

А. Н. КЛИМИН, М. Н. КОРОТКЕВИЧ, О. В. ШМАРИНА
(Новосибирск)

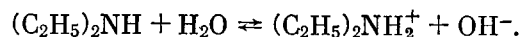
К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

Среди различных фотоиндуцированных эффектов, наблюдающихся в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), важное место занимает изменение их растворимости в щелочных растворителях под действием облучения. Это интересное свойство пленок ХСП привлекает к себе внимание прежде всего с прикладной точки зрения (в оптической, электронной и рентгеновской литографии, интегральной оптике, голографии). Вместе с тем, поскольку растворимость материала определяется его структурно-химическим строением, исследование селективного растворения ХСП, несомненно, имеет интерес и с точки зрения изучения механизма фотоструктурных превращений.

Характеристики селективного растворения халькогенидных пленок отличаются большим разнообразием и определяются составом пленки, типом растворителя и его концентрацией, технологическими параметрами нанесения пленок. Обращает на себя внимание, например, следующая особенность: скорость растворения одной и той же пленки может как увеличиваться, так и уменьшаться относительно необлученной пленки [1] в зависимости от степени ее облучения и типа используемого растворителя. В частности, результаты изучения травления пленок As_2S_3 в аминах [2] показывают, что такое изменение характера травления с позитивного на негативное наблюдается при изменении концентрации водного раствора диэтиламина (ДЭА). Именно на этой особенности и сосредоточено внимание в данной работе с целью выяснения механизма селективного растворения. Была исследована кинетика растворения и проведен химический анализ продуктов реакции при растворении As_2S_3 в водных растворах ДЭА различной концентрации.

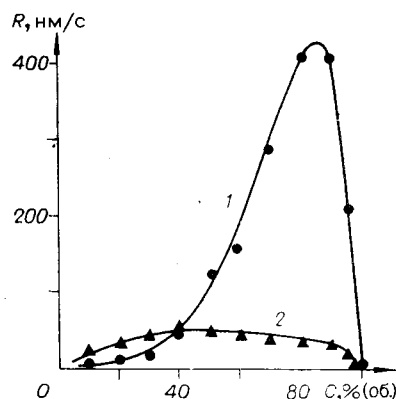
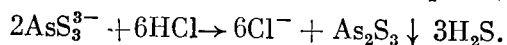
Образцы трисульфида мышьяка были синтезированы способом «открытой ампулы» с вращением ее с целью перемешивания расплава [3]. Однородные массивные слитки (плотность $3,2 \text{ г/см}^3$) либо измельчались в порошок (фракция 128 меш.), либо использовались для электронно-лучевого напыления пленок ($d = 3 \text{ мкм}$) на холодные подложки. Удельная скорость растворения определялась путем измерения концентрации мышьяка в растворе через определенные промежутки времени (для порошков) или по изменению толщины пленки в процессе травления. Зависимость скорости растворения необлученных (1) и облученных (2) пленок от концентрации диэтиламина представлена на рисунке. Как видно, при концентрации растворителя около 40% (об.) происходит переход от позитивного к негативному растворению.

Водные растворы ДЭА являются основаниями и диссоциируют по реакции



При концентрации растворителя ДЭА 85,2% (об.), когда содержание гидроксильных ионов максимально, скорость растворения порошка и необлученной пленки достигала максимума. Визуальное наблюдение растворов, полученных растворением одинакового количества As_2S_3 (порошок) в одинаковых объемах растворителя различной концентрации, показало, что растворы прозрачны и не имеют осадков. Окраска растворов плавно менялась с увеличением концентрации растворителя: бесцветные

при малых концентрациях ДЭА (до 20%) растворы окрашивались до лимонно-желтого цвета при 95%-ной концентрации. Качественный анализ растворов показал, что наряду с окисленными формами мышьяка AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} и серы SO_4^{2-} присутствуют тиоформы мышьяка AsS_3^{3-} , AsS_4^{3-} , которые, по-видимому, и обуславливают наблюдаемую окраску растворов. При подкислении растворов соляной кислотой происходит выпадение желтого осадка сульфида мышьяка по реакции



О выделении сероводорода свидетельствует почернение ваты, пропитанной ацетатом свинца и помещенной над раствором.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что растворение пленок характеризуется двумя одновременно протекающими типами реакций. Первый тип — реакции окислительно-восстановительного характера, приводящие к появлению окисленных форм мышьяка и серы, с последующим взаимодействием их с присутствующими в растворе компонентами. Реакции второго типа — взаимодействие продуктов гидролиза ДЭА и As_2S_3 с образованием тиосоединений. Изменение окраски растворов, связанное с увеличением содержания в них тиосоединений, указывает на то, что в сильно разбавленных растворах ДЭА (положительное растворение) преобладает первый тип реакций, а в концентрированных, когда наблюдается чисто негативное растворение, — второй.

С точки зрения современных представлений о механизме фотоструктурных превращений можно выделить две особенности структурно-химического строения пленок ХСП, претерпевающие изменения в процессе облучения. Первая — молекулярное строение напыленной пленки, определяемое состоянием пара, осаждаемого на холодную подложку. В процессе облучения, как показывают исследования ИК- и КР-спектров [4, 5], а также другие методы [6], напыленные пленки претерпевают полимеризацию. Вторая особенность — наличие специфических собственных дефектов, так называемых валентно-переменных пар (ВПП), концентрация которых меняется в процессе облучения [7]. Причем существование этих особенностей не противоречит друг другу, а отражает один процесс — полимеризацию напыленной пленки посредством переключения связей через ВПП. В работе [2] сделано предположение, что химическое травление чувствительно к этим особенностям строения пленок, причем положительное растворение обусловлено фотоиндуцированным увеличением концентрации дефектов, а негативное — процессом полимеризации.

Приведенные в данной работе результаты могут служить подтверждением такого предположения. Действительно, окисление связано с разрушением связей и будет происходить прежде всего в тех местах, где имеются дефекты, изменяющие энергию связывания. Поэтому естественно ожидать зависимость скорости этой реакции от концентрации таких дефектов. С другой стороны реакции второго типа сопровождаются переходом в раствор молекул, сохранивших характерные для этого вещества связи, что является признаком молекулярного растворения. Следовательно, именно этот тип реакций должен быть чувствителен к степени полимеризации пленки.

В заключение отметим, что механизм указанных химических реакций требует дальнейшего изучения, так как это имеет большое значение для улучшения характеристик селективного растворения пленок ХСП — контраста травления и качества пленок после растворения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломиец Б. Т., Любин В. М., Шило В. П. Фотостимулированные изменения проницаемости халькогенидных стекол.— Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 3.
2. Клямин А. Н., Цукерман В. Г. Особенности селективного травления напыленных пленок сульфида мышьяка.— Автометрия, 1979, № 2.
3. Короткевич М. Н., Камарзин А. А. Способ получения халькогенидных стекол. (Автор. свид-во № 460255.)— БИ, 1975, № 6.
4. Strom U., Martin T. P. Photo-Induced Changes in the Infrared Vibrational Spectrum of Evaporated As_2S_3 .— Solid State Comm., 1979, vol. 29, N 7.
5. Solin S. A., Papatheodorou G. N. Irreversible Thermostructural Transformation in Amorphous As_2S_3 Films: a Light Scattering Study.— Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, N 4.
6. Hemanish R. J., Connell G. A. N., Hayes T. M., Street R. A. Thermally Induced Effects in Evaporated Chalcogenide Films: I. Structure.— Phys. Rev. B, 1978, vol. 18, N 12.
7. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence — Aternational Model for Localized Gap States in Zone-Pair Semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 37, N 22.

Поступила в редакцию 27 мая 1980 г.

УДК 681.327

В. Я. БУТРОВ, А. С. ИГНАТЬЕВ, В. В. КАПАЕВ,
В. Г. МОКЕРОВ, А. Г. ПЕТРОВА

(Москва)

РЕВЕРСИВНЫЙ НАКОПИТЕЛЬ ИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ДВУОКСИ ВАНАДИЯ

Голографические характеристики регистрирующей среды на основе пленок двуокиси ванадия исследованы в работах [1—5].

Запись информации в двуокиси ванадия обеспечивается за счет резкого изменения оптических свойств материала при фазовом переходе металл — диэлектрик (температура перехода $\sim 67^\circ\text{C}$), а ее хранение — за счет температурного гистерезиса. Этот материал характеризуется высокой разрешающей способностью (до 2000 л/мм), возможностью считывания информации без разрушения, длительного хранения информации, приемлемой дифракционной эффективностью голограмм ($\sim 1\%$) и большим числом циклов перезаписи ($>10^8$) [1, 4].

Цель данной работы — разработка и исследование характеристик накопителя информации большой емкости на основе пленок двуокиси ванадия для записи, длительного хранения, считывания и выборочного стирания голограмм.

Предлагается накопитель информации, представляющий собой матрицу, состоящую из 32×32 ячейки, собранную из 16 линеек. Каждая линейка включает 64 элемента памяти, расположенных в 2 ряда (32×2). На рис. 1, а—в представлены топология и структура исследуемых линеек. Каждая ячейка представляет собой сэндвич из нанесенных на подложку из кварца (1) пленок регистрирующей среды VO_2 (2), изолирующего окисла SiO_2 (3) и прозрачных резистивных нагревателей SnO_2 (4) с контактами (5). Тонкий металлический слой (6) введен для увеличения дифракционной эффективности голограмм при считывании за счет интерференционных эффектов [4].

Режим хранения ($T_{\text{хр}}$ соответствует области внутри петли гистерезиса) в описанной структуре достигается за счет джоулева тепла, выделяемого в резистивном нагревателе (4) при пропускании через него