

Л.О. Ревуцька, З.Л. Денисова¹, О.В. Стронський¹

НАНЕСЕННЯ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ З РОЗЧИНУ: ВИГОТОВЛЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ (ОГЛЯД)

У даній статті проведено огляд робіт, присвячений процесу виготовлення халькогенідних плівок методом центрифугування із розчину (spin-coated, SC), а також їх структурним, оптичним, тепловим та іншим властивостям, та створенню структур на їх основі.

Технологія виготовлення SC-плівок схожа до нанесення органічних полімерів і не потребує складного обладнання і високих температур. Цей процес відбувається у три етапи: приготування розчину шляхом розчинення порошку масивного скла, нанесення з розчину і термічної обробки

Фізичні властивості SC-плівок багато в чому відрізняються від властивостей плівок, отриманих іншими методами (термічного випаровування (thermal evaporation) або імпульсним лазерним осадженням (pulsed laser deposition)). У статті наведено порівняння кривих рентгенівської дифракції, спектрів комбінаційного розсіювання для об'ємних халькогенідних стекол та плівок, виготовлених різними методами. Також представлені структурні дослідження з використанням FTIR-спектроскопії та високороздільної рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS). Теплові властивості SC-плівок халькогенідних стекол вивчались багатьма дослідниками за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (DSC) Для вивчення оптичних властивостей тонких плівок була використана спектроскопія поглинання. Метод нанесення плівок із розчину є зручним для одержання однорідних світлочутливих аморфних халькогенідних плівок різних композицій. Для плівок, отриманих за даною методикою характерні наступні фотоіндуковані оптичні явища: фотопотемніння, фотоіндукована анізотропія (зокрема, фотоіндукований лінійний дихроїзм), фотоіндукована дифузія металів (Ag-фотодопування) та поляризоване фотодопування, що супроводжується появою оптичної анізотропії.

Всі перераховані властивості халькогенідних плівок, отриманих із розчину, показують їх перспективність для створення елементів і пристроїв фотоніки. За допомогою методу нанодруку та використання халькогенідних плівок, нанесених з розчину, можуть бути виготовлені суб-мікрометрові хвилеводи, мікрокільцеві резонатори, мікроскопічні ІЧ лінзи, різноманітні гібридні неорганічно-органічні фотонні пристрої.

Ключові слова: плівки халькогенідних стекол, метод центрифугування, властивості, застосування.

1. ВСТУП

У серії робіт [1–5] описано новий клас тонких халькогенідних плівок, які є важливим матеріалом для інтегральної фотоніки, завдяки високому коефіцієнту заломлення, високій оптичній нелінійності, малим оптичним втратам у ближній ІЧ-області. Можливість отримання таких плівок з'явилась після того, як було знайдено та описано процес розчинення халькогенідних стекол в органічних розчинниках [1–9]. Аморфні плівки почали отримувати добре відомим методом центрифугування (spin-coating, SC). Раніше цей метод застосовувався для осадження із розчину силікатних стекол та полімерів. Цей метод має ряд переваг у порівнянні з іншими методами, а саме: низька температура при виготовленні плівок та можливість осаджувати плівки великої площі і різної товщини. Проте фізичні властивості халькогенідних плівок, отриманих методом центрифугування, відрізняються від властивостей таких плівок, отриманих іншими методами, наприклад: термічним випаровуванням у вакуумі [10, 11], імпульсним лазерним випаровуванням [12–14], розпиленням [15]. Відмінність пов'язана з присутністю у плівках частки органічного розчинника, що призводить до утворення пористої структури, виникнення дефектів структури, розривів однорідності і зміни таких параметрів плівок, як коефіцієнт заломлення, ширина забороненої зони і шорсткість поверхні [16]. Більшість пристроїв на основі халькогенідних стекол вимагають однорідності і гомогенності осадженого матеріалу.

2. ПРОЦЕС ВИГОТОВЛЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ПЛІВОК МЕТОДОМ НАНЕСЕННЯ З РОЗЧИНУ

Для таких досліджень підбирали пару розчинник-речовина, щоб отриманий розчин можна було осадити на підкладку як аморфну плівку однорідну за товщиною, що не містить мікрочастинок та мікроструктур і відповідну за складом до вихідного матеріалу. Найбільш придатними виявилися органічні розчинники – аміни з низькомолекулярною масою: етилендіамін, *n*-пропіламін, бутиламін. У них легко розчиняються халькогенідні стекла типу As_2S_3 , As_2Se_3 , ця властивість дозволила використовувати такі розчини для осадження плівок товщиною до ~ 2 мкм на великій площі [1, 3]. Механізми розчинення халькогенідів в амінах розглядалися в [17–19]. Черн і Лаукс (Chern G.C., Lauks I.) [1–3] першими повідомили, що плівки аморфних халькогенідів можуть бути нанесеними з амінних розчинів. Для успішного використання таких плівок при побудові різноманітних оптичних пристроїв важливим є збереження в них стехіометричності складу скла. Властивості цих плівок критично залежать від складу матеріалу. Важливими також є характеристики наноколоїдних розчинів (властивості розчинника, в'язкість і т. п.), які використовуються для отримання тонких плівок [8, 9, 20].

Однією із важливих умов отримання якісних плівок, як визначили автори [1–4], є відсутність води і кисню при розчиненні скла As_2S_3 і виготовленні плівок. Навіть 8% води в розчині призводить до утворення осаду в етилендіаміні, а дифракція рентгенівського випромінювання показує наявність суміші оксидних та гідроксидних органічних сполук миш'яку. Тому процес розчинення скла і осадження плівок проводять у чистій кімнаті, у щільно закритих контейнерах та в атмосфері інертних газів (азоту та ін.) [21].

Плівки з розчину можуть наноситися на кремнієві підкладки або підкладки зі скла з використанням тріступеневого процесу, який складається з таких етапів: а) приготування розчину шляхом розчинення порошку масивного скла, б) нанесення з розчину і в) термічної обробки.

Перший етап цього процесу – це приготування розчину скла. Дрібний порошок скла розчиняється в розчинникові перемішуванням за кімнатної температури до повного розчинення. Тривалість цього етапу змінюється в залежності від розчинника і хімічної будови скла. Оскільки може відбуватися преципітація деяких складових частин скла при високих вмістах, обмеження за розчинністю стекл визначається для кожної пари розчинник/скло.

На другому етапі плівки наносяться з розчину. Система для нанесення плівок з розчину дозволяє регулювати чотири основні параметри, які включають прискорення, швидкість, час затримки і сповільнення. Крім того, необхідно задавати час між початком нанесення розчину на підкладку і кінцем нанесення та відпалом плівки. У кожному випадку основними параметрами для оптимізації процедури нанесення мають бути поверхнева шорсткість, товщина й однорідність отриманої плівки.

Останнім етапом для обробки отриманих плівок є процес теплової обробки для видалення залишків розчинника з плівки, стабілізації кінцевої фізичної структури плівки та об'єднання окремих розчинених компонент скла із затвердінням у неперевну сітку. Покрита підкладка «м'яко випікається» у вакуумній печі або на попередньо розігрітій до відповідної температури пластині протягом декількох хвилин для затвердіння плівки і зменшення чутливості до вологості. Після охолодження вказану «м'яко випечену» плівку необхідно перевести у вакуумну піч, яка наповнюється азотом за тиску ~ 1 мм рт. ст. перед нагріванням до більш високих температур.

Друга фаза відпалу призначена для видалення залишкового розчинника, який може бути наявним усередині плівок або хімічно зв'язаним із розчиненими компонентами скла, а також дозволяє взаємодію між цими компонентами для того, щоб плівка набула твердого стану і відновила сітку у структурі скла.

Температурна обробка плівок сприяє не тільки видаленню залишку розчинника із плівки, але усувенню нанопор у випадку використання у ролі розчинника проксиламіна. Проксиламін як розчинник призводить до утворення нанопор, стійких до високих температур, та погіршує якість плівок, порушуючи однорідність матеріалу. В роботі [22] запропоновано механізм, що пояснює цей процес. Вакансії As утворюються з осаду, а вакансії S виникають через виділення газу, все відбувається при порівняно високих температурах $\sim 120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$. Важливим способом боротьби з порами є додавання до проксиламінового розчину 10% EDA (етилендіаміну) [23]. EDA утворює при відпалі полімерні мережі без осаду амонієвої солі або виділення газу. Тому плівки із розчину 10% EDA одержуються без пор. Покращенню властивостей плівок As_2S_3 сприяє також відпал у вакуумі при температурах $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ [8, 9, 22–25]. Такий відпал призводить до повного видалення розчинника, а також до ущільнення плівки і, як наслідок, збільшення коефіцієнта заломлення.

Процес нанесення плівок із розчину методом центрифугування формально можна розділити на чотири стадії: 1) диспергування розчину на тверду підкладку; 2) прискорення до номінальної ротаційної швидкості; 3) зменшення товщини шару рідини у процесі ротації при постійній номінальній швидкості з домінацією сили в'язкості і 4) затвердіння покриття з домінацією випаровування розчинника. На рис. 1 показано типовий цикл нанесення плівок з розчину. Зображення поверхні тонких плівок поліепоксипропілкарбазолу, отриманих з використанням атомно-силової мікроскопії (АСМ), показано на рис. 2 [26].

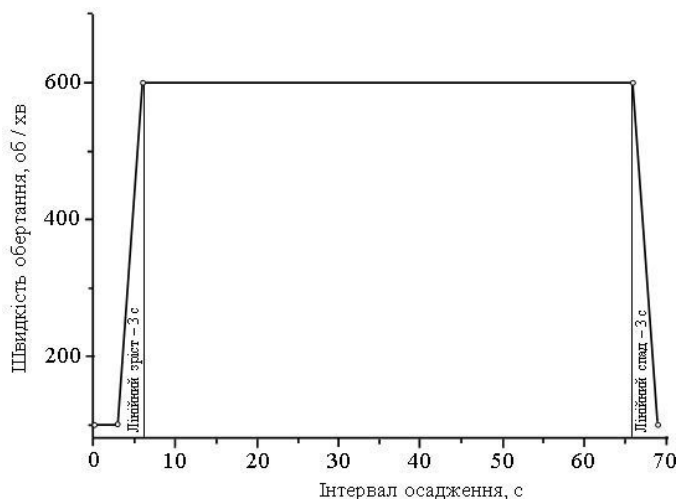


Рис. 1. Цикл нанесення плівок поліепоксипропілкарбазолу [26].

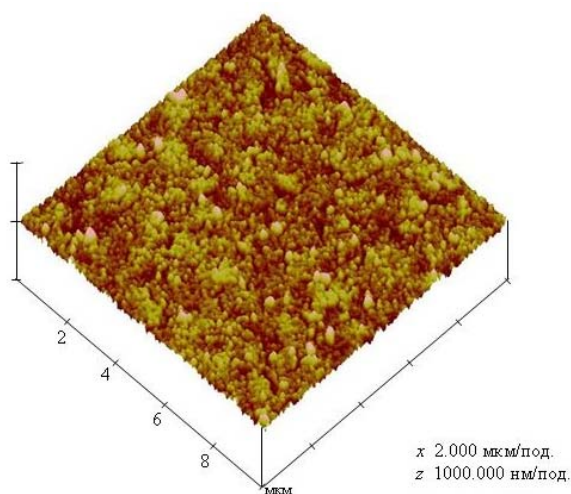


Рис. 2. АСМ зображення поверхні тонких плівок поліепоксипропілкарбазолу [26].

На практиці, особливо коли використовують високолеткі розчинники, дві останні фази перекриваються. Була розроблена гідродинамічна теоретична модель для двох останніх стадій нанесення з розчину центрифугуванням (тобто для стадій, на яких домінують в'язкісна та випаровувальна стадії). У стадії з домінацією в'язкості має місце рівновага між відцентровою силою і в'язкісною відповідно до рівняння:

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho \omega^2 r, \quad (1)$$

де z та r відповідають вертикальному та радіальному напрямкам відповідно в циліндричних координатах; η та ρ – відповідно в'язкість і густина рідини; v – швидкість рідини і $\bar{\omega} = 2\pi f$ – швидкість обертання (ротаційна швидкість).

Плівка вважається однорідною, тобто товщина плівки h інваріантна відповідно до радіуса. Розв'язок рівняння (1) з умовою неперервності потоку

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 \quad (2)$$

і відповідними граничними умовами дає такий вираз для товщини плівки:

$$h = h_0 \left[1 + \left(\frac{4\rho\omega^2}{3\eta} \right) h_0 t \right]. \quad (3)$$

У цьому виразі h_0 є початкова товщина плівки при $t = 0$, що відповідає початку стадії 3 стабільної ротації. Випаровування розчинника з нанесеної рідини не було розглянуто в цій ситуації, тож густина рідини та в'язкість залишилися сталими. Таким чином, залежності $h \sim \omega^{-1}$ та $h \sim t^{-1/2}$ характерні для стадії 3 нанесення з розчину центрифугуванням. Випаровування розчинника, що є критичною частиною утворення твердої нанесеної плівки, може бути враховано шляхом взяття до уваги швидкості випаровування e в умові неперервності:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 - e. \quad (4)$$

Обидва параметри в (3), ρ та η , стануть залежними від часу через конденсацію та затвердіння нанесеної рідини протягом випаровування розчинника.

Точне розв'язання рівняння (3) складне і потребує великої кількості обчислень. Саме тому стадія 4 нанесення з розчину центрифугуванням контролюється випаровуванням розчинника. Відповідні критичні значення ρ_0 , η_0 , та c_0 для концентрації рідини можуть бути введені як

$$(1 - c_0) \frac{2\rho_0\omega^2}{3\eta_0} = e. \quad (5)$$

З цього випливає, що випаровування стає домінуючим і коефіцієнт в'язкості можна вилучити. Розв'язок для очікуваної товщини нанесеної плівки набуває вигляду:

$$h_f = c_0(1 - c_0)^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho_0}{\eta_0} \right)^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{2}{3}} e^{\frac{1}{3}}. \quad (6)$$

Якщо швидкість випаровування постійна протягом стадії 4, що має місце для високолетких розчинників, тоді $h_f \sim \omega^{-2/3}$. Але швидкість випаровування може бути також залежною від швидкості обертання як $e \sim \omega^{1/2}$ з урахуванням потоку повітря над зразком. У цьому випадку $h_f \sim \omega^{-1/2}$, залежність спостерігається в багатьох практичних випадках, особливо коли використовуються менш леткі розчинники.

Теорія була розроблена з урахуванням залежностей $\rho(z)$ та $\eta(z)$ через поверхневе випаровування та утворення більш конденсованого поверхневого скін-шару, а також завдяки розгляду неньютонівського характеру нанесеної з розчину рідини. Ефект зовнішнього газового потоку на однорідність плівок, нанесених центрифугуванням з розчину, також вивчався. Перші дві стадії нанесення центрифугуванням (тобто диспергування рідини та прискорення) дуже складні для моделювання. Умови для цих двох стадій, такі як метод диспергування рідини, концентрація та кількість диспергованої рідини і тривалість та нахил прискорення, часто знаходяться емпірично з експериментальних критеріїв кінцевого гомогенного покриття. Наприклад, у разі використання надзвичайно летких розчинників, таких як хлороформ, розподіл розчину повинен мати місце на початку прискорення, інакше рідина почне висихати до досягнення умов постійної швидкості обертання. У згаданих вище випадках відповідні умови для нанесення центрифугуванням (наприклад, тип розчинника, концентрація розчинника, кількість диспергованого розчину) і параметри обертання (час, нахил прискорення та швидкість обертання) знаходилися експериментально. При високолетких розчинниках, таких як гексан (hexane), бензол (benzene), толуол (toluene) і, зокрема, хлороформ, були знайдені залежності $h_f \sim \omega^{-2/3}$ і $h_f \sim c$ для товщини плівок від швидкості обертання і концентрації розчину відповідно. Ці результати добре узгоджені з виразом для постійної швидкості випаровування. Використання менш летких розчинників, таких як спирти (наприклад етанол, метанол, ізопропанол або THF), виявило залежність $h_f \sim \omega^{-1/2}$.

3. ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ПЛІВОК

3.1. Структурні властивості

Авторами роботи [12] було проведено дослідження та порівняння структурних та оптичних властивостей тонких плівок $\text{Ag-As}_{33}\text{S}_{67}$, отриманих методами термічного випаровування (thermal evaporation, TE), нанесенням з розчину (spin-coating, SC) та імпульсним лазерним осадженням (pulsed laser deposition, PLD). Рентгеноструктурний аналіз підтвердив значні відмінності в структурі об'ємного скла і тонких плівок, а також деякі відмінності в плівках у залежності від методу отримання (рис. 3) [12].

Раманівська спектроскопія показала, що спектри комбінаційного розсіювання (рис. 4) осаджених SC плівок $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ містять смуги коливань структур у спектральній області $120\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, проте їх концентрація нижча, ніж у TE плівках. З літератури [27] також відомо, що SC плівки також мають коливальні смуги в спектральній області $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, характерні для коливань групи $-\text{NH}_2$. Інтенсивність групових коливань $-\text{NH}_2$ зменшується після вакуумного відпалу готових SC плівок [27]. Спектр КР SC плівки продемонстрував переважне формування S_8 кілець при 474 cm^{-1} , а не при 496 cm^{-1} , що спостерігається в об'ємному склі, TE та PLD плівках [12].

Авторами [27] було показано, що ближній порядок SC плівок має аналогічну структуру, як у плівок, виготовлених методом випаровування. Введення срібла в SC плівки чітко вплинуло на спектри комбінаційного розсіювання, і були ідентифіковані нові структурні особливості плівок. Вакуумний відпал (vacuum bake) Ag-As-S призводить до зникнення або значного зменшення коливань, пов'язаних з S-S фрагментами.

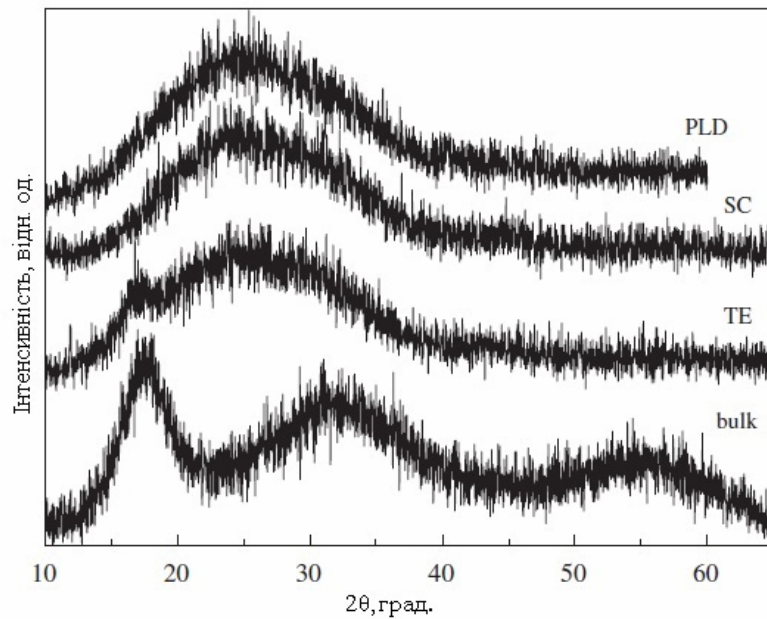


Рис. 3. Криві рентгенівської дифракції для об'ємного скла $As_{33}S_{67}$ і тонких плівок, приготованих методами термічного випаровування (TE), центрифугування (SC) та імпульсного лазерного осадження (PLD) [12].

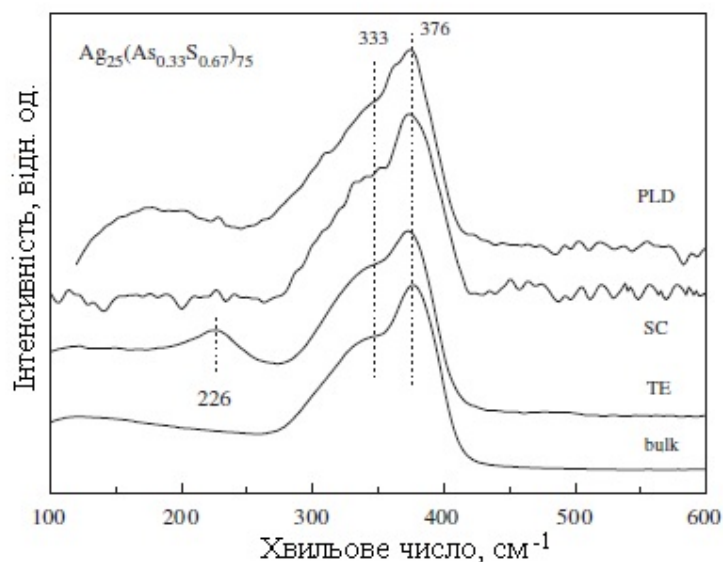


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіювання об'ємних стекел $Ag_{25}(As_{0.33}S_{0.67})_{75}$ та тонких плівок, отриманих методами термічного випаровування (TE), центрифугування (SC) та імпульсного лазерного осадження (PLD) у поєднанні з фотолегуванням сріблом [12].

Структура зразків також вивчалася за допомогою FTIR спектроскопії (Fourier-transform infra-red spectroscopy – Фур'є спектроскопія в ІЧ області). [27] Спектри ІЧ-поглинання вакуумно відпалених зразків $As_{33}S_{67}$ та $Ag_x/As_{33}S_{67}$ показано на рис. 5. У спектрах присутні сильні смуги поглинання при 375, 342 та 308 cm^{-1} . Значні смуги з'являються в спектрах плівки, що містить срібло, при 385, 347 та 304 cm^{-1} . В області 250–100 cm^{-1} , де мають бути присутні коливання зв'язків Ag–S, смуги важко спостерігати через наявність шумів [27].

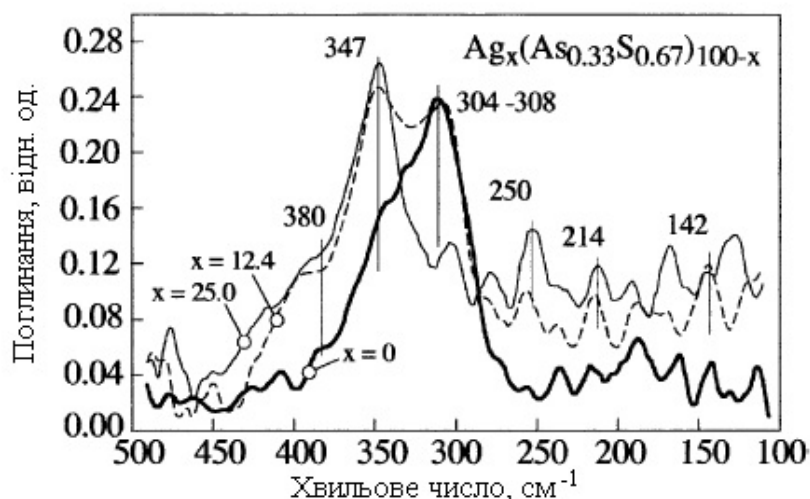


Рис. 5. FTIR спектри стабілізованих $As_{33}S_{67}$ та $Ag-As-S$ SC плівок [27].

Табл. 1. Густина плівок As_2S_3 , отриманих методом центрифугування при різних умовах відпалу [16].

Умови відпалу	Густина, $г/см^3$
60 °C протягом 1 години	3,0±0,3
90 °C протягом 1 години	3,4±0,3
90 °C протягом 2 години	3,4±0,3
90 °C протягом 3 години	3,4±0,3
90 °C протягом 20 години	3,5±0,3
150 °C протягом 1 години	3,6±0,3
180 °C протягом 1 години	3,8±0,3

У роботі [28] з використанням високороздільної XPS (X-ray photoelectron spectroscopy – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія) було продемонстровано, що зв'язки As–As не присутні у поверхневому шарі досліджуваного халькогенідного скла. Зроблено висновок, що органічний залишок у відпаленій плівці халькогенідного скла, виготовленій методом центрифугування, зв'язаний зі скляною матрицею через слабкі іонні зв'язки з атомами S. Раманівська спектроскопія підтверджує, що As_2O_3 є складом осаду, що узгоджується із спостереженими втратами As при розчиненні. Показано, що SC плівки є фотостабільними, що підтверджено відсутністю змін у спектрах оптичного пропускання після опромінювання через відсутність нестабільних зв'язків As–As. [28]

Вимірювання густини плівок також забезпечують інформацію про їх структуру шляхом безпосередньої характеристики компактності плівки за різних температур (табл. 1) [16].

При підвищеній температурі відпалу і подальшому видаленні розчинника густина плівки збільшується з 3,0 до 3,8 $г/см^3$. Це збільшення пов'язано з ущільненням плівки та зміною об'єму. У роботі [16] спостерігалось зниження товщини плівки до 20%.

3.2. Теплові властивості

Теплові властивості SC плівок халькогенідних стекел вивчалися багатьма дослідниками, зокрема у роботах [2, 9, 29]. При дослідженнях з використанням диференціальної скануючої калориметрії (DSC) у діапазоні 20–220 °C зразки стекел сульфиду миш'яку розміщувалися в герметично закритих алюмінієвих комірках, які заповнялися 1,95 і 1,84 мг бутилу та пропіламіну відповідно [2]. Було показано, що температура переходу у скло для стекел As_2S_{3+x} монотонно зменшується при збільшенні x з $T_G = 193$ °C для As_2S_3 до $T_G = -17$ °C для сірки. Величина питомої теплоємності близька до значення Дюлонга–Пті $3R = 5,96$ кал/г·атом/К [2].

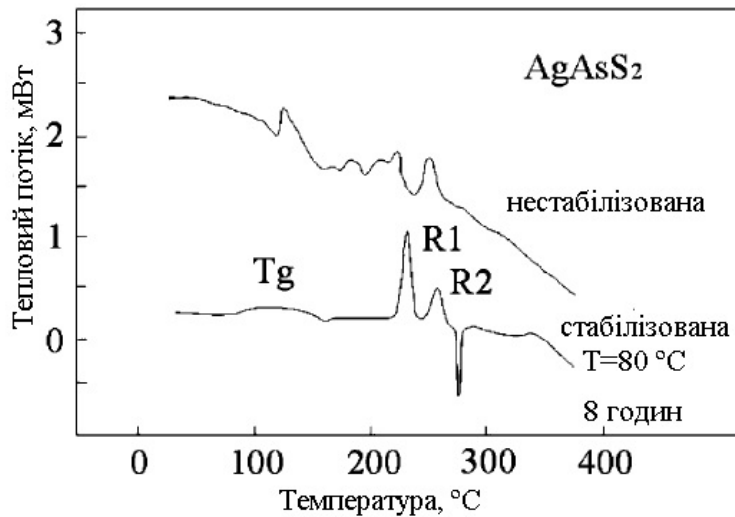


Рис. 6. Криві теплового потоку DSC для вакуумно стабілізованих SC плівок AgAsS_2 та нестабілізованих з більш високим вмістом залишкового розчинника (*n*-бутиламін) [29].

Авторами [29] було досліджено також плівки $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$, де x змінювався від 0 до 25 at.%. Верхня крива на рис. 6 відповідає вакуумно нестабілізованій плівці, а друга – вакуумно стабілізованій ($T = 80\text{ °C}$ для $t = 8$ год), де окремі теплові інтервали (на рис. 6) відповідають викидам *n*-бутиламіну (60–100 °C), температурі склування T_G (150–163 °C), піку перекристалізації R1 (188–199 °C) та відповідній ентальпії $H_{R1} = 21,40$ Дж/г; піку перекристалізації R2 (223–232 °C) та відповідній ентальпії $H_{R2} = 10,44$ Дж/г [29].

Область температури плавлення, T_m , спостерігалася тільки у стабілізованих плівках, і вона була нижчою, ніж для об'ємного скла такого ж складу [29].

3.3. Оптичні властивості

Згідно зі співвідношенням Лоренца–Лоренца, показник заломлення n пов'язаний з густиною діелектрика співвідношенням (3), де константа K залежить від поляризованості молекул, що складають діелектрик. Тому будь-яка зміна густини призведе до зміни показника заломлення, як описано у рівняннях (7), (8) [16]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = K\rho, \quad (7)$$

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \frac{\Delta\rho}{\rho}. \quad (8)$$

Збільшення густини у відпалених плівках приблизно на 27% приведе до збільшення приблизно на 15% у показнику заломлення відповідно до рівняння (4). У роботі [16] наведено таблицю (табл. 2), де представлені значення параметрів дисперсії для плівок з різними умовами відпалу. Як показано в таблиці 2, коефіцієнт заломлення збільшується, якщо збільшується температура та тривалість відпалу [16].

Табл. 2. Значення показника заломлення, параметрів дисперсії, E_0 та E_d , координаційного числа (відносно As) для SC плівок As_2S_3 за різних умов відпалу [16].

Температура (°C)	Час (год)	$n(0)$ ($\pm 0,01$)	E_0 (eV) ($\pm 0,05$)	E_d (eV) ($\pm 0,03$)	N_c ($\pm 0,3$)
60	1	2,02	5,16	15,89	2,3
90	1	2,11	4,95	17,17	2,5
90	2	2,13	4,86	17,14	2,5
90	3	2,18	4,96	18,48	2,7
90	20	2,21	4,77	18,58	2,7
120	1	2,20	4,75	18,20	2,6
120	2	2,24	4,69	18,75	2,7
120	3	2,23	4,74	18,73	2,7
120	20	2,23	4,74	18,73	2,7
150	1	2,24	4,78	19,21	2,8
150	20	2,24	4,78	19,21	2,8
180	1	2,32	4,78	20,87	3,0

Метод нанесення плівок із розчину є зручним для одержання однорідних світлочутливих аморфних халькогенідних плівок різних композицій. Для плівок, отриманих за даною методикою, характерні такі фотоіндуковані оптичні явища: фотопотемніння, фотоіндукована анізотропія (зокрема фотоіндукований лінійний дихроїзм), фотоіндукована дифузія металів (Ag-фотолегування) та поляризоване фотолегування, що супроводжується появою оптичної анізотропії. Фотоіндуковані процеси в склоподібних халькогенідних плівках, виготовлені із розчину центрифугуванням та випаровуванням, якісно аналогічні, але у випадку SC плівок вони більше залежать від режимів приготування [20].

У плівках обох композицій As_2S_3 та $AsSe$ вивчалися явища фотопотемніння [20]. Для ілюстрації характерні спектри пропускання плівок, неопроміненої та опроміненої плівок $AsSe$, виготовлених методом нанесення з розчину, показано на рис. 7. На рис. 8 показано кінетику процесу фотопотемніння плівок $AsSe$. Фотопотемніння було цілком оборотним, зменшення значення фотопотемніння у другому та наступному циклах, характерного для плівок, отриманих випаровуванням [30], не спостерігалось у плівках, що виготовлені методом центрифугування. Процес термопросвітлення (thermobleaching) відбувався при однаковій температурі (близькій до температури розм'якшення), як у випадку плівок, отриманих випаровуванням [20].

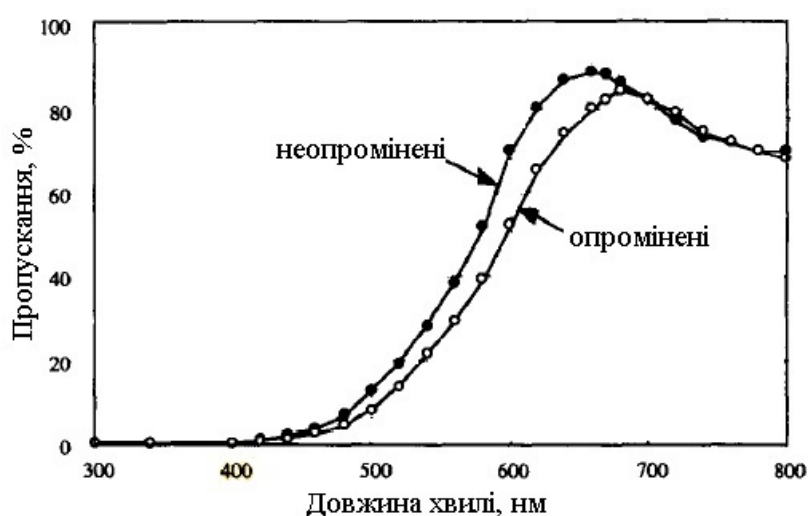


Рис. 7. Типові спектри пропускання для неопромінених та опромінених SC плівок $AsSe$ [20].

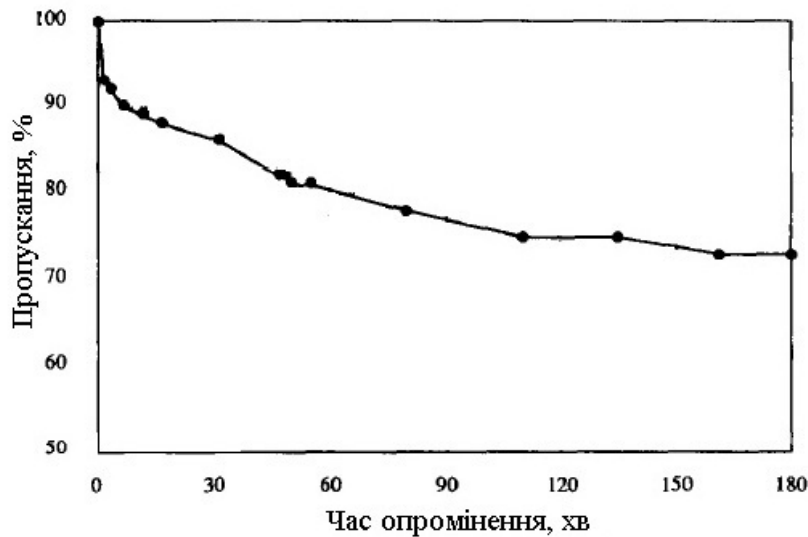


Рис. 8. Кінетика фотопотемніння плівок AsSe [20].

Явища фотодифузії срібла [31] також характерні для плівок, отриманих центрифугуванням з розчину. Кінетика фотолегування сріблом для двох типів плівок, індукованих світлом He-Ne лазера, була продемонстрована у статті [20].

У роботах [6, 7, 16] досліджували спектр пропускання плівок As_2S_3 в ІЧ області для контролю наявності у плівках залишку розчинника і впливу відпалу на оптичне розсіювання в ІЧ області. Автори виявили у спектрах піки в області 2290 і 2380 см^{-1} , які пов'язані з коливальними спектрами води та CO_2 , і найбільш сильні смуги в області 2800 і 3000 см^{-1} , які свідчать про наявність залишку розчинника в плівках, відпалених при низьких температурах $<100\text{ }^\circ\text{C}$. Відпал при вищих температурах і більшій тривалості призводить до ослаблення цих смуг, що вказує на зменшення кількості органічного розчинника у плівці, і далі, до повного зникнення цих смуг після відпалу при $150\text{ }^\circ\text{C}$. Ці плівки демонструють однорідне пропускання вище за 80% в області $2,5\text{--}5\text{ мкм}$. Підтвердженням цього висновку є термографічний аналіз, який показав, що надлишковий розчинник випаровується з плівки при температурі $50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, що приводить до зменшення поглинання і відповідно до збільшення коефіцієнта заломлення. Подальше підвищення температури відпалу $>150\text{ }^\circ\text{C}$ приводить до збільшення та стабілізації коефіцієнта заломлення, а плівка за стехіометричним складом збігається з об'ємним матеріалом. Автори [6, 7, 16] показали, що при низьких температурах $<150\text{ }^\circ\text{C}$ можна отримати плівку з коефіцієнтом заломлення від $2,1$ до $2,3$ в залежності від тривалості відпалу. При відпалі вище $150\text{ }^\circ\text{C}$ структура стає аморфною з високим коефіцієнтом заломлення $2,3\text{--}2,4$, що є порівняним зі значенням n для об'ємного скла As_2S_3 .

Спектроскопія поглинання була використана для вивчення оптичних властивостей розчинів при різних концентраціях скла у роботі [32]. Дослідження оптичного поглинання дозволило вибрати правильні довжини хвиль для виконання динамічного розсіювання світла на розчинниках, щоб визначити розподіл розмірів кластерів при різних концентраціях скла. Аналіз даних DLS (Dynamic Light Scattering – динамічного розсіювання світла) показав практично лінійну залежність між розміром кластера та концентрацією. Атомно-силова мікроскопія була використана [32] для дослідження зернистої текстури поверхні осаджених та термічно стабілізованих SC плівок. Типові розміри зерен були приблизно 25 і 50 нм для плівок, отриманих з розведеного та помірно густого розчинів, що вказує на агрегацію кластерів під час випаровування розчинника зі структури плівок при виготовленні плівок методом центрифугування.

3.4. Провідність та XPS вимірювання

Провідність нелегованих плівок As_2S_3 і AsSe становить близько 10^{-11} – 10^{-12} См/см і різко збільшується при легуванні сріблом на 5-10 порядків, провідність модифікованих Ag плівок As_2S_3 становить близько 10^{-5} і для AsSe – 10^{-3} См/см. Відсутність будь-яких поляризаційних явищ у низькочастотній ділянці складного імпедансу модифікованих плівок вказує на високий рівень електронної провідності в цих плівках [33].

Виявлено, що температура попереднього відпалу є надзвичайно важливою для ефективності легування. Для діелектричних плівок, відпалених вище 120°C , спостерігається зменшення величини провідності (рис. 9). Для розуміння цієї поведінки використовували XPS дослідження. Для зразків, відпалених при 150 та 180°C , можна спостерігати додаткові лінії спектра, що відповідають елементарному миш'яку та сірці. Крім того, спостерігається збільшення концентрації сірки на поверхні на 12–28% [33].

4. ЗАСТОСУВАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ SC ПЛІВОК

Метод нанесення з розчину центрифугуванням, який був розвинений для нанесення фоторезистів [34], знайшов своє місце в багатьох застосуваннях: запису інформації [23], мікроелектроніці [23], фотоніці [23, 35–37] інтегральній оптиці [24, 38–41], сенсориці [33, 42].

Для того, щоб виготовити структури з As_2S_3 , автори робіт [25, 43, 44] використовували метод мікрошаблону (micromolding), у якому еластомірний штамп PDMS (polydimethylsiloxane) заповнюється підготовчим розчином. PDMS штамп створюють таким чином: товсту плівку фоторезисту закріплюють на Si підкладці, потім за допомогою фотолітографії наносять потрібний малюнок. У випадку хвилеводів форму PDMS роблять з прямолінійними каналами з відкритими кінцями. Потім PDMS форму розміщують на підкладку хвилевода і щільно притискають її. У відкритий кінець каналу капають розчин халькогенідного скла, капілярні сили затягують рідину всередину, заповнюючи канал. Потім проводять відпал, після якого формуються структури хвилеводів. Розмір хвилеводів становив 40 мкм по ширині і 20 мкм по висоті, довжина його ~ 2 см.

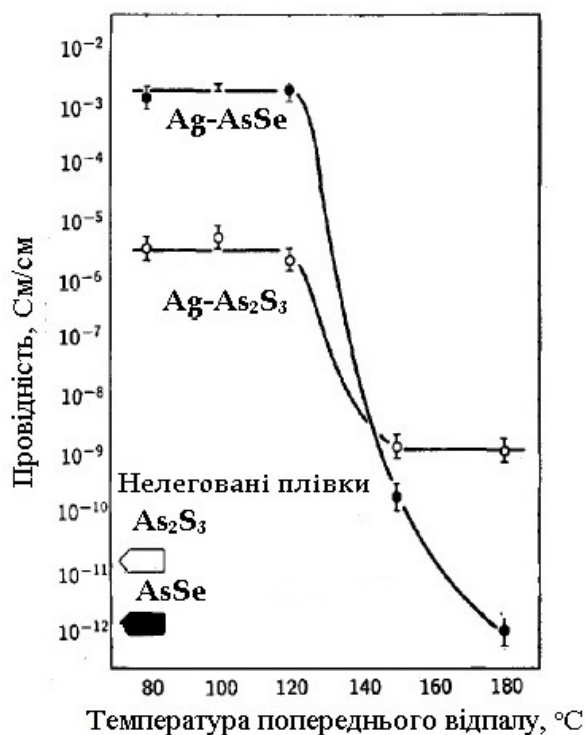


Рис. 9. Залежність провідності при кімнатній температурі сульфідних та селенідних плівок, легованих сріблом, від температури попереднього відпалу [33].

При виготовленні хвилеводів для ближнього та середнього ІЧ випромінювання необхідно уважно підбирати підкладки, бо поглинання матеріалу підкладки може збільшити втрати випромінювання.

У роботі [23] використовувались три різні підкладки для хвилеводів: SiO_2 , LiNO_3 , NaCl . Товста плівка SiO_2 (2 мкм) наносилась на пластинки n^+ - GaAs . Два інших типи підкладок – LiNO_3 , NaCl – виготовлялись як поліровані пластинки товщиною 0,5 мм. Хвилеводи добре прикріплювались до всіх типів підкладок і не прикріплювались до PDMS. Автори встановили, що різниця у втратах при переході від SiO_2 підкладки до підкладки NaCl дорівнює 3,2 дБ/см. У цьому досліді вимірювання проводили на довжині хвилі $\lambda = 4,8$ мкм.

Також відпал приводить до покращення поверхні. Верхню поверхню хвилеводів досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа. Було визначено, що у невідпалених зразків величина шорсткості становить 2,0 мм, після відпалу 0,45 мм. Більше того, оскільки у даній методиці немає етапу травлення, додаткова шорсткість не з'являється. Залишаються ще крайові шорсткості, які можуть бути зменшені завдяки більш жорсткому контролю поверхневих властивостей підкладок перед виготовленням хвилеводів. Наприклад, більш ретельною чисткою поверхні.

У роботі [25] було об'єднано спосіб виготовлення халькогенідних плівок із розчину і нанодрук для того, щоб створювати фотонні прилади з високим коефіцієнтом контрастності на цих плівках. Автори вибрали тепловий нанодрук, що дає найвищу роздільну здатність ~ 25 нм. Низька температура процесу, характерна для халькогенідних плівок із розчину, дозволяє інтеграцію з різними полімерними підкладками без погіршення оптичних властивостей. Така ж низька температура $\sim 110^\circ\text{C}$ попереднього прогрівання плівки необхідна для видалення залишків розчинника. Ця унікальна властивість плівок є важливою для зменшення температури процесу друку, необхідного для гібридних неорганічних-органічних зразків. Наприклад, для друку субмікронних фотонних пристроїв на плівках, отриманих випаровуванням у вакуумі, необхідні вищі температури $\sim 250^\circ\text{C}$, але при таких температурах PDMS штамп руйнувався [25]. Використовуючи метод осадження із розчину плівок As_2S_3 і метод теплового нанодруку, автори [25] створили плівки з високим коефіцієнтом контрастності і високим коефіцієнтом заломлення $\sim 2,7$ в області 1550 нм.

У роботі [16] автори засвідчили також, що можна створювати структури на нетрадиційних підкладках (поверхнях), а також осаджувати товсті шари, які в подальшому інтегруються з фотонними компонентами. У роботі детально описано хімічну структуру і вплив світла та температури на структуру плівок. Виявилось, що гомополярні зв'язки $\text{As}-\text{As}$, які утворюються в As_4S_4 при розчиненні, легко руйнуються під дією світла та температури.

У роботі [23] були отримані дифракційні ґратки, надруковані на плівках із розчину As_2Se_3 , які осаджували на гнучкі PET (polyethylene terephthalate – поліетилентерефталат) і поліамідні підкладки (рис. 10, 11). Халькогенідні плівки є ідеальним матеріалом для ґраток завдяки високому показнику заломлення ($\sim 2,7$) і меншим оптичним втратам у порівнянні з металами. Отримані дифракційні ґратки мають високу дифракційну ефективність.

Автори роботи [23] продемонстрували халькогенідні резонатори, інтегровані у гнучкі полімерні підкладки, що мають високий Q-фактор ~ 80000 в області 1550 нм.

Ще один метод MTM (microtransfer – мікроперенесення), який не обмежений капілярними силами або геометрією штамп. В цьому методі розчин наноситься безпосередньо на рисунок PMDS форми. Відразу після нанесення тонкої плівки на неї зверху кладуть підкладку і переносять у вакуумну піч. Зразок прогривається при 100°C . Потім PDMS видалається, на підкладці залишається візерунчаста скляна плівка.

Існує також метод літографії капілярною силою (capillary force lithography) (рис. 12). Форма PDMS притискається до свіжовиготовленої халькогенідної плівки і прогривається при температурі $\sim 150^\circ\text{C}$. ґратки з висотами штрихів 200 мкм і 2 мкм можуть бути виготовлені з шорсткістю поверні 0,9 нм [23].

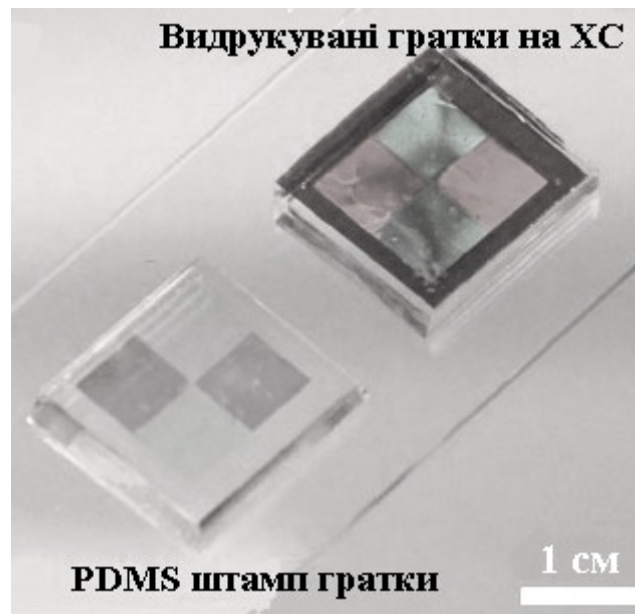


Рис. 10. PDMS ґратки та видруквані ґратки на As_2Se_3 на гнучкій PET підкладці [39].

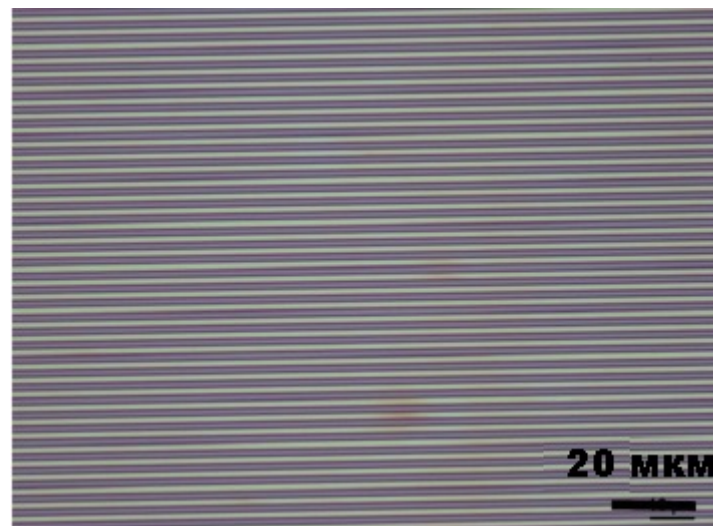


Рис.11. Зображення (вид зверху) видрукваної гібридної структури As_2Se_3 -поліімід, що демонструє чітко виражену структуру з періодом ліній 3 мкм [39].



Рис. 12. Схема процесу методу літографії капілярною силою [43].

Ще одне застосування плівок із розчину – прямий друк мікроскопічних ПЧ лінз. Цей метод можна застосовувати, коли поверхня, на яку осаджують, не плоска. Автори [44] отримали сферичні лінзи 10–300 мкм у діаметрі, а також окремі лінзи до 700 мкм у діаметрі.

5. ВИСНОВКИ

Проведено огляд робіт, присвячений отриманню халькогенідних плівок центрифугуванням із розчину, їх властивостям та створенню структур на їх основі. Технологія виготовлення таких плівок схожа до технології нанесення органічних полімерів і не потребує складного обладнання і високих температур. Важливо те, що можна отримувати структури осадженням на нетрадиційні підкладки. Крім того, можливо отримувати товсті шари, які можна використовувати для збереження даних у висококонтрастній електроніці і які інтегруються з фотонними компонентами. Товщина одинарних плівок становила ~ 4 мкм, а багатошарових структур, отриманих осадженням декількох шарів, досягала ~ 10 мкм. За допомогою методу нанодруку створили субмікрометрові хвилеводи, мікрокільцеві резонатори, рефракційні ґратки і мікроскопічні ПЧ лінзи, різноманітні гібридні неорганічні-органічні фотонні пристрої. Ще одним цікавим застосуванням халькогенідних плівок є використання їх в енергетиці, наприклад, введення шару As_2Se_3 у комірки сонячних батарей збільшило їх ефективність перетворення енергії до 44% [25].

Усі перераховані властивості халькогенідних плівок, отриманих із розчину, показують їх перспективність для створення елементів і пристроїв фотоніки.

L.O. Revutska, Z.L. Denisova, A.V. Stronski

APPLICATION OF SPIN-COATED CHALCOGENIDE FILMS: MANUFACTURING, PROPERTIES, APPLICATIONS (REVIEW)

This paper reviews the works aimed at fabrication of chalcogenide films spin-coated (SC) from solution, their structural, optical, thermal and other properties, as well as creation of structures based on them.

Technology of manufacturing the spin-coated films is similar to application of organic polymers and does not require complex equipment and high temperatures. This process takes place in three stages: preparation of the solution by dissolving the powder of a massive glass, drawing from a solution and heat treatment.

Physical properties of SC films are essentially different from those of films obtained using other methods (thermal evaporation or pulsed laser deposition). This article presents a comparison of X-ray diffraction data, Raman spectra of bulk chalcogenide glasses and films prepared by various methods. Structural studies with FTIR spectroscopy and high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are also presented. The SC films of chalcogenide glasses were studied by various researchers that used differential scanning calorimetry (DSC). Absorption spectroscopy was used to study the optical properties of thin films. The spin-coated method is convenient for obtaining homogeneous photosensitive amorphous chalcogenide films of various compositions. This technique is characterized by the following photoinduced optical phenomena: photodepolarization, photoinduced anisotropy (in particular, photoinduced linear dichroism), photoinduced diffusion of metals (Ag-photooption) and polarized photo-doping, which is accompanied by the appearance of optical anisotropy.

All these properties of spin-coated chalcogenide films show their prospects for creation of elements and devices of photonics. Sub-micrometer waveguides, microcavity resonators, microscopic infrared lenses, and various hybrid inorganic-organic photonic devices can be manufactured by using the nano-printing method employing spin-coated chalcogenide films.

Keywords: chalcogenide films, spin-coated method, properties, application.

1. Chern G.C., Lauks I. Spin coated amorphous chalcogenide films. *J. Appl. Phys.* 1982. **53**. P. 6979–6982.
2. Chern G.C., Lauks I., A.R. McGhie, Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties. *J. Appl. Phys.* 1983. **54**. P. 4596–4601.
3. Chern G.C., Lauks I. Spin coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization. *J. Appl. Phys.* 1983. **54**. P. 2701–2705.
4. Norian K.H., Chern G.C., Lauks I. Morphology and thermal properties of solvent-cast arsenic sulfide films. *J. Appl. Phys.* 1984. **55**. P. 3795–3798.
5. Kase K., Chern G.C., Lauks I. Dry etching of gratings on spin-coated As_2S_3 films. *Thin Solid Films*. 1984. **116**. P. 53–54.

6. Youden K.E., Grevatt T., Eason R.W., Rutt H.N., Deol R.S., Wylangowski G. Pulsed laser deposition of GaLaS chalcogenide glass thin film optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.* 1993. **63**. P. 1601–1603.
7. Balan V., Vigreux C., Pradel A. Chalcogenide thin films deposited by radio-frequency sputtering. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2004. **6**. P. 875–882.
8. Song S., Carlie N., Boudies J., Petit L., Richardson K., Arnold C.B. Spin-coating of Ge₂₃Sb₇S₇₀ chalcogenide glass thin films. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. **355**. P. 2272–2278.
9. Wilkinson J. *Characterization and optimization of solution-derived chalcogenide glass thin films*. Clemson University, 2012.
10. Hu J., Tarasov V., Carlie N., Feng N., Petit L., Agarwal A., Richardson K., Kimerling L., Carolina S. Si-CMOS-compatible lift-off fabrication of low-loss planar chalcogenide waveguides. *Opt. Exp.* 2007. **15**. P. 11798–11807.
11. Mikla V.I., Mikla V.V. Effect of thermal evaporation conditions on structural changes in amorphous As_xS_{1-x} films. *Optoelectron. Adv. Mater.* 2007. **1**. P. 272–276.
12. Krbal M.A., Wagner T., Kohoutek T., Nemeč P., Orava J., Frumar M. The comparison of Ag–As₃₃S₆₇ films prepared by thermal evaporation (TE), spin-coating (SC) and a pulsed laser deposition (PLD). *J. Phys. Chem. Solids*. 2007. **68**. P. 953–957.
13. Erazu M., Rocca J., Arcondo B., Pradel A., Fontana M., Ure A. Raman spectroscopy of chalcogenide thin films prepared by PLD. *J. Alloys Compd.* 2010. **495**. P. 642–645.
14. Musgraves J.D., Carlie N., Hu J., Petit L., Agarwal A., Kimerling L.C. Comparison of the optical, thermal and structural properties of Ge–Sb–S thin films deposited using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques. *Acta Materialia*. 2011. **59**. P. 5032–5039.
15. Nazabal V., Charpentier F., Adam J., Charrier J., More A. Sputtering and pulsed laser deposition for near- and mid-infrared applications: A comparative study of Ge₂₅Sb₁₀S₆₅ and Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ amorphous thin films. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2011. **8**. P. 990–1000.
16. Song S., Dua J., Arnold C.B. Influence of annealing conditions on the optical and structural properties of spin-coated As₂S₃ chalcogenide glass thin films. *Opt. Exp.* 2010. **18**. P. 5472–5480.
17. Michailov M.D., Mamedov S.B., Tsventarnyi S.V. Dissolution kinetics of glassy arsenic sulfide in alkali and amine solutions. *J. Non-Cryst. Solids*. 1994. **176**. P. 258–262.
18. Mamedov S.B., Mikhailov M.D. Dissolution kinetics of glassy and crystalline As₂S₃ in aqueous sodium sulfide and hydroxide. *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. **221**. P. 181–186.
19. Orava J., Wagner T. Selective wet-etching of undoped and silver photodoped amorphous thin films of chalcogenide glasses in inorganic alkaline solutions. *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. **352**. P. 1637–1640.
20. Shtutina S., Klebanov M., Lyubin V., Rosenwaks S., Volterra V. Photoinduced phenomena in spin-coated vitreous As₂S₃ and AsSe films. *Thin Solid Films*. 1995. **261**. P. 263–265.
21. Novak S. *Nanoparticles in Solution-Derived Chalcogenide Glass Films*. Clemson University, 2012.
22. Zha Y., Fingerman S., Cantrell S.J., Arnold C.B., Pore formation and removal in solution-processed amorphous arsenic sulfide films. *J. Non-Cryst. Solids*. 2013. **369**. P. 11–16.
23. Zha Y., Waldmann M., Arnold C.B. A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components. *Opt. Mater. Exp.* 2013. **3**. P. 1259–1272.
24. Tsay C., Mujagi E., Madsen C.K., Gmachl C.F., Arnold C.B., Mid-infrared characterization of solution-processed As₂S₃ chalcogenide glass waveguides. *Opt. Exp.* 2010. **18**. P. 15523–15530.
25. Zou Y., Moreel L., Lin H. et al. Solution processing and resist-free nanoimprint fabrication of thin film chalcogenide glass devices: Inorganic–organic hybrid photonic integration. *Adv. Opt. Mater.* 2014. P. 1–6.
26. Акимова Е.А., Стронский А.В., Паюк А.П., Мешалкин А. Запись голограммных дифракционных решеток с использованием карбазолсодержащих тонких полимерных пленок. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2014. №49. С. 31–35.
27. Wagner T., Kohoutek T., Vlcek M., Munzar M., Frumar M. Spin-coated Ag_x(As_{0.33}S_{0.67})_{100-x} films: preparation and structure. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. **326–327**. P. 165–169.
28. Cook J., Slang A., Golovchak R., Jain H., Vlcek M., Kovalskiy A. Structural features of spin-coated thin films of binary As_xS_{100-x} chalcogenide glass system. *Thin Solid Films*. 2015. **589**. P. 642–648.
29. Kohoutek T., Wagner T., Orava J., Frumar M., Perina V., Mackova A. Amorphous films of Ag–As–S system prepared by spin-coating technique, preparation techniques and films physico-chemical properties. *Vacuum*. 2004. **76**. P. 191–194.
30. Kolomiets B.T., Lyubin V.M. Reversible photoinduced changes in the properties of chalcogenide vitreous semiconductors. *Mat. Res. Bull.* 1978. **13**. P. 1343–1350.
31. Kolobov A.V., Elliott S.R. Photodoping of amorphous chalcogenides by metals. *Adv. Phys.* 1991. **40**. P. 625–684.
32. Kohoutek T., Wagner T., Frumar M., Chrissanthopoulos A., Kostadinova O., Yannopoulos S.N. Effect of cluster size of chalcogenide glass nanocolloidal solutions on the surface morphology of spin-coated amorphous films. *J. Appl. Phys.* 2008. **103**. P. 063511-1–6.

33. Legin A., Bychkov E. Thin-layer chemical sensors based on chemically deposited and modified chalcogenide glasses. *Sensors Actuators, B Chem.* 1993. **15-16**. P. 184–187.
34. Singh B., Chern G.C., Lauks I. Application of spincoated As_2S_3 thin films in a high resolution trilayer resist system. *Appl. Phys. Lett.* 1984. **45**. P. 74–76.
35. Gutwirth J. Physical properties and structure of amorphous $\text{Ag}_x(\text{Sb}_{0.33}\text{S}_{0.67})_{100-x}$ prepared by optically-induced diffusion and dissolution of silver into spin-coated amorphous $\text{Sb}_{33}\text{S}_{67}$ films. *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 2003. **5**. P. 1139–1146.
36. Ta'eed V.G., Baker N.J., Fu L., Finsterbusch K., Lamont M.R.E., Moss D.J., Nguyen H.C., Eggleton B.J., Choi D.Y., Madden S. Ultrafast all-optical chalcogenide glass photonic circuits. *Opt. Exp.* 2007. **15**. P. 5860–5865.
37. Feigel A., Veinger M., Sfez B., Arsh A., Klebanov M., Lyubin V. Three-dimensional simple cubic woodpile photonic crystals made from chalcogenide glasses. *Appl. Phys. Lett.* 2003. **83**. P. 20–23.
38. Curry R.J. Chalcogenide glass thin films and planar waveguides. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. **2455**. P. 2451–2455.
39. Zou Y., Lin H., Ogbuu O., Li L., Danto S., Novak S., Wilkinson J., Musgraves J.D., Richardson K., Hu J. Effect of annealing conditions on the physico-chemical properties of spin-coated As_2Se_3 chalcogenide glass films. *Opt. Mater. Exp.* 2012. **2**. P. 1723–1732.
40. Tsay C., Zha Y., Arnold C.B. Solution-processed chalcogenide glass for integrated single-mode mid-infrared waveguides. *Opt. Exp.* 2010. **18**. P. 606–610.
41. Mairaj A.K., Curry R.J., Hewak D.W. Inverted deposition and high-velocity spinning to develop buried planar chalcogenide glass waveguides for highly nonlinear integrated optics. *Appl. Phys. Lett.* 2005. **86**. P. 130–132.
42. Goglidze T., Dementiev I., Dmitriev S., Nasedkina N., Matskova N., The electrical transport mechanism in the $(n\text{CdS}-p\text{As}_2\text{Se}_3)$ heterojunctions. *Mold. J. Phys. Sci.* 2008. **7**. P. 2–6.
43. Carlie N., Musgraves J.D., Zdyrko B., Luzinov I., Hu J., Singh V., Agarwal A., Kimerling L.C., Canciamilla A., Morichetti F., Melloni A., Richardson K., Integrated chalcogenide waveguide resonators for mid-IR sensing: leveraging material properties to meet fabrication challenges. *Opt. Exp.* 2010. **18**. P. 26728–26743.
44. Sanchez E.A., Waldmann M., Arnold C.B.. Chalcogenide glass microlenses by inkjet printing. *Appl. Opt.* 2011. **50**. P. 1974–1978.

Національний технічний університет України
 «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського»
 37, проспект Перемоги
 03056 Київ, Україна
 E-mail: liubov.revutska@gmail.com

Отримано 30.10.2018

¹Інститут фізики напівпровідників
 ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
 41, проспект Науки 03028 Київ, Україна