

09

Исследования стабильности тонкопленочных структур Cu–As₂S₃ и Ag–As₂S₃

© А.М. Настас

Институт прикладной физики АН Молдовы,
MD-2028 Кишинев, Молдова
e-mail: nastas_am@rambler.ru; nastas_am@mail.ru

Поступило в Редакцию 1 марта 2018 г.

В окончательной редакции 1 марта 2018 г.

Принято к публикации 11 марта 2019 г.

Объектом исследования были тонкопленочные структуры Cu–As₂S₃ и Ag–As₂S₃, полученные методом последовательного термического испарения Cu (Ag) и As₂S₃ в вакууме на стеклянные подложки. Образцы хранились в атмосфере воздуха при комнатной температуре в темноте в течение 6 месяцев. Периодически проводилось измерение спектров пропускания исследуемых структур. Логарифм обратного пропускания в области прозрачности As₂S₃ был использован в качестве меры, пропорциональной толщине металлической пленки. Установлено, что зависимость толщины металлических пленок от времени хранения изменяется по линейному закону для Ag–As₂S₃, а для Cu–As₂S₃ зависимость может быть аппроксимирована двумя различными линейными участками. На основании сравнения уменьшения толщины металлического слоя выявлено, что структура Ag–As₂S₃ значительно более стабильна, чем структура Cu–As₂S₃. Сделано предположение, что при хранении в темноте исследуемых структур серебро в отличие от меди практически не взаимодействует с As₂S₃, хотя его диффузия в пленку As₂S₃ при хранении происходит непрерывно.

Ключевые слова: халькогенидный стеклообразный полупроводник, тонкопленочные структуры, спектры пропускания, фотодиффузия.

DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47900.93-18

Введение

Тонкопленочные фоточувствительные структуры на базе халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) являются перспективными регистрирующими средами для создания голографических дифракционных оптических элементов, например, голографических дифракционных решеток (ГДР) [1]. Также эти структуры перспективны и в качестве фоторезиста в субмикронной и нанолитографии [2].

В вышеуказанных регистрирующих средах обычно используются структуры металл–ХСП, в которых осуществляются различные механизмы оптической записи. Это, прежде всего, фототермопластическая запись, запись за счет фотодиффузии металла (ФДМ) в освещенные участки пленки ХСП и запись за счет фотоструктурных превращений в пленке ХСП. Металлическая пленка служит адгезионным слоем, источником металла при ФДМ и является электродом при записи в поле коронного разряда [3–7].

При записи за счет ФДМ обычно используют структуры Ag–ХСП и Cu–ХСП, обеспечивающие наибольшую светочувствительность [8]. Основными достоинствами этих структур являются: разрешение в несколько нанометров, низкий уровень шума, приемлемая светочувствительность, а также возможность трансформации зарегистрированного изображения в рельефное за счет химического травления [1]. Фотолегированные некото-

рыми металлами (прежде всего Ag или Cu) участки пленки ХСП практически не растворяются в щелочи, что позволяет использовать указанные регистрирующие структуры для получения рельефных голографических дифракционных оптических элементов и в качестве фоторезиста.

Гарантийный срок хранения для светочувствительных материалов составляет обычно от нескольких месяцев до нескольких лет. Например, для серийно выпускаемых пластин с органическим фоторезистом, который используется для изготовления голографических дифракционных решеток, гарантийный срок хранения должен быть не меньше трех месяцев [9].

Актуальность замены серебра на медь в структуре металл–ХСП отмечалась в ряде публикаций. Например, в работе [10] была исследована стабильность структуры Cu–As₂S₃, полученной нанесением слоя ХСП на металлизированную стеклянную подложку, при ее хранении в вакууме и в атмосфере воздуха. Было показано, что при хранении структуры Cu–As₂S₃ в атмосфере воздуха в течение 5 h изменение толщины слоя меди Δd примерно в 5 раз меньше, чем при хранении данной структуры в вакууме.

Целью настоящей работы являлось исследование стабильности тонкопленочных структур Cu–As₂S₃ и Ag–As₂S₃ при их длительном (6 месяцев) хранении в темноте и в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Методика получения и исследования образцов

Тонкопленочные структуры $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ и $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ были получены на стеклянных подложках методом последовательного термического испарения в вакууме ($3.7 \cdot 10^{-3}$ Па). На первом этапе в разных вакуумных циклах наносились металлические слои. При этом в первую очередь был получен слой Cu , который после извлечения образца из камеры выдерживался в течение суток на воздухе (при комнатной температуре) для образования окисного слоя Cu_2O . В соответствии с [10] окисный слой существенно ослабляет темновую диффузию меди в пленку ХСП. На втором этапе в едином вакуумном цикле проводилось нанесение слоев As_2S_3 на металлизированные (Cu и Ag) стеклянные подложки. Толщина d полученных металлических пленок, определялась по градуировкам на базе зависимостей коэффициента пропускания T от d [11]. Она составляла около 50 и 20 нм для пленок Cu и Ag соответственно. Толщина пленки As_2S_3 измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и равнялась примерно 1 мкм.

Для исследования стабильности структур $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ и $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ образцы хранились в темноте в атмосфере воздуха при комнатной температуре 6 месяцев. Так как основным явлением, оказывающим влияние на стабильность рассматриваемых структур, является диффузия металла (Cu либо Ag) в пленку As_2S_3 , то, также как и в [10], во время хранения отслеживалось изменение толщины пленки металла. Обычно [8] для этого используют метод, основанный на измерении электрического сопротивления пленки металла, или интерференционный метод, основанный на измерении оптического пропускания. В первом случае необходимо использовать градуировочную кривую, представляющую собой зависимость удельного сопротивления от толщины металлической пленки. Следует заметить, что в интервале толщин нанесенных слоев Cu их удельное электрическое сопротивление резко возрастает с уменьшением d . Так, например, при толщине пленки 13 нм оно становится более чем на порядок выше, чем при толщине более 60 нм [12]. Также известно [8], что полученные в вакууме тонкие слои серебра и, особенно, меди изменяют свои электрические свойства со временем, поэтому для их стабилизации необходим отжиг при температуре 200–300°C перед нанесением пленки полупроводника. В настоящей работе для отслеживания изменения толщины металлической пленки был использован оптический метод, являющийся более простым по сравнению с методом измерения сопротивления пленки [10]. Во время хранения осуществлялось периодическое измерение спектров пропускания структур $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ и $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ в видимом диапазоне, включающем область прозрачности пленки As_2S_3 . При этом учитывалось то, что коэффициент поглощения для меди и серебра практически не зависит от толщины пленки в диапазоне примерно от 120 до 20 нм [11], в то время, как коэффициент пропускания T ,

например медной нанопленки, сильно зависит от ее толщины d в интервале 3–60 нм [13]. Коэффициент отражения уменьшается при уменьшении толщины меди и серебра в нанодиапазоне [11], но значительно более слабо, чем $T(d)$ (закон Бугера–Ламберта–Бера).

Таким образом, можно пренебречь влиянием изменения коэффициента отражения и поглощения серебра и меди на зависимость T от времени хранения t , и считать, что она зависит только от толщины металлической пленки d и длины волны λ .

В качестве меры прямо пропорциональной толщине металлической пленки был использован логарифм обратного коэффициента пропускания $\ln(1/T)$ в области прозрачности пленки As_2S_3 .

Тонкопленочные структуры получали на установке ВУП-4, при этом скорость напыления As_2S_3 составляла примерно 5 нм/с. Измерения спектров пропускания производились с помощью компьютеризированного спектрофотометра SPEECORD UV-VIS.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Во всем видимом диапазоне длин волн коэффициент пропускания T стеклянной подложки почти не зависит от длины волны λ и составлял примерно 92% (кривые 1 на рис. 1 и 2). Поэтому можно считать, что подложка не оказывала влияние на ход зависимостей $T(\lambda)$ изучаемых структур металл–ХСП. Спектральные зависимости $T(\lambda)$ структур $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$, измеренные после различного сравнительно длительного времени хранения, представлены кривыми 3–5 на рис. 1 и кривыми 3–7 на рис. 2 соответственно. Кривыми 3 представлены зависимости $T(\lambda)$ для свежеприготовленных образцов.

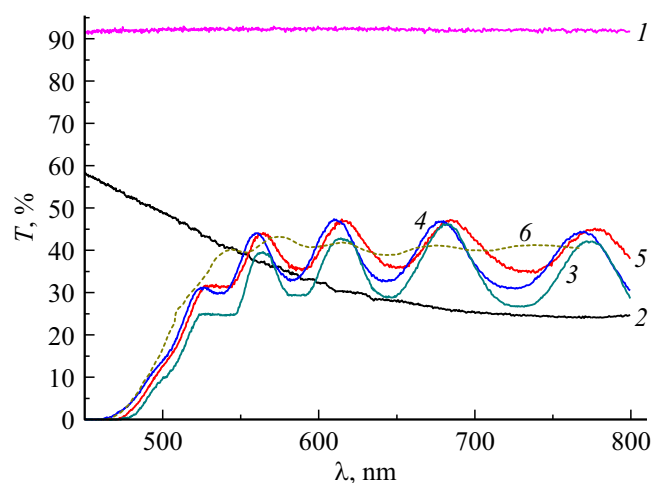


Рис. 1. Спектры оптического пропускания: 1 — стеклянная подложка, 2 — Ag на поверхности стеклянной подложки. Свежеприготовленные структуры: $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ (кривая 3) и $\text{Ni-As}_2\text{S}_3$ (кривая 6). При хранении $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$: 51 day (кривая 4), 172 day (кривая 5).

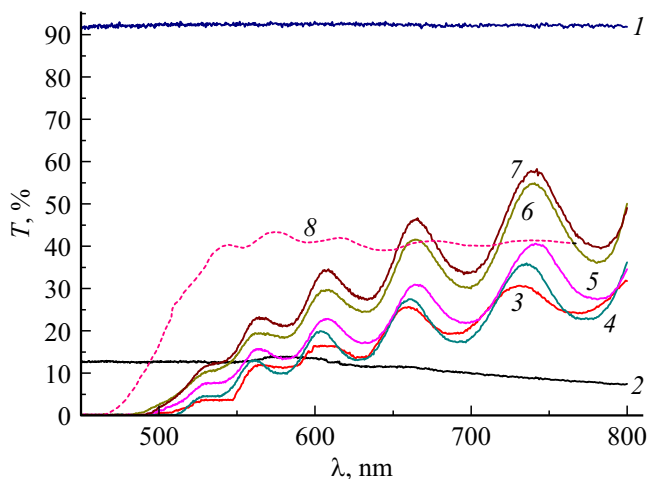


Рис. 2. Спектры оптического пропускания. 1 — стеклянная подложка, 2 — Cu на поверхности стеклянной подложки. Свежеприготовленные структуры: Cu—As₂S₃ (кривая 3) и Ni—As₂S₃ (кривая 8). При хранении Cu—As₂S₃: 13 day (кривая 4), 19 day (кривая 5), 51 day (кривая 6), 172 day (кривая 7).

Для сравнения на рис. 1 (кривая 6) и рис. 2 (кривая 8) также приведена зависимость $T(\lambda)$ для свежеприготовленной структуры Ni—As₂S₃, взятая из работы [14]. Толщина пленки ХСП в этой структуре составляет так же, как и в исследуемых структурах Ag—As₂S₃ и Cu—As₂S₃ примерно 1 μm . Особенностью данной структуры является то, что в ней не наблюдалась фотодиффузия никеля в пленку As₂S₃ [14], что позволяет ее использовать в качестве образца стабильной структуры.

Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок Ag и Cu на стеклянных подложках приведены кривыми 2 на рис. 1 и 2 соответственно. Значение T пленки Ag монотонно уменьшается при увеличении λ вплоть до слабовыраженного минимума при $\lambda \approx 750 \text{ nm}$. Как видно из рис. 1, для свежеприготовленного образца Ag—As₂S₃ (кривая 3) значения T в минимумах зависимости $T(\lambda)$ в области прозрачности As₂S₃ практически совпадают со значениями T для пленки Ag на стеклянной подложке (кривая 2). Как известно [15], это явление наблюдается в том случае, когда показатель преломления пленки меньше показателя преломления подложки. В связи с этим отметим, что оценочные значения модулей комплексных показателей преломления для пленки As₂S₃ и подстилающего слоя пленки Ag, рассчитанные при $\lambda \approx 750 \text{ nm}$ на базе данных [16,17], равны примерно 2.7 и 4.4 соответственно.

Из рис. 1 видно, что хранение в темноте приводит к просветлению структуры Ag—As₂S₃ во всем исследуемом диапазоне, в том числе и в области прозрачности пленки As₂S₃, что обусловлено уменьшением толщины металлической пленки за счет диффузии Ag в пленку As₂S₃. Вначале при хранении примерно до 34 day наблюдался длинноволновый сдвиг края фундаментального поглощения (соответствующие кривые на рис. 1 не

приведены), что характерно для легированной серебром пленки As₂S₃ [18]. Затем при увеличении времени хранения происходил коротковолновый сдвиг края фундаментального поглощения, что, по-видимому, обусловлено постепенным увеличением пропускания металлической пленки в структуре Ag—As₂S₃.

Следует отметить хорошее совпадение положения края фундаментального поглощения и диапазона области прозрачности структур Ag—As₂S₃ (кривые 3–5) и Ni—As₂S₃ (кривая 6). Это позволяет предположить, что даже при длительной темновой диффузии серебро не взаимодействует с As₂S₃, в отличие от фотодиффузии Ag в As₂S₃, сопровождающейся твердотельной химической реакцией [19].

Зависимость $T(\lambda)$ пленки Cu (кривая 2 на рис. 2) представляет собой кривую со слабо выраженным максимумом (при длине волны примерно 570 nm). Наличие этого максимума характерно для пленок меди с толщиной примерно от 10 до 60 nm [12]. Как отмечено в [12], его слабое проявление свидетельствует об окислении поверхностного слоя меди на глубину примерно 10 nm. Как показано в [20], слабое поглощение тонкой пленки в длинноволновой области также свидетельствует об образовании Cu₂O, а не CuO. Кроме того, в [20] отмечается, что при окислении в атмосфере воздуха для эффективного образования CuO необходима температура выше 500°C.

Характер влияния хранения в темноте на ход спектра пропускания структуры Cu—As₂S₃ (рис. 2) был таким же, как и для структуры Ag—As₂S₃ (рис. 1). Вначале при хранении примерно до 27 day наблюдался длинноволновый сдвиг края фундаментального поглощения (соответствующие кривые на рис. 2 не приведены). Затем увеличение времени хранения приводило к коротковолновому сдвигу края фундаментального поглощения, что, по-видимому, обусловлено постепенным увеличением пропускания металлической пленки в структуре Cu—As₂S₃. Наблюдаемое просветление структуры Cu—As₂S₃ во всем исследуемом диапазоне обусловлено уменьшением толщины металлической пленки за счет диффузии Cu в пленку As₂S₃.

Оценочные значения модулей комплексных показателей преломления для пленки As₂S₃, пленки Cu (при $\lambda \approx 750 \text{ nm}$) и слоя Cu₂O (при $\lambda \approx 750 \text{ nm}$), рассчитанные при $\lambda \approx 750 \text{ nm}$ на базе данных [16,21,22], равны примерно 2.7, 3.8, 2.8 соответственно. Как видно из рис. 2, для свежеприготовленного образца Cu—As₂S₃ (кривая 3) минимумы в зависимости $T(\lambda)$ в области прозрачности As₂S₃ не совпадают со значениями T для окисленной пленки Cu на поверхности стеклянной подложки (кривая 2). Это объясняется тем, что толщина медной пленки в структуре металл—ХСП уменьшается в процессе ее изготовления, а именно во время нанесения пленки As₂S₃ на металлизированную (Cu) подложку [10]. В отличие от случая с Ag—As₂S₃ (рис. 1) для структуры Cu—As₂S₃ наблюдается существенный

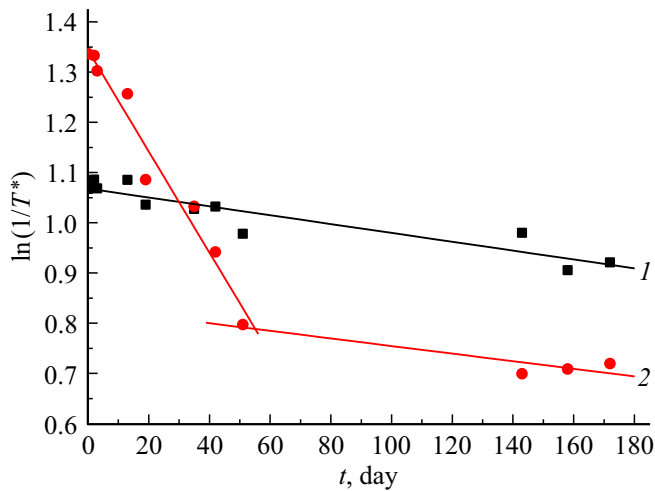


Рис. 3. Зависимость обратного коэффициента оптического пропускания структуры $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ (кривая 1) и $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ (кривая 2) на поверхности стеклянной подложки от времени хранения.

длинноволновый сдвиг края фундаментального поглощения относительно края фундаментального поглощения структуры $\text{Ni-As}_2\text{S}_3$ (кривая 8 на рис. 2). Это объясняется тем, что Cu взаимодействует с пленкой ХСП как непосредственно в процессе получения структуры $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ [10], так и при ее длительном хранении в темноте. При этом сильно изменяется вид зависимости $T(\lambda)$. Практически исчезает область прозрачности в исследуемом диапазоне спектра, характерная для As_2S_3 , что, по-видимому, обусловлено образованием продукта взаимодействия между Cu и As_2S_3 в результате твердотельной химической реакции.

Как видно на рис. 1 и 2, амплитуда интерференционной осцилляции зависимости $T(\lambda)$ как структуры $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$, так и структуры $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ значительно больше, чем структуры $\text{Ni-As}_2\text{S}_3$. Это объясняется более высоким значением коэффициентом отражения пленок Ag и Cu , чем пленки Ni .

На рис. 3 представлена зависимость $\ln(1/T^*) = \varphi(t)$ для $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ (кривая 1) и $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ (кривая 2). Здесь T^* соответствует среднему значению между последними максимумом и минимумом в длинноволновой части спектральных зависимостей $T(\lambda)$ (рис. 1 и 2). Как видно из рисунка, зависимость $\ln(1/T^*)$ (соответственно, толщины металлической пленки) от времени хранения изменяется по линейному закону для $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$, а для $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ зависимость может быть аппроксимирована двумя различными линейными участками. Видно, что структура $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ значительно более стабильна, чем $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$. В течение первых примерно 50 day толщина медной пленки в структуре $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ сильно уменьшилась, примерно на 40%, в то время, как толщина серебряной пленки в структуре $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ уменьшается всего лишь примерно на 8.4%. Всего же за 6 месяцев хранения толщина медной пленки уменьшилась примерно на 46%,

а толщина серебряной пленки уменьшается примерно на 13.7%. По прошествии около 50 day хранения толщина металлических пленок в структурах $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ уменьшалась примерно с одинаковой скоростью. Этот факт, по-видимому, указывает на один и тот же механизм диффузии Ag и Cu в пленку As_2S_3 . По-видимому, вначале (примерно до 50 day хранения) происходит диффузия Cu в нелегированный слой As_2S_3 опосредовано через промежуточный легированный медью слой As_2S_3 , который образуется уже при создании структуры $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ [10]. Вероятно, в течение примерно 50 day пленка ХСП по всей толщине оказывается легированной медью. Это приводит к исчезновению границы между легированной и нелегированной областями ХСП. В дальнейшем скорость диффузии Cu , по-видимому, определяется скоростью диффузии меди в легированный слой ХСП.

Выводы

1. Показано, что при длительном (в течение полугодия) хранении структуры $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ в темноте при комнатной температуре в атмосфере воздуха происходит уменьшение толщины пленки Ag , обусловленное темновой диффузией серебра в пленку As_2S_3 . При этом серебро практически не взаимодействует с As_2S_3 .

2. Показано, что при длительном (в течение полугодия) хранении структуры $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ в темноте при комнатной температуре в атмосфере воздуха происходит уменьшение толщины пленки Cu , обусловленное темновой диффузией меди в пленку As_2S_3 . При этом происходит взаимодействие меди с As_2S_3 посредством твердотельной химической реакции.

3. Обнаружено, что зависимость толщины металлической пленки от времени хранения изменяется по линейному закону для $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$, а для $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ зависимость может быть аппроксимирована двумя различными линейными участками. Причем, при хранении структур более 50 day скорости уменьшения толщины серебряной и медной пленок практически равны.

4. Ввиду более низкой скорости темновой диффузии Ag и отсутствия темновой твердотельной химической реакции структура $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ является более стабильной по сравнению со структурой $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$. Так, например, в течение первых примерно 50 day толщина медной пленки в структуре $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ сильно уменьшается, примерно на 40%, а толщина серебряной пленки в структуре $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$ уменьшается всего лишь примерно на 8.4%.

Благодарности

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность своему коллеге С.А. Сергееву за конструктивные замечания по работе.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках международного Молдо-Беларуского билатерального проекта ANCD 1980013.50.07.05A/BL.

Список литературы

- [1] Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Киев: Академперіодика, 2007. 285 с.
- [2] Сейсян Р.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 1–14. [Seisyan R.P. // Tech. Phys. 2011. Vol. 56. N 8. P. 1061–1073.]
- [3] Chirita A., Prilepov V., Popescu M., Andries I., Caraman M., Jidcov I.U. // J. Optoelectron. Advanc. Mater. 2015. Vol. 17. N 7–8. P. 925–929.
- [4] Настас А.М., Иову М.С., Трідух Г.М., Присакар А.М. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 148–150. [Nastas A.M., Iovu M.S., Tridukh G.M., Prisakar A.M. // Tech. Phys. 2015. Vol. 60. N 3. P. 466–468.]
- [5] Настас А.М., Иову М.С., Присакар А.М. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 9. С. 80–85. [Nastas A.M., Iovu M.S., Prisakar A.M. // Tech. Phys. Lett. 2014. Vol. 40. N 5. P. 401–403.]
- [6] Nastas A.M., Iovu M.S., Prisakar A.M., Meshalkin A.Yu., Sergeev S.A. // J. Non-Crystall. Sol. 2016. Vol. 438. P. 7–9.
- [7] Настас А.М., Иову М.С., Присакар А.М., Трідух Г.М. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 9. С. 1395–1398. [Nastas A.M., Iovu M.S., Prisakar A.M., Tridukh G.M. // Tech. Phys. 2017. Vol. 62. N 9. P. 1403–1406.]
- [8] Индутьный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник. Киев: Наук. думка, 1992. С. 240.
- [9] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/216/2165637.html>
- [10] Сопинский Н.В., Костышин М.Т. // ФХС. 2000. Т. 26. Вып. 6. С. 828–838. [Sopinskii N.V., Kostyshin M.T. // Glass Phis. Chem. 2000. Vol. 26. N 6. P. 569–576.]
- [11] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://books.ifmo.ru/file/pdf/146.pdf>
- [12] Электронный ресурс. Режим доступа: http://lab.bmstu.ru/s_publication1.htm
- [13] Электронный ресурс. Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvuufiz_2011_29_16
- [14] Настас А.М., Андриеш А.М., Бивол В.В., Присакар А.М., Трідух Г.М. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 1. С. 89–94. [Nastas A.M., Andriesh A.M., Bivol V.V., Prisakar A.M., Tridukh G.M. // Tech. Phys. Lett. 2006. Vol. 32. N 1. P. 45–47.]
- [15] Раков А.В. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М.: Советское радио, 1975. 176 с.
- [16] Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А.Л. Картужанского. Л.: Химия, 1984. 376 с.
- [17] Электронный ресурс. Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef_2014_6_2_15
- [18] Lybin V., Arsh A., Klebanov M., Sroumin N., Kantarovich K., Bar I., Dror R., Sfez B. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008. Vol. 10. N 12. P. 3182–3187.
- [19] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К.Д. Цэндина. СПб.: Наука, 1996. 486 с.
- [20] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/6378>
- [21] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22854631>
- [22] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27811986>