем и висмутом приводит к существенному увеличению проводимости, причем введение висмута сопровождается и изменением типа проводимости ХСП [7]. Этим различием и объясняется, видимо, отличие в зависимостях скорости диффузии от содержания модифицирующей примеси. Можно высказать предположение, что перенос заряда ионами компенсируется встречным потоком дырок, а не сонаправленным потоком электронов. При таком условии понятно, что повышение дырочной проводимости способствует ускорению диффузии, а переход к электронной проводимости приводит к ее блокированию.

В модифицированных ХСП в связи с их высокой проводимостью свет мало изменяет последнюю, что, очевидно, и обуславливает слабое влияние света на скорость поперечной диффузии серебра в модифицированных ХСП.

Наконец, обсудим влияние электрического поля. Приведенный в настоящей статье результат является первым наблюдением влияния электрического поля на скорость диффузии серебра в тонкие пленки ХСП. Ранее наблюдать влияние электрического поля не удавалось [15]. Вероятнее всего, это связано с тем, что ХСП является очень высокоомным материалом и при приложении разности потенциалов к структуре $Ag / \text{легированный ХСП} / \text{нелегированный ХСП} / Me$ большая доля напряжения падает на толщину нелегированного ХСП, а на границу легированный ХСП / нелегированный ХСП, играющую определяющую роль в процессе диффузии, приходится незначительное падение напряжения. Повышать же абсолютное значение напряжения нельзя [16].

При использовании модифицированных ХСП (сопротивление на 9 порядков ниже) доля напряжения, приложенного к границе легированный ХСП / нелегированный ХСП, возрастает, и влияние электрического поля может легко наблюдаться экспериментально.

Заключение. В настоящей работе обнаружен ряд особенностей поперечной диффузии серебра в пленках ХСП разного состава, в частности, наблюдалась сильная зависимость скорости диффузии от материала подложки и толщины пленки ХСП. В модифицированных ХСП наблюдалось существенное влияние электрического поля на скорость поперечной диффузии.

Приведенные результаты поперечной диффузии хорошо объясняются в рамках предложенной модели процесса фотодиффузии металла, в которой граница легированный ХСП/нелегированный ХСП рассматривается как полупроводниковый гетеропереход.

Список литературы

- [1] Goldschmidt D., Rudman P. S. // J. Non-Cryst. Sol. 1976. V. 22. P. 229—243.
- [2] Костышин М. Т., Минько В. И. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 4. С. 809—810.
- [3] Doanne D. A., Haller A. et al. // Proc. Symp. «Inorganic Resist Systems». Proc. Electrochem. Soc. 1982. V. 82-9. P. 302.
- [4] Matsude A., Kikuchi M. // Suppl. J. Japan. Soc. Appl. Phys. 1973. V. 42. P. 239—248.
- [5] Owen A. E., Firth A. P., Ewen P. J. S. // Phil. Mag. 1985. V. B52. N 4. P. 347—362.
- [6] Yamaguchi M., Shimizu I., Inoue E. // J. Non-Cryst. Sol. 1982. V. 47. N 2. P. 341—354.
- [7] Kolomiets B. T., Averyanov V. L., Lyubin V. M., Prikhodko O. Yu. // Sol. Energy Mater. 1982. V. 8. N 1-3. P. 1—8.
- [8] Kokado H., Shimizu I., Inoue E. // J. Non-Cryst. Sol. 1976. V. 20. N 1. P. 131—139.

- [9] Kolobov A. V., Elliott E. R., Gaguirdzhanov M. S. // *Phil. Mag.* 1990. V. B61. N 5. P. 859—865.
- [10] Iskikawa R., Kikuchi M. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1980. V. 35-36. P. 1061—1064.
- [11] Морт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических полупроводниках. М., 1982. 658 с.
- [12] Kastner M. // *Phys. Rev.* 1979. V. B7. N 12. P. 5237—5252.
- [13] Oldale J., Rennie J., Elliott S. R. // *Thin Sol. Films.* 1988. V. 164. P. 467—471.
- [14] Steel A. T., Greaves G. N., Firth A. P., Owen A. E. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1989. V. 107. N 1. P. 155—161.
- [15] Inoue E., Shimizu T. // *Proc. II Int. Symp. Model Invest. Photogr. Process and New Photoregist. Systems.* Drouzba, Bulgaria, 1980. Pt II. P. 28—31.
- [16] Souquet J.-L. Private communication.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 24.07.1990
Принята к печати 17.08.1990