НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

На правах рукопису

УДК 535.21:539.216.2 + 772.9

СОПІНСЬКИЙ МИКОЛА ВІКТОРОВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОСТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ В ТОНКОШАРОВІЙ СВІТЛОЧУТЛИВІЙ СТРУКТУРІ PbI_2-Cu

01.04.07 - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1996

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики напівпровідників НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор

Індутний Іван Захарович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

Блонський Іван Васильович,

доктор фізико-математичних наук

Моцний Федір Васильович.

Провідна організація: Національний університет ім. Тараса Шевченка.

Захист відбудеться "20" грудня 1996 р. о 11^{15} год.
на засіданні Спеціалізованої Вченої Ради К 50.07.02 при Інституті фізики напівпровідників НАН України за такою адресою:
252650, МСП Київ - 28, проспект Науки, 45.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Автореферат розісланий " 20 " листопада 1996 р.

Учений секретар Спеціалізованої Ради,
канд. фіз.-мат. наук Рудько Г.Ю.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В основу розробки цілого класу реєструючих середовищ, так званих світлочутливих структур напівпровідник- метал (ССНМ) покладено відкритий 30 років тому ефект фотостимульованої взаємодії (ФСВ) тонких шарів напівпровідника і металу - фотолегування [1]. Було виявлено, що в таких структурах під дією опромінення має місце проникнення металу в напівпровідник із утворенням шару нової фази, фізико-хімічні властивості якої істотно відрізняються від властивостей вихідних компонентів структури. Відмінність оптичних властивостей дозволяє зокрема використовувати структури для оптичного запису інформації з високою щільністю, різниця в хімічній розчинності дозволяє використовувати структури як високороздільний неорганічний резист в електронній техніці, в оптотехніці для виготовлення голографічних оптичних елементів, тощо [2].

Як неметалічні шари в таких структурах використовуються халькогенідні скловидні напівпровідники (ХСН) та полікристалічні галогеніди металів (ГМ) (срібла, міді, свинцю, олова, вісмуту та ін.), а із металів найактивнішими є срібло та мідь. Переважаюча кількість робіт по дослідженню природи явища, технологічних особливостей виготовлення і використання ССНМ виконана на структурах ХСН-Ag, які характеризуються найвищою чутливістю поміж структур напівпровідник-метал, надзвичайно високою роздільною здатністю, технологічністю нанесення. ССНМ на основі полікристалічних галогенідів вивчені набагато менше, модельні уявлення про механізм ФСВ в таких структурах розвинуті значно слабкіше.

Настійною залишається задача створення безсрібної ССНМ

з характеристиками, аналогічними характеристикам структур ХСН-Ag. Внаслідок інтенсивної хімічної взаємодії шарів ХСН і Cu структури ХСН-Cu є дуже нестабільними, що утруднює створення на їх основі конкурентноспроможного реєструючого середовища [2]. Це обумовлює актуальність досліджень безсрібних світлочутливих структур на основі міді та галогенідів металів. Тому мета даної роботи полягала в систематичному вивченні фізичних процесів, які визначають світлочутливі, фотографічні, фоторезистивні властивості тонкошарових структур на основі галогенідів металів та міді. Серед галогенідів металів йодид свинцю має найкращу оптичну якість і стабільність тонких шарів. Це обумовило вибір об`єкту дослідження - структури PbI_2 -Cu.

Наукова новизна результатів даної роботи полягає в одержанні нових результатів експериментальних та теоретичних досліджень фотостимульованих та темнових процесів в ССНМ на основі міді та галогеніду металу, що дозволило з`ясувати механізм фотостимульованої дифузії металу в цих структурах.

Практична цінність результатів досліджень полягає в тому, що вони дали можливість :

1) Розробити безсрібне реєструюче середовище з достатньою для практичного застосування стабільністю і відтворюваністю параметрів, яке по своїх характеристиках (величина світлочутливості, роздільна здатність) наближається до середовищ на основі структур ХСН-Ag.

2) Розробити спосіб виготовлення позитивного металізованого зображення, який дає можливість отримувати високоякісні рисунки на шарах ряду практично важливих металів, наприклад Al, W, Mo, Cr, а також на шарах металокераміки Cr-SiO, використовуючи стандартне технологічне обладнання.

На захист виносяться такі положення:

1. Протікання фотостимульованої взаємодії в структурі PbI_2-Cu характеризується такими основними феноменологічними закономірностями:

а) Фотостимульовані перетворення в структурі визначаються в основному фотонами, поглинутими в PbI_2. Максимальний квантовий вихід реакції в структурі PbI_2-Cu близький до максимального квантового виходу фотолізу йодиду свинцю і складає > 0,5. Дифузійна довжина нерівноважних носіїв, які стимулюють потік Cu з шару міді в шар PbI_2 складає величину ~ 70 нм.

б) Кінетика вичерпання металу на початковій стадії фотовзаємодії визначається швидкістю протікання реакцій на межі поділу шарів Cu і PbI_2 , а на більш глибокій стадії - дифузією міді зі змінним коефіцієнтом дифузії в шарі фотолегованого PbI_2<Cu>.

в) Профіль товщинного розподілу міді при фотолегуванні залежить від параметрів структури, експозиції, інтенсивності опромінення і є більш плавним порівняно з концентраційним профілем при термолегуванні. З ростом експозиції спостерігається утворення поверхневого збагаченого міддю шару, кількість металу в якому починає значно зростати при досягненні об`ємної долі міді в шарі фотолегованого PbI_2 0,10 - 0,15.

г) Мідь, яка дифундує в шар PbI_2 , коагулює в дрібні металеві кластери, переважно на границях кристалітів, дислокаціях, а також на поверхні шару PbI_2 .

д) Максимально можлива концентрація міді в утворюваному при фотостимульованій взаємодії продукті PbI_2<Me> корелює з швидкістю розчинення металу (яка визначається інтенсивністю і спектральним складом опромінення а також параметрами структури). Атомна концентрація металу в продуктах

досягає 85 ат%, об`ємна частка - ~0,3, максимальна концентрація атомів металу - ~$2,6*10^{22}$ ат/см^2.

2. Сукупність феноменологічних закономірностей протікання фотостимульованої взаємодії шарів Cu і PbI_2 та властивостей продуктів цієї взаємодії несуперечливо описується моделлю мікроскопічного механізму фотостимульованої дифузії міді в структурі PbI_2-Cu, яка включає: процес фотогенерації електронів та дірок; захоплення електронів на дефектах в плівці PbI_2; дифузію більш рухливих дірок до поверхонь плівки; реакції на межі поділу шарів PbI_2 і Cu, результатом яких є проникнення домішкового іона Cu в шар PbI_2; міграцію цих іонів в шарі PbI_2 і їх агрегацію в кластери по схемі Мітчелла.

Апробація роботи. Матеріали, що містяться в дисертації, доповідались на Конференціях молодих вчених Інституту напівпровідників АН УРСР 1985 та 1990 років, на 2-й Всесоюзній конференції "Формирование оптического изображения и методы его обработки" (Кишинів, 1985), 5-й Всесоюзній конференції "Бессеребряные и необычные фотографические процессы" (Суздаль, 1988), 6-й Міжнародній конференції "Polarimetry and Ellipsometry" (Польша, 1996).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 10 роботах, перелік яких наведений в кінці автореферату. Майже всі роботи виконані в співавторстві. Особистий науковий внесок дисертанта в ці роботи полягає в обгрунтуванні і реалізації резистометричної методики вимірювання зміни товщини шару міді та еліпсометричної методики вимірювання концентраційних профілів металу в структурах PbI_2-Cu, виконанні всього комплексу експериментальних досліджень та обробці їх результатів. Дисертант приймав участь в постановках задач, інтерпретації та узагальненні одержаних результатів.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів і загальних висновків. В роботі 140 сторінок машинописного тексту, 43 ілюстрації, 12 таблиць і список літератури із 197 назв.

Основний зміст роботи.

У вступі обгрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета роботи, аргументований вибір об'єкту дослідження, зазначена наукова новизна одержаних результатів, перелічені основні положення, що виносяться на захист, наведено стислий опис змісту окремих розділів.

В першому розділі проведено огляд літературних даних, присвячених дослідженню структури монокристалів та тонких плівок PbI_2, їх оптичних, електричних та фотоелектричних властивостей, зв'язку цих властивостей з дефектами, ролі дефектів в фотохімічних процесах, які протікають PbI_2. Відзначено, що йодид свинцю є одним з найперспективніших галогенідів важких металів з точки зору використання їх як реєструючих середовищ. У другій частині розділу розглянуті літературні дані, які стосуються фотостимульованої взаємодії в ССНМ, в першу чергу в структурах ГМ-Ме. Відзначено, що фотостимульовані процеси в ССНМ на основі галогенідів є менш вивченими порівняно, з одного боку, з фотостимульованими процесами в самих галогенідах, а з іншого боку, порівняно зі структурами ХСН - Ме. Відмінність структури аморфних шарів ХСН і полікристалічних шарів галогенідів важких металів приводить до багатьох відмінностей в протіканні фотостимульованої взаємодії напівпровідника і металу в цих двох класах ССНМ, що унеможливлює перенесення моделей меха-

нізму фотодопінгу, розроблених для структур ХСН-Ме, на структури ГМ-Ме. Це зумовляє необхідність детального вивчення властивостей таких структур і в першу чергу структури PbI_2 -Cu, як найбільш перспективної з них.

Другий розділ має методичний характер. В ньому описано технологію отримання конкретних досліджуваних в роботі структур. Визначені основні величини, які характеризують протікання фотостимульованих перетворень в ССНМ. Основним фізичним параметром, що характеризує протікання фотостимульованих процесів в структурі напівпровідник-метал є кількість фоторозчиненого металу ΔM. Тому цей параметр береться за основу при визначенні світлочутливості (S) ССНМ. Величину ΔM зручно виражати через зміну товщини шару металу Δh.

В даній роботі використані неруйнівні і незбурювальні методи, які є відносно простими в реалізації, забезпечують проведення великої кількості вимірювань за відносно короткий час, дають змогу неперервно слідкувати за протіканням процесу ФСВ в його розвитку і водночас мають високу чутливість до змін структури: оптичний фотометричний метод, який визначає ΔM (Δh) по зміні пропускання структури в області прозорості напівпровідника і продуктів взаємодії, та резистометричний метод, оснований на тому факті, що електрична провідність металу на багато порядків величини вища провідності як нелегованого, так і легованого напівпровідника. Вперше широко застосована для дослідження ССНМ еліпсометрична методика. Ця група методів дозволяє досліджувати світлочутливі властивості структури, кінетику процесу ФСВ, зміни геометрії шарів та інші феноменологічні характеристики.

Наведений в розділі детальний методологічний і метрологічний аналіз застосованих в даній роботі конкретних реалізацій цих методів дозволив обгрунтувати експериментальну достовірність отриманих результатів. Інші експериментальні методики, які використані в роботі, більш стисло описуються у відповідних розділах, там же даються посилання на ті роботи, в яких ці методики детально описані і обгрунтовані.

В третьому розділі досліджується зв`язок світлочутливості і стабільності структур PbI_2-Cu з процесом їх формування (структури називають прямими при осадженні напівпровідника на метал і оберненими при протилежній послідовності осадження).

В перщій частині розділу викладені результати досліджень структур, які наносились без порушення вакууму. Чутливість обернених структур, як правило, вища чутливості прямих, чутливість прямих структур, отриманих в різних вакуумних циклах, коливається в межах порядка величини, відтворюваність значень S в обернених структурах - ~50%. При осадженні на шар Cu йодиду свинцю спостерігається зменшення товщини провідного шару Cu, обумовлене хімічною взаємодією міді з осаджуваними на неї парами: в різних циклах осадження величина Δh складала ~1,0 - 2,0 нм. Ця неконтрольована взаємодія впливає на світлочутливість структури - стерігається кореляція між величинами Δh і S: з ростом Δh чутливість структури зменшується.

Чутливість прямих структур при зберіганні на повітрі зменшується значно швидше, ніж в вакуумі, для обернених структур таких відмінностей немає. Це зниження світлочутливості обумовлене зменшенням швидкості масопереносу міді, в першу чергу на початковій стадії ФСВ. Резистомет-

ричні вимірювання показують, що при контакті з атмосферою структур PbI_2-Cu спостерігається зменшення товщини провідного шару Cu, залежність $\Delta h(t)$ описується логарифмічним законом, характерним для процесів окислення. Це дозволяє припустити, що тонкі шари PbI_2 є проникними для кисню, який дифундує через них і окислює мідь. Швидкість витрачання металевого шару в структурі майже на два порядки нижча порівняно з непокритим мідним шаром, що приводить до утворення малодефектної плівки Cu_2O, яка є ефективним бар`єром, сповільнюючим фотоперетворення в структурі.

Встановлено, що попереднє перед осадженням PbI_2 окислення на повітрі при атмосферному тиску і кімнатній температурі шару Cu в певному інтервалі товщин окисної плівки забезпечує в структурах PbI_2 -Cu високу світлочутливість і добру відтворюваність характеристик зразків (розкид не більше 50%), значно повільнішу деградацію світлочутливих характеристик при зберіганні на повітрі. При таких умовах утворюються плівки Cu_2O зі значними концентраціями катіонних вакансій. При садженні шару PbI_2 на попередньо окислений шар міді зміна товщини провідного шару не перевищує 0,5 - 1,0 нм, а при розгерметизації такої структури взагалі не спостерігається помітної зміни опору мідного шару. Це свідчить про те, що попереднє окислення мідного шару значно перешкоджає взаємодії шару Cu з йодом при випаровуванні PbI_2 і особливо ефективно запобігає утворенню малодефектної окисної плівки міді. На цьому оснований розроблений спосіб отримання безсрібної структури з достатньою для практичного застосування стабільністю і відтворюваністю характеристик, яке по своїх світлочутливих і фотографічних характеристиках наближається до середовищ на основі структур халькогенідний скловидний напівпровідник-срібло.

З метою вивчення механізмів, що визначають процеси деградації структур PbI_2-Cu_2O-Cu вимірювались кінетичні залежності витрачання металічного шару, а також проводились еліпсометричні дослідження свіжовиготовлених структур, та структур в процесі їх зберігання. Еліпсометричні вимірювання показують, що в свіжевиготовлених структурах на межі поділу шарів Cu і PbI_2 наявний проміжний шар товщиною 2-3 нм, який сильно поглинає світло з λ=632,8 нм. Оптичні константи цього шару (n = 2,0 - 2,4, k = 1,0 - 1,8) дуже близькі до оптичних констант керметних плівок Cu-PbI_2, отриманих співрозпиленням міді і йодиду свинцю [3]. Це вказує на те, що проміжний шар є гетерогенним середовищем, яке складається із поглинаючих вкраплень міді в матриці PbI_2 , і, також, служить прямим доказом того, що зменшення товщини шару Cu на 0,5 - 1,0 нм при осадженні шару PbI_2 на попередньо окислений шар Cu обумовлене міграцією часток міді в шар PbI_2 . Зменшення товщини Cu при зберіганні такої структури обумовлене ростом шару легованого PbI_2.

Четвертий розділ присвячений встановленню основних феноменологічних закономірностей протікання фотостимульованої взаємодії в структурі PbI_2-Cu.

Спектральні залежності світлочутливості були виміряні в області енергій фотонів ($h\nu$) 1,69 - 4,43 еВ. В області власного поглинання PbI_2 ($h\nu \geq 2,4$ еВ) чутливість структур з невеликими (декілька десятків нанометрів) товщинами шару PbI_2 корелює зі спектром поглинання PbI_2. Із збільшенням товщини PbI_2 спостерігається екранування-зменшення світлочутливості в області сильного поглинання. Це говорить про те, що найбільш ефективно викликають фотохімічні перетворення в структурі PbI_2-Cu фотони, поглинуті в приконтактній області.

Виходячи з товщинної залежності світлочутливості визначена дифузійна довжина (l) нерівноважних носіїв, які стимулюють потік Cu: l=70 нм. Залежність світлочутливості від інтенсивності (I) світла виміряна в інтервалі 10^{-5} - 10^{-3} Вт/см^2 в області власного поглинання (2,8 - 3,1 еВ) близька до лінійної ($S \sim I^n$, де n=0,9). Слабка чутливість структури спостерігається і в області прозорості PbI_2.

Квантовий вихід η фотографічного процесу в ССНМ визначається як відношення числа іонів металу, що продифундували в напівпровідник до числа фотонів, поглинутих в структурі. Отримане максимальне значення квантового виходу в структурі PbI_2-Cu (0,55) близьке до максимального значення квантового виходу фотолізу PbI_2 при підвищених температурах (~0,6) і дещо перевищує максимальне значення квантового виходу (біля 0,5), яке спостерігалося в структурі As_2S_3-Ag.

Для встановлення факторів, що впливають на кінетику фоторозчинення металу в структурах PbI_2-Cu було отримано і проаналізовано біля ста кінетичних залежностей, що знімались: 1) при різних довжинах хвилі опромінюючого світла: λ = 436 і 546 нм, які відповідають областям поглинання і прозорості PbI_2 , а також при експонуванні білим світлом; 2) при різних товщинах ГМ (від 10 до 150 нм); 3) при різних товщинах попередньо отриманої окисної плівки на поверхні міді (2 - 10 нм). При цьому проводився набір статистики, перевірялась відтворюваність результатів.

Загальний вигляд кінетичних залежностей характеризується практичною відсутністю індукційного періоду на відміну від структур, виготованих послідовним осадженням шарів Cu і PbI_2 без розгерметизації. Швидкість фоторозчинення в початковий момент експонування є максимальною або близькою до максимальної і далі поступово зменшується.

Для аналітичного аналізу кінетичних залежностей використовувався запропонований і метрологічно обгрунтований в [4] метод диференційної діагностики числової інформації в класі стандартних фізичних апроксимацій: степеневих, експоненціальних, експоненціально-степеневих, логарифмічних, гармонічних, гіперболічних та інших функцій. Основна увага приділена кінетикам при опроміненні світлом з області власного поглинання PbI_2.

Всі кінетичні залежності складаються із трьох етапів. На першому етапі витрачання шару Cu описується залежністю

$$\Delta h_{Cu} = A \times t^{\alpha_o}, \qquad (1)$$

де A і α_o є сталими параметрами. На другому етапі кінетики описуються залежністю

$$\Delta h_{Cu} = B \times \exp\left[-\left(t/t_o\right)^{\gamma_o}\right], \qquad (2)$$

де B, t_o і γ_o є сталими параметрами. Останній етап кінетики характеризується істотним зменшенням швидкості фоторозчинення металу і відповідає виходу процесу на насичення. Мають місце певні кореляції між параметрами α_o, γ_o та товщиною PbI_2. Для невеликих товщин PbI_2 параметр α_o має проміжне між 0,5 і 1 значення і прагне до 1 з ростом товщини PbI_2. Параметр γ_o знаходиться в інтервалі $-1 < \gamma_o < 0$, причому з ростом товщини PbI_2 абсолютна величина γ_o зменшується.

На параметри кінетичної кривої істотно впливає не лише товщина шару PbI_2, але і товщина попередньо отриманої окисної плівки $h_{ок}$. Зміна $h_{ок}$ впливає не тільки на швидкість фоторозчинення металу, але і на форму кінетичної кривої. Наприклад, для структур з товщиною PbI_2 30 нм з ростом $h_{ок}$ понад оптимальне значення параметр α_o поступово зростає від 0,73 до одиниці а параметр γ_o залишається незмінним.

Аналітичний аналіз кінетик дозволяє оцінити максимально можливу кількість розчиненого металу (В) та встановити кореляцію в змінах швидкості фоторозчинення і максимальної величини В, викликаних змінами товщин шарів PbI_2, Cu_2O, інтенсивності або спектрального складу фотоактивного світла.

Кінетики в структурах з більшими $h_{ГМ}$ менш чутливі до змін умов поглинання, викликаних формуванням проміжного шару фотолегованого PbI_2<Cu> з відмінними від PbI_2 оптичними константами і тому більш адекватно відповідають тому фізичному процесу, який є контролюючим процесом ФСВ. Лінійний характер кінетики в таких структурах дозволяє зробити висновок, що на початковому етапі ФСВ контролюючим процесом є реакція на межі поділу шарів металу та напівпровідника, яка і визначає швидкість переходу часток міді із шару Cu в шар PbI_2.

Вивчення динаміки формування концентраційного профілю легування з допомогою еліпсометричного моделювання показало, що на першому етапі ФСВ мідь розподіляється по всій товщині плівки PbI_2 . На етапі кінетики, який описується еспоненціально-степеневою залежністю (2) мідь дифундує через залегований до певної концентрації шар PbI_2<Cu>. Використовуючи результати аналізу кінетичних залежностей та еліпсометричного моделювання отримані оцінки значень ефективного коефіцієнта дифузії часток металу D для зразків з різними товщинами PbI_2 і оптимальною товщиною Cu_2O для двох етапів процесу:

$h_{ГМ}$ (нм)	22	30	50	113
на першому етапі				
D ($см^2$ /с) >>	$3,9*10^{-14}$	$7,2*10^{-14}$	$5*10^{-14}$	$5,3*10^{-14}$
на другому етапі				
D ($см^2$ /с)	$6,4*10^{-15}$	$5,2*10^{-14}$	$2,3*10^{-14}$	$9,6*10^{-15}$

Таким чином, при незмінній інтенсивності опромінюючого світла ($2*10^{-3}$ Вт/см^2) величина коефіцієнта дифузії значно змінюється (більше порядка величини) в залежності від структури зразка та ступеня протікання фотостимульованої взаємодії.

Результати еліпсометричних і мас-спектрометричних досліджень показують, що після залегування плівки PbI_2 починає утворюватись поверхневий шорсткий збагачений міддю шар (об`ємна частка міді в ньому може досягати ~0,3). Утворення такого шару пояснює спостережуване розбухання (до трьох разів) структури при експонуванні, а також дуже високий вміст металу в продукті фотостимульованої взаємодії.

В п`ятому розділі розглядаються результати досліджень природи фотолегованих міддю шарів PbI_2 як продукту ФСВ. Дослідження здійснені неруйнівними оптичними методами (вимірювання спектральних залежностей оптичних констант в широкому спектральному діапазоні).

Оптичні спектри фотолегованих міддю до концентрацій 10^{21} - 10^{22} ат/см^2 шари PbI_2 характеризуються наявністю в області прозорості PbI_2 селективної смуги поглинання, інтенсивність якої зростає з ростом концентрації Cu в вихідній структурі, кореляцією спектрів $\varepsilon(h\nu)$ фотолегованого та нелегованого PbI_2 в спектральній області власного поглинання PbI_2, тенденцією до розширення смуги поглинання і її затягування в довгохвильовий бік при збільшенні об`ємної частки металу в вихідній структурі $q_0$ понад 0,1. При подальшому зростанні об`ємної частки металу в вихідних структурах PbI_2-Cu (а також і PbI_2-Ag) селективні смуги поглинання в продуктах фотостимульованої взаємодії розмиваються

і спостерігається лише неселективний довгохвильовий зсув краю поглинання в них порівняно з краєм поглинання PbI_2. Величина зсуву тим більша, чим вищий вміст металу в структурі. При порівняному атомному вмісті металу в фотолегованих шарах PbI_2<Me> і ХСН<Me> зсув краю поглинання в структурах PbI_2<Me> на порядок більший, що вказує на істотну відмінність природи продуктів ФСВ в цих двох класах ССНМ.

Аналіз спектрів діелектричної проникності $\varepsilon(h\nu)$ фотолегованого міддю PbI_2, оснований на врахуванні спектрального положення селективної смуги поглинання, феноменологічних характеристик ФСВ в структурі PbI_2-Cu та закономірностей протікання фотохімічних реакцій в ізольованому PbI_2 вказує на те, що фотолеговані шари PbI_2 являють собою гетерогенне середовище, яке містить включення металевої міді в матриці полікристалічного PbI_2. Це підтверджено обробкою спектрів за допомогою модифікованої теорії ефективного середовища Максвелла-Гарнетта, яка дозволила також визначити об'ємний вміст включень металу $q_{кл}$, їх середній розмір R та фактор форми f. Із збільшенням об'ємного вмісту міді в вихідній структурі (q_0) зростає пропорція міді, яка знаходиться в фотолегованому шарі в вигляді металевих включень ($q_{кл}/q_0$). При цьому середній розмір вкраплень зменшується, вони витягуються в напрямку нормалі до поверхні. Концентраційна поведінка параметрів $q_{кл}$ і R в фотолегованих шарах PbI_2<Cu> аналогічна концентраційній поведінці цих параметрів в експонованих керметних шарах Cu-PbI_2 .

При зберіганні фотолегованих шарів PbI_2<Cu> відбувається руйнування кластерів Cu і хімічні трансформації в матриці PbI_2. Процес розвивається від поверхні шару і зумовлений впливом атмосфери.

В останньому параграфі розділу викладена модель механізму фотолегування в структурі PbI_2-Cu. При її розробці врахована та важлива особливість ефекту фотолегування, що він спостерігається лише для тих сполук, які і без металевого шару є світлочутливими, тобто під дією світла в них відбуваються певні зміни (зокрема фотоліз при підвищених температурах в PbI_2). Електронна стадія фотолегування є такою самою як і при фотолізі PbI_2 і полягає в генерації нерівноважних носіїв - електронів та дірок (безпосередньо чи через збудження і дисоціацію екситонів). Потім електрони захоплюються на дефектах (наприклад, на нерегулярних іонах Pb^{++}, які присутні на протяжних дефектах або на вакансіях V_I^{+}), а дірки, які мають значно більший час життя і є більш рухливими, мігрують до поверхонь шару. На вільній поверхні швидко утворюється шар нерухомих (при кімнатній температурі) аніонних вакансій $V_{I,B}^{+}$, що буде перешкоджати подальшій дифузії дірок до цієї поверхні та створювати додаткові пастки для захоплення електронів. На межі з металічним шаром в результаті виходу дірок генеруються міжвузлові іони домішки:

$$h^{+}(PbI_2) + Cu(Me) \rightarrow Cu_I^{+}(PbI_2) \qquad (3)$$

Реакція на межі поділу Cu і PbI_2, яка в відсутності проміжних шарів має вигляд (3), при наявності на поверхні Cu окисної плівки Cu_2O складається з декількох стадій:

$$h^{+}(PbI_2) + Cu(Cu_2O)_B \rightarrow Cu_I^{+}(PbI_2) + V_{Cu}^{-}(Cu_2O)_B + h^{+}(Cu_2O)_B \qquad (3а)$$

$$h^{+}(Cu_2O)_H + V_{Cu}^{-}(Cu_2O)_H + Cu(Me) \rightarrow Cu(Cu_2O)_H \qquad (3б)$$

Рівняння (3а) описує поверхневу реакцію на верхній межі плівки Cu_2O, рівняння (3б) - на нижній, крім того, процес

масопереносу включає дифузію дірок і катіонних вакансій V_{Cu}^- через плівку Cu_2O від PbI_2 до Cu.

На першому етапі ФСВ "вузьким горлом" при переході часток міді в шар PbI_2 через тонку дефектну плівку Cu_2O з великою кількістю вакансій міді і великою дірковою провідністю є реакція (3а), а конкретніше - "тиск газу дірок" на верхній межі плівки Cu_2O. На це вказує чутливість кінетичного параметра α_o до зміни умов поглинання світла в процесі експонування і близький до максимального квантовий вихід фоторозчинення міді. При наявності на поверхні шару Cu більш товстої дефектної плівки Cu_2O "вузьким горлом" ФСВ є дифузія через плівку Cu_2O електронних дірок та/або іонів міді. Реакція (3б), вірогідно, є контролюючою реакцією на початковому етапі ФСВ в випадку наявності на поверхні міді тонкої малодефектної окисної плівки, яка утворюється при окисленні шару Cu через шар PbI_2.

Наступна стадія - міграція достатньо рухливих домішкових міжвузлових іонів міді (під дією електростатичних сил та градієнта концентрації) в шарі PbI_2 і коагуляція їх по схемі типу Мітчелла:

$$e^- + Cu_n^+ \Leftrightarrow Cu_n \qquad (4)$$

$$Cu_i^+ + Cu_n \Leftrightarrow Cu_{n+1}^+. \qquad (5)$$

Переміщення іонів і їх агрегація полегшені по міжкристалітних границях і дислокаціях, що і визначає переважну орієнтацію кластерів міді в фотолегованих шарах PbI_2.

Використовуючи уявлення про коагуляцію міді шарі PbI_2, можна інтерпретувати спостережувану експериментально кореляцію між швидкістю фоторозчинення (яка визначає концентрацію рухливих іонів Cu_2 в PbI_2) і максимальною концентрацією фоторозчиненої міді. Цей результат вказує на те, що рівновага в реакції типу (5) залежить від концентрації іонів

Cu_i^+: при меншій концентрації Cu_i^+ рівновага в цій елементарній реакції більше зсунута вправо, при більшій - більше зсунута вліво. Тому при менших швидкостях фоторозчинення коагуляція металу відбувається більш ефективно (в тому числі і біля нижньої границі шару PbI_2), що, з одного боку, приводить до зменшення рухливості мідних частинок в шарі напівпровідника, а з другого - до швидшого перекривання можливих шляхів руху мідних частинок. Тому більш ефективне протікання іонної ланки коагуляції створює більший дифузійний опір і проникнення металу в верхню частину шару PbI_2 значно утрунюється. Це і зумовлює меншу розчинність металу.

Шостий розділ розкриває можливості практичного застосування реєструючого середовища на основі структури PbI_2-Cu. Середовище чутливе до випромінювання всього видимого та ультрафіолетового діапазонів. Порогова чутливість середовища складає 10^3 см^2/Дж, для більшості застосувань необхідна експозиція 0,1 - 0,5 Дж/см^2. Показано, що роздільна здатність такого реєструючого середовища досягає 0,2 мкм. При отриманні фотографічних зображень коефіцієнт контрастності середовища лежить в межах 0,5 - 1,5, інтервал оптичних густин ΔD в видимій області 2,0 - 2,5, фотографічна широта досягає одного порядку. Високий фотографічний контраст зображення зумовлений значною відмінністю оптичних констант продуктів ФСВ від констант як Cu так і PbI_2 в видимій та інфрачервоній ділянках спектру, що дозволяє зчитувати записану інформацію в широкому спектральному діапазоні. На структурі PbI_2-Cu можна отримувати рельєфні зображення за рахунок рельєфу на шарі металу або фотолегованого напівпровідника, наприклад, голографічні дифракцій-

ні гратки. Середовище дозволяє отримувати високоякісні мідні зображення з високою роздільною здатністю та високоякісні фотографічні зображення на відбивання та пропускання з високою роздільною здатністю.

Показана перспективність використання середовища на основі структури як високороздільного неорганічного фоторезисту. Фоторезистивні властивості структури визначаються стійкістю до дії травників її вихідних компонентів та утворюваного при фотовзаємодії нової фази. Гетерогенний характер шару продукту PbI_2<Cu>, його розбухання обумовлюють пористість і рихлість утворюваного проміжного фотолегованого шару. Виникнення в цьому шарі значних механічних напруг з подальшим ростом вмісту металу приводить до зниження його механічної міцності і зменшення адгезії до шару міді. PbI_2 є легкорозчинною сполукою, яка розчиняється навіть в воді. Водночас міді властива висока стійкість до дії лужних розчинів, наприклад, фероціанідного травника. Таке сполучення властивостей шарів PbI_2, PbI_2<Cu> та Cu дало можливість розробити технологію виготовлення позитивних металізованих зображень, яка дозволяє отримувати високоякісні рисунки на шарах широкого класу металів, наприклад, на Cr, Mo, W, Al, на металокераміці $(SiO)_{30}$-Cr_{70} витовлені високоякісні зразки первинних фотошаблонів, лімбів, растрованих зображень та інших дрібномасштабних металевих виробів з мінімальними розмірами елементів 2-3 мкм, а також дифракційних граток з просторовою частотою 1200 штрихів/мм. Текстова частина роботи завершується загальними висновками.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На прикладі структури PbI_2-Cu систематично досліджено процеси формування і деградації структур галогенід металу мідь. Знайдено, що при формуванні структур на основі йодиду свинцю і міді мають місце як ефекти, характерні для структур на основі срібла (проникнення металу в напівпровідник, взаємодія поверхні металевого шару з парами осаджуваного напівпровідника), так і ефекти, обумовлені більшою хімічною активністю міді (в першу чергу її взаємодією з газами атмосфери). Роділено вплив цих ефектів на світлочутливість і стабільність структур, що дозволило розробити спосіб виготовлення безсрібної високочутливої стабільної структури, який основується на попередньому контрольованому окисленні шару Cu перед нанесенням шару PbI_2.

2. З використанням переважно неруйнівних методів (фотометричного, інтерферометричного, резистометричного, еліпсометричного) та руйнівного методу вторинно-іонної масспектрометрії виконано комплекс досліджень феноменологічних характеристик фотостимульованої взаємодії в структурі PbI_2-Cu, зокрема світлочутливості, кінетики вичерпання металевого шару, розподілу концентрації дифундуючого металу в залежності від спектрального складу фотоактивного світла, його інтенсивності, товщини шару галогеніду, стану поверхні металевого шару. Встановлено, що вони значною мірою відрізняються від феноменологічних характеристик структур на основі халькогенідних склоподібних напівпровідників.

3. Виконані дослідження оптичних властивостей фотолегованих міддю шарів PbI_2. На їх основі вивчена природа фотолегованих міддю шарів PbI_2 як продукту фотостимульованої взаємодії. В результаті фотостимульованого введення міді в

PbI_2 утворюються мідні частинки нанометрових розмірів. Аналіз спектрів оптичних констант за допомогою модифікованої теорії ефективного середовища Максвелла-Гарнетта дозволив визначити об`ємний вміст включень металу, їх розмір, переважну орієнтацію, залежність цих параметрів від кількості розчиненої міді а також їх зміни в процесі зберігання шарів.

4. На основі отриманих експериментальних результатів та їх аналізу запропоновано модель мікроскопічного механізму фотостимульованої дифузії міді в структурі PbI_2-Cu, яка несуперечливо описує сукупність основних феноменологічних закономірностей ефекту фотолегування та властивостей фотолегованого шару PbI_2<Cu>.

5. Вивчені світлочутливі, фотографічні, фоторезистивні характеристики реєструючого середовища на основі структури PbI_2-Cu. На основі отриманих результатів розроблений спосіб виготовлення позитивних металізованих зображень, конкурентноспроможність якого забезпечують такі фактори: виключення резистивного хімічного травлення при формуванні захисної маски; використання травників, які не діють на металічну складову резистиної структури; забезпечення отримання рисунків на тонких шарах широкого класу металів.

Цитована література

1. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, находящихся на металлических подложках // Физ. тверд. тела. - 1966. - 8, N 2.- С. 571 - 572.

2. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл -полупроводник / И.З. Индутный, М.Т.Костышин, О.П. Касярум и др. - Киев: Наукова думка, 1992. - 240 с.

3. Theriault J.M., Boivin G. Maxwell-Garnett theory extended for Cu-PbI_2 cermets // Appl. Opt.- 1984.- 23, N 24. - P. 4494-4498.

4. Зюганов А.Н., Иванов А.М., Свечников С.В. Новый метод диагностики функциональных зависимостей в классе стандартных физических аппроксимаций // Электрон. моделиров.- 1990.- 12, N6.- С. 55-60.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Костышин М.Т., Индутный И.З, Сопинский Н.В. Оптические свойства продуктов фотохимических превраще-ний в системах PbI_2-Cu и PbI_2-Ag // Укр. физ. журн.- 1982. - 27, N 8. - С. 1233 - 1234.

2. Костышин М.Т., Сопинский Н.В., Индутный И.З. Влияние окисления поверхности металла на кинетику фотохимических реакций на границе раздела слоистой структуры PbI_2 - Cu // Фундамент. основы оптич. памяти и среды. - К.: Вища школа, 1987. - Вып. 18. - С. 123 - 127.

3. Индутный И.З., Сопинский Н.В., Стецун А.И. Оптические исследования слоев PbI_2, фотолегированных медью // Укр. физ. журн. - 1990. - 35, N 12. - С. 1791 - 1796.

4. Сопинский Н.В., Индутный И.З. Тонкопленочная структура PbI_2-Cu: характеристики светочувствительности и механизм фотостимулированной диффузии меди // Журн. научн. и прикл. фотогр.- 1994. - 39, N 6. - С. 11 - 17.

5. Сопинский Н.В., Индутный И.З., Гусев М.Ю. Кинетика фотостимулированных превращений в тонкослойной светочувствительной структуре PbI_2-Cu //Журн. научн. и прикл. фотогр.- 1996.- 41, N 1.- С. 32 - 39.

6. А. с. 1591686 СССР, МКИ G03C 1/72. Способ изготовления чувствительной к электромагнитному излучению системы / М.Т. Костышин, И.З. Индутный, Н.В. Сопинский и П.Ф. Романенко. - N 4635503; - Заявл. 12.01.1989 г.

7. Патент України 8318 А, МПК Н 05 К 3/06. Спосіб виготовлення позитивного металізовного зображення / І.З. Індутний, М.В. Сопінський, П.Є. Шепелявий - N 94041261; - Заявл. 28.06.1993 р.

8. Костышин М.Т., Сопинский Н.В., Индутный И.З. Формирование изображения в системе Cu-PbI_2 // Тез. докл. 2-й Всесоюзной конф. "Формирование оптического изображения и методы его обработки". Кишинев, 1985. С. 18.

9. Сопинский Н.В., Костышин М.Т., Индутный И.З. Изменение свойств светочувствительной системы Cu-PbI_2 при длительном хранении //Тез. докл. 5-й Всесоюзной конф. "Бессеребряные и необычные фотографические процессы", том III. Суздаль,1988.- Черноголовка, 1988. С.70.

10. Sopinskii N.V. Ellipsometrical testing of photodoping dynamics in the ligt-sensitive structure PbI_2-Cu //Abstracts 6th Int. Conf. "Polarimetry and Ellipsometry" Kazimierz Dolny - Warsaw, 1996. - P. 87 - 88.

SUMMARY

Sopinskii N.V. Investigation of photostimulated processes in thin-layer light-sensitive structure PbI_2-Cu.

The physics and mathematics candidate (Ph.D.) thesis on speciality 01.04.07- Solid State Physics. Institute of Semiconductors physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1996.

This dissertation work is devoted to studying of effect of photoenhanced interaction between thin semiconductor and metal layers ("photodoping") in structures based on polycrystalline halogenide (PbI_2) and copper.

It is ascertained that photoenhanced interaction regularities in these structures are determined by polycrystalline nature of PbI_2 films and metal-semiconductor interface state too. It was determined the nature of PbI_2 layer photodoped with Cu. Such layer is heterogeneous medium with metallic copper particles in the bulk and on the surface of PbI_2.

On the base of the experimental results and theoretical estimations the model of photodoping effect in PbI_2-Cu structure, the way of obtaining of non-silver registering media with high resolution and the way of preparing of metallized patterns, permitting to realize high-quality photolithography on metal and metal ceramics layers, were suggested.

АННОТАЦИЯ

Сопинский Н. В. Исследование фотостимулированных процессов в тонкослойной светочувствительной структуре PbI_2-Cu.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев, 1996.

Работа посвящена комплексному изучению эфекта фотостимулированного взаимодействия тонких слоев полупроводника и металла (эффекта фотолегирования) в структурах на основе поликристаллических слоев галогенида (PbI_2) и меди.

Установлено, что закономерности протекания фотостимулированного взаимодействия в таких системах определяются поликристаллической структурой слоя PbI_2 и состоянием границы раздела металла и полупроводника. Определена природа фотолегированного медью слоя PbI_2, который представляет собой гетерогенную среду, содержащую частицы металлической меди в обьеме и на поверхности PbI_2.

На основании экспериментальных исследований и теоретических оценок предложена модель эффекта фотолегирования в структуре PbI_2-Cu, разработан способ получения высокоразрешающей бессеребрянной регистрирующей среды, а также способ изготовления металлизированных изображений, позволяющий осуществлять фотолитографию на металлических и металлокерамических слоях с высоким качеством.

Ключові слова: світлочутливі структури напівпровідник-метал, галогеніди металів, мідь, фотолегування, дифузія, наночастинки, гетерогенне середовище, неорганічний фоторезист.

Підп. до друку 18.11.96. Формат 60x84/16. Папір офс.
Умовн. друк. арк. 4,4. Обл.-вид. арк. 7. Тир 100. Зам. 6-1716

ВАТ «Книжкова друкарня наукової книги»
252030, Київ-30, вул. Б. Хмельницького, 19