

ФОТО- ТА ТЕРМОІНДУКОВАНІ ЗМІНИ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК $As_{40}S_{48}Se_{12}$

М.М. Поп¹, Е.В. Гера², О.Г. Гуранич², В.М. Рубіш², І.І. Шпак¹,
Д.Г. Семак¹

¹Ужгородський Національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Ужгородський науково-технологічний центр МОНІ ІПРІ НАН України,
88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4
e-mail: center_uzh@email.uz.ua

Наведені результати досліджень спектрів пропускання тонких плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ у залежності від умов експонування та термообробки. Встановлено, що опромінення ($\lambda=530$ нм) та відпал плівок призводять до зсуву краю поглинання у довгохвильову область. Визначені значення ширини псевдозабороненої зони E_g та показника заломлення n плівок. Зміни оптичних параметрів плівок обумовлені фото- та термоструктурними перетвореннями, які проходять в них при опроміненні та відпалі.

Вступ

Використання халькогенідних склоподібних матеріалів в якості середовищ для оптичної пам'яті засноване на їх здатності змінювати оптичні властивості під дією актинічного випромінювання [1-5]. Для успішного практичного застосування запам'ятовуючі середовища повинні характеризуватися низкою властивостей, таких як реверсивність, високі розділення, фоточутливість і дифракційна ефективність, відсутність деградації при зчитуванні і зберіганні інформації. В цьому плані значний інтерес представляють реєструючі середовища на основі стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$. Аморфні плівки даної системи мають високу здатність до фотоіндукованих змін структури та оптичних параметрів [6-8]. Однак, до цього часу основна увага приділялась дослідженню фотоіндукованих процесів в плівках з великим вмістом Se ($x \geq 20$) оскільки їх світлочутливість вища. Разом з тим, як було показано в [9, 10], для плівок даної системи з $x \geq 20$ характерна значна часова нестабільність оптичних параметрів.

Для плівок з малим вмістом селену слід очікувати і вищої температурної стабільності оптичних параметрів,

оскільки в системі $As_{40}S_{60-x}Se_x$ виявлені стекла ($x=11-12$) з нульовим температурним коефіцієнтом показника заломлення [11, 12].

Дана робота присвячена дослідженню фото- та термоіндукованих змін оптичних параметрів плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$.

Експериментальна частина

Скло $As_{40}S_{48}Se_{12}$ готувалось шляхом синтезу з попередньо одержаних бінарних сполук As_2S_3 та As_2Se_3 у вакуумованих ($\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па) кварцових ампулах. Маса наважки складала 20 г. Трисульфід та триселенід миш'яку готувались шляхом прямого синтезу з особливо чистих елементарних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Температура гомогенізації розплавів As_2S_3 та As_2Se_3 складала 780 та 800 К, відповідно. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилось на повітрі. При таких же умовах одержувалось і скло $As_{40}S_{48}Se_{12}$.

Тонкі плівки $As_{40}S_{60}$ та $As_{40}S_{48}Se_{12}$ отримані на непідігріваних скляних підкладках шляхом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазі-замкнених ефузійних комірок на удоско-

наленій вакуумній установці ВУП-5, оснащєній системою лазерного контролю товщини. Товщина плївок складала 1-2 мкм. Сталїсть товщини шарїв у робочїй зонї забезпечувалась планетарним обертанням підкладок.

Засвітка плївок здїйснювалась розфокусованим випромїнюванням наївпровїдникового лазера ($\lambda=530$ нм, $E=95$ мВт/см²). Відпал плївок проводили в їнертнїй атмосферї (аргон) протягом 1 год. при температурах 323, 373 та 423 К.

Дослїдження спектрїв пропускання плївок в областї 400-800 нм проводились при кїмнатнїй температурї за методикою, приведєною в [13], з використанням

дифракцїйного монохроматора МДР-3. Спектральне роздїлення складало не бїльше 10^{-3} еВ.

Результати та їх обговорєння

На рис. 1 і 2 (кривї 1) приведєні спектри пропускання свїжоприготованих плївок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ та $As_{40}S_{60}$. Видно, що при переходї від трисульфїду миш'яку до $As_{40}S_{48}Se_{12}$ край поглинання змїщується у довгохвильову область спектру, засвїдчуючи зменшення ширини псевдозабороної зонї E_g . Зменшення оптичної щїлини викликанє структурною

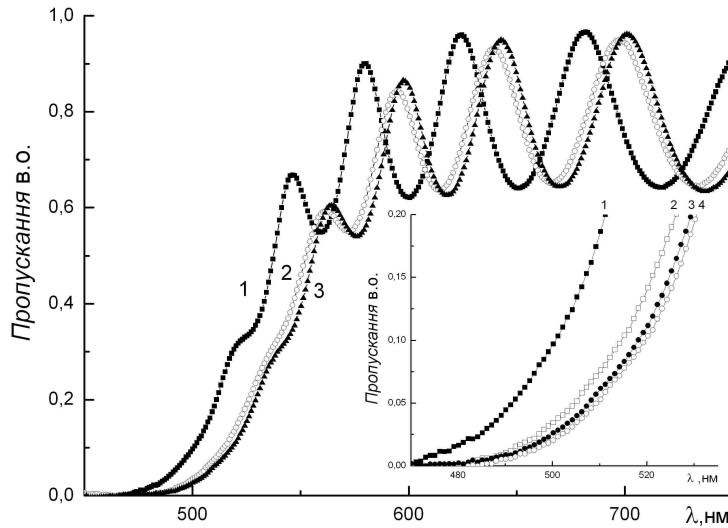


Рис.1. Спектри пропускання плївок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ у залежностї вїд часу експонування. Час експонування, хв.: 1-0; 2-5; 3-10, 4-30.

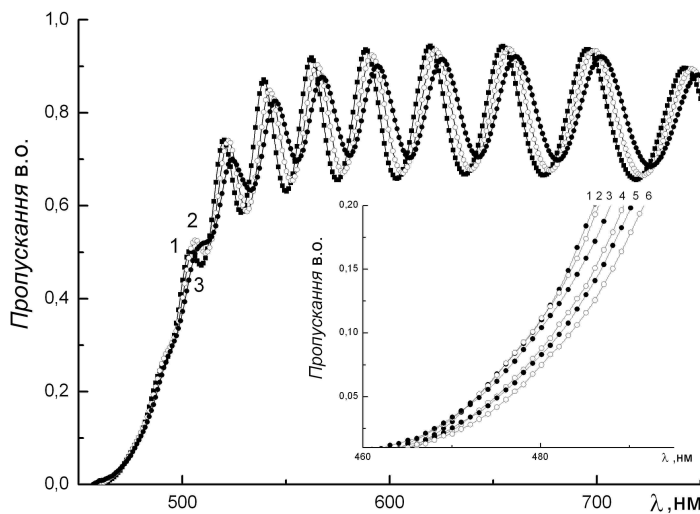


Рис.2. Спектри пропускання плївок $As_{40}S_{60}$ у залежностї вїд часу експонування. Час експонування, хв. = 1-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-30.

перебудовою при переході від As_2S_3 до As_2Se_3 . Нахил краю при цьому майже не змінюється. Такий результат був отриманий і для плівок інших складів ($As_{40}S_{55}Se_5$, $As_{40}S_{50}Se_{10}$, $As_{40}S_{45}Se_{15}$, $As_{40}S_{40}Se_{20}$) [14-16]. Це означає, що тип структурної матриці при зміні складу плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ залишається практично незмінним. Основними структурними одиницями є тригональні піраміди $AsS_{3/2}$, $AsSe_{3/2}$ та $AsS(Se)_{3/2}$. Однак, в матриці плівок присутня і значна кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As, S-S та Se-Se (As_4S_4 , As_4Se_4 , S_n , Se_n) [8, 15, 17].

Величину E_g можна визначити із співвідношення [18]:

$$\alpha(h\nu) \cdot h\nu = B(h\nu - E_g)^2, \quad (1)$$

яке справедливе в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$. В (1) $h\nu$ – енергія фотона, а B – константа, яка залежить від матеріалу (наприклад, для свіжоприготованих плівок As_2S_3 і GeS_2 вона рівна 876 і $549 \text{ см}^{-1/2} \text{ еВ}^{-1/2}$, відповідно [14, 15]), і характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Значення E_g плівки $As_{40}S_{48}Se_{12}$ визначене шляхом екстраполяції залежностей

$[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha=0$ (рис.3), рівне $2,219$ еВ. Одержане нами значення ширини псевдозаборононої зони для плівки $As_{40}S_{60}$ ($2,385$ еВ) добре співпадає із величиною E_g , приведеною в [18] ($2,38$ еВ).

Показники заломлення n плівок визначались із спектрів пропускання за методикою, приведеною в [13]. Встановлено, що з ростом концентрації Se у складі плівок n , визначений на довжині хвилі 710 нм, зростає (з $2,271$ для $As_{40}S_{60}$ до $2,361$ для $As_{40}S_{48}Se_{12}$). Значення показника заломлення цих плівок, визначені на $\lambda=630$ нм, складають $2,286$ і $2,427$, відповідно. Для свіжоприготованих стекол $As_{40}S_{60}$ та $As_{40}S_{48}Se_{12}$ величини n на $\lambda=630$ нм рівні $2,512$ і $2,637$, відповідно.

При експонуванні плівок відбувається зсув спектрів пропускання у довгохвильову область спектру (рис.1 і 2, криві 2-6), (проходить фотопотемніння плівок). Однак, цей зсув при однакових умовах експозиції в плівках трисульфиду миш'яку значно менший, ніж в плівках $As_{40}S_{48}Se_{12}$. Так, зсув краю пропускання плівки $As_{40}S_{48}Se_{12}$ на рівні пропускання $0,2$ при засвітці протягом 5 хв. складає 15 нм, а плівки $As_{40}S_{60}$ – тільки $0,6$ нм. Це свідчить про більшу світлочутливість селеновмісних плівок.

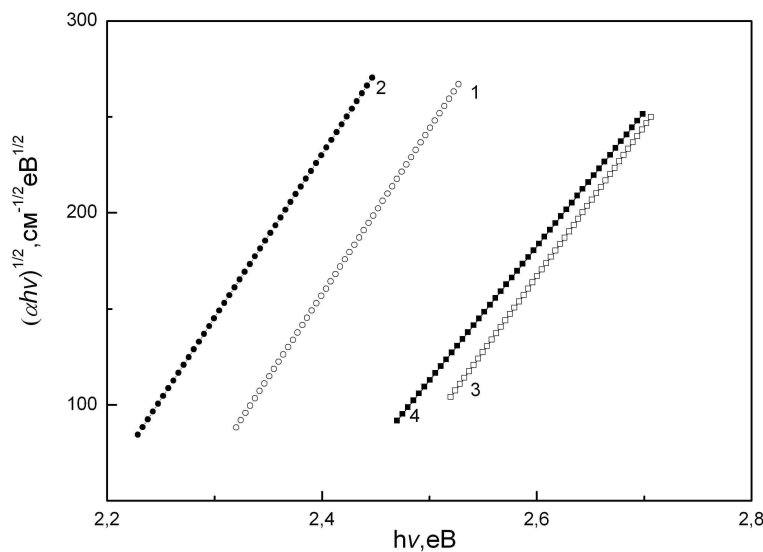


Рис.3. Залежність краю поглинання $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$ від енергії фотонів для неопромінених (1, 3) та опромінених (2, 4) протягом 10 хв. плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ (1, 2) та $As_{40}S_{60}$ (3, 4).

Розраховані із залежностей $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ значення E_g для плівки $As_{40}S_{48}Se_{12}$ приведені в табл. 1. Видно, що при опроміненні E_g зменшується. Для плівки $As_{40}S_{60}$ зміна ширини псевдозабороненої зони ΔE_g значно менша (при засвітці протягом 10 хв. $\Delta E_g = 0,021$ еВ). Показник заломлення плівок при опроміненні зростає (табл. 1). Необхідно також відмітити, що рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ суттєво зменшується при збільшенні часу опромінення.

Зміна положення краю поглинання, значень E_g та n плівок обумовлена структурними перетвореннями, які відбуваються в них під дією лазерного опромінення. Як уже відмічалось, плівки системи As-S-Se мають наногетерогенну будову. Їхня матриця побудована переважно структурними угруповуваннями з гетерополярними зв'язками ($AsS_{3/2}$, $AsSe_{3/2}$), але містить і структурні фрагменти з гомополярними зв'язками. Опромінення плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків миш'як-миш'як та халькоген-халькоген у структурних фрагментах типу As_4S_4 та ланцюжках халькогену з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками As-S та As-Se. Це, в свою чергу,

спричиняє полімеризацію молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, в сітку тригональних пірамід $AsS(Se)_{3/2}$ при слабкій зміні кутів S(Se)-As-S(Se) зв'язків [5, 8, 15].

В [5, 20-22] показано, що руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків може супроводжуватися генерацією структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену. Наприклад, для As_2S_3 такими дефектами є As_2^- , As_4^+ , S_3^+ та S_1^- . У подальшому ці дефектні стани трансформуються (релаксують) у структуру пірамідальних AsS_3 одиниць. Крім того, можлива і бездефектна фотополімеризація молекулярних фрагментів типу As_4S_4 і S_2 в структурну сітку $AsS_{3/2}$ [2, 5, 22].

З метою встановлення впливу температури на фотоіндуковані зміни оптичних параметрів досліджені спектри пропускання відпалених при температурах 323, 373 та 423 К протягом 1 год. плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$. Слід відмітити, що вказані температури значно нижчі за температуру розм'якшення T_g плівки. Як показали експерименти, при збільшенні температури відпалу $T_{відп.}$ край поглинання зсувається у довгохвильову область спектру (рис.4). Визначені шляхом екстраполяції залежностей функції

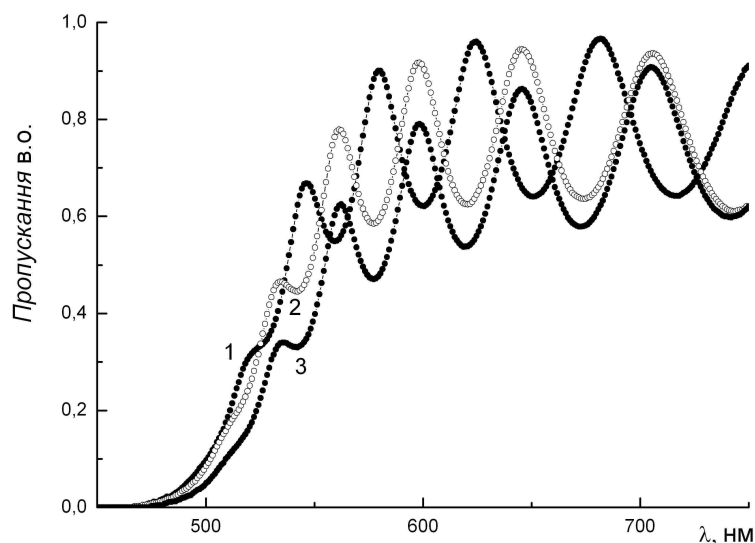


Рис.4. Спектри пропускання невідпаленої (1) та відпаленої (2, 3) плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$. Час відпалу, К: 2-323; 3-423.

$[\alpha(h\nu)\cdot h\nu]^{1/2}$ від $h\nu$ до $\alpha=0$ значення E_g відпалених плівок приведені в табл.1. Видно, що з ростом $T_{відп.}$ ширина псевдозабороненої зони плівок зменшується. При цьому необхідно відмітити, що відпал при порівняно низьких температурах (323 та 373 K)

слабко впливає на величину зміни E_g . Так, величина $\Delta E_g = E_g(293\text{ K}) - E_g(323\text{ K})$ складає всього 0,004 еВ. Зміна ж E_g відпалених при 423 K плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ складає 0,031 еВ. Показник заломлення плівок при збільшенні $T_{відп.}$ зростає (табл. 1).

Параметр	Час опромінення, хв		
	неопромінені	10	20
Температура відпалу 293 K			
E_g^{opt} , еВ	2.219	2.131	2.136
n	2.36	2.384	2.419
Температура відпалу 323 K			
E_g^{opt} , еВ	2.215	2.135	2.127
n	2.39	2.399	2.40
Температура відпалу 373 K			
E_g^{opt} , еВ	2.19	2.126	2.124
n	2.426	2.451	2.476
Температура відпалу 423 K			
E_g^{opt} , еВ	2.188	2.127	2.119
n	2.50	2.52	2.53

Зміна оптичних параметрів плівок обумовлена термоструктурними перетвореннями. Як і у випадку опромінення, при відпалі плівок відбувається розрив і перемикання гомополярних зв'язків у структурних угрупованнях As_4S_4 (As_4Se_4) та $\text{S}_n(\text{Se})_n$, які приймають участь у побудові структурної сітки плівок, з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками. При цьому термолімеризація молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками в структурну сітку типу $\text{AsS}_{3/2}$ може проходити як по бездефектному механізму, так і з утворенням структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену (S і (або) Se).

Якщо у відпалених плівках кількість структурних угруповань з гомополярними зв'язками значно менша, ніж у свіжоприготованих, то слід очікувати, що і рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів в них буде

нижчим. Дослідження спектрів пропускання опромінених після відпалу плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ показали (рис.5, криві 2, 3, 5, 6), що зміщення краю поглинання, а, відповідно, і зміна E_g , під дією світла в них менші, ніж у невідпалених. Зміни показника заломлення теж менші (табл.1). Наприклад, після опромінення протягом 10 хв. відпаленої при $T=423\text{ K}$ плівки $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ величини ΔE_g і Δn складають 0,061 еВ і 0,019 відповідно. Значення ж цих величин для невідпаленої плівки рівні 0,078 еВ і 0,035 відповідно. Це означає, що рівень фотоструктурних перетворень у відпалених плівках значно нижчий, ніж у свіжоприготованих. Нижчий рівень фотоструктурних перетворень у відпалених плівках обумовлений тим, що в їх матриці після відпалу знаходиться значно менша кількість структурних угруповань з гомополярними зв'язками, які можуть полімеризуватися при опроміненні.

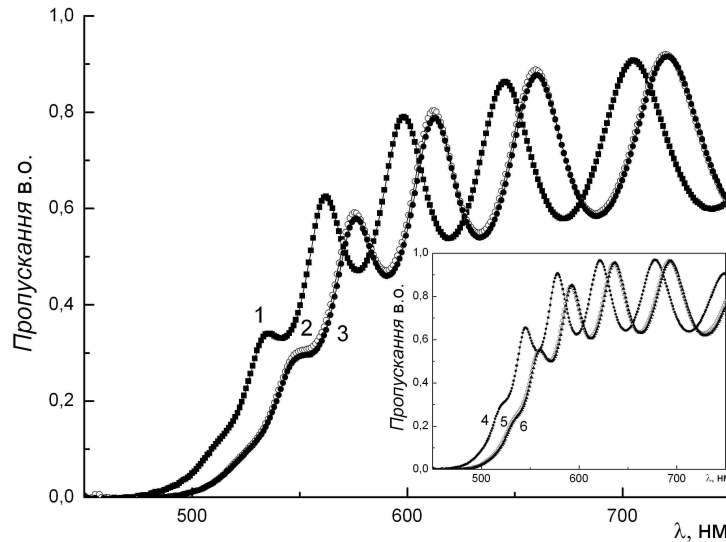


Рис. 5. Спектри пропускання відпалених протягом 1 год. при температурах 423 К (1-3) та 373 К (4-6) плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1,4-0; 2,5-10; 3,6-20.

Висновки

На основі дослідження спектрів пропускання плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ встановлено, що при експонуванні та відпалі край поглинання зсувається у довгохвильову область, засвідчуючи зменшення їх ширини псевдозабороненої зони. Показник заломлення плівок при цьому зростає. Показано, що при однакових умовах експозиції зсув краю поглинання в плівках $As_{40}S_{48}Se_{12}$ значно більший, ніж в плівках $As_{40}S_{60}$. Зміна оптичних параметрів плівок обумовлена структурними перетвореннями, що

відбуваються в них під дією лазерного опромінення та відпалу, і які супроводжуються зменшенням в їх матриці структурних угруповань з гомополярними зв'язками. Встановлено, що рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів у відпалених плівках значно нижчий, ніж у свіжоприготованих. Це означає, що в матриці відпалених плівок знаходиться значно менша кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As, S-S та Se-Se, які можуть полімеризуватися внаслідок дії лазерного опромінення.

Література

1. Перспективы и возможности несеребряной фотографии / Под. ред. А.Л. Картужанского. – Л.: Химия, 1988. – 239 с.
2. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.
3. Костюкевич С.А., Шепелявый П.Е., Москаленко Н.Л. и др. Исследование процесса мастеринга компакт-дисков на неорганических фоторезистах // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2001. – Т.3, №4. – С.5-11.
4. Teteris J., Reinfelde M. Application of Amorphous Chalcogenide Semiconductor Thin Films in Optical Recording Technologies // J. of Optoelectronics and Advanced Mat., 2003. – V.5, №5. – P.1355-1360.
5. Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М., Костюкевич С.А., Кравец В.Г., Лапчук А.С. Оптические диски: история, состояние, перспективы развития. – К: Наукова думка, 2003. – 176 с.
6. Vlcek M., Stronski A., Sklenar A., Wagner T., Kasap S.O. Structure and imaging properties of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ layers as a function

of their composition // *J.Non-Cryst. Solids*, 2000. – V.266-269, I.1-3. – P. 964-968.

7. González-Leal J.M., Prieto-Alcón R., Angel J.A., Márquez E. Optical properties of thermally evaporated amorphous $As_{40}S_{60-x}Se_x$ films // *J.Non-Cryst. Solids*, 2003. – V.315. – P. 134-143.

8. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Сторонский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. – Киев: Академперіодика, 2007. – 283 с.

9. Костюкевич С.О., Індутний І.З., Сопінський М.В. та інші. Дослідження процесів старіння неорганічних резистів на основі шарів $As-S-Se$ // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2002. – Т.4, №1. – С. 3-8.

10. Минько В.І., Шепелявий П.С., Романенко П.Ф. та інші. Дослідження змін експозиційних характеристик халькогенидних фоторезистів з часом зберігання // *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*, 2003. – Вып. 38. – С. 106-113.

11. Rubish V.M., Guranich O.G., Rubish V.V. Structure and properties of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ glasses // *Photoelectronics*, 2007. – №16. – P. 41-45.

12. Shpak I.I., Studenyak I.P., Semak D.G., Kranjcec M., Rubish V.V., Rubish V.M. Composition dependence and interrelation between optical-refractometric and thermo-optical parameters of vitreous alloys $(As_2S_3)_{100-x}(As_2Se_3)_x$ // *Ukr.J.Phys.*, 2007. – V.52, №4. – P. 367-371.

13. Swanepoul R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J.Phys.E: Sci. Instrum.*, 1983. – V.16. – P. 1214-1222.

14. Mykaylo O.A., Kaynts A.I., Rubish V.M. et.al. Structural transformations and optical properties of glasses and thin films of the $As_2S_3 - As_2Se_3$ system // *Abstr. 1st Intern. Symposium on Innovations in Advanced Mat. for Electronics & Optics (ISIAMEO-1-La Rochell 2006)*. – La Rochell, France, 2006. – V.3. – P. 6.

15. Rubish V.M., Stefanovich V.O., Guranich O.G., Rubish V.V., Kostiukevych S.A., Kryuchyn A.A. Raman spectra and optical properties of thin $As_{40}S_{60}$ and $As_{40}S_{50}Se_{10}$ films // *Ukr.J.Phys. Optics*, 2007. – V.8, №2. – P. 69-77.

16. Гера Е.В., Мар'ян В.М., Стефанович В.О. та інші. Фотоіндуковані перетворення в аморфних плівках на основі халькогенідів миш'яку та сурми // Тези доп. конф. НАНСИС 2007. – Київ, Україна, 2007. – С. 410.

17. Риган М.Ю., Штець П.П., Рубіш В.В. та інші. Особливості одержання та структура халькогенидних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2007. – Т.9, №3. – С. 145-156.

18. Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films // *J. of Optoelectronics and Advanced Mat.*, 2002. – V.4, №3. – P. 611-629.

19. Todorov R., Iliev Tz., Petkov K. Light-induced changes in the optical properties of thin films of Ge-S-B (Te, In) chalcogenides // *J.Non-Cryst. Solids*, 2003. – V.326-327. – P. 263-267.

20. Рубіш В.М., Стефанович В.О., Рубіш В.В. та інші. Вплив опромінення на структуру і властивості світлочутливих плівкових конденсатів As_2S_3 // *Металлофізика и новейшие технологии*, 2006. – Т.28, №5. – С. 643-655.

21. Шпотюк О.И., Шварц К.К., Корнелюк В.Н., Шунин Ю.Н., Пирогов Ф.В. Деструкционно-полимеризационные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. – Изд-во ИФ Латвийской АН, 1991. – 105 с.

22. Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С., Тарнай А.А., Кириленко В.К. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенидних склоподібних напівпровідниках // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2004. – Т.2, – №2. – С. 417-440.

PHOTO- AND THERMOINDUCED CHANGES OF OPTICAL PARAMETERS FOR THIN FILMS $As_{40}S_{48}Se_{12}$

**M.M. Pop¹, E.V. Gera², O.G. Guranich², V.M. Rubish²,
I.I. Shpak¹, D.G. Semak¹**

¹ Uzhhorod National University, 54 Voloshyna Str., 88000 Uzhhorod, Ukraine

²Uzhhorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information
Recording NASU, 4 Zamkovi Skhody Str., Uzhhorod, 88000 Ukraine,
e-mail: center_uzh@email.uz.ua

The investigation results of transmission spectra for thin films $As_{40}S_{48}Se_{12}$ depending on exposure and heat treatment conditions are given. It was established that illumination ($\lambda=530 \mu\text{m}$) and annealing of films bring about absorption edge shift into longwave region. The values of pseudoforbidden gap width E_g and refractive index n of films are determined. Optical parameters changes of films are conditioned by the photo- and thermostructural transformations that take place in them under illumination and annealing.