

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР СИСТЕМЫ AS-SE-S НА ПРОТЯЖЕННЫЕ ГИБКИЕ ОСНОВЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

*Аркади КИРИЦА, Владимир ПРИЛЕПОВ, Олег КОРШАК,
Надежда НАСЕДКИНА, Юрий ЖИДКОВ, Алексей ЧОРНЫЙ*

Молдавский государственный университет

A fost elaborată tehnologia de obținere a structurilor pe baza peliculelor subțiri din semiconductori As-Se-S și cercetate proprietățile electrofizice și optice ale structurilor obținute.

Cuvinte-cheie: *semiconductori calcogenici sticloși, înregistrarea informației optice.*

METHOD OF PREPARATION AND STUDY OF THIN-FILM STRUCTURES AS-SE-S OBTAINED ON THE LONG FLEXIBLE SUPPORT

A method of thin films based on As-Se-S structures obtaining was proposed. Electro-physical and optical properties of obtained structures were investigated.

Keywords: *chalcogenic glassy semiconductors, registration of optical information.*

Введение

Невысокие значения проводимости халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), позволяющих длительное время сохранять наносимый заряд, устойчивость к влиянию внешних воздействий, высокая фоточувствительность и кратность фотоответа, а также способность к фотоструктурированию, позволяют успешно применять фоточувствительные слои системы As-Se-S для регистрации оптической информации [1-2].

Целью исследования являлась разработка технологии получения тонкопленочных структур на основе системы As-Se-S на протяженные гибкие основы с максимумом спектральной чувствительности для лазерного излучения $\lambda=532$ nm и исследование их электрофизических и оптических свойств.

Эксперимент

В качестве гибкой основы для получения тонкопленочных структур системы As-Se-S был выбран полиэтилентерефталат толщиной 180 μm с предварительно нанесенным светопропускающим электродом Cr толщиной порядка 10^{-2} μm . При термическом напылении в вакууме механической смеси $X\text{at.}\% \text{As}_2\text{S}_3:(100-X)\text{at.}\% \text{As}_2\text{Se}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, и, согласно закону Вегарда, наблюдается линейная зависимость ширины запрещенной зоны от процентного содержания смешиваемых компонент [3-4]. Подбор величины X в соотношении $X\text{at.}\% \text{As}_2\text{S}_3:(100-X)\text{at.}\% \text{As}_2\text{Se}_3$ позволяет получить слой ХСП с максимумом спектральной фоточувствительности для заданной длины волны излучения. Особенность получения тонких слоев системы $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ методом термического испарения в вакууме связана с инконгруэнтным характером испарения загружаемого в испаритель состава. В процессе расплавления происходит его разложение, вследствие чего состав получаемых слоев не соответствует исходному материалу. Различие в температурах испарения As_2Se_3 и As_2S_3 приводит также к обеднению исходного состава механической смеси одним из материалов при получении тонких слоев на подложки большой протяженности. Кроме того, слои ХСП осаждаются на холодную подложку, так как процесс размягчения лавсана начинается при температурах свыше 85°C . Это накладывает ограничения на временной интервал нахождения лавсановой ленты в зоне конденсации испаряемого материала.

Технология получения тонких слоев ХСП разрабатывалась с учетом изложенных выше особенностей процесса осаждения составов $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ на гибкие подложки большой протяженности. Принципиальная схема установки для вакуумного напыления ХСП представлена на рис.1.

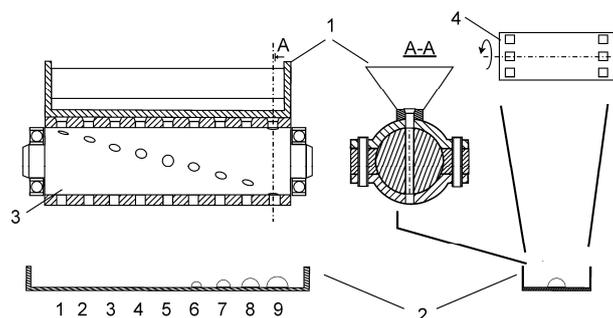


Рис.1. Схема испарителя и дозатора:

1) бункер для испаряемого материала, 2) испаритель, 3) дозатор, 4) подложка.

Механическая смесь загружается в бункер (1) и при помощи дозатора (3) подается в испаритель (2). Дозатор состоит из вала, в котором через каждые 20 градусов изготовлены 9 сквозных отверстий. При вращении вала на испаритель (2) через равные промежутки времени подаются одинаковые по весу порции испаряемого вещества. Вес каждой порции материала не превышает 1/50 от веса испарителя. В начальной стадии процесса напыления на разогретый до заданной температуры испаритель подается первая доза материала, и с началом процесса испарения включается лентопротяжный механизм (4), который перемещает лавсановую ленту через зону конденсации. В дальнейшем последовательное поступление материала происходит на соседние участки испарителя, длина которого допускает независимое испарение каждой дозы материала. На рис.1 показан заключительный этап работы дозатора, когда порция номер 6 заканчивает испаряться, а последняя порция номер 9 только поступила в испаритель. Перемещение пленки через зону конденсации осуществлялось при помощи лентопротяжного механизма, позволяющего плавно изменять скорость движения лавсановой основы. Толщина осаждаемой пленки ХСП обеспечивалась скоростью прохождения ленты через зону конденсации. Для избегания процесса коробления ленты длина зоны конденсации была минимизирована до 12 см, а в случае необходимости проводилось многократное прохождение основы через зону конденсации в прямом и обратном направлении. Необходимая толщина тонких пленок обеспечивалась скоростью движения ленты и количеством проходов основы через зону конденсации. Модернизация вакуумного оборудования, разработка испарителей и усовершенствование технологии позволили получить тонкопленочные покрытия ХСП системы $As_2Se_3 - As_2S_3$ на лавсановые основы протяженностью до 5 м в интервале толщин полупроводникового слоя $0,2 \div 2,5 \mu m$. Оптимальная толщина фоточувствительных полупроводниковых слоев для ФТП процесса находились в интервале толщин $1,5-2 \mu m$. В этих слоях коэффициент поглощения $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$, что удовлетворяет условию максимальной эффективности преобразования квантов света в электронно-дырочные пары. Исследования спектральной зависимости фототока, определяемого как отношение разности светового и темного токов к мощности падающего излучения P , показали максимум спектральной чувствительности при $\lambda = 532 \text{ nm}$ для тонких пленок (толщиной $\sim 1,5 \mu m$) состава 67at.% As_2S_3 :33at.% As_2Se_3 (кривая 1, рис.2).

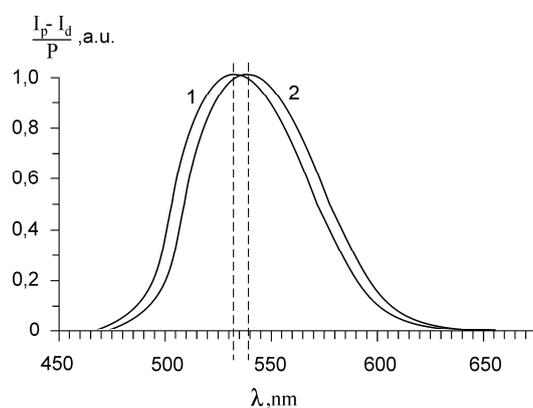


Рис.2. Спектральная зависимость фототока тонких пленок системы 67at.% As_2S_3 :33at.% As_2Se_3 :
1) $T=22^\circ C$; 2) $T=79^\circ C$.

Для применения полученных слоев в системах регистрации оптической информации необходимо учитывать температурное смещение спектральной зависимости фоточувствительности при нагреве слоя ХСП от комнатной температуры до температуры записи [5-6]. В частности, для применения слоёв ХСП в фототермопластическом (ФТП) процессе необходимо учитывать нагрев носителя до температуры размягчения термопластического слоя. Для термопластика на основе poly-N-ерохурго-рулcarbazole температура записи при ФТП процессе составляет 79°C . Спектральная зависимость фототока при температуре 79°C представлена на рис.2 (кривая 2). Максимум относительной спектральной чувствительности при $T=79^{\circ}\text{C}$ для состава $67\text{at.}\%\text{As}_2\text{S}_3:33\text{at.}\%\text{As}_2\text{Se}_3$ находится при $\lambda=540\text{ nm}$ (кривая 2, рис.2). Тонкие пленки ХСП с максимумом спектральной чувствительности вблизи $\lambda=532\text{ nm}$ при температуре 79°C были получены для состава при соотношении компонент $72\text{at.}\%\text{As}_2\text{S}_3:28\text{at.}\%\text{As}_2\text{Se}_3$. Для такого состава максимум спектральной чувствительности при $T=22^{\circ}\text{C}$ находится вблизи $\lambda=526\text{ nm}$ (кривая 1, рис.3), а при $T=79^{\circ}\text{C}$ смещается в длинноволновую область спектра до $\lambda=532\text{ nm}$ (кривая 2, рис.3).

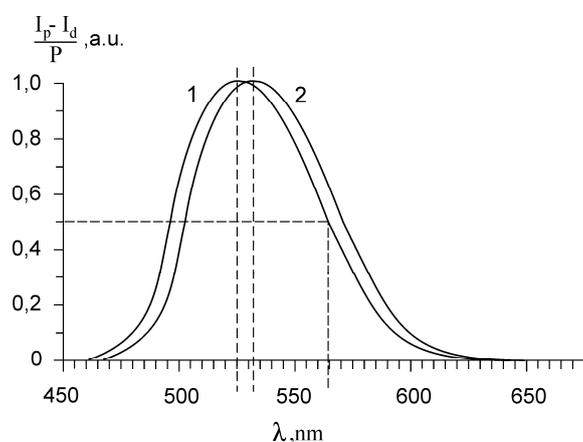


Рис.3. Спектральная зависимость фототока тонких пленок системы $72\text{at.}\%\text{As}_2\text{S}_3:28\text{at.}\%\text{As}_2\text{Se}_3$:
1) $T=22^{\circ}\text{C}$; 2) $T=79^{\circ}\text{C}$.

Оптическая ширина запрещенной зоны определена из измерения спектральной зависимости пропускания в области, в которой можно не учитывать интерференционные эффекты (пропускание слоя $\leq 10\%$) [7]. Образцы для измерения пропускания были получены на прозрачные стеклянные подложки (К-8) на основе состава $72\text{at.}\%\text{As}_2\text{S}_3:28\text{at.}\%\text{As}_2\text{Se}_3$ в интервале толщин $0,5\text{-}0,9\mu\text{m}$. Выбор толщин слоев ХСП обусловлен сохранением соотношения $0,5 \leq \alpha d \leq 1$ (α – коэффициент поглощения, d – толщина слоя ХСП), при котором ошибки расчета коэффициента поглощения α будут минимальными. Для сохранения стехиометрии исследуемых составов стеклянные подложки крепились к движущейся лавсановой ленте, и слои ХСП осаждались на стекло при тех же условиях, что и на структуру лавсан-хром, на которых измерялась спектральная зависимость фототока. Спектральная зависимость пропускания для двух образцов тонких пленок ХСП (с толщинами $0,58$ и $0,82\mu\text{m}$) представлена на рис.4.

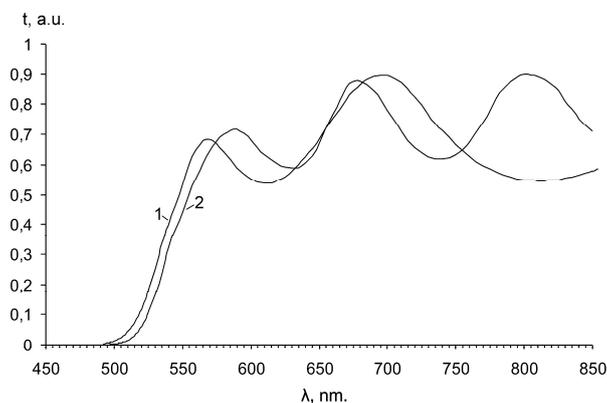


Рис.4. Спектральная зависимость пропускания тонких пленок $72\text{at.}\%\text{As}_2\text{S}_3:28\text{at.}\%\text{As}_2\text{Se}_3$: 1) $0,58\mu\text{m}$, 2) $0,82\mu\text{m}$.

При значениях коэффициента поглощения $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ оптическую ширину запрещенной зоны ХСП в [8] рекомендуется определять из соотношения $(\alpha \text{ hv})^{1/2} = f(\text{hv})$. На рис.5 представлена зависимость $\alpha = f(\text{hv})$ для области сильного поглощения, когда интерференционные эффекты игнорируются.

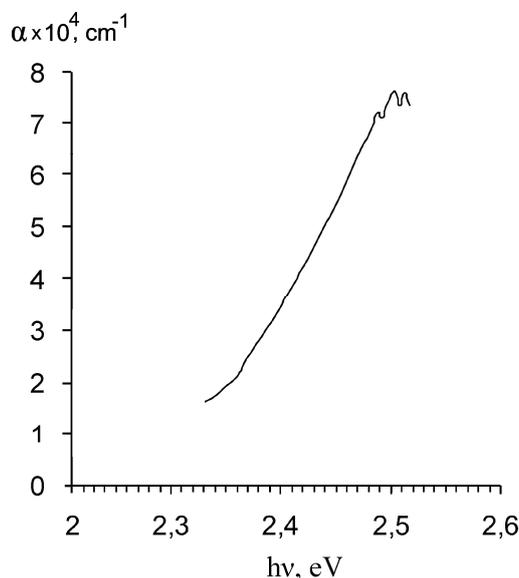


Рис.5. Зависимость коэффициента поглощения от энергии квантов для состава 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 .

Как видно из рис.5, в области энергии фотонов от 2,35 eV до 2,55 eV наблюдается слабое отклонение зависимости α от hv от прямой линии. На рис.6 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения, построенная в координатах $(\alpha \text{ hv})^{1/2} = f(\text{hv})$. Оптическая ширина запрещенной зоны аморфного полупроводника состава 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 , определенная по экстраполяции прямолинейного участка зависимости $(\alpha \text{ hv})^{1/2} = f(\text{hv})$ к $\alpha = 0$, равна $E_0 \cong \sim 2,2 \text{ eV}$.

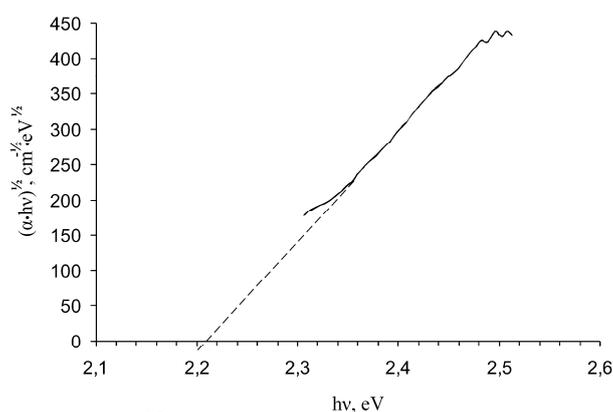


Рис.6. Зависимость $(\alpha \text{ hv})^{1/2} = f(\text{hv})$ для тонких пленок 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 .

В [8-9] предлагается также оптическую ширину запрещенной зоны определять по экстраполяции прямолинейного участка зависимости $\alpha^{1/2} = f(\text{hv})$ к $\alpha = 0$ в области сильного поглощения при значениях $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Построение зависимости $\alpha^{1/2} = f(\text{hv})$ для тонких пленок состава 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 показало наличие прямолинейного участка в интервале энергий квантов 2,32 – 2,5 eV (рис.7). Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемого полупроводника определялась по экстраполяции прямолинейного участка зависимости $\alpha^{1/2} = f(\text{hv})$ к $\alpha = 0$. Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводника состава 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 , определенная по такой методике (рис.7), находится вблизи значения 2,2 eV.

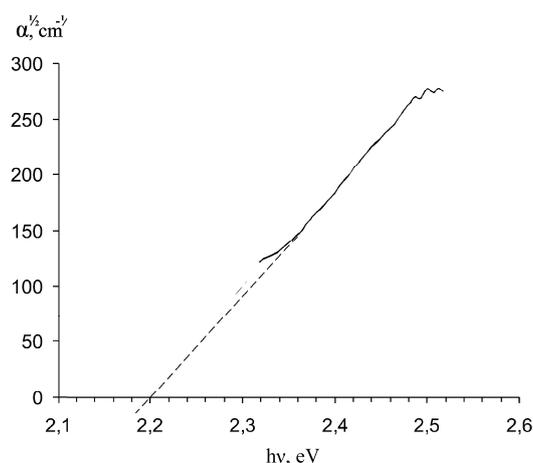


Рис.7. Зависимость $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$ для тонких пленок 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 .

Согласно Моссу [10], ширину запрещенной зоны полупроводника также можно оценить из спектральной зависимости фототока. По такой методике оптическая ширина запрещенной зоны будет равна энергии фотонов, при которой фототок равен 0,5 от максимального значения. Величина ширины запрещенной зоны, определенная таким методом (кривая 1, рис.3), показывает значение вблизи 2,19 eV.

В таблице представлены расчетные и экспериментальные значения оптической ширины запрещенной зоны для состава ХСП системы 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 .

Таблица

Методы определения оптической ширины запрещенной зоны

N	Метод определения оптической ширины запрещенной зоны	E_0 , eV
1	Расчет согласно теории Вегарда	2,2
2	Из зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$	2,2
3	Из зависимости $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$	2,2
4	Из спектральной зависимости фототока по Моссу	2,19

Изучение электрофотографических характеристик проводилось по известной методике [11], которая основана на снятии временных характеристик спада поверхностного потенциала заряженного в поле коронного разряда тонкого слоя ХСП. По временным зависимостям спада поверхностного потенциала определялись предельный потенциал зарядки поверхности V_0 (V), темновое и световое удельное сопротивление ρ_t и ρ_s ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$) и величина электрофотографической чувствительности S_{FE} ($\text{Ix}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Исследования температурной зависимости кинетики спада потенциала для состава 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 при освещенности 0,6 lx представлены на рис.8.

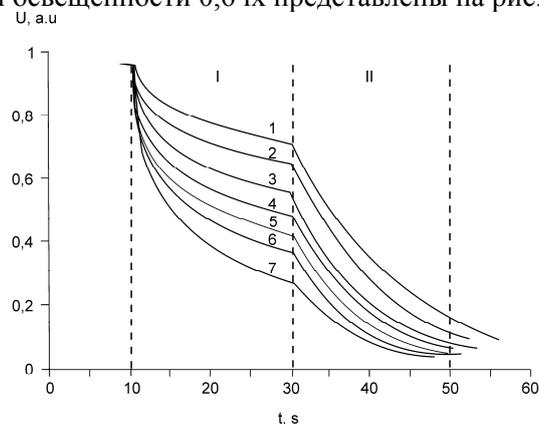


Рис.8. Температурная зависимость кинетики спада поверхностного потенциала: 1) 24 $^{\circ}\text{C}$; 2) 30 $^{\circ}\text{C}$; 3) 40 $^{\circ}\text{C}$; 4) 50 $^{\circ}\text{C}$; 5) 60 $^{\circ}\text{C}$; 6) 70 $^{\circ}\text{C}$; 7) 79 $^{\circ}\text{C}$.

Из графика, представленного на рис.8, были получены зависимости темнового и светового удельного сопротивления от температуры (рис.9а).

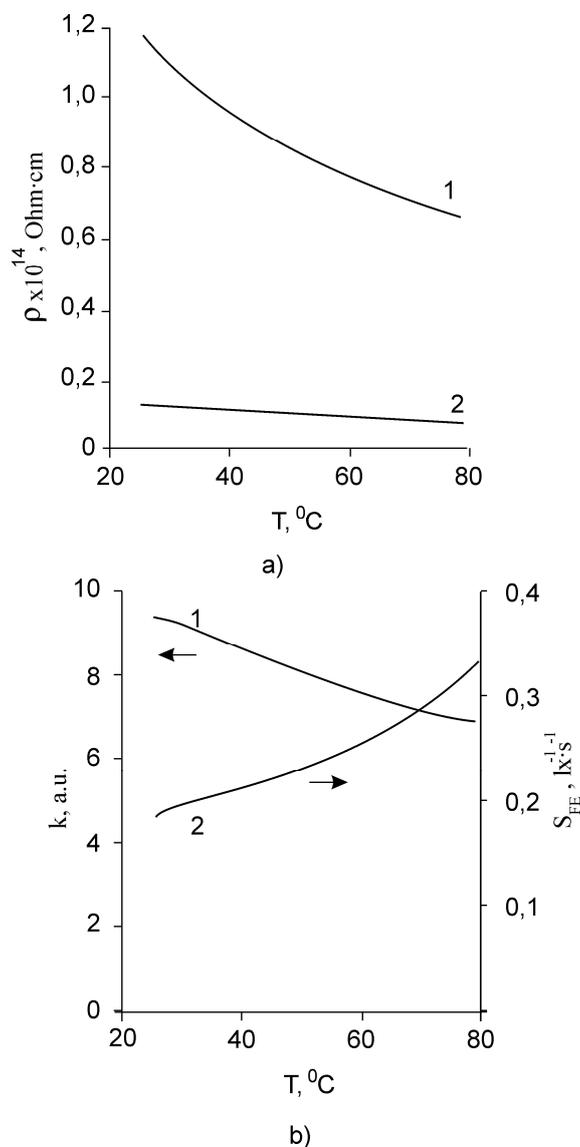


Рис.9. Температурная зависимость: а) темнового (кривая 1) и светового (кривая 2) удельного сопротивления, б) кратности фотоответа (кривая 1) и электрофотографической чувствительности (кривая 2).

Темновое удельное сопротивление (рис.9а) уменьшается с $1,2 \cdot 10^{14}$ Ohm·cm при $T=24$ °C до $5 \cdot 10^{13}$ Ohm·cm при $T=79$ °C, в то время как световое удельное сопротивление изменяется от $1,3 \cdot 10^{13}$ Ohm·cm ($T=24$ °C) до $7 \cdot 10^{12}$ Ohm·cm ($T=79$ °C). Увеличение с ростом температуры электрофотографической чувствительности (кривая 2 рис. 9б) обусловлено уменьшением светового удельного сопротивления (кривая 2, рис. 9а). Однако при этом происходит уменьшение кратности фотоответа k (кривая 1 рис.9б), определяемой как отношение светового удельного сопротивления к темновому, что существенно ухудшает контрастность скрытого электростатического изображения при ФТП процессе.

На основании вышеизложенных результатов можно сделать вывод, что в системе As_2S_3 - As_2Se_3 в области состава 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 образуется непрерывный ряд твердых растворов. Оптическая ширина запрещенной зоны для состава 72at.% As_2S_3 :28at.% As_2Se_3 составляет 2,2eV. Максимум спектральной фоточувствительности данного состава находится вблизи $\lambda=532$ nm, что позволяет успешно применять полученные слои для создания фототермопластических носителей с целью регистрации оптической и голографической информации в лазерном излучении $\lambda=532$ nm.

Выводы

Разработанная технология получения тонкопленочных структур системы As-Se-S на протяженные гибкие основы позволяет получать фоточувствительные слои со стабильными электрофизическими параметрами на лавсановые подложки протяженностью до 5 м. Высокие значения электрофотографической чувствительности и кратности фотоответа позволят успешно применять полученные тонкопленочные структуры в системах регистрации оптической информации.

Литература:

1. TETERIS, J. REINFELDE, M. Holographic recording in amorphous chalcogenide semiconductor thin films. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 326-327, p.494-499.
2. SCHAFFERT, R. *Electrophotography*. New York: Focal Press, 1965. 448 p.
3. *Твердые растворы в полупроводниковых системах*. Справочник. / Под ред. В.С. ЗЕМСКОВА и др. Москва: Наука, 1978. 371 с.
4. ДОМАШЕВСКАЯ, Э.П. и др. Закон Вегарда и сверхструктурная фаза в эпитаксиальных гетероструктурах. В: *Физика и техника полупроводников*, 2005, 39, 3, с.354-360.
5. ЛЮБИН, В.М., КОЛОМИЕЦ, Б.Т. Электрические и фотоэлектрические свойства слоев селенида мышьяка. В: *Физ.тв. тела*. 1962, 4, 2. с.401-406.
6. MAIN, C., OWEN, A. *Electronic and structural properties of amorphous semiconductors*. New York: Academic Press, 1973. 527 p.
7. GIULIA, M.D. et al. Optical properties of GSS thin films. In: *Applied Physics*, 1987, 62, 10, p.4231-4235.
8. МОТТ, Н., ДЭВИС, Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Москва: Мир, 1982. 658 с.
9. АНДРИЕШ, А. и др. *Стеклообразный сульфид мышьяка и его сплавы*. Кишинев: Штиинца, 1981. 211 с.
10. MOSS, T. *Photoconductivity, reports on progress in physics*. 1965, 28, p.15-60.
11. БУЗДУГАН, А.И. *Фотоэлектрические свойства слоёв на основе стеклообразного сульфида мышьяка в электрофотографическом режиме*. / Дисс.... канд. физ.-матем. наук. Кишинёв, 1983. 210 с.

Prezentat la 01.06.2015