

Шероховатость, пористость и показатель преломления тонких плёнок AgI

С. И. Валянский, В. М. Кононов, М. А. Кононов

Плотность пленочных покрытий соединений галогенидов серебра определяется структурой получаемых пленок, которая зависит от их толщины и условий формирования. Пористость и, как следствие, шероховатость пленок галогенидов серебра определяется структурой самого материала AgI при иодизации серебра, нанесенного на гладкую поверхность. Пространственные параметры для пленок различной толщины определялись и рассчитывались с помощью атомно-силовой микроскопии. Получены и исследованы спектры пропускания, которые использовались для оценки распределения пор в исследуемых образцах и сравнивались с данными, полученными с помощью атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: магнетронное напыление, пористость, шероховатость, оптические свойства, иодид серебра.

Ссылка: Валянский С. И., Кононов В. М., Кононов М. А. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 5. С. 502.

Reference: S. I. Valjanskii, V. M. Kononov, and M. A. Kononov, Usp. Prikl. Fiz. 7 (5), 502 (2019).

Введение

Иодид серебра (AgI) – хорошо известный материал, который используется в областях науки, связанных с микро- и нанотехнологиями. Долгое время он был известен как фотоматериал [1], а такие свойства кристаллов AgI как ионная проводимость используются при разработке твердотельных аккумуляторов [2, 3]. AgI также является перспективным материалом для разного рода датчиков [4, 5], солнечных элементов [6], покрытия волноводов [7] и в других областях техники.

Поскольку AgI в фотоматериалах и некоторых типах датчиков используется в виде отдельных кристаллов или агрегатов кристаллов, то при разработке твердотельных аккумуляторов и других устройств обычно требуются достаточно однородные слои материала. Поэтому здесь очень важно иметь подробную информацию о структуре тонкой пленки AgI. Обычно тонкие пленки иодида серебра являются смесью микро- и нанокристаллов типа вюрцита (β -AgI) и сфалерита (γ -AgI), соотношение которых в пленке может менять её структуру и свойства [2].

Условием существования различных фаз AgI является избыток соответствующих ионов. Так, в β -AgI присутствуют в избытке I-ионы, а в γ -AgI – в избытке Ag^+ -ионы.

Влияние структуры получаемых образцов на свойства пленок заставило нас провести ряд экспериментов, чтобы понять, что может привести к повторяемости свойств образцов, полученных одним и тем же способом. Так, с помощью электронной и атомно-силовой микроскопии исследовались процессы роста и морфология поверхности пленок [8–11]. Определялись также спектры пропускания и

Валянский Сергей Иванович¹, доцент, с.н.с., к.ф.-м.н.
Кононов Владимир Михайлович², стажер-исследователь.

Кононов Михаил Анатольевич², с.н.с., к.ф.-м.н.

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., 4.

E-mail: serge-vin@yandex.ru

² Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел. 8(499) 503-83-25. E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Статья поступила в редакцию 7 октября 2019 г.

© Валянский С. И., Кононов В. М., Кононов М. А., 2019

отражения в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра, особенно в области пиков экситонов (~ 420 нм), а также при более высоких энергиях. Изучался также спектральный диапазон с длинами волн $\lambda > 450$ нм, однако в этой области спектра оказалось, что как тонкие пленки, так и объемные монокристаллические образцы были прозрачными [12].

В данной статье представлены обобщенные результаты указанных исследований [8–12].

Экспериментальная часть

Все исследуемые пленки AgI создавались путем йодирования металлических серебряных пленок, предварительно нанесенных на стеклянные подложки марки К-8. До нанесения AgI подложки были подвергнуты химической очистке и очистке в вакууме ($P_{\text{Ag}} = 5 \times 10^{-4}$ Торр) ионами аргона (Ar^+) в той же вакуумной камере, где происходило напыление пленок.

Для нанесения серебряных пленок использовалось магнетронное напыление. Параметры магнетронного напыления подбирались так, что скорость роста пленки составляла около $v = 5$ нм/с. Толщина серебряной пленки контролировалась с помощью оптического устройства, описанного в работах [8, 9]. После приготовления, образцы помещались в сосуд, содержащий 0,5 г кристаллов йода, изолированный от атмосферы до окончания реакции йодирования.

Спектральные данные в УФ и видимой областях получались с помощью спектрофотометра «Спекорд» компании «Карл Цейсс».

После спектрального анализа образцов проводились исследования с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Специаль-

ное внимание было уделено вертикальной калибровке микроскопа. На рис. 1 представлено характерное изображение исследуемых пленок AgI для времени нанесения Ag $t_n = 15$ с [10, 11]. Были подготовлены и подвергнуты йодированию восемь образцов пленок серебра со временем напыления t_n от 2,5 до 25 с. С помощью данных, взятых из работы [1] и представленных в таблице, оценивалось теоретическое значение толщины пленки AgI как $d_{\text{теор}} = 4,03 \times v_n \times t_n$.

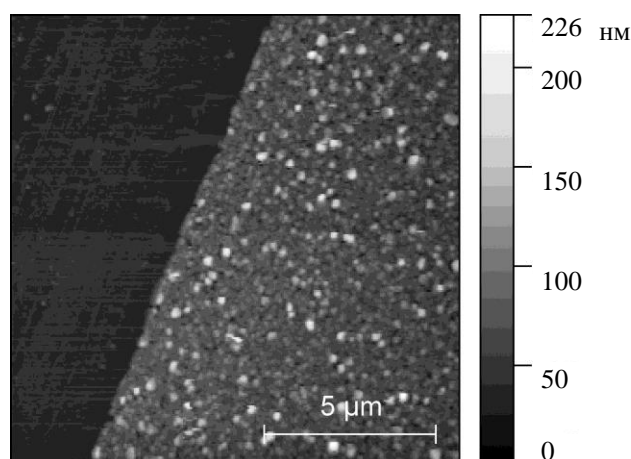


Рис. 1. АСМ-изображение пленки AgI ($t_n = 15$ с) на стеклянной подложке. Часть пленки (на изображении слева) снимается для измерения толщины.

Спектры пропускания $T(\lambda)$ некоторых исследуемых образцов показаны на рис. 2, где для образцов с $t_n > 15$ с наблюдается волнообразный характер спектра.

Сравнение величин толщины, представленных в таблице, показывает, что определенная с помощью АСМ толщина на всех образцах превышает теоретическое значение в 1,5 раза. Это рассматривалось как свидетельство пористой природы ~ 50 % объема вещества исследуемых образцов.

Таблица

Экспериментальные и расчетные данные толщин пленок AgI

t_n , с	2,5	3,75	5	7,5	10	15	20	25
d_n	20	30	40	60	81	121	161	202
$d_{\text{пром}}$	30	41	70	70	70	80	75	86
$d_{\text{спектр}}$	67	75	85	160	150	210	230	343

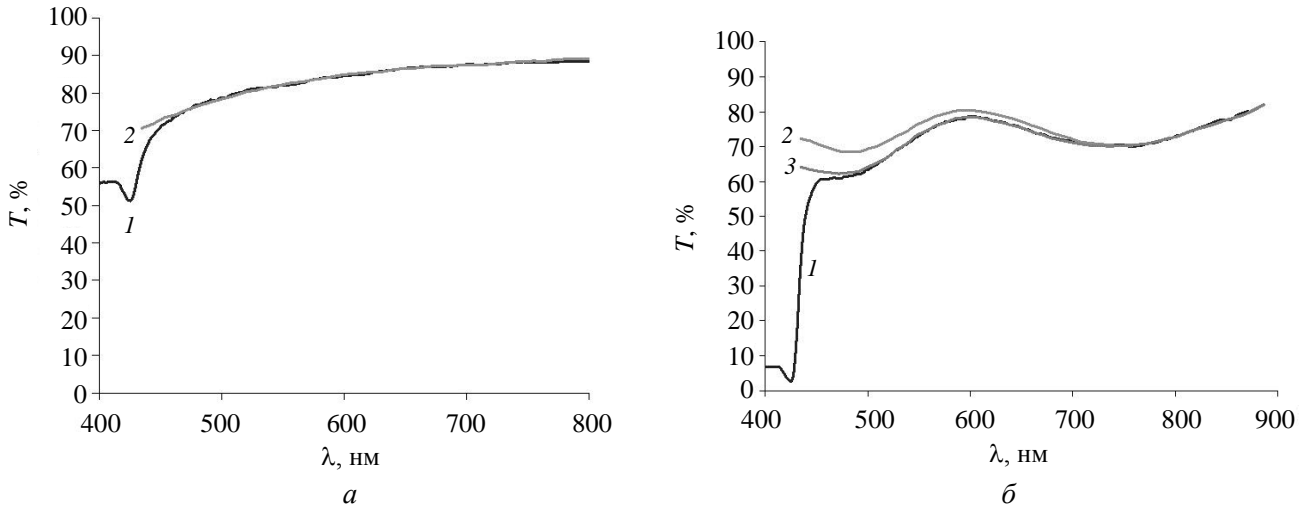


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические спектры пропускания пленок AgI: а – $t_n = 2,5$ с, 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная кривая; б – $t_n = 15, 25$ с, 1 – экспериментальная кривая. Схема суммирования: 2 – расчетная кривая – интенсивность, 3 – расчетная кривая – поле.

Результаты и обсуждения

Для оценки распределения пор в объеме пленки использовались спектральные методы и сделаны оценочные расчеты, основанные на матричном формализме (см. работу [13] и находящиеся там ссылки) в приближении симметрии изотропной пленки.

Модель слоистой структуры показана на рис. 3.



Рис. 3. Модель слоистой структуры для спектральных расчетов.

Качество моделей оценивалось по возможности воспроизводства общей спектральной кривой, а в случае, когда это было невозможно, по положениям экстремальных точек кривой по длине волны λ и осям пропускания. Показатель преломления стеклянной подложки n считался постоянным и равным 1,51. В упрощенной форме использовалось выра-

жение Коши для действительной части коэффициента преломления $n(\lambda) = A0 + A1/\lambda^2$. Процедура аппроксимации этого уравнения к данным, взятым из [14] для монокристаллов, дала в результате величины $A0 = 1,85$ и $A1 = 1,2 \times 10^5 \text{ нм}^2$.

Для образцов с $t_n \leq 5$ с расчеты показали хорошее соответствие эксперименту. Однако для величин с $t_n > 5$ с соответствующая процедура аппроксимации дала в результате $A0 = 1,71$ и $A1 = 2 \times 10^4 \text{ нм}^2$. Известно, что снижение показателя преломления относительно отдельного кристалла определяется малыми порами, составляя при этом $\sim 10\%$ объема и являясь однородно распределенными. Однако была неясна причина остаточного 40%-расхождения между $d_{\text{теор}}$ и определенными с помощью АСМ толщинами d_n . При этом и теоретическая величина пропускания T , рассчитанная с помощью этих параметров, в среднем была выше, тогда как амплитуды спектральных характеристик колебаний были меньше.

Есть методы определения шероховатости, непосредственно учитывающие детальную форму тела, например, метод конечных разностей во временной области (FD-TD) [13, 15–17]. Однако нами был выбран метод хорошо известной модели слоистой структуры, где шероховатость вводится следующим образом. Каждый исследуемый образец рассматривался как группа структур, отличающихся только по толщине пленки. Для каждой структуры от-

дельно рассчитывались спектры, умноженные на весовой коэффициент [15], где ввод различных типов профиля поверхности сопровождался примечанием, что поперечный размер деталей профиля должен превышать длину волны λ во много раз. Однако в нашем случае (см. рис. 4) поперечный размер поверхностных неоднородностей сравним с длиной волны. В случае суммирования полей был необходим дополнительный учет фазы волны. Для этого в верхнюю часть каждой структурной группы были добавлены дополнительный (комплементарный) слой толщины $d_{\text{компл}}$ и $n = 1$; в результате структурные группы имели точно такую же общую толщину (см. рис. 3).

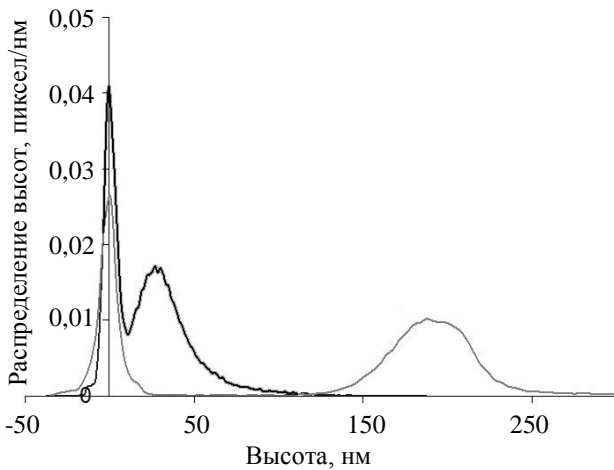


Рис. 4. Распределения высот для пленок AgI с $t_n = 2,5$ с и 15 с соответственно. Для тех же образцов низкий пик соответствует поверхности подложки, а высокий — поверхности пленки.

Для оценки необходимых данных толщины полный ряд высот, полученных при исследованиях образца с помощью АСМ, разделялся на 100 равных интервалов, а центральная точка каждого интервала рассматривалась как высота (толщина) соответствующего члена группы. Весовые коэффициенты получались за счет интегрирования плотности ρ на соответствующем интервале толщин. Результаты показали ожидаемое уменьшение пропускания, однако эффект был мал. Также имеет место резкое снижение величин амплитуд электромагнитных колебаний. Теоретические значения амплитуд оказались в 2–3 раза меньше экспериментальных.

Для преодоления этих расхождений введено гауссово приближение $\sim \exp(-(z - d_{\text{спектр}})^2/\sigma^2)$

для экспериментального пика распределения высоты. Это дало в результате лучшее совпадение с экспериментальными спектрами. По этой причине сделано заключение, что при расчетах с использованием экспериментального распределения высот был переоценен вклад в спектр очень высоких пиков и глубоких впадин на поверхности пленки. Вероятно, их относительно малый вклад в экспериментальный спектр связан с большими (превышающими длину волны) боковыми расстояниями между ними, поэтому они не могут рассматриваться как однородная пленка. Таким образом, упомянутая переоценка пропускания в среднем сократилась, и теоретические значения амплитуд оказались в 1,5–2 раза меньше экспериментальных. Для решения этой проблемы несовпадения введена новая величина: промежуточный слой $n = 1$ между подложкой и пленкой. В результате, это сразу привело к хорошему соответствию с экспериментом для схемы суммирования полей (рис. 2 для некоторых из них). Для сравнения также представлен результат для схемы суммирования интенсивности рис. 2, б. С помощью методики спектральной подгонки получены параметры оптимального приближения: в таблице представлены толщина промежуточного слоя $d_{\text{пром}}$ и средняя спектральная толщина.

В нашем случае оказалось, что область промежуточного слоя — это место расположения пор. Поэтому определенные с помощью АСМ толщины d должны охватить промежуточный слой ($d_{\text{пром}}$) и теоретическое значение толщины ($d_{\text{теор}}$). На рис. 5 представлены соответствующие зависимости от нанесения пленок серебра по времени. Можно увидеть качественное соответствие между графиками d и $d_{\text{теор}} + d_{\text{пром}}$. Для идеализированного приближения $n = 1$, используемого для промежуточного слоя, можно получить некоторое превышение величин $d_{\text{теор}} + d_{\text{пром}}$ над d . Вне сомнения, часть пленочного вещества находится в этом слое, обеспечивая механическое соединение с подложкой, и, следовательно, $d_{\text{теор}}$ должна быть заменена меньшей величиной. Таким образом, общая спектральная толщина пленки $d_{\text{общ}} = d_{\text{спектр}} + d_{\text{пром}}$. На рис. 5 видно хорошее согласование обоих графиков с величиной d .

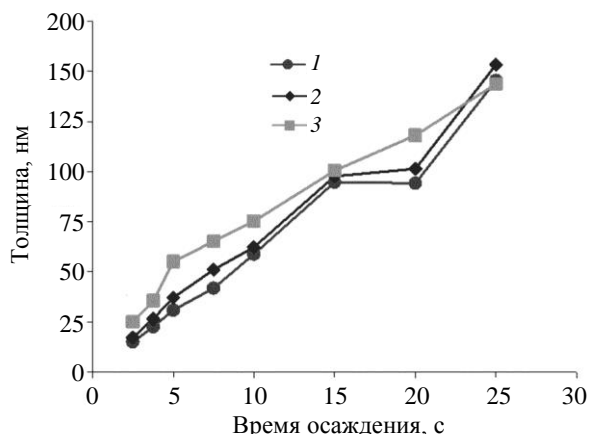


Рис. 5. Зависимости комбинаций толщин пленок AgI от времени осаждения Ag-пленки: 1 – d ; 2 – $d_{\text{теор}} + d_{\text{дон}}$; 3 – $d_{\text{пол}}$.

Заключение

В работе экспериментально показано, что структура пленок иодида серебра, полученная прямым йодированием чистого серебра толщиной от 25 до 150 нм, нанесенного на стеклянную подложку в парах йода, имела пористую структуру. Толщины пленок Ag и AgI определялись с помощью атомно-силовой микроскопии; в объеме пленок было установлено значительное количество пор. Для оценки расположения пор использовался ряд моделей, описывающих спектры прозрачности. Было показано, что основная часть пор в исследуемых пленках иодида серебра (AgI) расположена вблизи подложки.

Работа выполнена в рамках
Государственного задания № 13(9) ИОФ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. James T. H. Theory of the Photographic Process, fourth ed. – Macmillan, New York, 1977.
2. Kennedy J. H. // Thin Solid Films. 1977. Vol. 43. P. 41. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90380-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90380-7)
3. Kumar P. Padma, Yashonath S. // J. Chem. Sci. 2006. Vol. 118. P. 135. <https://doi.org/10.1007/BF02708775>
4. Vinogradov S. V., Kononov M. A., Valyanskiy S. I., Makarov A. G., Savranskii V. V. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2012. Vol. 39. P. 12. <https://doi.org/10.3103/S1068335612010034>
5. Vinogradov S. V., Kononov M. A., Kononov V. M., Savranskii V. V. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2015. Vol. 42. P. 30. <https://doi.org/10.3103/S106833561501008X>
6. Moosakhani S., Sabbagh Alvani A. A., Sarabi A. A., et al. // Mater. Res. Bull. 2014. Vol. 60. P. 38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.009>
7. Dahan R., Dror J., Croitoru N. // Mat. Res. Bull. 1992. Vol. 27. P. 761. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90084-D](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90084-D)
8. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М. // Прикладная физика. 2017. Т. 4. С. 5.
9. Валянский С. И., Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М. // Прикладная физика. 2017. № 6. С. 103.
10. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М. // Краткие сообщения по физике. 2015. Т. 42. № 1. С. 21.
11. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М. // Прикладная физика. 2015. № 1. С. 11.
12. Mochizuki Sh., Umezawa K. // Physics Lett. A. 1997. Vol. 228. P. 111. [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(97\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(97)00059-5)
13. Lien A. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 2767. <https://doi.org/10.1063/1.103781>
14. Cochrane G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1974. Vol. 7. P. 748. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/5/311>
15. Swanepoel R. // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983. Vol. 16. P. 1214.
16. Swanepoel R. // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1984. Vol. 17. P. 896. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/17/10/023>
17. Umashankar K., Taflove A. // IEEE Trans. Electromagnetic Compatibility. 1982. Vol. EMC-24. P. 397. <https://doi.org/10.1109/TEMC.1982.304054>

Roughness, porosity and refraction index of AgI thin films

S. I. Valjanskii¹, V. M. Kononov², and M. A. Kononov²

¹ National University of Science and Technology “MISIS”
4 Leninskiy Prospekt, Moscow, 119049, Russia
E-mail: sergv3@yandex.ru

² Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38 Vavilov st., Moscow, 119991, Russia
E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Reference October 7, 2019

Thin films of silver iodide (AgI) have been prepared by the iodination of silver films, deposited on glass substrates. Spatial parameters of AgI films have been determined by atomic force microscopy (AFM). Transmission spectra have been measured and used for the evaluation of a number of film models. The comparison of AFM and optical data has been used for the estimation of the pore distribution in the investigated AgI films.

Keywords: magnetron sputtering, porosity, roughness, optical properties, silver iodide.

REFERENCES

1. T. H. James, *Theory of the Photographic Process, fourth ed.*, (Macmillan, New York, 1977).
2. J. H. Kennedy, *Thin Solid Films*, **43**, 41 (1977). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90380-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90380-7)
3. P. Padma Kumar and S. Yashonath, *J. Chem. Sci.*, **118**, 135 (2006). <https://doi.org/10.1007/BF02708775>
4. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, S. I. Valjanskii, A. G. Makarov, V. V. Savranskii, *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **39**, 12 (2012). <https://doi.org/10.3103/S1068335612010034>
5. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, V. V. Savranskii, *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **42**, 30 (2015). <https://doi.org/10.3103/S106833561501008X>
6. S. Moosakhani, A. A. Sabbagh Alvani, A. A. Sarabi, H. Sameie, R. Salimi, S. Kiani, Y. Ebrahimi, *Mater. Res. Bull.* **60**, 38 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.009>
7. R. Dahan, J. Dror, and N. Croitoru, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 761 (1992). [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90084-D](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90084-D)
8. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, and V. M. Kononov, *Prikl. Fiz.*, No. 4, 5 (2017).
9. S. I. Valjanskii, S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, and V. M. Kononov, *Prikl. Fiz.*, No. 6, 103 (2017).
10. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, and V. V. Savranskii, *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **42**, 21 (2015).
11. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, and V. M. Kononov, *Prikl. Fiz.*, No. 1, 11 (2015).
12. Sh. Mochizuki and K. Umezawa, *Physics Lett. A*, **228**, 111 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(97\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(97)00059-5)
13. A. Lien, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2767 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.103781>
14. G. Cochrane, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 748 (1974) <https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/5/311>
15. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
16. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **17**, 896 (1984). <https://doi.org/10.1088/0022-3735/17/10/023>
17. K. Umashankar and A. Taflove, *IEEE Trans. Electromagnetic Compatibility*, **EMC-24**, 397 (1982). <https://doi.org/10.1109/TEM.1982.304054>