



УДК 538.9

В.С. Костко

SnI₂ – МАТЕРИАЛ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ И ПРОИЗВОДСТВА ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Приводятся параметры кристаллических решеток α -SnI₂, β -SnI₂-модификаций и продуктов засветки порошка α -SnI₂. Рассматриваются примеры практического применения тонких слоев дийодида олова для получения как позитивных, так и негативных изображений, а также структур SnI₂-металл-диэлектрик для формирования рельефных металлических изображений. Приводится схема оптической установки для записи голографических дифракционных решеток на структурах SnI₂-металл-диэлектрик.

Статья подготовлена по материалам доклада 3 ноября 2010 года в рамках «Международной недели науки и техники» (г. Донгуан, КНР).

Тонкие пленки дийодида олова (SnI₂) представляют научный и практический интерес с точки зрения их светочувствительности. С физической точки зрения дийодид олова интересен своими полиморфными превращениями. Рентгеновскими методами было обнаружено, что в результате изготовления тонких пленок при термическом вакуумном напылении на диэлектрические подложки происходит полиморфное превращение первоначальной α -SnI₂-модификации (порошок красного цвета) моноклинной структуры (пространственная группа симметрии C2/m) с параметрами элементарной ячейки $a = 14.17 \text{ \AA}$, $b = 4.535 \text{ \AA}$, $c = 10.87 \text{ \AA}$ и $\beta = 92.0^\circ$ (рисунок 1) в β -SnI₂-модификацию гексагональной плотноупакованной структуры с параметрами элементарной ячейки $a = 4.506 \text{ \AA}$, $c = 6.946 \text{ \AA}$ [1] (рисунок 2). Конечным продуктом засветки тонких пленок β -SnI₂-модификации является аморфный диоксид олова SnO₂. Измерения были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в Cu K α -излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

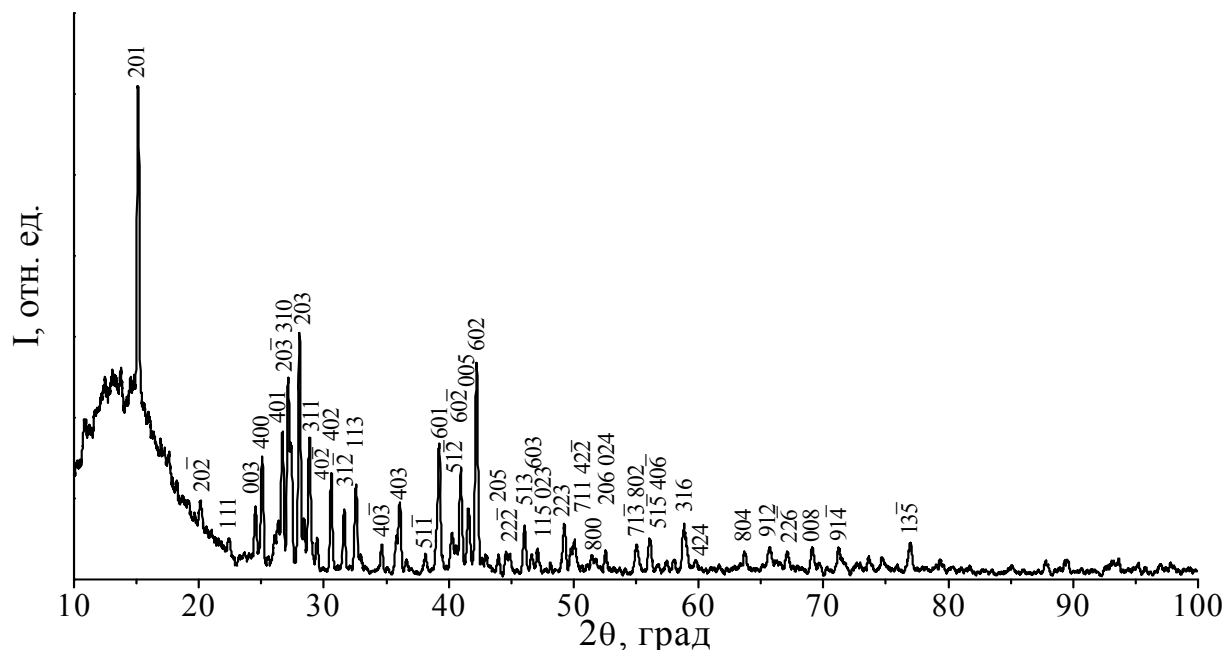


Рисунок 1 – Рентгенограмма порошка α -SnI₂-модификации

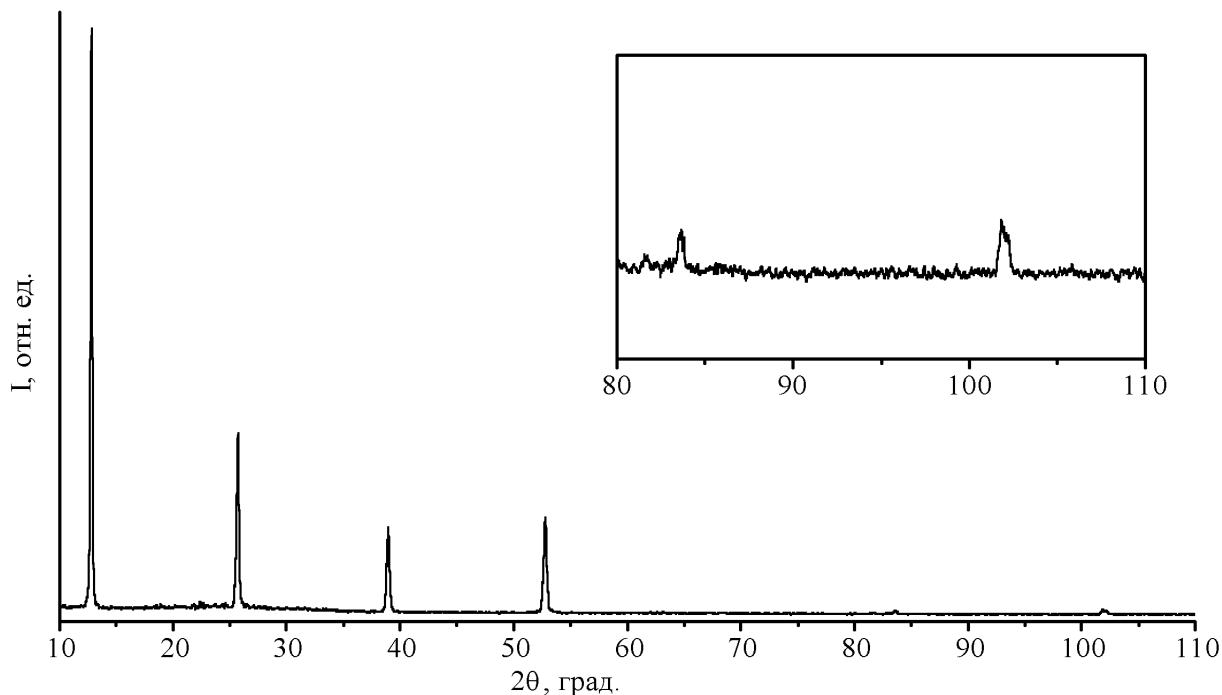


Рисунок 2 – Рентгенограмма пленки β - SnI_2 -модификации, полученной методом термического вакуумного испарения порошка α - SnI_2

Были проведены исследования возможной светочувствительности и самого исходного порошка α - SnI_2 . На рисунке 3 представлена рентгенограмма продуктов засветки измельченного в агатовой ступке порошка α - SnI_2 интегральным световым потоком от лампы ПРК-2 с расстояния 15 см в течение 2 часов.

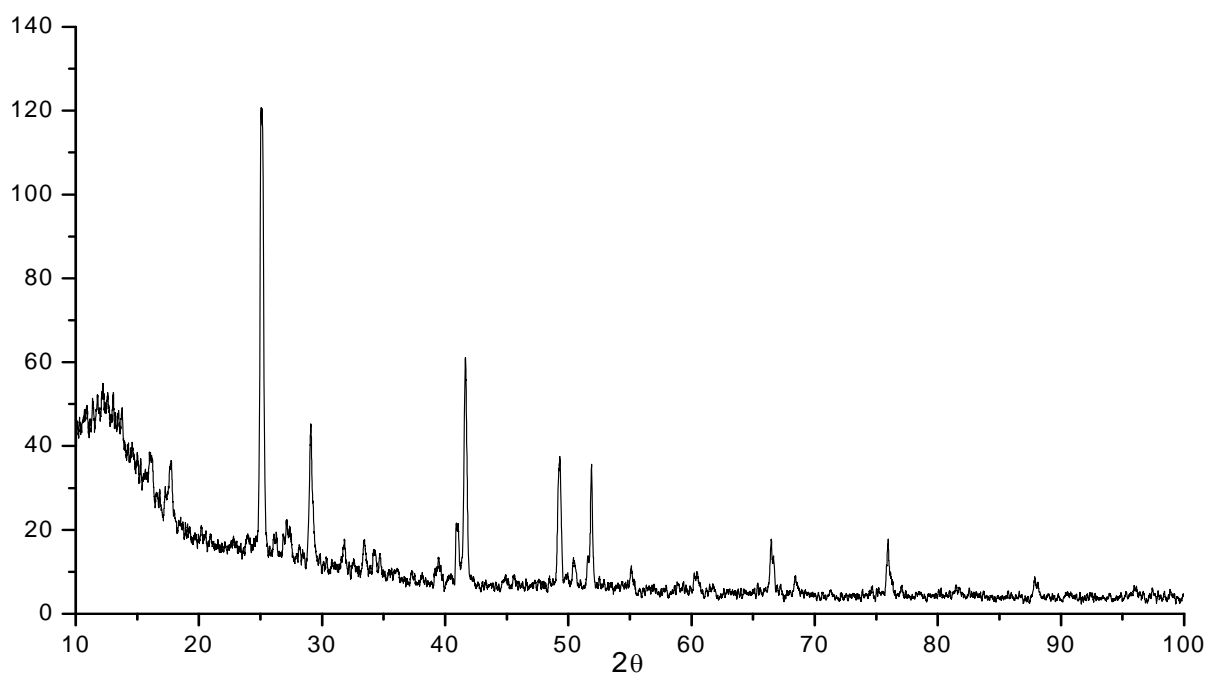


Рисунок 3 – Рентгенограмма продуктов засветки порошка α - SnI_2



Сравнив полученный рентгеновский спектр с известными данными для SnI_4 из картотеки JCPDS – ASTM, удалось идентифицировать тип кристаллической решетки продуктов засветки $\alpha\text{-SnI}_2$. Сравнение полученных экспериментальных данных с данными картотеки JCPDS – ASTM для SnI_4 указывает на их высокую точность совпадения. На основании этого был сделан вывод о превращении $\alpha\text{-SnI}_2$ в SnI_4 при интенсивной засветке и дополнительном инфракрасном нагреве порошка $\alpha\text{-SnI}_2$ -модификации лампой ПРК-2, которое сопровождается перестройкой кристаллической решетки моноклинной сингонии в кубическую решетку с параметром решетки $a = 12,27 \text{ \AA}$.

С точки зрения практического применения тонкие пленки SnI_2 можно рассматривать как перспективные бессеребряные регистрирующие среды, альтернативные традиционным галоидо-серебряным средам (рисунок 4).

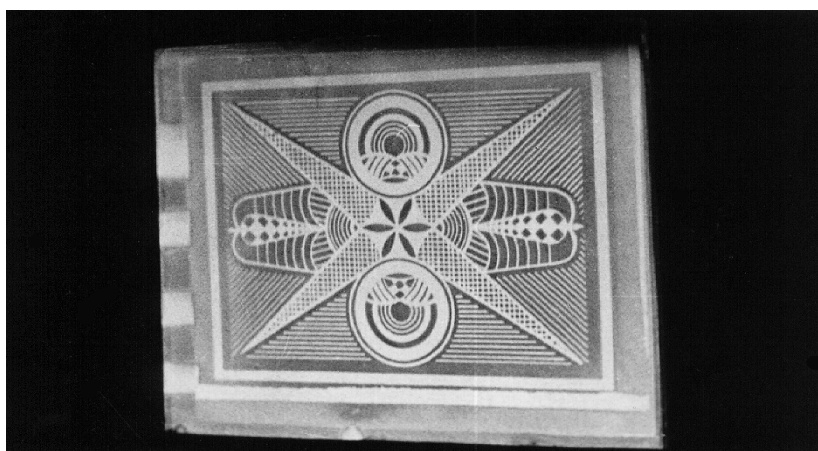


Рисунок 4 – Фотография определителя резкости, полученная на структуре SnI_2 -диэлектрик

Полупроводниковые слои SnI_2 , нанесенные на диэлектрические подложки, обладают фотографической чувствительностью. Чувствительность слоев SnI_2 может быть значительно увеличена легированием соответствующими примесями. Так, например, добавление к SnI_2 йодида свинца PbI_2 значительно повышает его чувствительность. Слои, получаемые термическим напылением SnI_2 на диэлектрические подложки, обладают высокими однородностью и разрешающей способностью, большой чувствительностью и не требуют стадии химического проявления. Изображение появляется непосредственно в процессе облучения (рисунок 4). Исследования слоев SnI_2 показали, что спектральное распределение чувствительности определяется областью поглощения вещества полупроводникового слоя и простирается от ультрафиолетовой до видимой области спектра. Слои также чувствительны к рентгеновскому излучению и электронным потокам. Изображение на слоях может быть получено в результате проецирования оптической системой или путем контактной печати. Исследование зависимости светочувствительности слоев SnI_2 от толщины (рисунок 5) указали на возможность получения как позитивных, так и негативных изображений в тонких интерференционно-способных слоях SnI_2 при определенных толщинах полупроводникового слоя (рисунок 6) [3]. Так, например, при толщине слоя SnI_2 $40 \div 70 \text{ нм}$ получается негативное изображение, а при толщине $140 \div 170 \text{ нм}$ – позитивное.

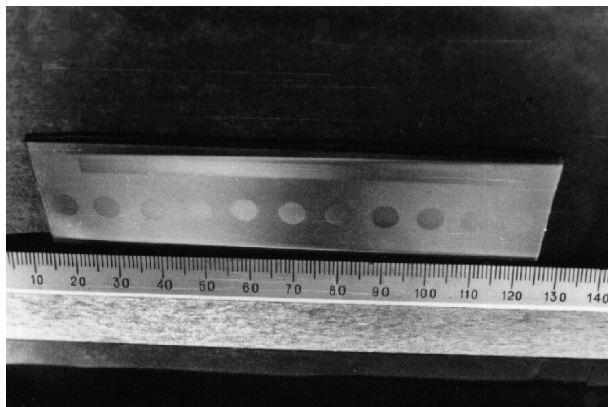


Рисунок 5 – Фотография линейного клина

При этом не осуществляется никаких дополнительных химических процессов, подобных процессу обращения в традиционной фотографии. Стадия химического закрепления изображения как в одном, так и в другом случае остается неизменной.

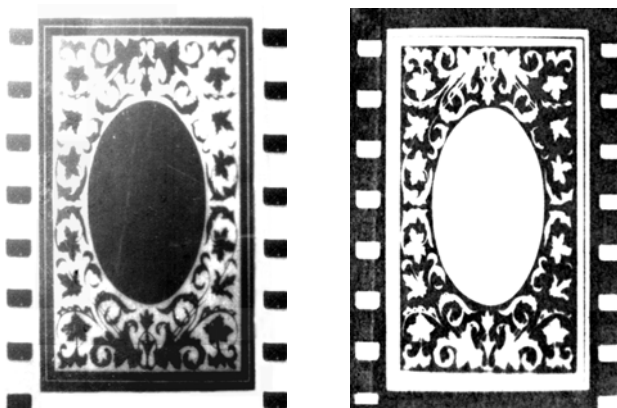


Рисунок 6 – Позитивная и негативная фотографии определителя резкости, полученные на структуре SnI₂-металл-диэлектрик

Тонкие слои SnI₂, нанесенные на металлический слой, обладают свойствами, которые необходимы для получения изображения с большой контрастностью и высоким разрешением. Так, например, они обладают сильным поглощением в видимой области спектра, высоким показателем преломления, малым размером кристаллитов. Эти свойства структуры SnI₂-металл, в сочетании с высокой чувствительностью при комнатной температуре, выгодно характеризуют ее как перспективный бессеребряный материал для различных технических применений.

Структуры полупроводник-металл-диэлектрик обладают следующими основными светочувствительными и техническими характеристиками:

1. Разрешающая способность – 4000÷5000 лин/мм.
2. Чувствительность – $10^{-3} \div 10^{-4}$ Дж/см².
3. Область спектральной чувствительности – ультрафиолетовая, видимая, ближняя инфракрасная.
4. Приготовление структуры – преимущественно термическое вакуумное нанесение.



5. Проявление изображения – непосредственно в процессе облучения.

6. Закрепление изображения – химическая обработка 1–3% водным раствором феррицианида калия ($K_3Fe(CN)_6$) или 0,5–2% водным раствором хлорида железа ($FeCl_3$).

Анализ структуры SnI_2 -Cd-стекло методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (электронный спектрометр ЭС-2401, Mg K α излучение) указал на наличие частиц Cd на верхней грани полупроводника (граница раздела воздух-полупроводник) даже без предварительной засветки образца. Это явление может быть вызвано двумя причинами: высокой подвижностью ионов Cd либо их фотодиффузией, т.к. не представлялось возможным полностью исключить попадание света на структуру ПМД в процессе ее изготовления.

На рисунке 7 приведены результаты рентгенофазового анализа структуры SnI_2 -Cd-стекло. Рентгенографические исследования выполнены при комнатной температуре на установке ДРОН-2 (монохроматизированное Cu K α -излучение, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). Для индирования рефлексов рентгенограмм с целью точного определения фазового состава структур ПМД до засветки и после необходимо было иметь четкие представления о рентгенограмме тонкой пленки Cd на стекле. Сопоставляя рентгенограммы фольги кадмия и тонкой пленки Cd на стекле, можно видеть, что угловые положения видимых индексов hkl пленки Cd хорошо коррелируют с угловыми положениями рефлексов фольги Cd. Различие состоит лишь в интенсивности рефлексов. В тонкой пленке Cd интенсивность рефлексов гораздо выше, чем на рентгенограмме фольги Cd. Это можно объяснить преимущественной ориентацией структуры тонкой пленки относительно определенного направления. Стехиометрия состава напыленных пленок Cd сохраняется. Тип кристаллической решетки пленки Cd такой же, как и у фольги, – гексагональный с параметрами решетки $a = 2,9793 \text{ \AA}$, $c = 5,6181 \text{ \AA}$ [4].

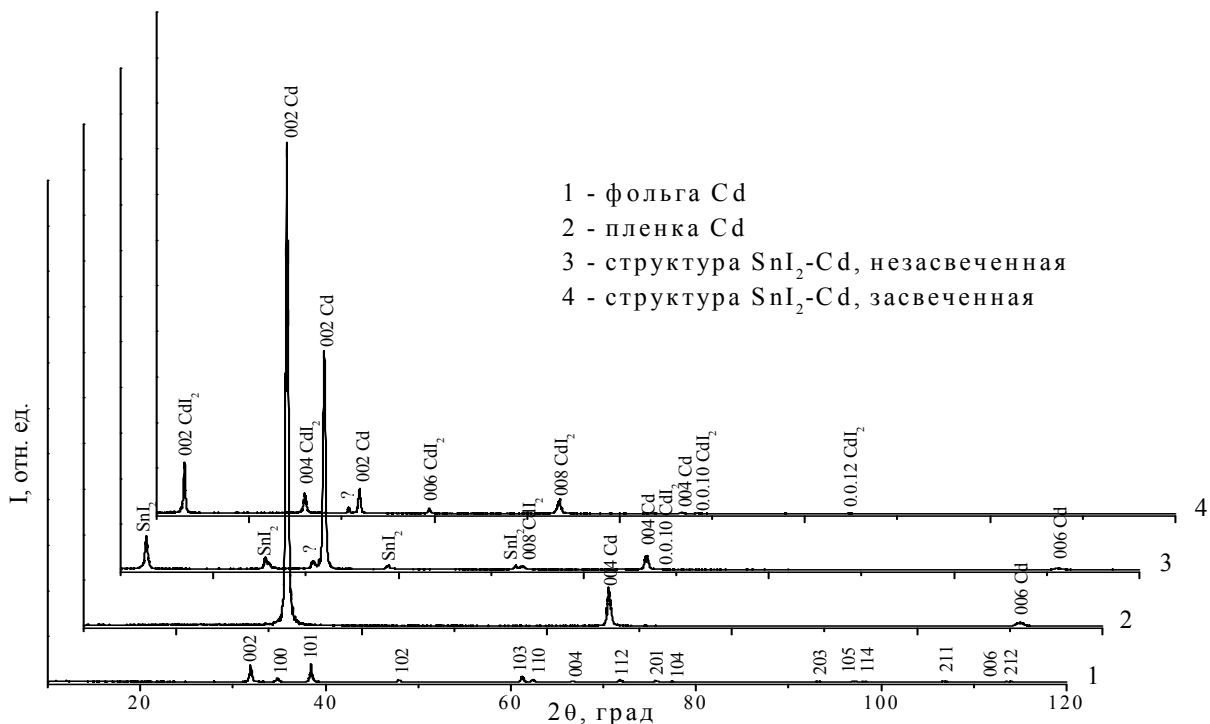


Рисунок 7 – Рентгенограммы структуры SnI_2 -Cd-стекло до засветки и после засветки, а также тонких пленок и фольги Cd



Анализ рентгенограмм незасвеченной структуры SnI₂-Cd-стекло показал, что в результате темновой диффузии (или фотодиффузии, стимулированной рассеянным светом на стадии вакуумная установка–рентгеновская установка после синтеза, перед аттестацией) ионов кадмия в слой полупроводника происходит образование дийодида кадмия (CdI₂). Дополнительное облучение структуры интегральным потоком от ртутной лампы ПРК-2 с расстояния 20 см в течение 10 минут усиливает обнаруженный эффект образования CdI₂.

Для получения информации о распределении химических элементов по глубине, и в частности о промежуточном слое светочувствительной структуры SnI₂-Cd-стекло, использовался электронный сканирующий оже-спектрометр (Scanning Auger Multiprobe) РНІ-660 фирмы Perkin Elmer (США). В данной установке возбуждение атомов осуществляется первичным остророфокусированным электронным пучком с энергией электронов 0,1÷10 кэВ. Диаметр пучка 0,1÷10 мкм определяет локальность анализа в плоскости объекта исследования. Кроме того, использование электронов для возбуждения атомов позволяет дополнительно реализовать режим сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), что практически всегда выполняется в современных оже-спектрометрах. Изображение объекта во вторичных, отраженных или поглощенных электронах выводится на экран дисплея, что позволяет определять место анализа с разрешением СЭМ (10 нм). Локальность по глубине определяется глубиной выхода оже-электронов и составляет 0,3÷3,0 нм в зависимости от энергии оже-электронов, которая изменяется в пределах 20–2500 эВ. Низкая энергия анализируемых электронов и высокая чувствительность к поверхностным загрязнениям накладывает дополнительные требования проведения измерений в сверхвысоком вакууме ~10⁻¹⁰ мм рт. ст.

Для обнаружения таких элементов, как олово (Sn), йод (I), кадмий (Cd), кислород (O), углерод (C), в исследуемом слое регистрировались оже-переходы: KL₁L₂ (O, C), M₁N₁N₂ (Cd, Sn, I) и L₁M₁M₂ (Si, Ca).

Распределение химических элементов по глубине определяют в результате ионного распыления слоев исследуемого объекта с периодической регистрацией оже-электронов. Для распыления применялись ионы аргона с энергией 3,5 кэВ.

Исследования области контакта слоев полупроводника и металла в структуре SnI₂-Cd-стекло, проведенные методом электронной оже-спектроскопии, показали, что так же, как и в РФС-исследованиях, атомы кадмия обнаруживались даже на поверхности полупроводникового слоя (рисунок 8). На оже-спектре кроме линий олова и йода присутствуют линии кадмия. Присутствие ионов кадмия на поверхности структуры SnI₂-Cd-стекло можно объяснить их тепловой диффузией.

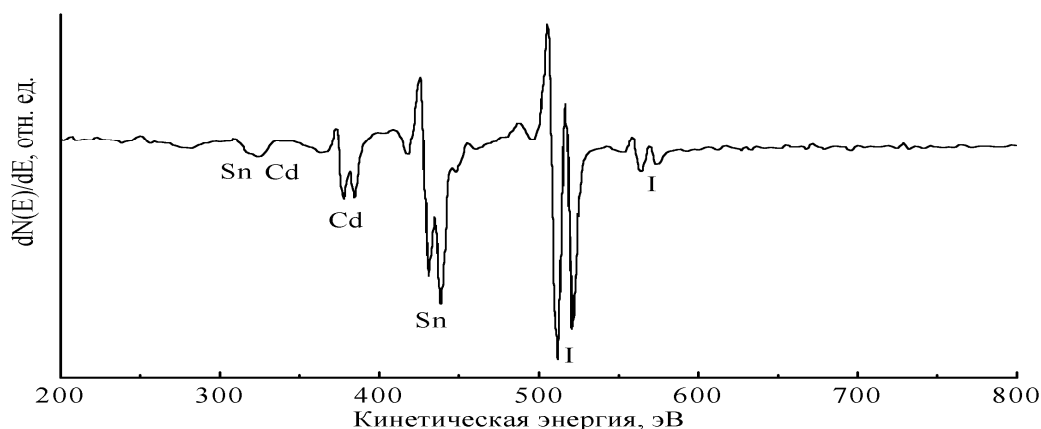


Рисунок 8 – Оже-спектр поверхности исходной структуры SnI₂-Cd-стекло



Проведенные оже-измерения, чередующиеся с распылением поверхности ионами аргона, показали, что даже в необлученных структурах SnI₂-Cd-стекло отсутствует четкая граница полупроводник-металл (рисунок 9).

На рисунке 9 представлено распределение химических элементов по глубине в исходной структуре SnI₂-Cd-стекло. Отсутствие здесь линий кислорода даже для подложки (SiO₂) объясняется особенностями съемки. Линия кислорода на оже-спектре совпадает с линией йода, поэтому отсутствует возможность определить содержание кислорода в том случае, если в образце присутствует йод. Атомная концентрация кремния в подложке несколько завышена именно по данной причине. Очевидна взаимодиффузия ионов кремния (подложка), ионов кадмия (металлический слой), ионов олова и йода (полупроводниковый слой) в области больших толщин.

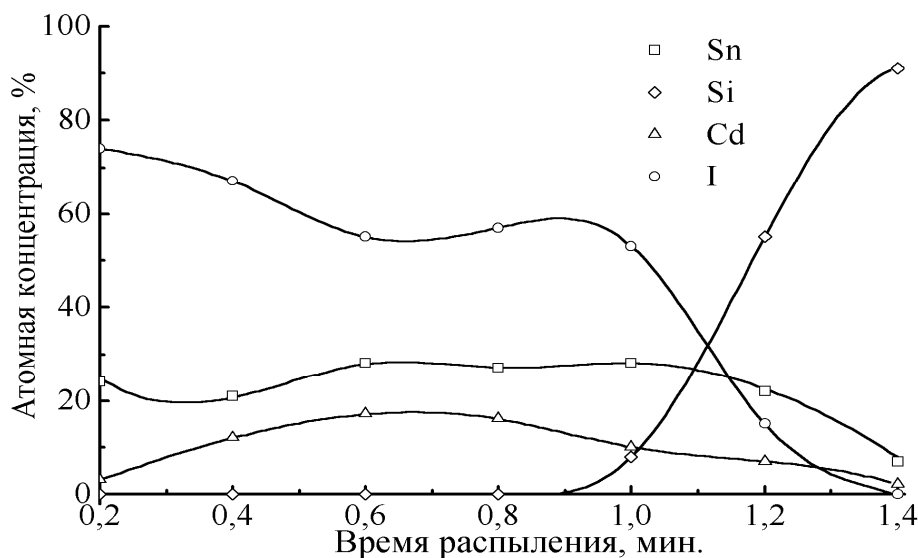


Рисунок 9 – Распределение элементов по глубине в исходной структуре SnI₂-Cd-стекло

Чтобы зарегистрировать результат фотостимулированных превращений в системе полупроводник-металл-диэлектрик, было проведено облучение структуры интегральным потоком от ртутной лампы ПРК-2 с расстояния 20 см в течение 15 мин.

Распределение химических элементов по глубине для системы SnI₂-Cd-стекло в результате облучения представлено на рисунке 10. Видно, что продуктами облучения структуры SnI₂-Cd-стекло являются олово, кадмий и кислород, концентрация которых до определенной толщины практически не меняется. При более глубоком (точнее, более длительном) стравливании в оже-спектре обнаруживаются линии кремния. Концентрация кремния с глубиной, естественно, растет. Характерно, что кривые, соответствующие кадмию и олову, при этом не спадают резко до нулевой концентрации. Это свидетельствует о взаимодиффузии частиц структуры полупроводник-металл и подложки (кремния), что подтверждает обнаруженный еще на ранней стадии исследований эффект: после химического стравливания (удаления) следов структур полупроводник-металл и их продуктов при внимательном рассмотрении можно было видеть матовый (диффузный) след на поверхности подложки.

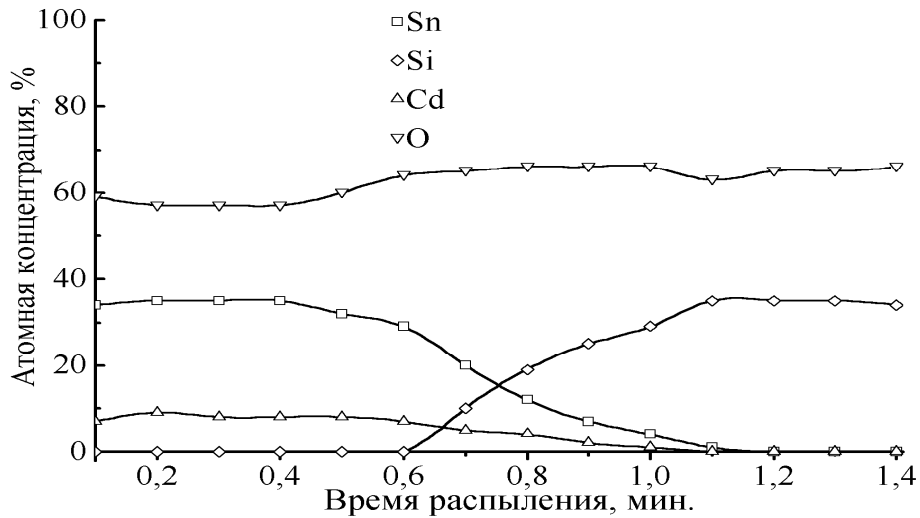


Рисунок 10 – Распределение элементов по глубине в структуре SnI₂-Cd-стекло после облучения

Изготовление рельефных изделий с помощью структуры SnI₂-металл-диэлектрик может производиться по следующей схеме (рисунок 11).

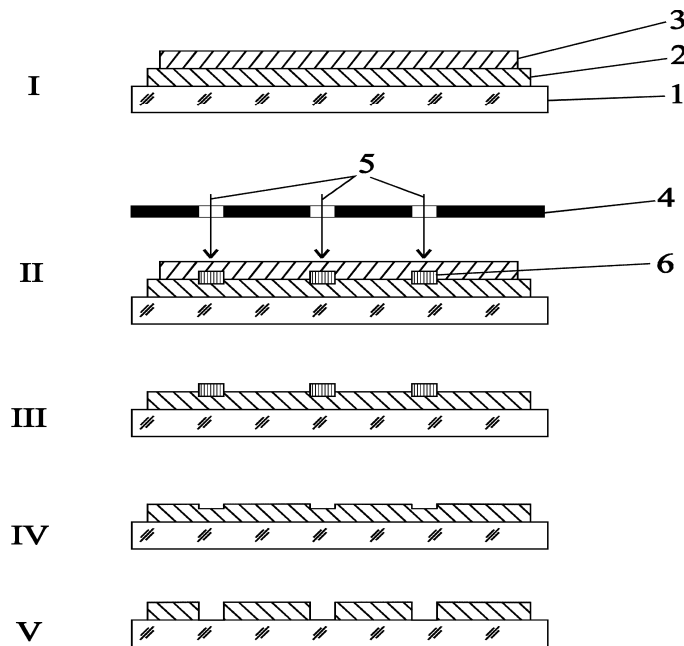


Рисунок 11 – Схема изготовления рельефных изделий с помощью структуры SnI₂-металл-диэлектрик

На диэлектрическую подложку 1 (стекло, кварц, слюда, керамика, лавсан, органическое стекло) в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. методом термического испарения последовательно наносятся слой металла 2 и слой SnI₂ 3. Образовавшуюся структуру SnI₂-металл-диэлектрик облучают через трафарет 4 интегральным потоком от ртутной лампы высокого давления ДКсЛ-1000. Под воздействием падающего излучения 5 происходит фотохимическое взаимодействие между слоем металла 2 и слоем SnI₂ 3 с образованием продуктов взаимодействия 6. После экспонирования образец погружается в вод-



ный раствор хлорида железа FeCl_3 , с помощью которого удаляются участки слоя 3, не вступившие во взаимодействие со слоем 2. В этом случае рельефное изделие образовано продуктами взаимодействия 6 (рисунок 11, поз. III). При использовании в качестве травителя водного раствора железосинеродистого калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ происходит удаление участков слоя 3 SnI_2 , которые не вступили в химическое взаимодействие со слоем металла 2, а также и участков продуктов реакции 6. В этом случае рельеф образуется уже самим металлом (рисунок 11, поз. IV). В случае выбора оптимальных толщин металла и полупроводника, а также при достаточном облучении возможно образование рельефного изображения, образованного металлом и диэлектрической подложкой (рисунок 11, поз. V). Таким методом на структуре SnI_2 -Sn-стекло была получена голографическая дифракционная решетка.

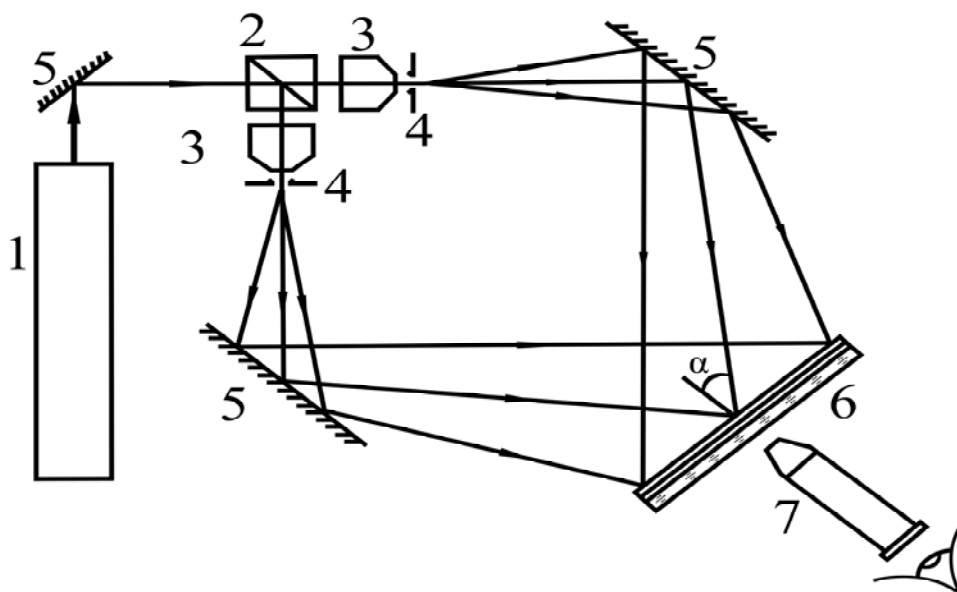


Рисунок 12 – Схема оптической установки для записи дифракционной решетки

Голографическая запись дифракционных решеток основана на регистрации светочувствительной средой интерференционной картины, образованной когерентными пучками лазерного излучения. Расстояние между соседними штрихами для случая симметричного падения двух лазерных пучков относительно нормали к среде определяется выражением $d = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$, где λ – длина волны лазерного излучения, 2α – угол между интерферирующими пучками. Используя для записи излучение различных длин волн, а также изменяя угол 2α , можно в широких пределах изменять постоянную дифракционной решетки.

Запись дифракционной голографической решетки на системе SnI_2 -металл-диэлектрик осуществляется следующим образом. Первоначально готовится сама светочувствительная система. На подложку из стекла или кварца, окиси хрома, слюды, металла, керамики, лавсана, органического стекла в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. термическим испарением наносят слой металла (Au, Ag, Ni, Cr, Cu, Cd, In, Sn, Fe, Pb, Al) толщиной от нескольких нанометров до сотен нанометров. На этот слой наносят слой йодида олова толщиной от десятков до сотен нанометров. На систему слоев со стороны слоя йодида олова проецируется интерференционная картина, образованная двумя когерентными



пучками света от лазера «Игла – 4» (488 нм) с пространственной частотой 1300 мм^{-1} . При энергетической освещенности 10^{-3} Вт/см^2 время облучения составляет 10 минут. Под действием электромагнитного излучения происходит взаимодействие между слоем металла и слоем йодида олова с образованием продуктов взаимодействия. После экспонирования образец погружают в водный раствор феррицианида калия 10 г/л на 8 минут. Затем образец промывают дистиллированной водой и высушивают. Получают рельефное изображение в слое металла (дифракционную голографическую решетку) с расстоянием между полосами 770 нм.

Технико-экономические преимущества предлагаемого способа в сравнении с прототипами заключаются в экономии энергетических и временных затрат, необходимых для реализации способа, обусловленной повышением светочувствительности предложенной системы, а также ее относительной нетоксичностью.

На IX Московском международном салоне инноваций и инвестиций (2009 г.) разработки «Способ получения позитивного или негативного изображения на бессеребряных светочувствительных слоях» и «Способ нанесения рельефного изображения на диэлектрическую подложку» удостоены золотой и бронзовой медали соответственно.

Рассмотренные свойства и технические характеристики тонких слоев SnI_2 и многокомпонентных структур SnI_2 -металл-диэлектрик могут найти их практическое применение в следующих областях: оплотехника (голографические решетки, зеркала, микрошкалы, линзы и др.), электроника (фотошаблоны, элементы микросхем, CD-диски); вычислительная техника (запоминающие устройства), литография (печатные формы), бессеребряная фотография (регистрирующие среды).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kostko V.S., Kostko O.V., Makovetskii G.I., Yanushkevich K.I. Phys. Stat. Sol. (b), 2002, v. 229, №3, p. 1349.
2. Способ нанесения рельефного изображения на диэлектрическую подложку : пат. 8800 Респ. Беларусь, G 03F 7/32, G 03C 5/58 / В.С. Костко, О.В. Костко ; заявл. 19.11.2003 ; опубл. 30.06.2005 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 6 (53). – С. 135.
3. Способ получения позитивного или негативного изображения на бессеребряных светочувствительных слоях : пат. 9295 Респ. Беларусь, G 03C 1/485, 5/00 / В.С. Костко ; заявл. 11.10.2004 ; опубл. 30.06.2007 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 6 (56). – С.139.
4. Костко, В.С. Светочувствительность тонкопленочной структуры SnI_2 - SnI_2 -стекло и фазовый состав структуры SnI_2 - Cd -стекло / В.С. Костко [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук.– 2001.– № 1.– С. 103–106.

V.S. Kostko. SnI₂ – the Material for information Registration and Production of Optic-electronic Items

The parameters of lattice α - SnI_2 , SnI_2 -modifications and the products of powder flash α - SnI_2 are given. The examples of practical application of thin layers of tin diiodide for getting both positive and negative images, as well as the structures SnI_2 -metal-dielectric for the formation of metallic glyphs are considered. The scheme of optical installation for the recording of holographic grating arrays on the structures of SnI_2 -metal-dielectric is shown.

The article has been prepared on the report in the framework of «International Week of Science and Technology» (Donguan, China, November, 03, 2010).

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 10.11.2010