

# ЕЛІПСОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ КОНСТАНТ ЛЕГОВАНОГО І ОПРОМІНЕНОГО ХАЛЬКОГЕНІДНОГО СКЛА $As_2S_3$

**В.М. Жихарєв, М.І. Козак, М.Ю. Бобик, І.Д. Сейковський**

Ужгородський національний університет, 88000, вул. Волошина, 54, Ужгород

Досліджено за допомогою еліпсометричного методу зміну оптичних констант склоподібного трисульфиду миш'яку в результаті легування марганцем (1 ат.%), самарієм (0,1 ат.%) та оловом (1 ат.%) , а також під впливом подальшого опромінення потоком  $\beta$ -частинок одержаних легуваних стекел  $As_2S_3+Mn(Sm,Sn)$ . Розроблена програма розрахунку оптичних констант об'ємних зразків за даними еліпсометричних вимірювань з урахуванням поверхневого шару адсорбційного, окисного чи іншого походження. Показано, що метод еліпсометрії являється достатньо чутливим для визначення цих параметрів та їх змін.

## Вступ

Як відомо, процес легування халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) являється не достатньо вивченим в теоретичному аспекті [1]. Електронні процеси в цьому класі конденсованих середовищ на даний час ще глибоко не вивчені, залишається невідомим також і вплив на них високоенергетичного випромінювання, вивчення якого актуальне в прикладному аспекті. В даній роботі викладено результати дослідження макроскопічних оптичних властивостей ХСН стехіометричного складу – трисульфиду миш'яку, що піддавався легуванню марганцем (1 ат.%), самарієм (0,1 ат.%) та оловом (1 ат.%)  $As_2S_3+Mn(Sm,Sn)$  відповідно. Дослідження проводились в області краю смуги їх власного поглинання  $h\nu=1,96$  eV (на довжині хвилі He-Ne-лазера  $\lambda=0,6328$  мкм). Оптичні вимірювання в області слабкого поглинання ХСН мають велике значення при вивченні їх електронної структури, однак в літературі відсутні на даний час скільки-небудь впорядковані дані щодо цього питання. Це зв'язано в першу чергу з тим, що дані по пропусканню не дають можливості в цій області спектра достатньо точно визначити коефіцієнт поглинання  $\alpha=4\pi k/\lambda$ , який, крім того, ще й сильно залежить від ступеня очищення стекел, тобто наявності дефектів різної природи. Таким чином, виникає потреба в ефективному методі,

яким, на нашу думку, може послужити еліпсометричний метод. Він дозволяє оперативно проводити дослідження оптичних констант  $n$  та  $k$ , а значить і  $\alpha$  як об'ємних, так і тонкоплівкових структур.

В теоретичній частині роботи розраховуються комплексні показники заломлення  $N=n-ik$  досліджуваних зразків за даними еліпсометрії. Суть методу еліпсометрії полягає в тому, що при відбиванні і заломленні поляризованого світла на межі двох середовищ відбуваються зміни параметрів поляризації електромагнітної хвилі, які піддаються вимірюванню, через які, в свою чергу, виражаються невідомі оптичні параметри середовищ. Еліпсометричний метод відомий давно і був розвинутий спочатку для вимірювання оптичних констант металів за допомогою дослідження відбивання від їх поверхні поляризованого світла, тобто катооптичним методом, оскільки метали в оптичній області спектра характеризуються комплексним показником заломлення з суттєвою уявною частиною, що виражає велике затухання оптичного випромінювання в середовищі металу, і діоптричні методи, побудовані на пропусканні, тут не придатні [2]. Оскільки вперше такий підхід застосував Друде, то метод еліпсометрії цілком справедливо може називатися його іменем [3]. Однак справді інтенсивного розвитку даний метод зазнав при створен-

ні прецезійної лазерної техніки, тому він зараз використовується для дослідження складніших оптичних систем – багатошарових структур, градієнтних тонких плівок, тонких плівок з нерегулярною і шорсткою поверхнею тощо [4-9].

### Теоретична частина

Нехай з середовища вакууму (повітря) на плоску границю досліджуваного середовища з показником заломлення  $N$  падає плоска електромагнітна хвиля,  $p$ - і  $s$ -компоненти електричного і магнітного векторів якої представлені:

$$\begin{aligned} E_x &= -A_p \cos \theta, \quad H_y = -A_p, \quad E_z = A_p \sin \theta; \\ H_x &= -A_s \cos \theta, \quad E_y = A_s, \quad H_z = A_s \sin \theta, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\theta$  – кут падіння; система координат вибрана таким чином, що  $xz$  – площина падіння, а  $xy$  – площина розділу середовищ.

Поле відбитої хвилі відповідно має вигляд:

$$\begin{aligned} E'_x &= -R_p \cos \theta', \quad H'_y = -R_p, \quad E'_z = R_p \sin \theta'; \\ H'_x &= -R_s \cos \theta', \quad E'_y = R_s, \quad H'_z = R_s \sin \theta', \end{aligned} \quad (2)$$

де  $\theta'$  – кут відбивання. Зв'язок між амплітудами падаючої та відбитої хвиль виражається згідно формул Френеля:

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{\operatorname{tg}(\theta - \theta'')}{\operatorname{tg}(\theta + \theta'')} A_p, \\ R_s &= -\frac{\sin(\theta - \theta'')}{\sin(\theta + \theta'')} A_s, \end{aligned} \quad (3)$$

де  $\theta''$  – кут заломлення. Усі компоненти поля до і після відбивання мають однакову фазу в кожній точці площини відбивання, тому фазовий множник в (1) і (2)

можна було покласти рівним одиниці. В зв'язку з цим лінійно поляризоване світло до відбивання і залишиться лінійно поляризованим після відбивання (хіба що за виключенням випадку кута Брюстера, де різниця фаз складає  $180^\circ$ ). Звичайно, це справедливо для абсолютно прозорого діелектрика. У випадку поглинаючого середовища (метал, напівпровідник) при відбиванні променя відбувається скачкоподібна зміна фази, і, наприклад, лінійно поляризоване світло після відбивання взагалі стає еліптично поляризованим. Це впливає із закону Снелліуса

$$\sin \theta'' = N^{-1} \sin \theta, \quad (4)$$

який вказує на те, що кут заломлення для поглинаючого середовища являється комплексним, а значить комплексні і амплітуди

$$R_p = |R_p| \exp(i\varphi_p), \quad R_s = |R_s| \exp(i\varphi_s).$$

Стан поляризації відбитого світла повністю характеризується комплексним азимутальним кутом  $\alpha'$ , який визначається з відношення складових амплітуди відбитої хвилі

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha' &= \frac{R_s}{R_p} = -\frac{\cos(\theta - \theta'')}{\cos(\theta + \theta'')} \cdot \frac{A_s}{A_p} = \\ &= \frac{|R_s|}{|R_p|} \frac{A_s}{A_p} \exp(i\Delta) = \operatorname{tg} \psi \exp(i\Delta), \end{aligned}$$

де  $\Delta = \varphi_s - \varphi_p$ .

Одержане таким чином співвідношення

$$\operatorname{tg} \psi \cdot e^{i\Delta} = R_s / R_p \quad (5)$$

називають основним рівнянням еліпсометрії. На його основі, вимірюючи  $\psi$  і  $\Delta$  – поляризаційні кути, обчислюються оптичні константи середовища за допомогою формул:

$$n^2 - k^2 = \sin^2 \theta \left[ 1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \theta (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right],$$

$$2nk = -\frac{\sin^2 \theta \cdot \operatorname{tg}^2 \theta \sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}. \quad (6)$$

Звичайно, неважко перейти й до поляризаційних кутів, знаючи оптичні константи:

$$\cos 2\psi = 2a(a^2 + b^2 + 1), \quad (7)$$

$$\cos \Delta = \frac{\cos 2\psi - a}{a \sin 2\psi},$$

$$\text{де } a = \operatorname{Re} \left( -\frac{\sqrt{N^2 - \sin^2 \theta}}{\sin \theta \cdot \operatorname{tg} \theta} \right),$$

$$b = \operatorname{Im} \left( -\frac{\sqrt{N^2 - \sin^2 \theta}}{\sin \theta \cdot \operatorname{tg} \theta} \right).$$

Такий перехід, як легко перевірити, виявляється однозначним, оскільки розраховані за формулами (6)  $n$  і  $k$  на основі експериментальних  $\psi$  і  $\Delta$  після підстановки в формули (7) дають значення  $\psi$  і  $\Delta$  для будь-якого кута падіння, незначне відхилення яких від експериментальних вказує лише на точність методу. Таким чином, достатньо лише одного вимірювання поляризаційних кутів  $\psi$  і  $\Delta$ , щоб із (6) знайти  $n$  і  $k$ . Однак, як вподальшому виявилось, формули (6) дають далеко не точні значення уявної частини комплексного показника заломлення  $N$ . Це зв'язано з тим, що теоретична модель, яка побудована на основі формул Френеля для плоскої границі двох півнескінченних абсолютно однорідних середовищ, являється ідеалізованою. Реальні середовища майже в кожному випадку, за виключенням особливо чистих поверхонь, відрізняються від модельного наявністю приповерхневого шару (надтонкої плівки), утвореного в результаті дії таких чинників, як адсорбція, окисні процеси тощо [3]. Враховуючи це, розрахунки проводились на основі еліпсометричного рівняння для випадку відбивання не від однорідного середовища, а

від середовища з поверхневою тонкою плівкою, в якій враховано багаторазове відбивання хвилі [2].

### Контрольні дослідження

В даній роботі значна увага була приділена апробації розробленої програми для обробки експериментальних еліпсометричних даних та розрахунку на їх основі оптичних констант. В зв'язку з цим було проведено контрольні вимірювання для різного роду середовищ: прозорого – скла К8 та кристалу ніобата літію, слабкопоглинаючого – кристалу кремнію та сильнопоглинаючого – кристалу германію, що являються добре вивченими і для яких значення оптичних констант можна порівняти з довідниковими даними. Дослідження проводились на еліпсометрі ЛЭФ-3М-1 на довжині хвилі  $He-Ne$  лазера  $\lambda=0,6328$  мкм. Залежності поляризаційних кутів  $\psi$  і  $\Delta$  для даних контрольних зразків показано на рис. 1 та рис. 2, там же приведено і значення оптичних констант.

Як видно з рис. 1, залежність поляризаційного кута  $\Delta$  від кута падіння відхиляється від ступінчатої функції, що говорить про неадекватність моделі на основі формул Френеля для однорідного середовища, оскільки як дане скло, так і ніобат літію на даній довжині хвилі є абсолютно прозорими, і таке відхилення не мало б мати місця. Проведення розрахунку з урахуванням поверхневого шару показало, що у скла товщина його була рівна  $80 \text{ \AA}$ , а показник заломлення  $1,403$ . Значення комплексного показника заломлення для основного об'єму скла –  $1,526 - i0,4 \cdot 10^{-4}$ . Що стосується ніобата літію, то тут спостерігається невелике відхилення одержаного значення показника заломлення  $n=2,165$  від значення показника заломлення цього кристала для даного зрізу  $n=2,2$  [10]. Це можна пояснити тим, що для кристалічних структур складної бу-

дови, тобто з типом ґратки відмінної від кубічної, необхідно враховувати анізотропію, що в даній моделі не було зроблено.

Вимірювання оптичних констант для германію та кремнію порівнювалися з даними, приведеними в [5], звідки для германію (на основі графічних даних) –  $n \approx 5$  і  $k \approx 1$ . Крім того, як на нашу думку, достатньо достовірними є дані, приведені в [11], де на основі аналізу Крамерса-Кроніґа було одержано спектри для дійсної та уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  та  $\epsilon_2 = 2nk$  відповідно. Одержані нами значення  $\epsilon_1 = 23,6$ ,  $\epsilon_2 = 12,06$  добре узгоджуються з [11]. Треба відмітити, що саме в околі точки енергії  $h\nu \approx 2\text{ eV}$  криві  $\epsilon(h\nu)$  мають вертикально стрімкий характер, і незначні зміни енергії приводять до значних змін діелектричної проникності.

Для кремнію одержане значення комплексного показника заломлення становить  $3,812 - i0,02$ , що добре узгоджується з даними робіт [10-12].

Привертає увагу те, що у зразка кремнію було виявлено плівку товщиною  $100 \text{ \AA}$  з показником заломлення 1,452, що говорить про її окисне походження, оскільки даний показник заломлення відповідає плавленому кварцу  $\text{SiO}_2$ .

### Дослідження змін оптичних констант $\text{As}_2\text{S}_3$

Для досліджень використовувались стекла – чистий  $\text{As}_2\text{S}_3$  і з домішками марганцю  $\text{Mn}$  (1,0 ат.%), самарію вина піддавалася  $\beta$ -опроміненню в пучку джерела із 60 елементів, що створювало однорідний потік частинок густиною  $2 \cdot 10^7 \text{ ел/см}^2 \cdot \text{с}$ .

Очистка поверхні пластинок проводилася шляхом розчинення поверхневого шару в  $\text{CCl}_4$  і подальшого промивання у етиловому спирті. Опромінення проводилось протягом 194 год, що вважається не дуже тривалим. Безпосередньо після опромінення проводились вимірювання оптичних констант обох половинок зразків. Результати вимірювань приведені на рис. 3-4 і в таблиці.

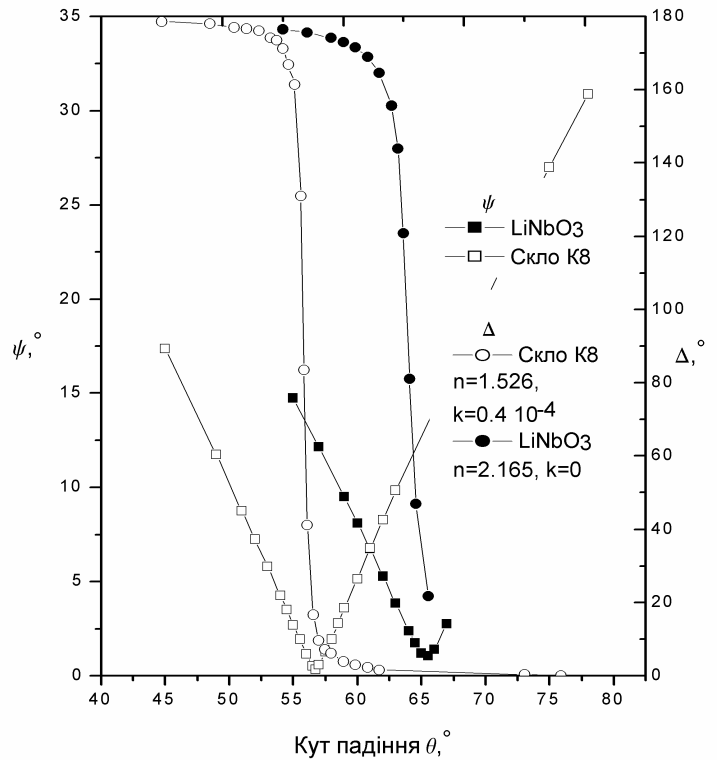


Рис. 1. Залежність поляризаційних кутів від кута падіння для скла К8 та кристала ніобата літію.

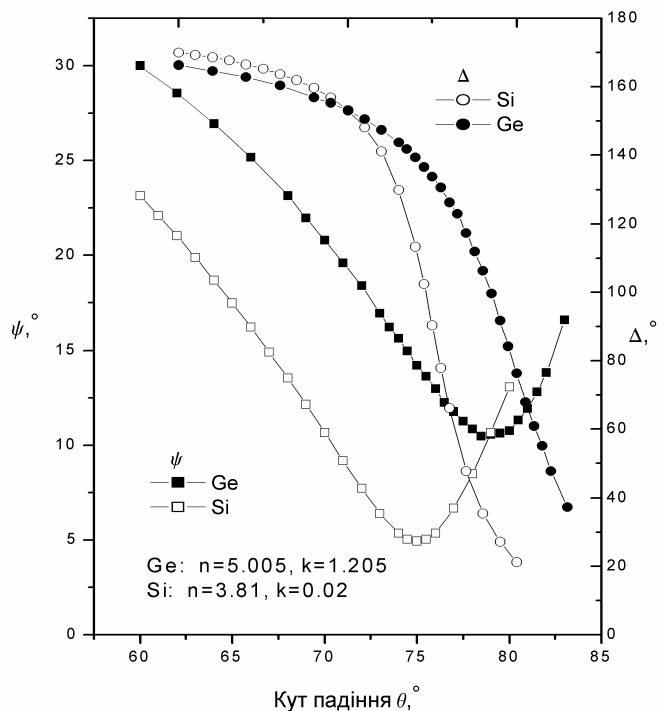


Рис. 2. Залежність поляризаційних кутів від кута падіння для кремнію і германію.

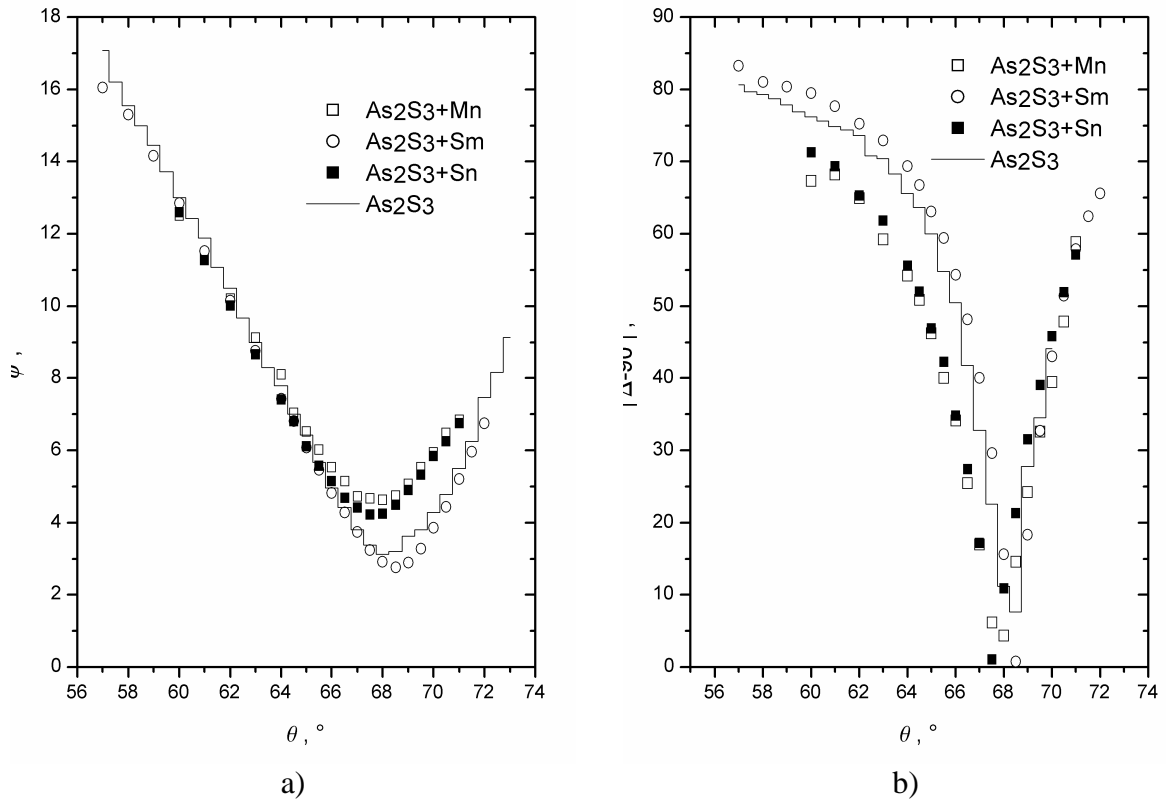


Рис. 3. Залежність еліпсометричних кутів від кута падіння а)  $\psi(\theta)$  і б)  $\Delta(\theta)$  при відбиванні променя на поверхні легованих стекел  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

### Обговорення одержаних результатів

Як видно із рис. 1-2, характерним для залежності еліпсометричних кутів від кута падіння є те, що дійсний показник заломлення корелює з значенням псевдобрюстерівського кута, а коефіцієнт екстинкції із мірою відхилення функції фазового кута  $\Delta$  від ступінчастої функції. Залежності еліпсометричних кутів  $\psi$  і  $\Delta$  від кута падіння, представлені на рис. 3-4 і розраховані по них зміни оптичних констант, наведені в таблиці, вказують на те, що на якісний і кількісний характер цих змін впливає положення домішкового елемента в Періодичній таблиці і процентний вміст його в матриці скла. Домішки марганцю і олова (в кількості 1,0 ат.%) приводять до подібних результатів – пониження показника заломлення на ~3% та зростання коефіцієнта поглинання на 20-30%. Звичайно, сказати, в котрому з випадків буде потемніння, а в котрому просвітлення, чи, можливо, ці зміни зв'язані з розсіюванням в результаті утворення (зникнення) дефе-

ктів в структурі, нелегко, оскільки одержаних результатів для цього недостатньо. Введення домішки самарію в значно меншій кількості, всього 0,1 ат.%, приводить до несуттєвих змін показника заломлення – 0,1 %, але суттєвих змін коефіцієнта поглинання – 16%, а напрям цих змін протилежний до випадку марганцю та олова: зростання по  $n$  і спадання по  $k$ . Що стосується впливу опромінювання на досліджувані зразки, то привертає увагу те, що в кожному розглянутому випадку під час  $\beta$ -опромінення процес його впливу на оптичні константи легова них стекел проходить в зворотньому напрямі – якщо легування приводило до підвищення оптичної константи, то опромінення його понижує. При цьому складається враження, що існує така доза опромінення, котра „повертає” значення оптичних констант легованих стекел до значень вихідного матеріалу.

Порівняння одержаних результатів

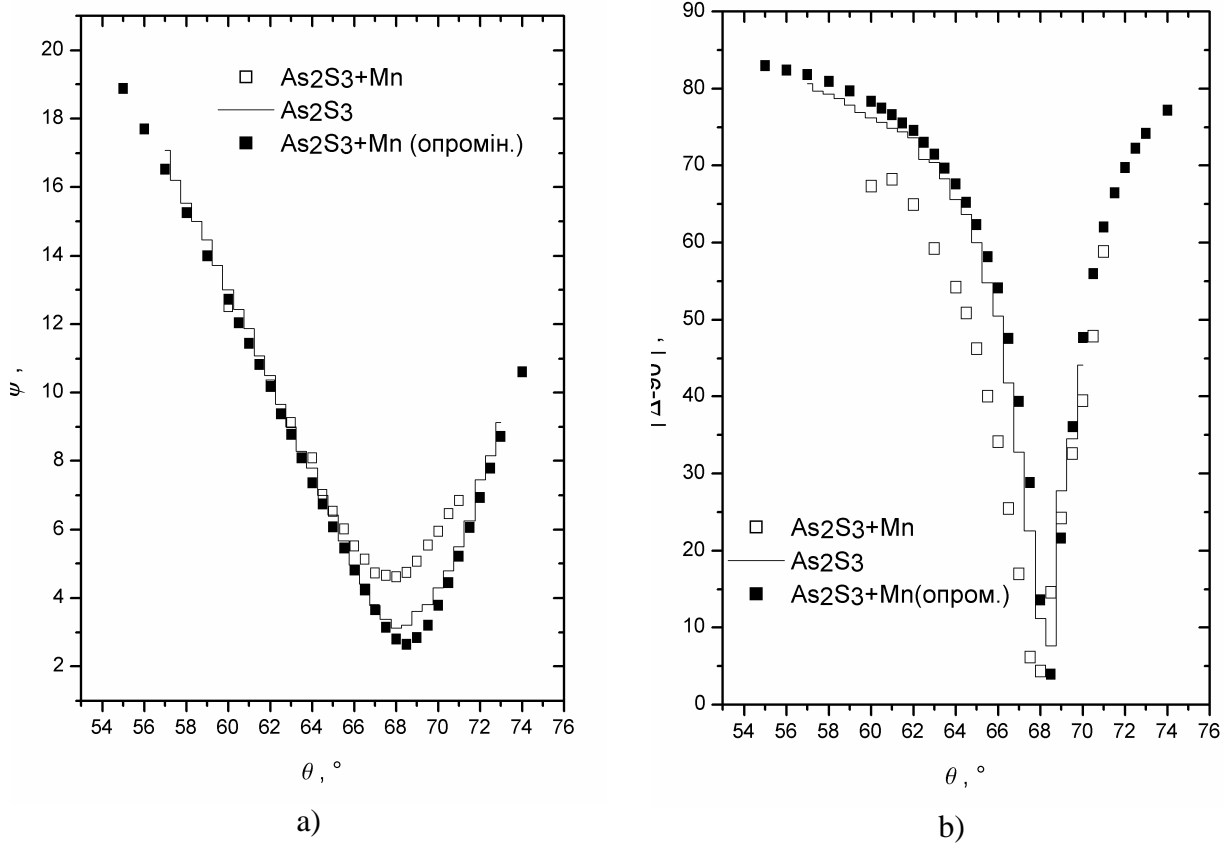


Рис. 4. Залежність еліпсометричних кутів від кута падіння а)  $\psi(\theta)$  і б)  $\Delta(\theta)$  при відбиванні променя на поверхні опроміненого скла  $As_2S_3+Mn$ .

Таблиця.1.

Склад скла		Зміна оптичних констант в результаті легування (по відношенню до нелегованого складу) та опромінення (по відношенню до легуваного неопроміненого складу)			
		Показник заломлення		Коефіцієнт екстинкції	
		$n$	$\Delta n/n$ (%)	$k$	$\Delta k/k$ (%)
До опромінювання	$As_2S_3$	2.548	-	0.0006	-
	$As_2S_3+Mn$	2.451	-3.8	0.0070	1067
	$As_2S_3+Sm$	2.476	-2.8	0.0060	900
	$As_2S_3+Sn$	2.476	-2.8	0.0013	116.7
Після опромінювання	$As_2S_3$	2.522	-1.0	0.0009	41.67
	$As_2S_3+Mn$	2.516	2.7	0.0030	-57.14
	$As_2S_3+Sm$	2.545	2.8	0.0004	-93.33
	$As_2S_3+Sn$	2.553	3.1	0.0028	115.4

для чистого трисульфиду миш'яку з результатами роботи [13], де показано, що для даної дози опромінення зміни коефіцієнта поглинання становлять близько +45%, вказує на те, що вони добре узгоджуються, і метод еліпсометрії можна

вважати надійним для проведення подібних досліджень.

*Автори присвячують дану роботу світлій пам'яті доцента кафедри ядерної фізики Івана Васильовича Соколюка, чия участь допомогла авторам виконати ці дослідження.*

### Література

1. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (СПб, Наука, 1996).
2. М.Борн, Э.Вольф, Основы оптики (Наука, Москва, 1973).
3. Д.В. Сивухин, Оптика (Наука, Москва, 1985).
4. М.М.Горшков, Эллипсометрия (Советское радио, Москва, 1974).
5. Р.Аззам, Н.Башара, Эллипсометрия и поляризованный свет (Мир, Москва, 1981).
6. В.А. Тягай, Н.А. Растренко, В.Б. Попов, Д.И. Блецкан, М.Ю. Сичка, Оптика и спектроскопия, т. 21, № 8 (1976).
7. К.К. Свиташев, А.И. Семенов, Л.В. Семенов и др., Оптика и спектроскопия, т. 43, № 1 (1977).
8. Р.Р. Резвый, М.С. Финарев, Оптика и спектроскопия, т. 44, № 4 (1978).
9. Э.Е. Дагман, В.Г. Панькин, К.К. Свиташев и др., Оптика и спектроскопия, т. 46, № 3 (1979).
10. Акустические кристаллы (Наука, Москва, 1982).
11. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$ ) (Мир, Москва, 1970).
12. Н.Мотт, Э.Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
13. О.И. Шпотюк, УФЖ, т. 35, сс. 1545-1549, 1990.

## ELLIPSOMETRIC INVESTIGATION OF DOPING AND IRRADIATING CHALCOGENID GLASSYLIKE $As_2S_3$ OPTICAL CONSTANTS

V.M. Zhikharev, M.I. Kozak, M.Yu. Bobyk, I.D. Sejtkovskij

Uzhgorod national university , Voloshyn st., 54, Uzhgorod, 88000

Optical constants changing of glasslike  $As_2S_3$  were investigated using ellipsometric method in case of samples doped with Mn (1.0 at.%), Sm (0.1 at.%) and Sn (1.0 at.%), as well as under influence of  $\beta$ -particles irradiation. Obtained program for numerical calculation. Hesses sensitivity to these changes were calculated. It was shown that ellipsometric method applied to bulk samples taking into consideration absorbtion, oxide and other surface layers had rather high level of accuracy.