

Zárójelentés az OTKA T 035270 sz. projektről

Orientált ionvezető és félvezető rétegek kialakítása nem orientált hordozókon

Jelen projektben modern technológiai jelentőségű vegyületfélvezető-, és szuperionos vezető vékonyrétegek anyagszerkezeti, elektromos tulajdonságait vizsgáltuk, előállítási lehetőségüket és annak technológiai vonatkozásait vizsgáltuk. A vizsgált anyagok egy része (Ag_2Te , CdSe , ZnSe) közepes (1.5-3 eV) tiltott sáv szélességgel bír, így alkalmazásuk elsősorban a mikroelektronikában fotoelektromos alkalmazásokban jellemző. Az igen keskeny (0.01-0.2 eV) tiltott sávú ezüst szelenid (Ag_2Se) viszont, újabb kutatások szerint (A. Husmann, J. B. Betts, G. S. Boebinger, A. Migliori, T. F. Rosenbaum, M. L. Saboungi, Nature 417 (2002) 421) erős mágneses ellenállás függést (GMR) mutat amely szokatlan módon extrém nagy terek esetén is lineáris, így mágneses tér mérőeszköznek alkalmas. A fenti rétegek előállítására egy általunk eredetileg Ag_2Se előállítására kidolgozott alternatív módszert alkalmaztunk (G. Sáfrán, P. Keusch, J.R. Günter, P.B. Barna, Development and properties of single crystalline silver selenide layers, Thin Solid Films 215 (1992) 147-151.). Lényege, hogy a reakció hőmérsékletén való egymás utáni vákuumpárolgattal visszük fel a komponenseket, amelyek a második összetevő lassú felvitele alatt lépnek kémiai reakcióba. A topotaxiás folyamat az összetételt önműködően, a sztöchiometriának megfelelően állítja be. További előny, hogy ezüst szelenidnél teljes Ag_2Te -nél részleges újraorientálódás lép fel a rájuk jellemző allotrop fázisátalakulás során, ami nagykristályos, orientált réteget eredményez (G.Sáfrán, L. Malicskó, O.Gesztzi, G. Radnóczy, J. Cryst. Growth, 205 pp. 153 (1999)).

Vizsgálatainkat alapvetően transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM), energiadsziperzív röntgenspektrométeres (EDS) ill. elektrondiffrakciós módszerekkel ill. ex situ és in situ négyponos elektromos mérésekkel végeztük.

A kutatás eredetileg 2001-ben indult volna, majd módosítás után 2002. januárjában, és 2004-es befejezés volt tervben. A témavezető 2004-es külföldi tartózkodása miatt ez 2005 -re változott. Időtartam tehát: 2002, 2003, 2005.

2001

2001 nov. dec hónapokban a 2002-ben induló kutatás tárgyi feltételeit teremtettük meg. Összeállítottuk a rétegelőállításokhoz szükséges vákuumpárolgató berendezést, amelyhez megrendeltünk 1db Leybold gyártmányú XTC2 típusú rezgőkvarcos vastagságmérő és folyamatvezérlő berendezést. Felépült az in situ elektromos rétegelőállítás mérésekhez szükséges mérőrendszer. Az elektromos mérésre szolgáló analóg/digitális interface kártyát egyéb forrásból biztosítottuk. A berendezések tesztelése céljából kísérleteket végeztünk Ag_2Te rétegek előállítására és mérésére. 2001-ben publikáció nem történt.

2002

A projekt ütemezésének megfelelően elkészítettük a kísérleti összeállítást, kidolgoztuk és elvégeztük az Ag , Ag_2Se , Ag_2Te , Cd , CdSe , és CdTe vékonyrétegek előállítását vákuumpárolgattal ill. a komponensek kémiai reagáltatásával. Ennek során sikerrel alkalmaztuk a jelen szerződés keretében beszerzett rétegvastagságmérő- és folyamatszabályzó berendezést. A rétegek szerkezet- összetétel- és morfológiai vizsgálatát transzmissziós

elektronmikroszkóppal (TEM), határolt területű elektrondiffrakcióval (SAED) és energia diszperzív röntgenspektrométerrel végeztük in situ és ex situ.

Kimutattuk, hogy az Ag-Te reakcióval keletkező Ag_2Te rétegek morfológiája és kristályorientációja egyrészt a kémiai reakció hőmérséklettől másrészt az ezüst réteg eredeti (random, ill (100), (110), (111)) orientációjától függ. Megállapítottuk, hogy a reakció a telluridra jellemző allotrop fázisátalakulás kritikus hőmérséklete ($T_c=150^\circ\text{C}$) alatt is és fölött is lezajlik „Alacsony hőmérsékleten” monoklin fázis jön létre az Ag réteghez viszonyított saját preferált orientációjával. Ha azonban a vegyületképződés a T_c hőmérséklet fölött megy végbe, akkor a morfológiát és orientációt két dolog; a magas hőmérsékletű fcc fázis preferenciái, majd lehűtésekor az allotrop fázisátalakulás során bekövetkező szerkezeti átrendeződés határozza meg. Ennek megfelelően, ahogy azt az in situ TEM hőmérsékleti ciklus kísérletek is igazolták, T_c hőmérséklet alatt aprószemcsés monoklin Ag_2Te fázis jön létre a (001) egykritály Ag rétegen. A közös (100) sík merőleges a felületre és a (010) vagy (001) síkok párhuzamosak vele. A T_c hőmérséklet fölött keletkező vegyületréteg nagyszemcsés. Random ezüstön a vegyület is random orientációjú lesz.

Fűtési-hűtési ciklusok során -hasonlóan a ezüst szelenidhez- az eredetileg random orientációjú aprószemcsés mintákban (T_c alatt készültek polikristályos ezüstön) a T_c fölé melegítést követően a hűlés során fellépő fázisátalakulással nagyszemcsés ($10\bar{1}$) orientációjú réteg jött létre. Hasonló hőmérsékleti program a már texturált rétegekben szemcsedurvulást idéz elő lamellás szemcseszerkezettel. A fenti viselkedés azonban annyiban eltér az Ag_2Se rendszernél tapasztaltaktól, hogy az újraorientáció kisebb mértékű, nem teljes. Ez a két anyag enthalpia különbségével (Ag_2Te -ben $\Delta H=0,17\text{kcal/mol}$ ill. Ag_2Se -ben $\Delta H=1,6\text{kcal/mol}$) magyarázható, ami miatt a telluridban kisebb az átrendeződés hajtóereje.

A 2002. évben négy közleményünk volt a jelen OTKA témában- két poszter előadás nemzetközi konferencián és két cikk nemzetközi folyóiratban.

2003

A 2003-évi programunkban Zn ill. Cd vékonyrétegeket állítottunk elő, azok Se gőzzel való kémiai reakcióját és a végbement mikroszerkezeti változásokat vizsgáltuk. A rétegek szerkezet-összetétel- és morfológiai vizsgálatát transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM), és energia diszperzív röntgenspektrométerrel végeztük in situ és ex situ. Megállapítottuk, hogy a Zn ill, Cd szokásos vákuumpárologtatási paraméterek mellett még alacsony hőmérsékleten sem kondenzál a hordozóra. Hogy egyáltalán mintát tudjunk készíteni, a probléma megoldására módszert dolgoztunk ki. A magképződést és a kondenzációt elősegítendő, a Zn ill. Cd párologtatása előtt 0,5-2,5 nm Ag magképző réteget (seedlayer) alkalmaztunk. Ezzel lehetővé vált a fenti rétegek növesztése a különböző hordozókon. Az így növesztett Zn ill. Cd vékonyrétegek (szorosan pakolt hexagonális cph rács) c-tengelye a hordozók minden orientációján merőleges lett a felületre (00.1 textúra). A Zn ill. Cd réteg az Ag (110)-on kétféle - (00.1) és (1-21-3)- felfekvést, az Ag (100)-on kétféle azimutális felfekvést, Ag (111)-en egyféle felfekvést: $\text{Ag} \langle 220 \rangle // \text{Cd} \langle 11.0 \rangle$ felfekvést mutat.

Az eredmények szerint a szelénezési folyamatban kialakuló rétegekben a cph ZnSe, ill. CdSe fázis c-tengelye merőleges a felületre a következő kölcsönös orientációval: $\text{MeSe}(00.1) \parallel \text{Me}(00.1)$ és $\text{MeSe}[10.0] \parallel \text{Me}[10.0]$, ahol Me az adott fém (Zn, Cd) jelenti. Ezekből következően, hasonlóan a korábban vizsgált Ag-Se ill. Ag-Te rendszerhez, topotaxiás reakcióról beszélhetünk. Jelentős eltérés mutatkozik azonban a korábbi rendszerek viselkedésétől abban, hogy a teljesen szelénezett állapothoz (50/50%) közelítő összetételű ZnSe ill. CdSe rétegekben hirtelen szemcsenövekedést tapasztaltunk, a fent említett preferált orientáció

eltűnésével együtt. A változáshoz –szintén eltérően a korábban vizsgált rendszerek viselkedésétől– nem volt szükség hőmérsékletváltozásra. A jelenség magyarázatát, mechanizmusát és a hajtóerőket még nem ismerjük minden részletében: Megfigyelhető volt, hogy a szelénezés során a rétegekbe beépült jelentős mechanikai feszültség az átkristályosodás lezajlásakor relaxálódott. Feltételezzük, hogy a réteget alkotó, a szelénrel kémiai reakcióba még nem lépett kadmium stabilizálja az épülő hexagonális Me-Se fázist, majd a további szelén bevitellel ill. a Cd elfogyásával a textúrához nem tartozó orientációjú magok növekedésnek indulnak, és végbemegy az átkristályosodás. Annak megállapítása, hogy a cph mellett köbös (fcc) fázis is jelen van-e a mintákban, és hogy a két fázis közötti átalakulásnak az átkristályosodásban van-e szerepe, szintén további vizsgálatokat igényel.

Az elektromos tulajdonságok mérésére szolgáló mérőrendszer fejlesztésére (egyéb forrásból) beszereztünk egy vezérelhető tápegységet, amely 2004 januárjában érkezett. Ennek segítségével a minták hőmérsékleti programjai, a mérőáramok és a mért adatok számítógéppel vezérelhetők ill. kezelhetők, feldolgozhatók. A 2003. évben három közleményünk jelent meg jelen OTKA témában: egy poszter előadás nemzetközi konferencián és két cikk nemzetközi folyóiratban.

2005

Az utolsó év programját a korábbi eredmények ismeretében módosítottuk. A reakció hőmérsékletén való egymás utáni vákuumpárologtatással történő rétegelőállítási módszer ill. az azt követő fázisátalakulás során előálló kedvező kristályorientáció az ezüst szelenid vékonyrétegek esetében adta a legjobb eredményeket. Ezért 2005-ben az Ag-Se anyagrendszerre koncentráltunk, mint modellrendszerre, emellett az Ag₂Se rétegek elektromos tulajdonságait mértük.

Az ex situ és in situ elektromos mérések mellett az Ag₂Se vékonyrétegek Ag-Se kémiai reakció-folyamatait tanulmányoztuk keresztmetszeti TEM-mel, a szerkezetkialakulási mechanizmusok feltárása céljából.

1.) A egykristály és amorffal fedett hordozókon az általunk kidolgozott módszerrel növesztett Ag₂Se rétegek elektromos tulajdonságait hasonlítottuk össze, meghatároztuk a töltéshordozó koncentrációkat, mozgékonyságokat az allotrop fázisátalakulás körüli hőmérsékleti ciklusokban. A NaCl és az oxidos Si hordozón készült rétegek tulajdonságai, ellenállás hőmérsékletfüggése, hiszterézis szélessége, stb, jelentéktelen mértékben tértek el egymástól. Ez azt jelenti, hogy a technológiailag fontos Si hordozón is elhanyagolhatóan alacsony szemcsehatársűrűséget értünk el, a réteg elektromos szempontból egykristálynak tekinthető. (Somogyi, Sáfrán Vacuum 80 (2005) 350-355)

2.) A szerkezetkialakulási mechanizmusokat tártuk fel Ag-Se rendszerben, komplex elektromos és TEM módszerekkel, ill. a folyamatokat numerikus számításokkal modelleztük. A négyponos elektromos mérést az Ag réteg Se-nel való kémiai reakciója közben -in situ- alkalmaztuk. A rétegszerkezeti változásokat különböző mértékben szelénezett mintákon követtük, NaCl ill. Si hordozón. Egykristályos és polikristályos Ag rétegeket növesztettünk egyidejűleg vákuumban NaCl ill. természetes oxidál fedett Si hordozón. Az ezüst rétegeket ezután Se gőzzel reagáltattuk, és azok különböző állapotait vizsgáltuk (lásd a mellékelt előkészületben lévő kéziratot).

Keresztmetszeti TEM vizsgálatokkal kimutattuk, hogy (100) egykristály ezüst rétegekben (amelyekben alig találunk kristályhibát) az Ag-Se kémiai reakció homogén módon megy végbe, emiatt az ezüst-szelenid/ezüst fázishatár közel ideális vízszintes sík lesz, amely a reakció előre

haladtával föntről lefelé mozog, míg eléri a hordozót, és befejeződik a folyamat. Eközben a felületre gőzölt Se diffúzióval jut át az egyre vastagodó ezüst-szelenid rétegen, és a fázishatárnál reagál az ezüstrrel. Az Ag ellenkező irányú diffúziójára nem találtunk bizonyítékot, ekkor ugyanis Kirkendall üregeknek kellett volna hátramaradniuk az ezüstben, de ebben a fázisban ilyenek nem voltak. A folyamat eredményeképpen párhuzamos, síma felületekkel határolt (001) orientációjú egykristály Ag_2Se réteg jön létre.

Si-oxid hordozóra készült polikristályos ezüst rétegekben (ezeknek van technológiai jelentősége is), keresztmetszeti TEM vizsgálattal megmutattuk, hogy a reakció preferáltan a szemcsehatárok mentén megy végbe. Emiatt a képződött szelenid fázis az Ag szemcsék határain gyorsabban hatol be a rétegbe, mint a szemcsék tetején. Az ezüst szemcsék lekerekednek és befűződésekkel tarkított, árkádos $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ fázishatár profil jön létre, amely időben lefelé mozog. A könnyű szemcsehatár-menti diffúzió miatt a Se már a folyamat korai szakaszában eljut egészen a hordozóig, ahol szintén reakcióba lép az ezüstrrel, és ott is létrejön egy vékony Ag_2Se tartomány. A vastagabb felső és a vékonyabb alsó Ag_2Se tartomány a reakció folyamán le- ill. fölfelé terjeszkedik, találkozik, árkádos alakjával körülöleli a az ezüst szemcsék maradékát, amely a folyamat végére szintén átalakul ezüst-szeleniddé.

Itt érdemes megemlíteni, hogy -noha a Se a diffúzió miatt a szemcsehatár teljes hosszában jelen van- a szelenidképződés csak a (függőlegesen álló) szemcsehatárok felső ill. alsó végein kezdődik és zajlik. Magyarázat: Ismert, hogy az ezüst átalakulása szeleniddé térfogatnövekedéssel jár. A szemcsehatár belsejében –ahol arra nincs hely- esetleg kialakuló Ag_2Se mag nagy nyomófeszültséget hozna létre az Ag rétegben, amely ott nem tudna relaxálódni. A szemcsehatár szabad végein azonban a térfogatnövekedés megengedett, vertikálisan, így a feszültség relaxálódik. Röviden szólva, a vékonyréteg vastagodhat a tetején, vagy akár az alján, a közepén azonban nem. A jelen reakció- folyamat végén alul (a hordozónál) síma, fölül viszont erősen hullámos Ag_2Se réteg jön létre.

Nagyon fontos, hogy a polikristályos ezüstről keletkezett Ag_2Se réteg erősen textúrált; többször-10 mikron méretű (001) orientációjú kristályokból áll! Ennek oka, hogy a minta elkészülte után 200°C -ról lehűl és 133°C -nál átmegy a rá jellemző allotrop fázisátalakulásra. Ahogy azt egy korábbi projektben kimutattuk, a bcc/ortorombos fázisátalakulás magképződése kis sűrűséggel, a felületen indul. A szabad felület energiaviszonyai miatt a magok (001) orientációban jelennek meg, és növekednek, ennek megfelelően nagy kristályos réteg jön létre.

A (001) orientált nagy kristályokból álló réteg kedvező a technológiai alkalmazásban. A felső felület hullámosága kis kiinduló Ag szemcsemérettel (pl. alacsony hőmérsékletű előállítás) orvosolható, az Ag eredeti szemcsemérete pedig nincs hatással az Ag_2Se végső morfológiájára. A fenti módon Si-ra és üvegre növesztett (001) Ag_2Se rétegekre ezüst kontaktust párologtatva, az (100) orientációt mutat. Fontosabb, hogy az ezüst felvitele egyben adalékolást jelent a rétegben, ami megváltoztatja az elektromos és GMR tulajdonságokat. Utóbbi, irodalmi feltételezés szerint, éppen az Ag többlet, ill. annak inhomogenitásai miatt jön egyáltalán létre az ezüst szelenidben.

A fenti vizsgálatokkal tehát megismertük az Ag-Se reakció során a vékonyrétegben végbemenő morfológiai folyamatokat, és meghatároztuk a szerkezetkialakulás mechanizmusait. A TEM szerkezetvizsgálat eredményeit in situ elektromos ellenállásmérésekkel és a feltárt morfológiát figyelembe vevő matematikai modellel is alátámasztottuk.

Fő eredmény, hogy kimutattuk a kristályhibák szerepét és megismertük az Ag-Se kémiai reakció mechanizmusait. Talán még fontosabb megállapítás, hogy noha fentiek egyetlen kétkomponensű modellrendszeren (Ag-Se) lettek kidolgozva, -mert alapvető fizikai jelenségekre épülnek- nagy

valószínűséggel egyéb anyagpárokra is általánosíthatók. Ennek igazolása, a kísérletek elvégzése további anyagokon, már nem tartozik jelen projekt kereteibe.

A feltárt ismereteket alkalmazva technológiai célra (pl. mágneses tér szenzor) alkalmas Ag_2Se rétegek készíthetők Si, vagy üveg hordozóra is. Ag_2Te ill. CdSe rétegek esetében, -nem orientált hordozókon- az orientáció és a szemcseméret kevésbé kézben tartható, mint Ag_2Se esetében, de a rétegek polikristályos volta nem zár ki bizonyos alkalmazásokat.

A 2005. év főbb eredményeit összefoglaló közleményt a Journal of Crystal Growth-ban fogjuk megjelentetni. Ennek előkészületben levő kéziratát (G. Sáfrán, P. Panine, Gy.J. Kovács In Situ Electrical and TEM Studies on the Structure Formation Mechanisms of Vacuum Deposited Silver-Selenide Layers), tájékoztatásul, mellékelem a zárójelentéshez. A kézirat elfogadásáról értesítést fogok küldeni.

Üdvözlettel,
Budapest 2006. 02. 28.

Sáfrán György

Melléklet

In Situ Electrical and TEM Studies on the Structure Formation Mechanisms of Vacuum Deposited Silver-Selenide Layers

G. Sáfrán, P. Panine*, Gy. J. Kovács

Research Institute for Technical Physics of the Hungarian Academy of Sciences H-1325
Budapest, Hungary

*Laboratoire de Spectrométrie Physique Groupe RMN/P
B.P. 87 F 38402 Saint Martin d'Hères CEDEX France

ABSTRACT

The structure formation of thin Ag_2Se layers via chemical reaction between thin silver films and subsequently vacuum deposited selenium has been studied by transmission electron microscopy and in situ electrical measurements. TEM studies revealed that during the reaction process Ag_2Se phase penetrates uniformly into single crystalline (001) silver films so that a planar interface is build up between the metal and the compound. In polycrystalline silver, however, the reaction occurs preferentially at the grain boundaries and an arch shaped interface is formed. The corresponding in situ measurements revealed a delayed sudden increase and an early moderate increase of the electrical resistance vs. deposited Se thickness curves in single- and polycrystalline Ag, respectively. This is attributed to the different morphologies of the formed Ag_2Se phase of high electrical resistivity. Substituting electrical circuits were proposed and numerical calculations were carried out for modelling the evolution of the electrical resistance during selenization. Reaction mechanisms of the selenization of the single- and polycrystalline Ag layers are proposed on the basis of the present results. The revealed structure forming mechanisms imply issues for tailoring the layer properties and to develop suitable technologies for the preparation of thin Ag_2Se layers for microelectronics applications.

1 INTRODUCTION

Silver selenide belongs to the $A^I_2B^{VI}$ group of semiconductors. Its structural and electrical properties such as polymorphic phase transition, superionic conductivity, photoelectric properties provide potential photovoltaic and thermoelectric applications (switch) [ref.1,3]. Due to its recently discovered linear giant magnetic resistance [], Ag_2Se is a candidate for magnetic field sensors up to extremely high fields. Therefore, the study of the physical properties and the formation mechanisms of thin Ag_2Se layers are strongly motivated nowadays.

The morphological and crystallographic changes of 20-40 nm thick silver films due to selenization were studied in plan view, earlier [6-7]. The aim of the present work was to extend the studies of the Ag_2Se phase formation by cross sectional TEM (XTEM) and in situ electrical measurements. We intended to measure and correlate the microstructural and electrical resistance changes during selenization. For this purpose both single- and polycrystalline Ag layers were applied. By the comparative study of the relatively defect free single crystal and the defected polycrystalline films we revealed the influences of crystal defects on the mechanisms of Ag_2Se phase formation.

2. EXPERIMENTAL

Poly- and single crystalline silver films were applied for the selenization process. Silver and selenium were evaporated subsequently onto the substrates through a shadow mask suitable for in situ four-point electrical measurements. Gold contact pads were deposited in a separate vacuum system prior to silver deposition.

Resistance changes during selenization of the silver layers were recorded. Samples prepared simultaneously were subjected to cross sectional TEM preparation (Á. Barna [] and G. Sáfrán []) and investigation.

Preparation of the substrates

Single crystalline silver layers were deposited onto NaCl substrates. The NaCl was air cleaved, rinsed in distilled water, air dried and exposed to chlorine gas. This pre-treatment enabled the growth of (100) oriented Ag films [1, 2].

Polycrystalline silver layers were deposited onto both glass plates and silicon wafers covered with amorphous oxide, for electrical measurements and XTEM investigations, respectively. The glass substrates were cleaned with detergent, etched in a diluted glass etchant for several minutes and rinsed 3 times in bidistilled water prior to deposition of the gold contacts. The silicon substrates were degreased twice with acetone in ultrasonic bath.

Gold contacts 2x1.5 mm in size and 100nm in thickness have been evaporated from tungsten boats through the mask onto the substrates in a high vacuum system. The substrate temperature during gold deposition was 200°C in case of rock-salt and 300°C in case of glass and silicon substrates.

Preparation of the samples

The samples have been prepared in a conventional high vacuum system equipped with a liquid nitrogen trap. The base pressure of the chamber was below 5×10^{-6} mbar. The in

situ furnace was placed at a distance of 15 cm from the evaporation sources. The substrates for electrical measurements were mounted on the furnace by depressing platinum contact tips to the Au contact pads. The temperature of the substrates was controlled by a Ni-NiCr thermocouple. The furnace was suitable for in situ measurements between room temperature and 250°C.

30-800 nm of silver (Balzers, puriss. grade) was deposited at 120°C onto the prepared substrates by thermal evaporation at a rate of 1nm/s. Subsequently, the substrate temperature was risen to 200°C and selenium (purity: 5N) was evaporated at various thicknesses onto the silver at a rate below 0.1 nm/s. At the given conditions the Ag-Se reaction took already place during the selenium deposition, i.e. Ag₂Se was formed without additional annealing.

Electrical measurements

In situ four point electrical resistance measurements were carried out during the deposition of selenium onto the silver layers equipped with the pre-deposited Au contact pads.

The measurements were carried out above the critical temperature (133°C) of the polymorphic phase transition, therefore, the Ag₂Se was formed in the high temperature, ion conducting phase. In order to avoid the transport of the silver ions alternating measuring current (0.1mA, 1kHz) was applied on the current pads. The measuring current was supplied and the voltage proportional to the resistance was measured by a lock in amplifier. Resistance of the samples versus deposited thickness was recorded as inputting both the signals of the thickness monitor and the lock-in amplifier.

3. RESULTS

Structure and morphology of the samples

Purposely to reveal the microstructure formation of the films we investigated the structure and morphology of samples selenized to various extents.

Typical Ag layers are shown in Fig. 1, which were vacuum deposited and prepared for XTEM simultaneously. The Ag layer deposited onto NaCl (Fig.1.a) is 670 nm thick, (100) orientated with relatively smooth surfaces and low number of defects (mostly dislocations). The Ag layer on Si (Fig. 1.b) is 745 nm thick, polycrystalline with randomly oriented 200-800nm size grains. The thickness difference of the two layers will be discussed later.

Fig. 2 represents the initial stage of the silver-selenide formation in (001) silver layers reacted with 5 nm Se. The Ag₂Se appears as 200-500 nm lateral size faceted grains in plan view (a). The grains are forming typically at crystal defects, in this case, at a dislocation indicated by the arrow in the cross section (b).

The morphologies of partly selenized (with 200nm Se) single- and polycrystalline Ag layers (Fig 3a and b) were found completely different from each other.

In the single crystalline Ag (Fig3a) a smooth, planar interface is found between the intact (Ag) and the reacted (Ag₂Se) volumes. This indicates that the selenium penetrated uniformly into the relatively defect-free single crystal Ag. The SAED pattern represents

orthorhombic Ag_2Se phase in the sample. Under such conditions the silver selenide is present only above the $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Se}$ interface.

In polycrystalline Ag (Fig3b), however, the reacted area (" Ag_2Se ") is found to penetrate deeper at the grain boundaries than at the top of the silver grains (" Ag "). Accordingly, arch shaped interface is formed. SAED patterns indicate identically oriented large silver selenide grains. An enclaved Ag_2Se layer of 28nm (at this reaction stage) average thickness is visible between the substrate and the polycrystalline silver film (Fig3d). Dark field image taken by a Ag_2Se reflection is shown in Fig3e. The enclaved horizontal Ag_2Se stripe appearing in bright (see the arrow) indicates that selenium can diffuse across the Ag film along grain boundaries and can react with silver also at the substrate.

Fully selenized layers developed on (100) silver show (001) monocrystalline Ag_2Se film of relatively regular thickness, while large grain polycrystalline Ag_2Se of irregular thickness has been grown on polycrystalline silver represented by Fig5a and b respectively.

Electrical resistance changes during selenization

The variations of the electrical resistance of 100 nm thick single- and polycrystalline Ag films were measured in situ as a function of the deposited thickness of Se . The selenization of the single- and polycrystalline Ag films was carried out under identical conditions. The corresponding resistance curves (Fig 6 (a) and (b)) were found remarkably different.

Fig. 6. shows that prior to selenization (0 nm Se) the electrical resistance of the single crystalline Ag layers (a) was about 0.3Ω , while that of polycrystalline films (b) about 0.4Ω .

The resistance of the single crystalline silver (Fig.6. a) remained practically unchanged even at 50-60nm thickness of deposited selenium. Following that, the resistance showed an increase with a moderate rate until about 70 nm of deposited Se . Thereafter the slope of the curve increased very rapidly until complete selenization (85-90 nm of Se).

In polycrystalline silver films, however, a remarkable resistance change occurred already at 20-30 nm of deposited selenium as seen in Fig 6.b. It was followed by a gradual increase of the slope until about 70-75 nm of Se . Thereafter, the slope of the curve decreased until complete selenization. The existence of the inflexion point is a characteristic of the polycrystalline sample.

SIMULATION

Fig. X1 represents the measured resistance against the deposited Se thickness curves in case of single crystalline (squares) and polycrystalline (circles) silver films.

X. NUMERICAL CALCULATIONS

A. Single-crystal Ag films

According to TEM, the Ag-Se reaction occurs homogenously in a single crystal Ag film. The front of the selenization (Ag to Ag₂Se interface) is a horizontal plane that moves downwards across the layer during selenization. A substituting electrical circuit of this case can be two resistors coupled in parallel. The first resistor represents the intact Ag and the second one represents the Ag₂Se that developed from the transformed volume of Ag.

The electrical resistance draws up as a resultant of the two parallel resistances and can be given analytically as a function of the transformed volume fraction (V_T , $0 \leq V_T \leq 1$):

$$R(V_T) = R_A R_B / [(1 - V_T) R_B + (T_f / T_{Ag}) R_A V_T],$$

where R_A is the resistance of the initial Ag film, R_B is the resistance of an Ag₂Se film of identical dimensions, and T_f / T_{Ag} is the thickness ratio of the completely selenized film and the initial Ag film. Considering the unit cell volumes (Ag = ... and bcc Ag₂Se = ...) and the number of atoms in the unit cells (.....), $T_f / T_{Ag} = 1.83$.

Fig. X1 represents the resistance of a single crystalline silver film (rectangles) against the transformed volume fraction ($R(V_T)$). The corresponding analytical curve is plotted with continuous line. The theoretical formula describes well the measured curve in most parts of the diagram, however, it underestimates the resistance in the range $0.8 < V_T < 1$, and gives a higher gradient at $V_T = 1$. This problem will be discussed in the next section.

B. Polycrystalline Ag films

Fig. X2 depicts the resistance of a polycrystalline Ag film (circles) plotted against the volume fraction (V_T) that transformed to Ag₂Se.

Numerical calculations were taken to reproduce the resistance vs. transformed volume ratio curve in case of the polycrystalline Ag films.

An equivalent electrical circuit can be numerous high- and low value resistors connected both in parallel and serial.

Our model estimates that the initial films are built of identical cubes representing the Ag grains. The selenization occurs identically in the cubes. Therefore, the whole film can be represented by a single unit cube. The resistance of the entire film can be obtained by the multiplication with a constant factor. For the sake of simplicity the thin Ag₂Se layer formed at the substrate below the Ag film is neglected. The selenization front is described by a time -evolving surface, suitably paraboloid. The paraboloidic surface was suggested by the arch-shaped interface of the partly selenized films revealed by TEM.

Cartesian coordinates were used to formulate the phase boundary. For the simplicity of the calculation the paraboloidic surface (reaction front) was moved upward along the y-axis, opposite to the direction of the real propagation. The origin of the coordinate system was put to the center of the bottom face of the cube.

The equation of the phase boundary is:

$$s(t, x, z) = t[v_1 + 4(v_2 - v_1)(x^2 + z^2)], \quad -0.5 \leq x, z \leq 0.5; 0 \leq y \leq 1;$$

where t is time, v_1 and v_2 are constant parameters describing the evolution of the paraboloid shape phase boundary: v_1 describes the velocity of the vertical movement of the paraboloid, while v_2 is that of the intersection of the wall of the cube and the paraboloid. Please notice that at $v_1 = v_2$ the model is equivalent to the single-crystal case.

Since we are interested in the resistance as a function of V_T (not as a function of time), we can normalize $s(t, x, z)$ by v_1 , so, the only free parameter of the model is v_2 / v_1 .

Using $s(t, x, z)$, the selenized part of the unit cube (noted by B) is under $s(t, x, z)$, and the remaining Ag part (noted by A) is above $s(t, x, z)$. With the resistivity of Ag (ρ_A) and Ag₂Se (ρ_B) the resistivity inside the unit cube can be written as

$$\rho(t,x,y,z)=\rho_A, \text{ if } y>s(t,x,z),$$

$$\rho_B, \text{ if } y\leq s(t,x,z).$$

The voltage is measured on the $z=-0.5$ and $z=0.5$ faces of the cube, so, in case of a homogeneous cube, the current would be parallel to the z axis in the whole volume.

The resistance of the whole unit cube was approximated as the following.

First, the resultant resistance of a line (parallel to the z axis) was calculated:

$$\rho_{line}(t,x,y)=\int_{-0.5}^{0.5}\rho(t,x,y,z)dz,$$

and these line-resistances were summarized as parallel resistors:

$$1/R(t)=\int_{-0.5}^{0.5}dx\int_0^1dy/\rho_{line}(t,x,y)$$

After this step V_T (a function of t) was calculated.

Finally, the thickening of the film by the incoming Se atoms was taken into account as a parallel coupled layer on the unit cube. Considering that the final thickness of the film (when $V_T=1$) is 1.83 times higher than the initial thickness:

$$1/R(t)=\int_{-0.5}^{0.5}dx\int_0^1dy/\rho_{line}(t,x,y)+0.83V_T(t)/\rho_B,$$

In this approximation all the current components in x and y directions are neglected, so this calculation underestimates the resistance in the presence of the bent phase boundary. Both at the beginning and at the end of the curve the calculation becomes exact, due to the absence of the phase boundary. The integrals were evaluated numerically on a grid of one million spatial points.

The measured and calculated $R(V_T)$ curves are shown in Fig. X2. Using $v_2/v_1=1.5$, the theoretical curve fits well to the measured curve at the beginning and at the end. Between $V_T=0.5-0.9$, however, the calculation strongly underestimates the resistance to the measured curve. It is attributed to the neglect of the currents parallel to the x and y directions. It is to note that a similar under-estimation was found in Fig. X1. This suggests that even in the case of a single-crystal Ag film, the selenization front is not completely planar, therefore the current lines are not perfectly parallel to the z -axis. This deficiency of the front face is attributed to the imperfections of the single crystal film and the presence of the film to electrical contacts interfaces.

The model, despite its overall simplicity, accounts for a further feature of the $R(V_T)$ curve recorded on the polycrystalline film, namely, the inflexion point at $V_T\approx 0.85$. Such inflexion point is related to the current lines in which Ag and Ag_2Se are coupled in serial and it exists in neither the measured nor the calculated curves of the single-crystal film.

4. DISCUSSION

The sticking coefficient of Ag on the different substrates

It is of interest that the thickness of single crystalline silver (670 nm) and of polycrystalline silver (745 nm) films were found remarkably different. Accordingly, the Ag thickness on amorphous Si-oxide proved to be 11% higher than on the NaCl. Since, the silver deposition onto the substrates and the subsequent TEM sample preparation took place simultaneously, we can exclude different preparation conditions. The apparent explanation is the different sticking coefficients of impinging Ag adatoms either on the different (NaCl and SiO₂) substrates and/or on the silver surfaces of different (100 and random) orientations.

Reaction mechanisms

A mechanism was proposed by plan view TEM results of Sáfrán et al [] for the selenization of (100) silver films of thickness up to 30 nm. Based on of the present experiments this reaction mechanism can be extended and interpreted for more general cases including polycrystalline and thick (up to 800 nm) Ag films:

Reaction in the (100) single crystalline Ag film

The impinging selenium adatoms are supposed to react with the silver film at surface defects (grain boundaries, emerging points of dislocations, surface steps etc.) and form nuclei of the Ag₂Se phase. An example of the influence of the crystal defects is represented by Fig. 2.b in which an Ag₂Se grain is formed right over a dislocation in the silver film. As the nuclei grow owing to the addition of new selenium adatoms a local deviation from stoichiometry occurs, giving rise to a continuous transport of silver atoms to the growing selenide grains. Simultaneously, Kirkendall voids may form in the Ag right at the surface. The Ag₂Se grains grow mainly laterally until they coalesce at a thickness of about 20 nm and form a flat, continuous layer on top of the Ag. Following to this selenium impinging the surface diffuses across the selenide layer and reacts with Ag at the Ag₂Se-Ag interface. (One could speculate that Ag diffuses in the opposite direction. That would result in Kirkendall voids below the interface, but no such voids were found by XTEM.) At this stage the reaction occurs homogeneously. It maintains a horizontal, planar Ag₂Se-Ag interface that propagates across the sample until it arrives the substrate i.e. the selenization will be completed. This mechanism results in plan-parallel Ag₂Se layers with smooth surfaces.

Reaction in the polycrystalline Ag film

In polycrystalline Ag films the reaction starts preferentially at grain boundaries. Due to the easy grain boundary diffusion the Se penetrates and Ag₂Se phase forms faster at the GB-s than at the top of the grains. The inhomogeneous Ag-Se reaction results in a rounding of the Ag grains and an arch shaped Ag-Ag₂Se interface. Because of the preferred GB diffusion selenium moves quickly across the layer and reacts with silver also at its substrate, so that an embedded Ag₂Se layer is forming between substrate and the Ag. As the selenization proceeds the arch shaped reaction front propagates downwards until it reaches the embedded Ag₂Se layer. At this stage the compound surrounds the rest of the Ag grains, which finally, turns to Ag₂Se. This mechanism results in an Ag₂Se layer with a planar lower and a wavy upper surface.

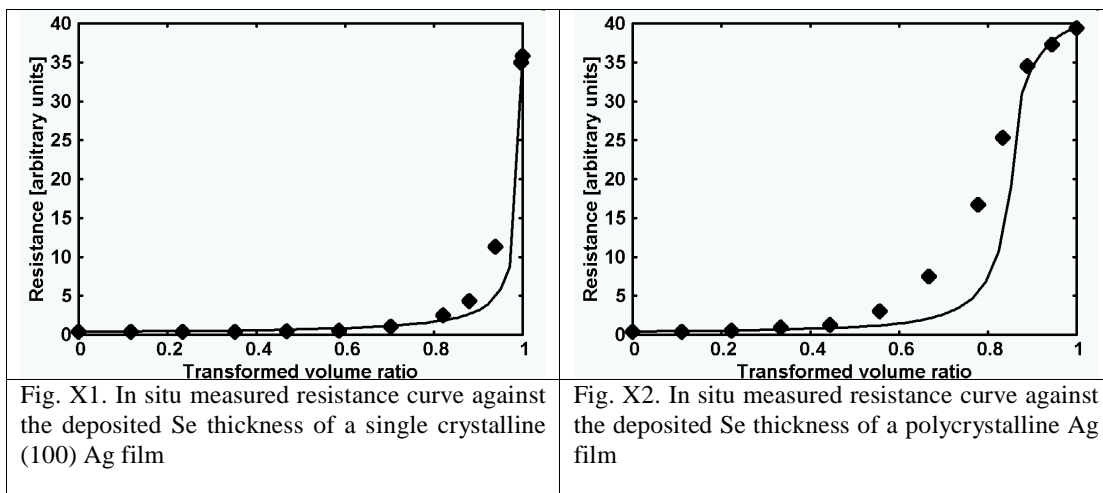
It is worth to mention that, however, Se is mobile along the entire length of Ag grain boundaries already at an early stage, it starts to react with Ag only at the upper and lower ends of the GB-s. The increased volume of the formed Ag_2Se compared to Ag is assumed to be a reason. In a thin layer, volume can increase relatively stress-free in vertical directions (via thickening), while remarkable stress would develop by horizontal volume increase. Therefore, nucleation and growth of the Ag_2Se phase is less likely at an inner point of a GB line than at the ends. The mechanical stress due to the Ag_2Se formation is minimized this way.

Both the electrical measurements and the numerical calculations supported the above reaction mechanisms.

When selenizing single crystalline silver films (both in situ and in the model) a remarkable resistance increase was revealed only at an evolved state of the selenization. Apparently, most of the measuring current propagated through the intact, low resistance silver until the un-reacted fraction of the silver film became extremely thin. After this point a very rapid resistance increase occurred.

The formation of an undulated interface in the polycrystalline silver resulted in an increase of the electrical resistance even at an early stage of selenization. The slope of the curve showed a moderate increase as the undulation evolved, however, as the rest of the Ag grains was surrounded by Ag_2Se and transformed to selenide, the slope of the resistance curve decreased, i.e. an inflection point showed up both in the measured and in the calculated curves.

The present model experiments were carried out on a single pair of materials (Ag and Se). The observed phenomena, however, are explained by general behaviours of materials i.e. bulk and GB diffusion, role of crystal defects etc. Therefore, we suggest, that the reaction mechanisms proposed above may be generalized to various two-component systems that undergo a solid-vapour phase chemical reaction.



5. CONCLUSIONS

The Ag_2Se phase formation in silver films reacted with vacuum deposited selenium was studied by cross sectional TEM, in situ electrical measurements and numerical calculations. The influences of the crystal defects of the parent Ag layers were revealed. In (100) single crystalline silver the Ag_2Se phase starts to form typically at dislocations and penetrates uniformly into the films. This mechanism builds up a horizontal, planar interface between the metal and the compound, which propagates across the sample until complete selenization. The resulting Ag_2Se layer exhibits smooth upper and lower surfaces. The electrical resistance calculation based on a parallel circuit substitution and planar Ag- Ag_2Se interface geometry describes well the measured selenization curve. A small deviation is explained by the marginal vertical components of current lines due to a not ideally planar interface.

In polycrystalline silver, the chemical reaction occurs preferentially at the grain boundaries, which results in an arch shaped interface of Ag and Ag_2Se that moves downward. This mechanism results in an Ag_2Se layer with a planar lower and a wavy upper surface. The sample can be substituted with a serial-parallel circuit and the resistance calculations are based on a Ag- Ag_2Se interface approached with an evolving paraboloid. The calculated curve, in polycrystalline films, reproduces the measured one with a remarkable deviation at the intermediate region. It is attributed to the momentous vertical components of the measuring current lines due to the undulated Ag- Ag_2Se interface.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their many thanks to P. B. Barna, A. Barna, L. Tóth and O. Geszti for valuable discussions, to G. Barcza and P. Soós for technical assistance. The support of the National Scientific Research Found (OTKA T 53042) is highly acknowledged.

REFERENCES

- R. Xu, A. Husmann, T. F. Rosenbaum, M. L. Saboungi, J. E. Enderby, P. B. Littlewood, Nature 390 (1997) 57
11. G. Beck, C. Korte, J. Janek F. Gruhl, M. Kreutzbruck, J. Appl. Phys. 96 (2004) 5619.
12. M. Von Kreutzbruck, B. Mogwitz, F. Gruhl, L. Kienle, C. Korte, J. Janek, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 072102.
13. A. Husmann, J. B. Betts, G. S. Boebinger, A. Migliori, T. F. Rosenbaum, M. L. Saboungi, Nature 417 (2002) 421
- G. Sáfrán, O. Geszti, P. B. Barna, J. R. Günter, The role of chlorine adsorption in the low temperature epitaxial growth of silver, gold and copper on water-treated NaCl Thin Solid Films, 229, 37-43 (1993)

G. Sáfrán, P. Keusch, J.R. Günter, P.B. Barna, Development and properties of single crystalline silver selenide layers, *Thin Solid Films* 215 (1992) 147-151.

G.Sáfrán, P.Panine A novel method for the cross-sectional TEM preparation of thin films deposited onto water-soluble substrates
Microscopy Research and Technique 25, 346-349 (1993)

G.Sáfrán, O.Gesztí, G.Radnóczy, P.B.Barna, K.Tóth, The formation of AgI in (100), (110) and (111) Ag films Proc. 4th Int.Symp. on Trends and new Applications in Thin Films, and HVITF'94, Dresden, Germany, (1994) 718-721.

K.Somogyi, G.Sáfrán, Mobility variations in semiconducting Ag₂Se layers *Vacuum*, 80 350-355 (2005)

G.Sáfrán, O.Gesztí, P.B.Barna, Low temperature epitaxy of Au, Ag, Cu and Al on (100), (110) and (111) NaCl, *Phys. stat. sol.* in print

G.Sáfrán, L. Malicskó, O.Gesztí, G. Radnóczy, *J. Cryst. Growth*, 205 pp. 153 (1999)

FIGURE CAPTIONS

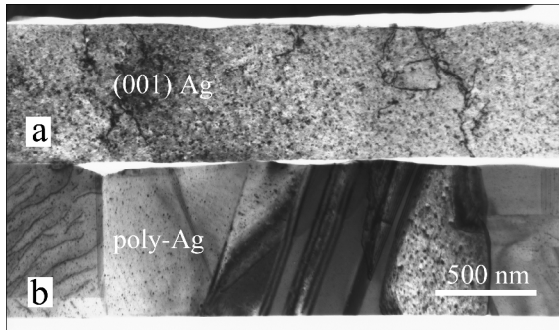


Fig 1 (001) and polycrystalline Ag films for the selenization

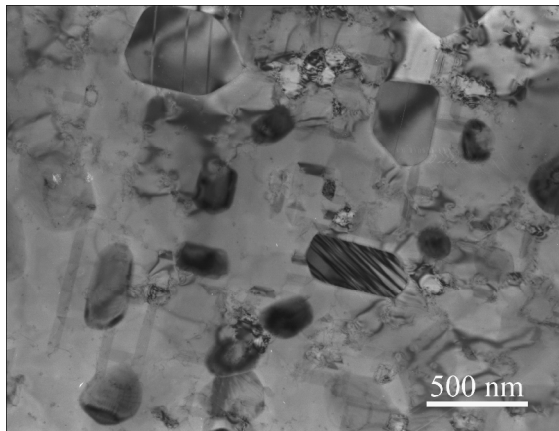


Fig 2a (001) Ag film reacted with 5nm (Se plan view)

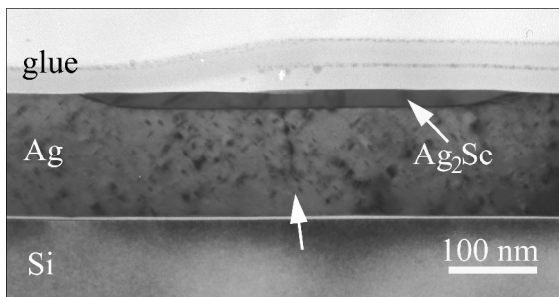


Fig 2b (001) Ag film reacted with 5nm Se (cross section)

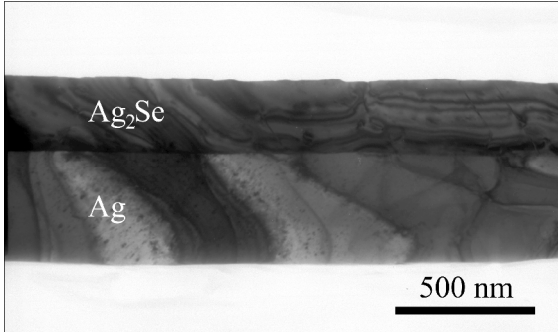


Fig 3a partly selenized (001) Ag film

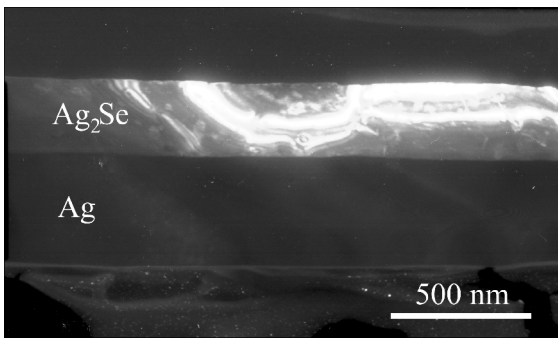


Fig 3b partly selenized (001) Ag film (dark field)

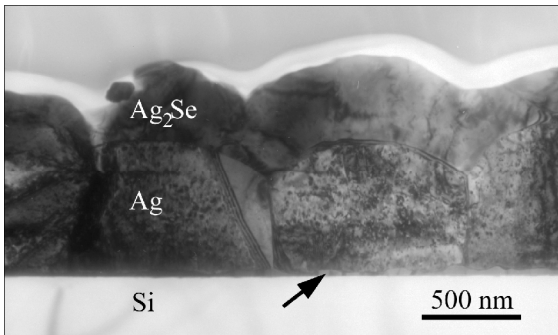


Fig 4a partly selenized polycrystalline Ag film

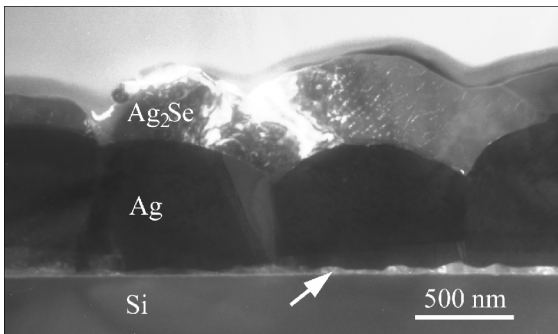


Fig 4b partly selenized polycrystalline Ag film (dark field)

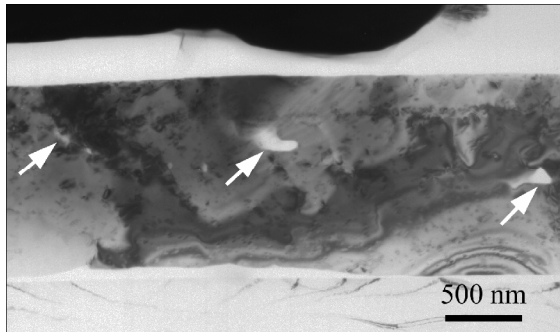


Fig 5a fully selenized (001) Ag film

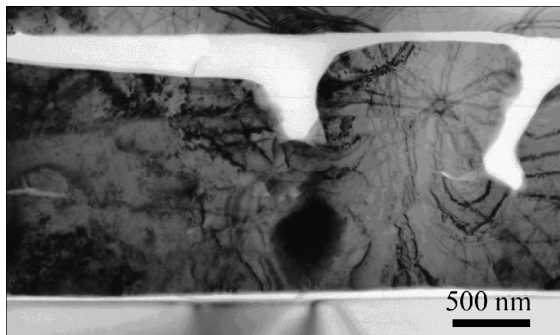


Fig 5a fully selenized polycrystalline Ag film

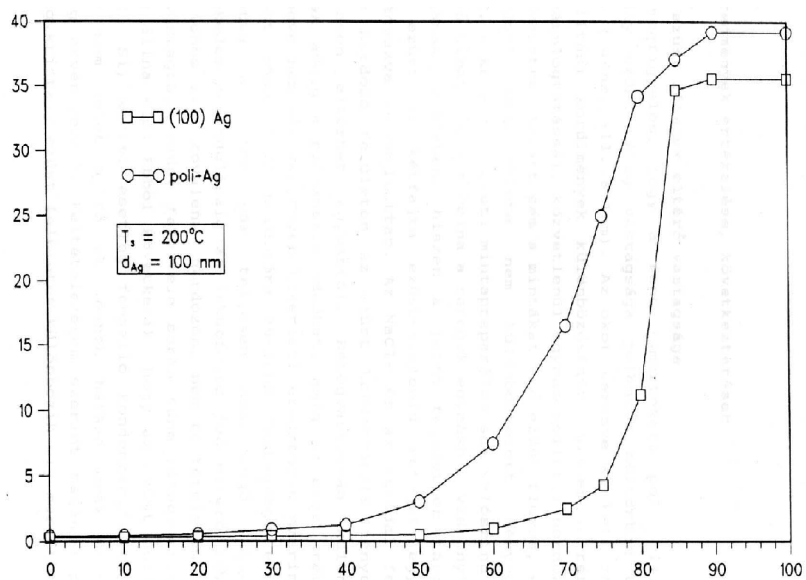


Fig. . In situ measured resistance (Ohm) curve against the deposited Se thickness (nm) of a “□”(100)single crystalline and “o” polycrystalline Ag film