

05;11;12

Критические условия спонтанной релаксации в самоорганизующихся диссипативных пленочных структурах

© В.П. Хан, В.Я. Когай, Е.В. Александрович

Институт прикладной механики УрО РАН,
426001 Ижевск, Россия

(Поступило в Редакцию 27 ноября 1998 г.)

Установлено, что необходимыми условиями спонтанной релаксации энергии упругой деформации в самоорганизующейся диссипативной гетероструктуре медь– $\text{As}_{60}\text{Se}_{40}$ является достижение величины энергии упругой деформации и температуры своих пороговых значений. Показано, что в интервале температур 270–340 К при спонтанной релаксации энергии упругой деформации происходят структурно-химическое упорядочение и аномальная диффузия меди в слой халькогенидного стеклообразного полупроводника. Максимальная концентрация растворенной меди в пленках составляет 40 at.%. В легированных слоях, полученных данным способом, обнаружена инверсия проводимости из p -типа в n -тип.

Исследованию релаксационных процессов в оксидных и металлических стеклах уделено значительное внимание [1,2]. Однако эти процессы, происходящие в халькогенидных стеклообразных пленочных структурах, мало изучены [3].

В данной работе исследовали процесс спонтанной релаксации энергии упругой деформации в самоорганизующейся тонкопленочной гетероструктуре медь– $\text{As}_{60}\text{Se}_{40}$.

Отличительной особенностью пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) по сравнению с их кристаллическими аналогами является существование в них структурных и химических дефектов высокой концентрации. Это способствует накоплению в пленках больших энергий упругой деформации.

На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения величины удельного поверхностного сопротивления гетерослоев $\text{Cu}-\text{As}_{60}\text{Se}_{40}$ при разных соотношениях их толщин. Температура, при которой формировали гетероструктуры $\text{Cu}-\text{ХСП}$, составляла 293 К. Из рисунка следует, что максимальные скорости диффузии меди в слой ХСП достижимы при соотношении толщин ХСП и меди, равном 8, когда величина плотности энергии упругой деформации в пленке ХСП соответствует пороговому значению. При этом диссипативная гетероструктура $\text{Cu}-\text{ХСП}$ переходит в новое упорядоченное состояние. Внутренним параметром, управляющим данным переходом, является плотность энергии упругой деформации.

На рис. 2 показаны кинетические кривые изменения величины удельного поверхностного сопротивления гетерослоев $\text{Cu}-\text{ХСП}$ при различных температурах, когда соотношение толщин слоев ХСП и меди составляло 8. При увеличении температуры скорость диффузии меди в слой ХСП возрастает, а при $T = 340$ К скорость изменяется скачком. Максимальная концентрация растворенной меди в пленках ХСП составляет 40 at.%. В процессе спонтанной релаксации энергии упругой деформации происходит структурно-химическое упорядочение. Медь, диффундируя в слой ХСП в виде положительно заряженных ионов Cu^+ , равномерно в нем распределяется, всту-

пая в химическое взаимодействие с компонентами стекла и образуя стеклообразующие структурные единицы неустойчивого химического соединения CuAsSe_2 . Данные структурные единицы и структурные единицы $\text{AsSe}_{3/2}$ и $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$ [4] сочленяются друг с другом в полимерные образования, где сополимеризаторами являются атомы мышьяка, что способствует расширению области стеклообразования. При дальнейшем увеличении концентрации меди в пленках появляются молекулярные фрагменты с межкластерными границами. Зернистую структуру аморфных пленок As_2Se_3 наблюдали в [5]. Когда величина концентрации меди превышает 30 at.%, молекулярные кластеры неустойчивого соединения CuAsSe_2 распадаются по реакции



с образованием устойчивого кристаллического соединения Cu_3AsSe_4 . Все процессы химического упорядочения в системе протекают согласно закону действующих масс.

Так как при температуре ниже критической, равной 270 К (рис. 3), акустические моды "заморожены",

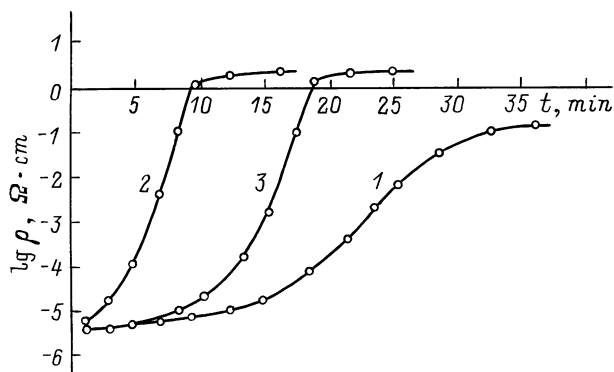


Рис. 1. Кинетические кривые изменения удельного поверхностного сопротивления гетерослоев $\text{Cu}-\text{ХСП}$ при $T = 293$ К для разных соотношений их толщин: $d_{\text{ХСП}}/d_{\text{Cu}} = 5$ (1), 8 (2), 10 (3).

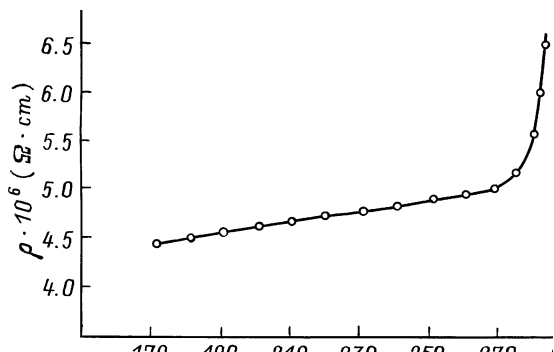


Рис. 2. Кинетические кривые изменения удельного поверхностного сопротивления гетерослоев при $d_{\text{ХСП}}/d_{\text{Cu}} = 8$ для температур 310 (1) и 340 К (2).

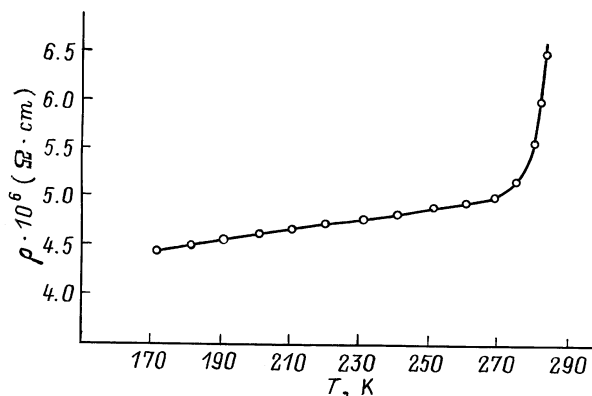
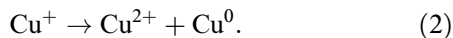


Рис. 3. Зависимость величины удельного поверхностного сопротивления гетерослоев Cu–ХСП от температуры при $d_{\text{ХСП}}/d_{\text{Cu}} = 8$.

процесс спонтанной релаксации энергии упругой деформации не наблюдается. Отсюда следует, что спонтанная релаксация энергии упругой деформации и диффузия меди в слой ХСП возможна только при температуре выше критической и при достижении величины плотности энергии упругой деформации своего порогового значения.

В легированных слоях, полученных данным способом, обнаружена инверсия проводимости из p -типа в n -тип, связанная с наличием в системе нуль-валентных квазиатомов Cu^0 со слабо связанными валентными электронами, появляющимися в результате реакции диспропорционирования ионов Cu^+ по схеме



С целью проверки существования в системе разновалентных ионов меди Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0 исследовали рентгено-электронные спектры внутренних линий $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{As}3d_{5/2}$, $\text{Se}3d_{5/2}$ и оже-линию $\text{Cu}(LMM)$, полученные на электронном спектрометре ЭС-2401. Форма и положение спектральных линий меди ($E_t \text{Cu}2p_{3/2} = 933.0 \text{ eV}$, $E_{\text{kin}} \text{Cu}(LMM) = 917.4 \text{ eV}$) свидетельствовали о наличии в системе Cu^0 и Cu^+ , а

спутник, отстоящий от основного пика на 8.5 eV , — о Cu^{2+} . Изучение электрофизических свойств легированных слоев является предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают признательность О.М. Канунниковой за проведенный рентгено-электронный анализ образцов.

Список литературы

- [1] *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 256 с.
- [2] *Мазурин О.В.* Стеклование. Л.: Наука, 1986. 158 с.
- [3] *Трунов М.Л., Анчугин А.Г., Тарнай А.А.* и др. // Материалы и устройства для регистрации голограмм. Л.: ФТИ, 1986. 24 с.
- [4] *Борисова З.У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 344 с.
- [5] *Филлипс Дж.* // Физика за рубежом. М.: Мир, 1983. 178 с.