

ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.216.22: 771.5; 539.219.3; 535.84.853.31

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$

А.В.Стронский, М.Влчек, А.Скленарж**

*Институт физики полупроводников НАН Украины, пр.Науки 45, Киев, Украина
* Университет Пардубице, Пардубице, 53210, Чешская республика*

Исследованы особенности процессов фотостимулированного взаимодействия в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$. На основном этапе фотостимулированного взаимодействия в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ наблюдается параболическая зависимость толщины слоя продуктов от экспозиции H и контролируемыми можно полагать диффузионные процессы. Спектры комбинационного рассеяния продуктов фотостимулированного взаимодействия и слоев $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ анализировались в рамках молекулярной модели. Обсуждены также особенности образования металл-халькогенидных связей. Дифракционная эффективность решеток, записанных на системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$, составляла $\sim 60\%$ в поляризованном свете.

Среди множества фото- и радиационно-стимулированных явлений в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) явление фотостимулированной диффузии металла [1] (в основном Ag или Si) в ХСП одно из наиболее интересных как с точки зрения физических характеристик этого явления так и практических применений. Фотолегирование металлами интенсивно происходит в тонкопленочных структурах на основе стеклообразных сульфида и селенида мышьяка [2-3]. Вместе с тем особенности взаимодействия атомов металла с атомами матрицы ХСП остаются недостаточно изученными даже для наиболее исследованной структуры As_2S_3-Ag . Основные возможные механизмы формирования химических связей примесью металла с матрицей As_2S_3 , а также влияние примеси на структуру As_2S_3 были рассмотрены в работах [4-5]. Менее изучены слои составов As-Se. Структура фотолегированных слоев состава $As_{40}S_{20}Se_{40}$ ранее не изучалась. Существенные изменения растворимости слоев ХСП, происходящие при фотолегировании, делают возможным получение рельефных изображений с многочисленными возможностями практических применений, в частности в голографии, дифракционной оптике [6-8].

В настоящей работе исследованы процессы фотостимулированного взаимодействия в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$, включая исследования спектров комбинационного рассеяния слоев $As_{40}S_{20}Se_{40}$ фотолегированными Ag. Обсуждены также особенности образования металл-халькогенидных связей и получение голограммных дифракционных решеток на основе систем $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки $As_{40}S_{20}Se_{40}$ ($d = 0,4 \dots 5$ мкм) и металла (Ag, с толщиной $d = 20 \dots 100$ нм) последовательно осаждались с помощью вакуумного термического напыления из кварцевых или молибденовых лодочек на стеклянные подложки находящиеся при комнатной температуре. Использовались стекла состава $As_{40}S_{20}Se_{40}$ производства СКТБ «Квант», Ужгород. Скорость осаждения контролировалась с помощью кварцевых микровесов и в настоящей работе составляла $1 \dots 2$ нм/с для металла и $3 \dots 6$ нм/с для ХСП. При исследовании кинетики фотостимулированного взаимодействия применялась методика описанная в [2]. Приготовленные двухслойные структуры ХСП-металл экспонировались светом для проведения фотодиффузии и получения однородного распределения металла в пленке ХСП. При экспонировании образцов использовалась лампа КГМ-500 или галогенная лампа ($I = 10 \dots 30$ мВт/см² с ИК обрезывающим фильтром), а также естественный свет и излучение аргонового лазера (488 нм). Получаемые концентрации металла в фотолегированных образцах определялись соотношениями масс нанесенных слоев металла и ХСП. Исследования комбинационного рассеяния проводились с использованием спектрофотометра BRUKER IFS55 с приставкой FRA-106. Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния использовалось лазерное излучение на длине волны 1,06 мкм, с мощностью 90 мВт при измерениях стекол и 15 мВт при исследовании пленок. В нашем случае это было очень существенно, поскольку облучение образцов на такой длине волны не приводит к обнаружимым фотоструктурным изменениям или процессам фотолегирования в пределах используемого числа сканирований спектров - 100 и 1000 для стекол и пленок, соответственно. Разрешение составляло 1 см⁻¹. При записи голограммных дифракционных решеток использовалась схема, описанная в

[7,8] и излучение аргонового лазера (488 нм). Измерение дифракционной эффективности проводилось в схеме Литтрова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности фотостимулированного взаимодействия в системах на основе стехиометрических соединений As_2S_3 и As_2Se_3 были рассмотрены в [2-3]. Для основного этапа взаимодействия была характерна параболическая зависимость роста продуктов взаимодействия и расходования слоя металла от величины экспозиции. В настоящей работе были исследованы особенности фотостимулированного взаимодействия в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$. Эта система, как и система As_2Se_3-Ag , является химически неустойчивой, что обусловлено темновым химическим взаимодействием слоев ХСП и металла при комнатной температуре. Одним из способов повышения устойчивости систем такого типа является введение между слоем ХСП и металла барьерного слоя, препятствующего протеканию темновых реакций [9]. В качестве барьерного слоя при исследованиях кинетики взаимодействия нами использовался слой трисульфида мышьяка ~5-10 нм, который существенно замедляя темновые реакции незначительно уменьшал эффективность фотостимулированного взаимодействия.

С помощью селективного травления систем $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ была исследована кинетика распространения фронта продуктов фотостимулированного взаимодействия от времени облучения (экспозиции). Поскольку фотоиндуцированные изменения в пленках ХСП влияют на скорость растворения их в различных травителях, то подбирались условия травления, исключаяющие влияние фотоиндуцированных изменений в ХСП на измеряемый рост продуктов взаимодействия в системе.

Для получения экспозиционных зависимостей образец в различных местах последовательно облучался различными дозами облучения (в пределах от 0,1 до 2 Дж/см²), затем проводилось селективное травление до полного стравливания нелегированных серебром участков $As_{40}S_{20}Se_{40}$, которые подверглись облучению с различными значениями экспозиции H . Затем измерялась толщина продуктов взаимодействия с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по методике описанной в [2].

На рис.1 представлен рост слоя продуктов фотостимулированного взаимодействия в зависимости от экспозиции H в светочувствительной системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$. Отсутствие в данном случае начального (индукционного) этапа для экспозиционных зависимостей обусловлено темновыми процессами взаимодействия в системе. Для основного участка фотостимулированного взаимодействия характерна параболическая зависимость толщины слоя продуктов от экспозиции H :

$$d = \gamma \left(\sqrt{H} - \sqrt{H_0} \right), \quad (1)$$

где d - толщина слоя продуктов фотостимулированного взаимодействия, γ - коэффициент пропорциональности (здесь $H_0 = 0$). На основном этапе фото-

стимулированного взаимодействия в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ контролирующими можно полагать диффузионные процессы.

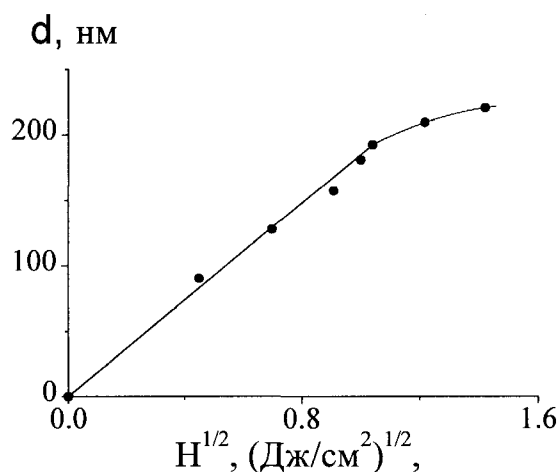


Рис.1 Рост слоя продуктов фотостимулированного взаимодействия в зависимости от экспозиции H ($\lambda=488$ нм) в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$

Процессы фотодиффузии Ag в светочувствительной системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ происходят одновременно с необратимыми фотоструктурными изменениями собственно в пленке $As_{40}S_{20}Se_{40}$. Эволюция спектров комбинационного рассеяния (КР) пленок $As_{40}S_{20}Se_{40}$ под действием облучения показана на рис.2. Спектры были приведены в соответствии с процедурой показанной в [10]. Приведенные спектры комбинационного рассеяния отражают общие черты плотности однофононных состояний, если матричные элементы слабо меняются с частотой. В спектрах термически напыленной пленки и массивного стекла наблюдается корреляция между частотным положением и формой основных полос. Это указывает на наличие одних и тех же структурных элементов, которые обуславливают рассеяние. Однако при этом наблюдаются и отличия между этими двумя типами спектров, которые в общем характеризуются появлением дополнительных слабых полос в спектрах пленок.

Две наиболее интенсивные полосы в спектре комбинационного рассеяния термически напыленного слоя $As_{40}S_{20}Se_{40}$ расположены при 257 и 353 см⁻¹ (рис.2, кривая 3), что близко к частотному положению максимумов в спектрах слоев крайних составов $As_{40}Se_{60}$ и $As_{40}S_{60}$. Отличия в спектре массивного стекла тройного состава от спектра пленки в общем согласуются с изменениями, которые наблюдались в спектрах пленок сульфида и селенида мышьяка по отношению к их массивным аналогам. При облучении форма спектров КР (кривая 2) приближается к спектрам, характерным для массивного стекла (кривая 1). В результате фотолегирования слоев $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ серебром до концентрации ~ 14 ат.% положение максимума полосы в области 221...257 см⁻¹ смещается к 246 см⁻¹ (см. рис.2, кривая 4) по отношению к положению максимума для облученной пленки 241 см⁻¹. В спектрах КР фотолегиро-

ванных слоев $As_{40}S_{20}Se_{40}$ (кривая 4) частотное положение слабых полос и перегибов в области $100...200\text{ см}^{-1}$ совпадает с положением соответствующих слабых полос при $117, 126, 134, 147, 160, 171, 192\text{ см}^{-1}$ в спектре исходной пленки (кривая 3). Здесь также следует отметить, что в области основной полосы ($200...300\text{ см}^{-1}$) находятся слабые полосы $221, 231\text{ см}^{-1}$, соответствующие присутствию в составе пленки нестехиометрических структурных единиц As_4S_4 и S_2 .

Особенности спектров КР мышьякосодержащих халькогенидных стеклообразных полупроводников согласуются с молекулярными правилами отбора для AsX_3 ($X = S, Se$) пирамидальных структурных единиц стекла [11,12]. Наиболее интенсивные полосы в спектрах КР $As_{40}S_{60}$ и $As_{40}Se_{60}$ при 345 и 227 см^{-1} отвечают валентным колебаниям соответствующих пирамидальных структурных единиц стекла. Деформационные колебания $\nu_3(E)$ при 310 см^{-1} для $As_{40}S_{60}$ и 216 см^{-1} для $As_{40}Se_{60}-Ag$ проявляются слабее и обуславливают лишь некоторые особенности в форме этих полос. Силовая постоянная K_r растяжения и сжатия $As-X$ связи, которая определяет частоту валентных колебаний может быть рассчитана по правилу Горди [12,13]:

$$K_r = aN(X_{As}X_x/d^2)^{3/4} + b, \quad (2)$$

где a и b - эмпирические постоянные; X_{As} и X_x - электроотрицательности соответствующих элементов; d - длина связи; N - порядок связи.

В структуре термически напыленной пленки состава $As_{40}S_{60-x}Se_x$ количество оборванных связей атомов халькогена для стехиометрических составов

As_2S_3 и As_2Se_3 может превышать $7\text{ ат.}\%$ [14]. Поэтому определенная часть атомов металла может связываться посредством нормальных ковалентных связей. Тем не менее другая часть атомов металла удовлетворяет требования своей химической валентности за счет формирования координационных связей. В соответствии со спецификой таких связей при их формировании не происходит разрушения структурных элементов стекла $As_{40}S_{20}Se_{40}$, что согласуется с сохранением отношения интенсивности основных полос в спектрах комбинационного рассеяния исследованных фотолегированных слоев $As_{40}S_{20}Se_{40}$. При образовании координационных связей металл-халькоген происходит частичное перераспределение плотности заряда неподеленной пары электронов от халькогена к металлу. Вследствие этого возрастает эффективная электроотрицательность халькогена, что в соответствии с правилом Горди ведет к увеличению силовой постоянной K_r . Изменение этой силовой постоянной наблюдается в спектре КР в виде смещения максимума в сторону более высоких частот.

В стеклах $As_{40}S_{60-x}Se_x$ при изменении состава имеет место статистическая замена халькогена одного типа (S) другим (Se) [15]. Это может объяснить почему не наблюдалось заметного смещения второй основной полосы КР с максимумом у 353 см^{-1} , поскольку в этом случае концентрация соответствующих координационных связей, а также нормальных ковалентных связей для этой полосы будет вдвое меньше. Также некоторое небольшое отклонение от статистического замещения может уменьшить концентрацию таких связей для этой полосы.

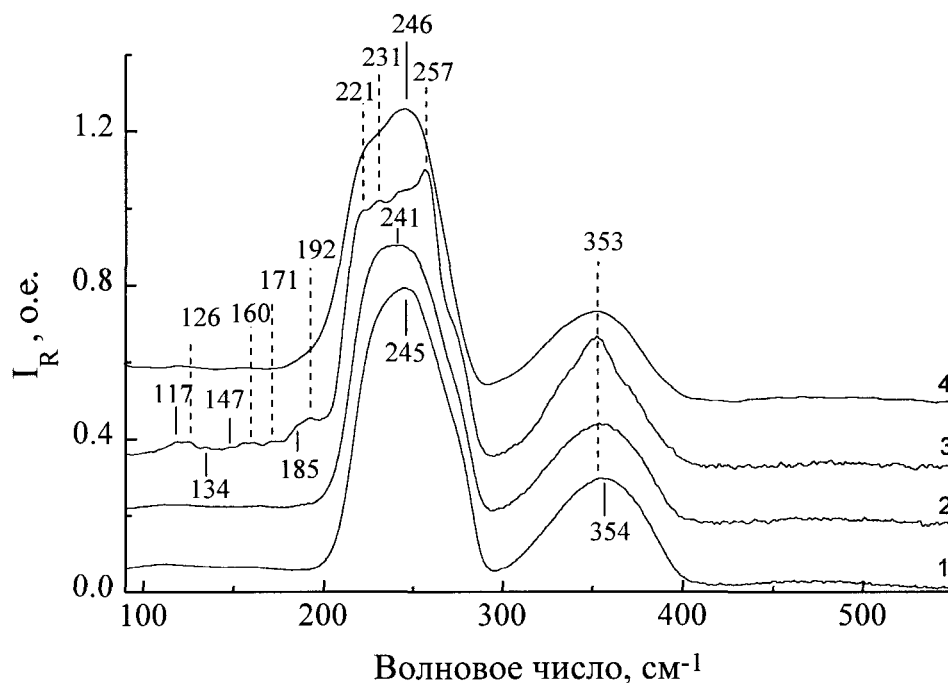


Рис.2 Приведенные спектры КР $As_{40}S_{20}Se_{40}$: массивное стекло -1, облученная пленка (галогенная лампа $I = 20\text{ мВт}$, время облучения- 40 мин) -2, термически осажденная пленка -3, и фотолегированная пленка - 4 (~ 14 ат. % Ag). Спектры нормированы на площадь и смещены

В спектре слоя $As_{40}S_{20}Se_{40}$ фотолегированного серебром до концентрации ~ 14 ат. % соотношение между интенсивностями полос КР при 246 см^{-1} и 353 см^{-1} сохраняется таким же как и в спектре исходного неслегированного слоя для полос 257 см^{-1} и 353 см^{-1} . Учитывая результаты предыдущих исследований спектров ИК поглощения фотолегированных слоев As_2S_3 [4,5], мы считаем, что данный экспериментальный факт также указывает на то, что при фотолегировании ХСП состава $As_{40}S_{20}Se_{40}$ не происходит разрушения пирамидальных структурных единиц этого стекла.

Основной механизм, который позволяет структурным элементам халькогенидных стекол оставаться неповрежденными при фотолегировании металлами, заключается в том, что неподеленные пары электронов атомов халькогенов не принимают непосредственного участия в формировании AsX_3 пирамид. Как правило, координационные связи слабее обычных ковалентных связей. Поэтому формирование координационных связей металл-халькоген не приводит к разрушению структурных единиц стекла, а может лишь оказывать влияние на динамические характеристики этих структурных элементов. При образовании таких связей в процессе фотолегирования либо при стимулированном освещением массопереносе металла по фотолегированному слою ионы металла диффундируют по местам неподеленных пар электронов атомов халькогена. Формирование нормальных ковалентных связей металл-халькоген происходит за счет диффузии металла по местам дефектов аморфной матрицы. Этим двум каналам фотодиффузии металла соответствуют два типа структурных центров [4,5], а наличие разных энергий активации процесса фотостимулированной диффузии серебра в ХСП на различных стадиях процесса (начальный и диффузионный этапы фотостимулированного взаимодействия) подтверждает такой вывод [2].

Высокая селективность травления продуктов фотостимулированного взаимодействия в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ была использована для получения поверхностного рельефа (дифракционных решеток). Запись голограммных дифракционных решеток производилась по схеме описанной в [7,8]. После записи решеток излучением аргонового лазера проводилось селективное травление в растворе на основе аминов. Полученный рельеф покрывался защитно-отражающим покрытием (A1). Для решеток с пространственной частотой 1350 мм^{-1} дифракционная эффективность η в поляризованном свете была $\sim 60\%$.

ВЫВОДЫ

Для основного участка фотостимулированного взаимодействия в системе $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ характерна параболическая зависимость толщины слоя продуктов от экспозиции. На основном этапе контролирующими можно полагать диффузионные процессы.

Фотолегирование приводит к образованию нормальных ковалентных и координационных связей между атомами металла и халькогена. Введение достаточно больших концентраций (до 14 ат. %) металла (Ag) в слой $As_{40}S_{20}Se_{40}$ не приводит к разрушению значительного числа основных структурных единиц слоев $As_{40}S_{20}Se_{40}$.

Светочувствительные структуры $As_{40}S_{20}Se_{40}-Ag$ перспективны как среды для записи голограммных дифракционных решеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Т. Костышин, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко П.Ф. // *ФТТ*. 1966, т.8, №2, с. 571-572.
2. М.Т. Костышин, А.В. Стронский, Ю.В. Ушенин // *ЖНУПФУК*. 1984, т.29, в.6, с. 468-471.
3. М.Т. Костышин, А.В. Стронский, Ю.В. Ушенин // *ЖНУПФУК*. 1989, т.34, в.2, с. 81-84.
4. I.З.Индутный, А.И.Стецун, В.И.Зименко и др. // *УФЖ*. 1993, т.38, № 3, с.377-381.
5. I.З. Индутный, А.И. Стецун, М.В. Сошнський, Б.Д. Нечипорук // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. Киев: Наукова Думка. 1995, в.30, с.42-48.
6. И.З. Индутный, М.Т. Костышин, П.Ф. Романенко, А.В. Стронский // *Успехи науч. фотогр.* 1990, т.26, с. 5-8.
7. I.Z. Indutnyi, M.T.Kostishin, P.F. Romanenko, A.V. Stronski // *J.Inf.Rec.Mats.* 1991, v.19, №3, p. 251-260.
8. I.Z. Indutnyi, A.V. Stronski, S.A.Kostioukevitch et.al // *Optical Engineering*. 1995, v.34, № 4, p.1030-1039.
9. М.Т. Костышин, П.Ф. Романенко, Н.Г. Хотыненко // *Ж. Науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.* 1980, т.25, В.1, с.14-18.
10. R. Shuker and R.W.Gammon // *Phys. Rev. Lett.* 1970, v.25, №4, p.222-225.
11. G. Lucovsky // *J.Non-Cryst.Solids*. 1972, v.8, p.185-190.
12. G. Lucovsky // *Phys. Rev.B*.-1972, v.6, №4, p. 1480-1489.
13. W.Gordy // *J.Chem.Phys.* 1946, v.14, №5, p. 305-320.
14. F.Kosek, Z.CimplJ.Tulka, J.Chlebny // *J.Non-Cryst.Solids*, 1987, v.90, №113, p. 401-404.
15. E.J.Felty, G.Lucovsky, and M.B.Myers // *Solid State Communs*, 1967, v.5, №7, p. 555-558.