

ДИНАМІКА ПІСЛЯКОНДЕНСАЦІЙНОЇ ТРАНСФОРМАЦІЇ ТЕРМОНАПИЛЕНИХ ПЛІВОК БІНАРНИХ ТА ПСЕВДОБІНАРНИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК $As_2S_{3-x}Se_x$

Аналіз отриманих кінетичних залежностей та параметрів проведений з урахуванням присутності мікро- (нано-) та макрорегіонної структури початкового стану термічно напилених плівок $As_2S_{3-x}Se_x$. На першій стадії низькотемпературного відпалу плівок виявлено переважні локальні (в межах ближнього порядку) структурні трансформації. На другій стадії основний внесок у зміну оптичних констант і товщин плівок пов'язаний із процесами, що охоплюють більші відстані (середній порядок, (суб)макроскопічний рівень тощо).

During the analysis of the obtained kinetic dependencies and quantitative values of these parameters, the presence of micro- (nano-) and macro-heterogenic structure of the initial state for the as-evaporated $As_2S_{3-x}Se_x$ films was taken into account. Such approach enabled us to make the following conclusions: at the first stage of low (room) temperature of the film annealing, the local (within the region of short-range order) structural transformations prevail. At the second stage, the main contribution to the changes in optical constants and thickness of the films are ascribed to structural transformations related to the processes involving distances on a bigger scale (medium range order, (sub)macroscopic level etc.)

Вступ

Аморфні плівки халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), отримувани термонапиленням, потенційно очікує застосування в мікроелектроніці [1], для запису інформації з високою густиною [2], в голографії [3], в інтегральній оптиці [4] та в інших галузях. Вивчення нереверсивних структурних перетворень у таких плівках, які відбуваються при кімнатних температурах, є дуже важливим з огляду на характер і швидкість трансформацій, що визначають стабільність таких характеристик, як чутливість, селективність травлення і контраст при використанні цих плівок як неорганічного резисту. Ці характеристики також необхідно знати при застосуванні плівок як хвилеводних шарів. Однак на сьогодні такі дослідження ще майже не проведені, на відміну від досліджень структурних перетворень у плівках ХСН, стимульованих високотемпературним відпалом ($T \leq T_g$) або світлом.

У даній роботі наведено результати досліджень кінетичних залежностей зміни товщини плівок (Δh), показника заломлення (Δn) та показника поглинання (Δk) при зберіганні термонапилених плівок $As_2S_{3-x}Se_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) в часовому інтервалі від кількох хвилин до десятків тисяч годин.

Методика експерименту

Плівки товщиною $\sim 0,3$ мкм отримували шляхом конденсації на підкладки з плавленого кварцу або оптичного скла К-8 парової фази, утвореної термонагріванням у вакуумі (залишковий тиск $\sim 10^{-3}$ Па) відкритого танталового тигля, заповненого подрібненим склоподібним напівпровідником. Температура підкладок була близькою до кімнатної, швидкість осадження неперервно контролювалась кварцовим вимірювачем товщини і складала ~ 3 нм/с.

Зразки зберігались у темноті на повітрі. На них у певні моменти часу проводились багатокутові вимірювання еліпсометричних параметрів ψ , Δ (нуль-еліпсометр ЛЕФ-3М-1, $\lambda=632,8$ нм). Для запобігання можливому впливу лазерного випромінювання його інтенсивність знижувалась до необхідного рівня абсорбційними світлофільтрами. Для зменшення часу вимірювань використовувалась двозонна методика. Спеціальні вимірювання підтвердили, що в реалізованих умовах експерименту дія лазерного променя не спричиняла будь-якого помітного впливу на досліджувані плівки. Товщини h , показники заломлення n та показники поглинання k плівок визначалися за методикою, описаною в [5, 6].

Результати та їх обговорення

Як приклад, на рис. 1 наведено експериментальні значення n , k , h , отримані під час зберігання плівок $As_2S_2Se_2$. Розрахунки показали, що часові залежності $n(t)$, $k(t)$, $h(t)$ можна досить добре описати експоненційним спадом (на початковій стадії зберігання) або ж логарифмічною залежністю (при довшому часі зберігання). При $t < 10$ годин підгоночні параметри, які описують експериментальні залежності, такі (час даний у годинах):

$$n(t) = n^* - A_1 \cdot \exp(-t/t_1),$$

де $n^* = 2,799 \pm 0,002$, $A_1 = 0,091 \pm 0,005$, $t_1 = 0,66 \pm 0,07$,

$$k(t) = k^* - A_1 \cdot \exp(-t/t_1),$$

де $k^* = 0,0091 \pm 0,0001$, $A_1 = 0,0142 \pm 0,0005$, $t_1 = 0,454 \pm 0,023$,

$$h(t) = h^* - A_1 \cdot \exp(-t/t_1),$$

де $h^* = 284,87 \pm 0,13$ нм, $A_1 = 8,38 \pm 0,51$ нм, $t_1 = 0,44 \pm 0,04$.

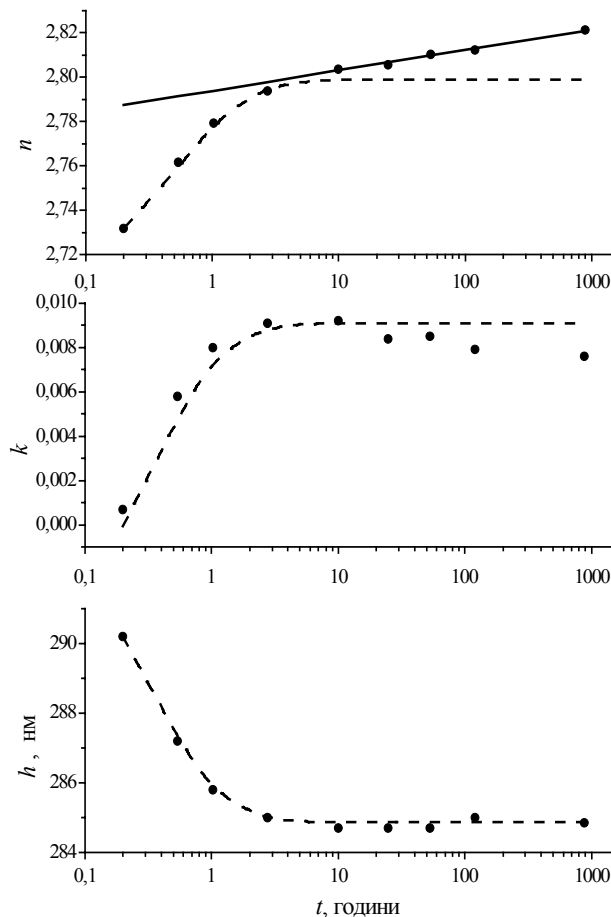


Рис. 1. Залежності оптичних сталих і товщини шарів $As_{40}S_{20}Se_{40}$ від часу зберігання: маркери – експериментальні дані, суцільна лінія – апроксимація експоненційною залежністю, пунктир – апроксимація логарифмічною залежністю

При тривалішому зберіганні (наприклад більше 10 годин) експериментальну залежність $n(t)$ можна описати як логарифмічну з використанням таких підгоночних параметрів:

$$n(t) = A_2 + B \cdot \ln(t),$$

де $A = 2,7939$, $B = 0,004$, час t у годинах.

Подібні процедури підгонки були виконані й для плівок інших складів. Виявлено, що абсолютні та відносні зміни вказаних параметрів зростають із ростом вмісту селену у плівках. Також встановлено, що залежності $\Delta n(t)$, $\Delta k(t)$, $\Delta h(t)$ містять принаймні дві стадії, які відрізняються типом кінетичних залежностей і характером зміни параметрів плівок. Показник заломлення плівок зростає протягом усього часу зберігання для всіх вивчених складів плівок, причому на початковому етапі зберігання кінетику $\Delta n(t)$ із задовільною точністю можна описати залежністю експоненційного типу: $\Delta n(t) \sim \exp(-t)$, а на другому етапі – логарифмічною залежністю: $\Delta n(t) \sim \ln(t)$. Часова поведінка показника поглинання (в поглинаючих плівках As_2S_3 , $AsSSe_2$) описується схожими залежностями. Зміни товщини плівок As_2S_3 , $AsSSe_2$ характеризуються експоненційним зменшенням h на першій стадії, тоді як товщина плівок As_2S_3 , As_2S_2Se на першій стадії практично не змінюється. На другій стадії зменшення товщини спостерігається для плівок усіх складів і описується логарифмічною залежністю. Часовий інтервал для першої стадії складає ~ 10 годин для плівок As_2S_3 і As_2S_2Se , декілька сотень годин – для плівок As_2S_2Se та ≥ 1000 годин – для плівок As_2S_3 .

Зазначимо, що часові залежності експоненційного спаду спостерігалися у плівках даного композиційного перерізу при дослідженні фотоструктурних трансформацій [7], часової еволюції пропускання плівок As–Se, легованих металами [8], зміни показника заломлення плівок As_2S_3 під дією опромінення [9,10].

Довжина хвилі зондуємого світла еліпсометра (632,8 нм) знаходиться біля або за фундаментальним краєм оптичного поглинання напівпровідникових стекел $As_2S_{3-x}Se_x$. Зміни показника заломлення термонапиленних плівок при цій довжині хвилі можуть зумовлюватись зсувом краю поглинання і, відповідно, зсувом дисперсійної кривої $n(\lambda)$ [11]. Разом із тим зсув краю поглинання плівок зумовлюється змінами їх мікроструктури, тобто у випадку аморфних плівок, змінами пара-

метрів, які описують ближній і середній порядок у них. Такі зміни протікають на субнанометровій і нанометровій просторовій шкалі. З іншого боку, показник заломлення може змінюватись внаслідок зміни макроструктури плівки (її текстури, ступеня компактності) [12,13].

Добре відомо, що структура термонапилених плівок ХСН дещо відрізняється від структури масивних "зварених" стекол. Зокрема структуру термонапилених плівок As_2SSe_2 можна зобразити у вигляді матриці, що складається із пірамідальних одиниць $AsSe(S)_{3/2}$. Ця матриця також містить значну кількість фрагментів $As_4Se(S)_4$ та $Se(S)_2$, які містять $As-As$ та $Se(S)-Se(S)$ гомополярні "неправильні" зв'язки [14]. Субмакроскопічні дефекти (пори, тріщини, порожнини, області зі зниженою щільністю заповнення атомами) можливі навіть у масивних зразках ХСН, що більшою мірою присутні у плівках.

Отримані результати можна аналізувати, беручи до уваги наведені вище дані про структуру термонапилених плівок $As_2S_{3-x}Se_x$. Молекулярні фрагменти, які спостерігаються у свіженаниплених плівках, пов'язані з молекулярним складом пари, який частково заморожується при конденсації на підкладку. В парі стекол $As_2S_{3-x}Se_x$ присутні різні As/S_mSe_n кластери. Під час конденсації ці молекулярні фрагменти рекомбінують між собою, утворюючи структуру з розподілом зв'язків, близьким до статистичного. Отже, у свіженаниплених плівках є гомополярні зв'язки а також інші дефектні зв'язки (завислі або обірвані зв'язки). Концентрація молекулярних фрагментів, які містять гомополярні зв'язки в термонапиленних плівках As_2Se_3 та As_2S_3 , сягає 10–35 ат% [15,17].

Експонування або відпал плівок, які знаходяться в нерівноважному аморфному стані, переводить їх у стабільніший склоподібний стан. Стабілізація локальної структури відбувається шляхом перерозподілу хімічних зв'язків у найближчому оточенні. Переключення зв'язків зі зменшенням числа гомополярних зв'язків і різних дефектів термодинамічно вигідне. Тому взаємодія між збагаченими As і $S(Se)$ молекулярними фрагментами буде приводити до зростання кількості структурних одиниць $AsS(Se)_{3/2}$ та зменшення кількості нестехіометричних молекулярних одиниць, збагачених As і $S(Se)$. Це очевидно при порівнянні спектрів комбінаційного розсіяння неопромінених (початковий стан) та відпалених шарів $As-S-Se$ (рис. 2), де спостерігається змен-

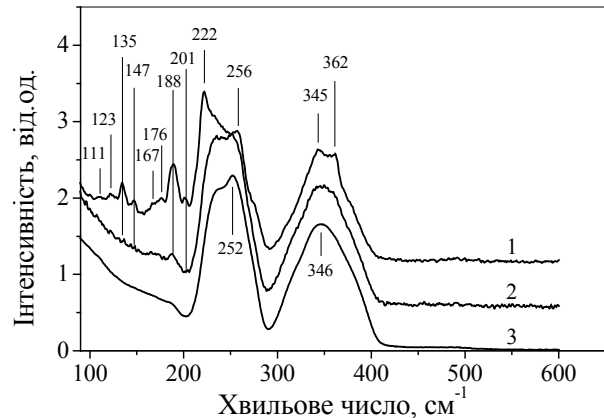


Рис.2. Спектри комбінаційного розсіяння $As_{40}S_{40}Se_{20}$: неопромінені плівки (1), відпалені зразки (2), масивне скло (3). Смуги біля 111, 123, 135, 147, 167, 176, 188, 201, 222 cm^{-1} відповідають присутності нестехіометричних молекулярних фрагментів

шення інтенсивності смуг, що відповідають нестехіометричним молекулярним фрагментам, збагачених As і $S(Se)$. При кількості фрагментів з гомополярними зв'язками, що обчислюється десятками ат.%, не слід чекати істотного впливу дифузійних процесів на взаємодію фрагментів, оскільки в цьому випадку пари гомополярних фрагментів, багатих на As і $S(Se)$, знаходяться в безпосередній близькості один від одного (в межах куба 2–2 або об'єму зі сторонами у 2–3 атоми, тобто в межах ближнього порядку). Отже, зміна числа $As-As$ і $S(Se)-S(Se)$ гомополярних фрагментів, які знаходяться в безпосередній близькості одні від одних в початковій свіженанипленій плівці N_H і, відповідно, числа гомополярних зв'язків при зберіганні можна записати так:

$$dN_H/dt = -C \cdot N_H, \quad (1)$$

де C – константа. Розв'язок рівняння (1) такий:

$$N_H(t) = N_H(0) \cdot \exp(-Ct), \quad (2)$$

де $N_H(0)$ – вихідна кількість розміщених поруч фрагментів із гомополярними зв'язками у свіженанипленій плівці.

Такий розгляд підтверджується експоненціальним спадом швидкості зміни показника заломлення плівок на початковій стадії їх зберігання. У подальшому, зі зменшенням кількості гомофрагментів та зростання відстаней між ними повинна зростати роль дифузійних процесів. Таким процесам здебільшого притаманна параболічна часова залежність, однак логарифмічна кінетика зустрічається також. Наприклад, відомо, що дифузійно контрольований процес хлоринації мідних плівок протікає за логарифмічним законом.

Висновки

Еліпсометричні дослідження часових залежностей (часовий інтервал від кількох хвилин до десятків тисяч годин) зміни товщини, показника заломлення та показника поглинання при зберіганні термонапиленних плівок $As_2S_3-xSe_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) продемонстрували наявність принаймні двох стадій на цих залежностях, які відрізняються типом кінетики та характером зміни параметрів плівок. Для кінетик на першій стадії характерною є залежність типу експоненційного спаду. На другій стадії кінетики описуються логарифмічним законом.

Аналіз отриманих кінетичних залежностей і значень параметрів враховував гетерогенність плівок на нано- та (суб)макрорівнях. Такий підхід дозволив зробити висновок: на першій стадії трансформацій превалюють зумовлені низькотемпературним відпалом полімеризаційні процеси, в яких структурні перетворення мають локальний характер (у межах областей ближнього порядку). На другій же стадії основний внесок у зміни оптичних констант і товщин плівок зумовлений процесами, які відбуваються на більшому просторовому масштабі (на рівні середнього порядку та (суб)макрорівні).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Stronski A.V.* Production of metallic patterns with the help of highresolution inorganic resists // *Microelectronics Interconnection and Assembly. NATO ASI Serie. 3. High Technology.* – 1996. – **54**. – P.263-293.
2. *Костюкевич С.О., Індутний І.З., Шепелявий П.Є.* Лазерний запис рельєфних мікроструктур на шарах $As_{40}S_{40}Se_{20}$ // *Реєстрація, зберігання і обробка даних.* – 1999. – **1**, №2. – С.19-24.
3. *Stronski A.V., Vlcek M.* Photosensitive properties of chalcogenide vitreous semiconductors in diffractive and holographic technologies applications // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2002. – **4**, No.3. – P.699-704.
4. *Zoubir A., Shan L., Richardson K., Richardson M.* Practical uses of femtosecond laser micromaterials processing // *Appl.Phys.* – 2003. – **A77**. – P. 311-315.
5. *Сопінський Н.В.* Эллипсометрические исследования эффекта фотолегирования в структуре PbJ_2-Cu // *Автоматрия.* – 1997. – №1. – С.106-112.
6. *Сопінський Н.В.* Изучение строения сложных тонкопленочных систем методом эллипсометрического моделирования (фоторезистивная система PbJ_2) // *Микроэлектроника.* – 2001. – **30**, №1. – С. 41-46.
7. *Stronski A., Vlcek M.* Imaging properties of $As_{40}S_{40}Se_{20}$ layers // *Optoelectronics Review.* – 2000. – **8**, No.3. – P.263-267. *Stronski A., Vlcek M., Sklenar A.* Photo-induced structural changes in $As_{100-x}S_x$ layers // *SQO.* – 2000. – **3**, No.3. – P.394-399.
8. *Iovu M.S., Shutov S.D., Popescu M.* Relaxation of photodarkening in amorphous As-Se films doped with metals // *J-Non-Cryst. Solids.* – 2002. – **299-302**. – P.924-928.
9. *Spector B., Shamir J., Lyubin V., Klebanov M.* Recording on As_2S_3 glassy films by pulsed and continuous illumination – optical evaluation and comparison // *Opt. Eng.* – 2003. – **42**, No.11. – P.3279-3284.
10. *Popta A.C., DeCorby R.G., Haugen C.J., Robinson, McMullin J.N.* Photoinduced refractive index change in As_2Se_3 by 633 nm illumination // *Optics Express.* – 2002. – **10**, No.15. – P.639-644.
11. *Phillips J.C.* The fundamental optical spectra of solids. – New-York, London: Academic Press, 1966.
12. *Popescu M., Bradaczek H.* Defects in non-crystalline materials // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 1999. – **1**, No.1. – P5-20.
13. *Stronski. A.* Some peculiarities of the mechanism of irreversible photostructural transformations in thin As-S-Se layers // *SQO.* – 2001. – **4**, No.2. – P.111-117.
14. *Vlcek M., Stronski A., Sklenar A., Wagner T., Kasap S.O.* Structure and imaging properties of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ layers as a function of their composition // *J.Non-Cryst. Solids.* – 2000. – **266-269**, No.1-3. – P.964-968.
15. *М.Бродский* Аморфные полупроводники. – М.: Мир, 1982.
16. *Kosek F., Cimpl Z., Tulka J., Chelbny J.* New analytical method for investigation of the distribution of Bonds in As-S systems // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1987. – **90**, No.3. – P.401-404.
17. *Аксенов Н.Д., Макаров Л.Л., Мамедов С.Б.* Химическое упорядочение в пленках As_2Se_3 при структурных превращениях // *Физические явления в некристаллических полупроводниках.* – Ужгород: Патент, 1989. – С.192-194.