

Плазмон-стимулированное фотолегирование в тонкослойной структуре As_2S_3 –Ag

© И.З. Индутный, В.И. Минько, Н.В. Сопинский[✉], П.М. Литвин

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,
03028 Киев, Украина

[✉]e-mail: sopinsky@ua.fm, sopinsky@isp.kiev.ua

Поступила в редакцию 28.05.2019 г.

В окончательной редакции 05.07.2019 г.

Принята к публикации 18.07.2019 г.

Впервые проведены исследования влияния возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на границе серебро–халькогенидное стекло на фотостимулированную диффузию серебра в халькогенид. Для возбуждения плазмонов использовалась высокочастотная алюминиевая дифракционная решетка с периодом 248.5 нм, на которую наносилась двухслойная структура Ag– As_2S_3 . Было установлено, что процесс фотостимулированной диффузии серебра в слой халькогенида ускоряется (т.е. фоточувствительность такой структуры возрастает), когда во время экспонирования на границе Ag– As_2S_3 возбуждается поверхностный плазмон-поляритон. Фиксация фотостимулированных изменений оптических характеристик структуры, в том числе и на начальной стадии процесса фотодиффузии, осуществлялась путем регистрации динамики изменений характеристик плазмонного возбуждения со временем экспонирования.

Ключевые слова: поверхностные плазмон-поляритоны, субволновые решетки, халькогенидное стекло, Ag, As_2S_3 .

DOI: 10.21883/OS.2019.11.48529.201-19

Введение

Открытый М.Т. Костышиным, Е.В. Михайловской и П.Ф. Романенко эффект фотографической чувствительности структур полупроводник–металл [1] послужил основой развития целой области исследований фотостимулированных процессов в поликристаллических и аморфных тонкослойных структурах [2], в частности фотостимулированного взаимодействия серебра с пленками халькогенидных стекол (ХС). На основе исследований механизма этого явления разработаны высокоразрешающие регистрирующие среды и технологии их практического использования в качестве неорганического резиста [3,4], сред для голографии и интерференционной литографии [5,6] записи информации [7], в оплотехнике [8,9] и др.

Фотостимулированное взаимодействие в тонкопленочной структуре ХС–Ag является сложным явлением, включающим фотоэлектрические процессы, фотостимулированный массоперенос, химическое взаимодействие диффундирующих компонентов [10,11]. Эта сложность процесса обусловила и разную терминологию, которая применялась в литературе для данного явления, в частности, фотолегирование (photodoping) [10,12], фотодиффузия [11,13], фоторастворение [14]. Каждый из этих терминов отражает определенные особенности процесса и все они могут использоваться как синонимы. Но первым и определяющим этапом этого явления является поглощение фотоактивного света в области границы ХС–Ag, причем интенсивность процесса фотолегирова-

ния серебром зависит от интенсивности света на этой границе.

Известно также, что на границе серебра с диэлектриком (которым по сути и является ХС) можно возбудить поверхностные плазмон-поляритоны (ППП), которые характеризуются локализацией электрического поля как раз у границы с диэлектриком [15,16]. Причем вблизи границы напряженность электромагнитного поля значительно выше, чем возбуждающего излучения, что может стимулировать фотолегирование и существенно повысить чувствительность структур ХС–Ag. Такие исследования еще не проводились из-за трудностей возбуждения плазмонов на границе Ag с диэлектриком с высоким значением показателя преломления (около 3). Возбуждение ППП в таких условиях светом видимого диапазона спектра возможно посредством формирования на поверхности металла высокочастотной субволновой решетки с пространственной частотой около 4000 nm^{-1} . Это и обусловило цель данной работы: установить корреляцию между возбуждением поверхностных плазмон-поляритонов на границе халькогенидное стекло–серебро и фотолегированием металла в слой ХС. В качестве объекта исследований выбрана наиболее изученная структура As_2S_3 –Ag, которая чаще всего используется в качестве модельной.

Эксперимент

Подложками для образцов служили алюминиевые решетки на полированных стеклянных пластинах, изго-

товленные с помощью интерференционной литографии на основе вакуумных халькогенидных фоторезистов. Методика изготовления таких решеток подробно описана в наших предыдущих работах [17,18]. Дифракционные решетки, сформированные на термически осажденной в вакууме Al-пленке, покрывались диэлектрическим слоем MgF_2 толщиной 40 nm, на который осаждался непрозрачный слой серебра толщиной 80 nm (оба указанных слоя тоже наносились методом термического напыления в вакууме). Затем на серебро термически осаждался в вакууме слой халькогенида As_2S_3 толщиной 70 nm. Толщина слоев контролировалась в процессе осаждения с помощью градуированного кварцевого измерителя толщины КИТ-1 и измерялась после осаждения с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Для определения формы профиля штрихов и глубины рельефа решетки использовался микроскоп атомных сил Dimension 3000 Scanning Probe Microscope (Digital Instruments Inc., Tonawanda, NY, USA).

Экспонирование структуры As_2S_3 -Ag осуществлялось со стороны халькогенида p -поляризованным излучением He-Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ nm). Как известно [2,10,11], область светочувствительности структур ХС-Ag в основном коррелирует со спектром поглощения соответствующего халькогенида. Поэтому структура As_2S_3 -Ag малочувствительна к излучению этой длины волны, поскольку пленки As_2S_3 являются слабо поглощающими в этой области спектра. Это дает возможность достаточно подробно исследовать именно начальный этап фотолегирования в данной структуре.

Регистрация возбуждения ППП в структурах As_2S_3 -Ag проводилась путем измерения зависимостей зеркального отражения p -поляризованного излучения того же лазера R_p от угла падения θ . Как экспонирование, так и регистрация возбуждения ППП в структурах As_2S_3 -Ag проводилась на стенде, смонтированном на основе гониометра Г5М и столика Федорова ФС-5, что позволяло менять угол падения θ в пределах $0-90^\circ$ с точностью 0.01° . Образец ориентировался таким образом, чтобы штрихи решетки были перпендикулярны плоскости падения света (азимутальный угол $\varphi = 0^\circ$, точность установки 0.1°). Плотность мощности падающего на образец света составляла $I_p^0 \cos \theta$, при экспонировании величина I_p^0 равнялась 32 mW/cm², а при регистрации возбуждения ППП для уменьшения влияния зондирующего света на исследуемую светочувствительную структуру она уменьшалась на два порядка и составляла 0.3 mW/cm².

Полученные результаты и их обсуждение

Для того чтобы возбудить ППП на поверхности серебряной решетки (на границе As_2S_3 -Ag), нужно удовлетворить условие сохранения квазиимпульса с учетом компонент волновых векторов падающего излучения

и плазмон-поляритонов, параллельных поверхности решетки, а также обратного вектора решетки. Поскольку в нашем случае обратный вектор решетки $G = 2\pi/d$ (d — период решетки) лежит в плоскости падения падающего излучения, это условие можно записать в скалярном виде [19]

$$\text{Re}(k_{\text{SPP}}) = nk_0 \sin \theta \pm mG, \quad (1)$$

где $\text{Re}(k_{\text{SPP}})$ — действительная часть комплексного волнового вектора ППП, $k_0 = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор падающего излучения с длиной волны λ ; m — дифракционный порядок, целое число $m \neq 0$; мы будем ограничиваться только первым дифракционным порядком, $m = 1$; $n = \sqrt{\epsilon}$ — показатель преломления окружающей среды с диэлектрической проницаемостью ϵ . В нашем случае диэлектрической средой, которая граничит с поверхностью Ag, является As_2S_3 . В этой работе мы будем использовать решетки с небольшой глубиной модуляции (до 25%), поэтому для приблизительной оценки величины волнового вектора ППП можно применить выражение, полученное для случая плоской границы раздела полубесконечных сред [16]. Кроме того, его можно упростить, учитывая, что для Ag в этой области спектра абсолютная величина действительной части диэлектрической проницаемости (которая является отрицательной) значительно больше мнимой части: $|\epsilon_1| \gg |\epsilon_2|$. В этом приближении

$$\text{Re}(k_{\text{SPP}}) = nk_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1}{(\epsilon_1 + \epsilon)}}. \quad (2)$$

Решив уравнение (1) с учетом (2) относительно $\sin \theta$, можно определить резонансный угол падения θ_r , при котором можно возбудить ППП для данной решетки, выбранной длины волны и данной диэлектрической среды. И наоборот, исходя из требуемого значения резонансного угла падения можно определить необходимый для этого период решетки. При проведении этих расчетов значение ϵ_1 для Ag было взято из работы [20] ($\epsilon_1 = -18.28$), а показатель преломления n для As_2S_3 из [2] ($n = 2.40$). Следует отметить, что θ_r является углом падения луча в слое ХС на поверхность серебра. Угол падения луча в воздухе на слой ХС (θ_a) можно определить с помощью закона Снеллиуса. Для удобства измерений необходимо было ограничиться небольшими значениями θ_a (менее 30°). Установлено, что в нашем случае для этого необходимы решетки с периодом меньше 250 nm.

Учитывая результаты этого анализа, мы изготовили образцы, в которых период решетки составил 248.5 nm. На рис. 1 приведены АСМ изображения и поперечное сечение такого образца с глубиной модуляции около 25%.

В среде воздуха ($n = 1$) для таких высокочастотных решеток выполняется условие $\lambda/d > n[\epsilon_1/(\epsilon_1 + 1)]^{1/2} + 1$ и возбуждений ППП на границе Ag-воздух не существует во всем возможном интервале углов падения [21]. На рис. 2 (кривая 1) показана угловая зависимость зеркального отражения

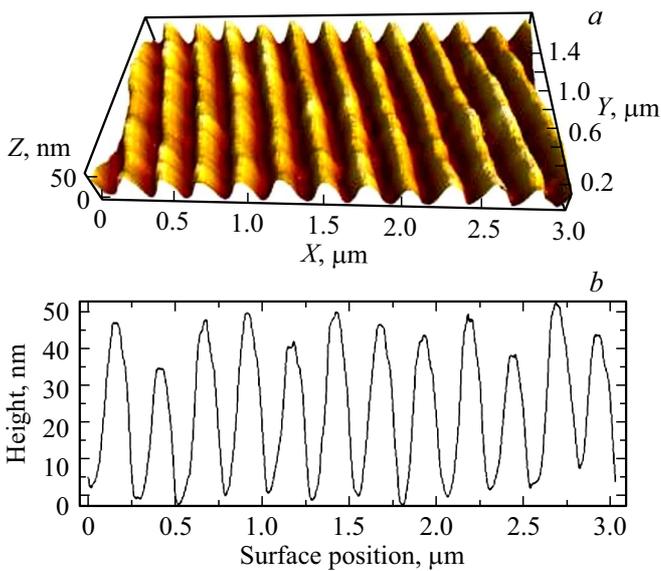


Рис. 1. АСМ изображение (а) и поперечное сечение (b) решетки с периодом 248.5 нм.

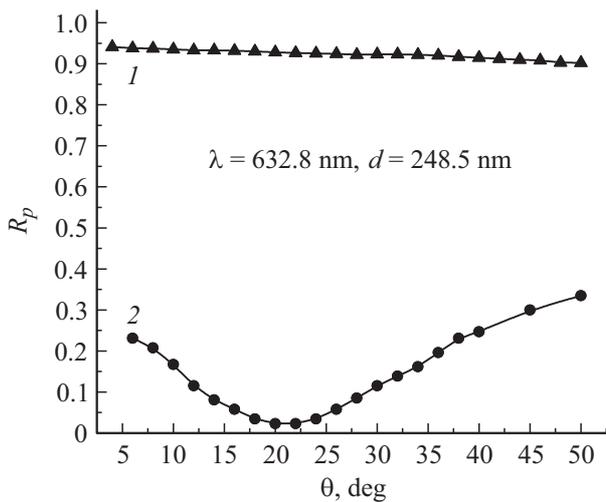


Рис. 2. Зависимость R_p от угла падения для серебряной решетки с периодом 248.5 нм (кривая 1) и для той же решетки, покрытой слоем As_2S_3 толщиной 70 нм (кривая 2).

p -поляризованного света от такой решетки, покрытой серебром. Наблюдается плавная угловая зависимость R_p , характерная для плоского образца. Однако для образцов, где серебро покрыто слоем As_2S_3 достаточной толщины, на границе $Ag-As_2S_3$ выполняется условие $n[\epsilon_1/(\epsilon_1 + n^2)]^{1/2} + 1 \geq \lambda/d \geq n[\epsilon_1/(\epsilon_1 + n^2)]^{1/2}$ и возможно возбуждение ППП [21]. В нашем случае толщина слоя As_2S_3 составляет $h = 70$ нм, соответственно оптическая толщина $nh = 168$ нм и почти все электрическое поле плазмонного возбуждения сконцентрировано в слое ХС. Поэтому для определения резонансного угла падения на границе $Ag-As_2S_3$ можно использовать с достаточной точностью приведенные выше выражения для

полубесконечной диэлектрической среды. Рассчитанное с учетом закона Снеллиуса значение резонансного угла падения луча в воздухе на слой ХС данного образца для указанных выше значений ϵ_1 и n равняется $\theta_a = 20.7^\circ$.

На рис. 2 кривая 2 соответствует угловой зависимости R_p для структуры высокочастотная Ag решетка–слой As_2S_3 . Наблюдается глубокий минимум отражения при значении угла падения около 21° , что почти совпадает с рассчитанным положением θ_a . Это свидетельствует о том, что использованные приближения в данном случае достаточно корректны. Для того чтобы исследовать взаимосвязь между фотолегированием и возбуждением ППП на границе $Ag-As_2S_3$, тождественные образцы экспонировались неослабленным лучом лазера с плотностью мощности $I_p^0 \cos \theta$ ($I_p^0 = 32$ мВт/см²) в течение различных промежутков времени, после каждого экспонирования сканировалась угловая зависимость R_p , при этом величина I_p^0 составляла 0.3 мВт/см².

На рис. 3 кривые 1–5 отражают динамику изменения характеристик плазмонного возбуждения от начального, неэкспонированного, образца (кривая 1) до экспонированного в течение 50 с. Видно, что с ростом экспозиции минимум отражения сдвигается в сторону больших значений угла падения, при этом его глубина уменьшается, полуширина растет, растет также величина отражения во всем исследуемом диапазоне углов падения. Экспонирование образцов в этом случае осуществлялось излучением, падающим перпендикулярно поверхности образца ($\theta_{exp} = 0^\circ$), т.е. во время экспонирования ППП не возбуждался.

На рис. 4 представлены аналогичные результаты для тождественных образцов, которые экспонировались тем же излучением, но под углом $\theta_{exp} = 21^\circ$, что соответствует резонансному углу возбуждения ППП. При этом поверхностная плотность интенсивности падающего све-

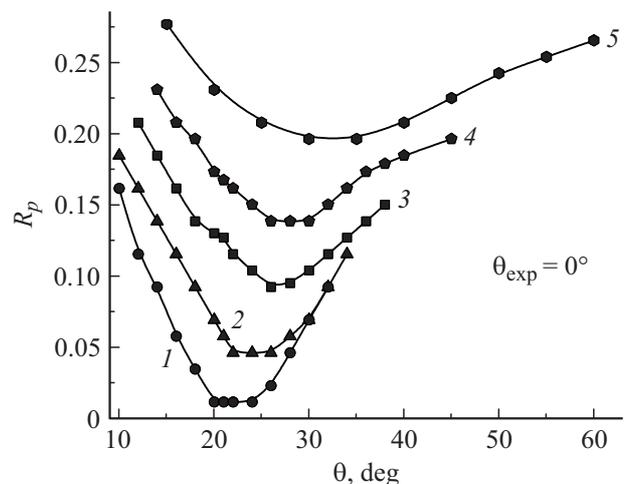


Рис. 3. Зависимость R_p от угла падения для структуры серебряная решетка–70 нм As_2S_3 : неэкспонированной (кривая 1) и экспонированной в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 50 с (5). Экспонирующий луч перпендикулярен к поверхности образца ($\theta_{exp} = 0^\circ$).

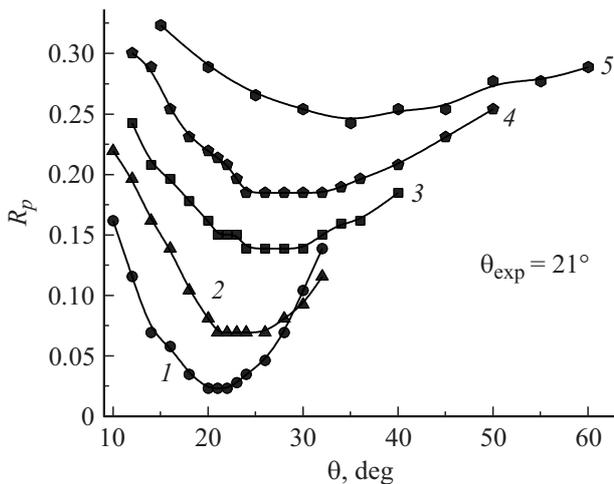


Рис. 4. Результаты, аналогичные рис. 3, но для экспонирования под углом 21° : неэкспонированная структура (кривая 1), экспонированная в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 50 (5) s.

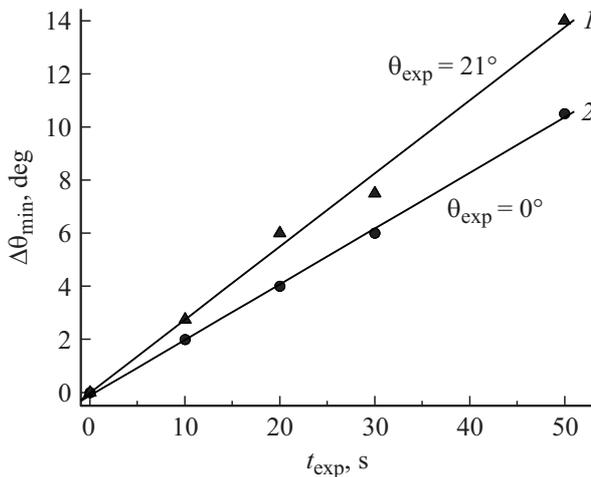


Рис. 5. Зависимость углового смещения ($\Delta\theta_{\min}$) минимума R_p от времени экспонирования образцов под углом 21° (1) и нормально к его поверхности (2).

та уменьшалась на 7% по сравнению с нормальным падением, но интенсивность электромагнитного поля у границы Ag–As₂S₃ росла благодаря возбуждению ППП. Из рисунка видно, что в данном случае деградация минимума отражения, связанного с возбуждением ППП, происходит эффективнее с увеличением времени экспонирования, несмотря на несколько меньшую поверхностную плотность интенсивности падающего света: смещение минимума ППП, уменьшение его глубины, рост полуширины и величины отражения во всем исследуемом диапазоне углов падения происходит быстрее по сравнению с экспонированием при $\theta_{\text{exp}} = 0^\circ$. На рис. 5 показаны зависимости сдвига минимума ($\Delta\theta_{\min}$) от времени экспонирования образцов под углом 21° (1) и нормально к его поверхности (2). Наблюдается 33% рост $\Delta\theta_{\min}$ в результате экспонирования под углом,

соответствующим возбуждению ППП, по сравнению с экспонированием нормально к поверхности образца. При временах экспонирования $\geq 30\text{--}50$ s в области освещения появляется видимое глазом пятно, соответствующее изменению оптических характеристик структуры вследствие фотолегирования серебра в As₂S₃. Это видимое изменение появляется при меньших временах экспонирования и более выражено для образца, экспонированного под углом 21° .

Как показано в предыдущих работах [11,22], в результате фотостимулированной диффузии Ag в As₂S₃ происходят существенные изменения оптических констант легированного слоя ХС, в частности растет величина коэффициента поглощения в области края межзонных переходов и увеличивается показатель преломления. Рост показателя преломления среды, граничащей с металлом, должен сопровождаться увеличением резонансного угла θ_a , соответствующего возбуждению ППП в такой структуре. Такое смещение резонанса со временем экспонирования и наблюдается в эксперименте (рис. 3–5). Если допустить, что серебро равномерно распределяется по толщине в слое As₂S₃, соответственно равномерно изменяя показатель преломления, то, используя формулы (1) и (2), можно оценить, насколько изменится n легированного слоя As₂S₃. Получим, что за 50 s экспонирования n изменится от 2.40 до 2.49 для образца, экспонированного нормально к его поверхности и до 2.52 для экспонированного под углом 21° .

Если предположить, что показатель преломления изменяется пропорционально концентрации серебра (по крайней мере на начальном этапе при малых концентрациях) и использовать экспериментальные значения n для нелегированных и фотолегированных слоев As₂S₃ с известной концентрацией серебра [11], то можно оценить, какая эффективная толщина серебра фоторастворилась в слое As₂S₃ толщиной 70 nm, нанесенном на серебряную решетку за 50 s экспонирования. Получим значение 3.2 nm при экспонировании нормально к поверхности образца и 4.2 nm при освещении под углом 21° , т.е. увеличение на треть вследствие возбуждения ППП.

Однако такие оценки расходования серебра являются лишь приблизительными, поскольку распределение концентрации фотодиффундирующего серебра на начальном этапе не является равномерным по толщине слоя As₂S₃ [11]. В течение этого начального этапа (так называемый индукционный период) поток серебра мало интенсивный и происходит формирование промежуточного легированного слоя оптимальной концентрации, что соответствует атомному содержанию серебра в 32%. Индукционный период переходит в основной этап фотолегирования с интенсивной фотодиффузией серебра, когда оптимально легированный слой достигает толщины 18 nm, при этом растворяется 6 nm серебра [23]. При дальнейшем экспонировании этот концентрационный профиль с крутым передним фронтом распространяется в пленке As₂S₃, пока не достигнет внешней границы пленки или не иссякнет слой Ag. При этом кинетика

процесса выходит на насыщение. Таким образом, в нашем случае мы исследовали фактически начальный этап фотолегирования, который в предыдущих работах почти не исследовался.

Еще одним результатом фотостимулированной диффузии Ag в As_2S_3 в течение начального этапа является увеличение полуширины резонансной кривой ППП и уменьшение глубины минимума отражения. Этот эффект может быть связан с неоднородностью фронта диффузии — диффузия серебра начинается в наиболее дефектных точках границы Ag — As_2S_3 [24,25]. В результате поверхность металлической решетки становится шероховатой, причем со временем экспонирования шероховатость растет, что препятствует эффективному возбуждению ППП.

Заключение

В работе впервые экспериментально показано, что возбуждение ППП на границе Ag- As_2S_3 ускоряет процесс фотостимулированной диффузии серебра в слой халькогенида, то есть способствует повышению фоточувствительности такой структуры. Причем с помощью возбуждения ППП можно не только стимулировать фотолегирование, но и регистрировать изменения оптических характеристик структуры вследствие фотодиффузии, в том числе и на начальной стадии процесса, когда видимые изменения еще отсутствуют.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 2. С. 571; Kostyshin M.T., Mikhailovskaya E.V., Romanenko P.F. // Sov. Phys. Solid State. 1966. V. 8. N 2. P. 451.
- [2] Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
- [3] Yoshikawa A., Ochi O., Nagai H., Mizushima Y. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. N 10. P. 677. doi 10.1063/1.88899
- [4] Tai K.L., Vadimsky R.G., Kemmerer C.T., Wagner J.S., Lambert V.E., Timko A.G. // J. Vac. Sci. Technol. 1980. V. 17. N 5. P. 1169. doi 10.1116/1.570634
- [5] Indutnyi I.Z., Stronski A.V., Kostioukevich S.A., Romanenko P.F., Shepeljavi P.E., Robur I.I. // Opt. Eng. 1995. V. 34. N 4. P. 1030. doi 10.1117/12.197144
- [6] Mitkova M., Kozicki M.N. // J. Non-Cryst. Solids 2002. V. 299–302. Pt. 2. P. 1023. doi 10.1016/S0022-3093(01)01068-7
- [7] Yamamoto Y., Itoh T., Hirose Y., Hirose H. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 8. P. 3603. doi 10.1063/1.323165
- [8] Костышин М.Т., Кулиш Н.Р., Лисица М.П., Романенко П.Ф. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 5. С. 704.
- [9] Hajto J., Ewen P.J.S., Belford R.E., Owen A.E. // Thin Solid Films. 1991. V. 200. N 2. P. 229. doi 10.1016/0040-6090(91)90195-4
- [10] Kolobov A.V., Elliott S.R. // Adv. Phys. 1991. V. 40. N 5. P. 625. doi 10.1080/00018739100101532.
- [11] Индутный И.З. // ЖНиПФиК. 1994. Т. 39. № 6. С. 65.
- [12] Murakami Y., Wakaki M. // Thin Solid Films 2013. V. 542. P. 246. doi 10.1016/j.tsf.2013.06.013
- [13] Sakaguchi Y., Asaoka H., Mitkova M. // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. N 23. P. 235105–1–12. doi 10.1063/1.5000858
- [14] Khan P., Xu Y., Leon W., Adarsh K.V., Vezenov D., Biaggio I., Jain H. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 500. P. 468. doi 10.1016/j.jnoncrsol.2018.09.001
- [15] Поверхностные поляритоны: Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / Под ред. Аграновича В.М., Миллса Д.Л. М.: Наука, 1985. 525 с.
- [16] Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижеский В.Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. Киев: Наукова думка, 1989. 376 с.
- [17] Данько В.А., Индутный И.З., Минько В.И., Шепелявый П.Е. // Автометрия 2010. Т. 46. № 5. С. 103; Dan'ko V.A., Indutnyi I.Z., Min'ko V.I., Shepelyavyy P.E. // Optoelectron. Instrument. Proc. 2010. V. 46. N 5. P. 483. doi 10.3103/S8756699011050116
- [18] Dan'ko V., Dmitruk M., Indutnyi I., Mamykin S., Myn'ko V., Lukaniuk M., Shepeliavyy P., Lytvyn P. // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. Pap. 497. doi 10.1186/s11671-015-1203-x
- [19] Hibbins A.P., Sambles J.R., Lawrence C.R. // J. Mod. Opt. 1998. V. 45. N 5. P. 1019. doi 10.1080/09500349808230894
- [20] Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 12. P. 4370. doi 10.1103/PhysRevB.6.4370
- [21] Gazzola E., Brigo L., Zacco G., Zilio P., Ruffato G., Brusatin G., Romanato F. // Plasmonics 2014. V. 9. N 4. P. 867. doi 10.1007/s11468-013-9624-9
- [22] Индутный И.З., Стецун А.И. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. № 1. С. 83.
- [23] Костышин М.Т., Касярум О.П., Кудрявцев А.А. // УФЖ. 1983. Т. 28. № 5. С. 710.
- [24] Murakami Y., Wakaki M., Kawabata S. // Phys. Stat. Sol. (c) 2008. V. 5. N 5. P. 1283. doi 10.1002/pssc.20077797
- [25] Sava F., Popescu M., Lórinzi A., Velea A. // Phys. Stat. Sol. (b) 2013. V. 250. N 5. P. 999. doi 10.1002/pssb.201248517