

КІНЕТИКА ФОТОСТИМУЛЬОВАНИХ ЗМІН ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ В АМОРФНИХ ПЛІВКАХ СИСТЕМИ As-S

В.М. Кришеник, В.І. Мікла

Інститут фізики і хімії твердого тіла, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Україна
E-mail: kryshenik@gmail.com

З допомогою методу призмового збудження оптичних мод у плівкових хвилеводах досліджено кінетику фотостимульованих змін показника заломлення в шарах некристалічних халькогенідів As_xS_{1-x} різних складів. Аналізується природа водночас присутніх у досліджуваних аморфних плівках динамічної та необоротної складових фотостимульованих змін оптичних параметрів. Запропоновані можливі механізми перетворень, якими задаються реверсивні (тимчасові), та необоротні складові змін параметрів плівок. Обговорена роль в оптичних ефектах дефектної структури плівок, зокрема молекулярно-фазової сепарації.

Ключові слова: аморфні халькогеніди, фоточутливість, тонкі плівки, оптичні хвилеводи, показник заломлення, динамічні ефекти.

1. Вступ

Загально визнаною є чутливість плівок аморфних халькогенідів (АХ) до оптичного випромінювання. Це актуалізує для них перспективу практичного застосування через створення на їх основі різноманітних активних та пасивних елементів оптоелектронних пристроїв, також інтегрально-оптичних структур видимого та ближнього інфрачервоного діапазону. Метою цього дослідження було вивчити особливості динамічних та необоротних змін оптичних параметрів плівок As_xS_{1-x} ($0,15 \leq x < 0,44$) від їх фотозбудження на довжинах хвиль, наближених до краю власного поглинання. Світлочутливі ефекти зв'язані з особливостями фотодинамічної реакції неупорядкованого середовища, яке є гетерогенним на наноструктурному рівні. Застосовані в роботі високочутливі методи дослідження характеристик оптичних плівкових хвилеводів (ПХ) дозволяють виявити важливі деталі поведінки осаджених у вакуумі аморфних плівок системи As-S, яким властиво зазнавати інтенсивних релаксаційних структурних перетворень.

Для об'єктів наших досліджень з помітними фотоструктурними перетвореннями розрізняють в оптичному записі необоротну, оборотну (реверсивну) та

динамічну складові змін. Найінтенсивніші фоточутливі ефекти в аморфних плівках системи As-S мають виразно скалярну (неанізотропну) природу [1, 2]. Проте їх дослідження переважно велося в так званому режимі дослідження *ex situ*. Тоді встановлення результату дається постфактум, вслід за отриманням чутливим матеріалом певної дози світлового випромінювання. У цьому режимі здебільше вдається здобути інформацію про необоротні (метастабільні) зміни оптичних параметрів плівок [3]. Однак найцікавіші нові результати даються в експериментах, здійснених в режимі *in situ*. Так можливо відтворити найповнішу кінетику фотостимульованих змін чутливих макропараметрів. Для них легше розрізнити їх динамічні (оборотні) та метастабільні (необоротні) складові. Саме цими перевагами володіють високочутливі хвилеводні методи дослідження оптичних параметрів плівок.

Для АХ оптичні ефекти, позначені їх світлочутливістю, помітно залежать від вихідного складу плівок. Тут виявлятимуть себе істотні відмінності їх вихідної мікроструктури, яку здобуде аморфна плівка в процесі її виготовлення. У фотоіндукованих змінах фізичних властивостей аморфних середовищ важливою є роль загальної структурної податливості речовини. Відтак

сама світлочутливість плівок АХ визначається “відкритістю” та варіативністю локальної структури нанонеоднорідного середовища [2, 4]. Специфікою організації своєї метастабільної структури вони сильно різняться від оксидних матеріалів, проте вона ж віддалено нагадує мікромолекулярну “м’яку” структуру функціоналізованих азо-барвниками полімерів [5].

Свіжоосажені (слабо релаксовані, не відпалені) плівки As-S відзначені присутністю в них виразної молекулярно-фазової сепарації аморфної матриці.[1]. Через це для них стимульовані зовнішніми впливами необоротні (нереверсивні) структурні перетворення можливо виводити з послідовних множинних актів просторових локальних переміщень (дифузійних рухів) та динамічних перегрупувань міжатомних зв’язків саме на границях атомно-молекулярних кластерних утворень [6]. За цими перетвореннями станеться загальне зниження рівня локальних механічних напружень в аморфній матриці. Світлова дія спричинить ефект фоторозм’якшення аморфного середовища [7].

Спільний кумулятивний ефект від структурно-механічних перетворень визначить і поведінку окремих макрохарактеристик (оптичних, механічних, тощо) для аморфної плівки в триваючому процесі світлового опромінення. Згодом аморфне середовище набуде властивостей, характерних для світлонасиченого стану – стану нестійкого балансу в перетвореннях локальної структури. Відповідні їй трансформації часом розглядаються як полімеризаційно-деполяризаційні перетворення.

2. Методика експерименту

У наших експериментах підбиралися оптимальні довжини хвиль ініціюючого лазерного випромінювання, щоб були близькі до краю фундаментального поглинання матеріалу хвилеводного шару в ПХ (використані різні джерела когерентного світлового випромінювання: а) Аг-лазер, $\lambda=490$ і 512 нм; б) Кг-лазер, $\lambda=640$ нм).

Товщини осаджених плівкових шарів зазвичай були 800-1500нм. Це дозволяло збуджувати в ПХ оптимальну кількість оптичних мод різної поляризації.

Високочутливий хвилеводний метод визначення показника заломлення плівки передбачав процедуру почергового збудження спрямованих оптичних хвиль у хвилеводному шарі за допомогою призмового елемента резонансного зв’язку [4]. Так, для спрямованої оптичної моди m -го порядку ($m=0,1,2,\dots$) ТЕ- чи ТМ-поляризації фазова швидкість її розповсюдження вздовж хвилеводного шару задавалася так званим ефективним показником заломлення N_m . Параметр N_m різнився за величиною не тільки для мод різного порядку, також він залежав від поляризації оптичної моди.

Для вивчення фотостимульованих змін показника заломлення та товщини плівки ініціюючий зовнішній світловий потік спрямовували на тильну сторону підкладки – саме на ділянку резонансного збудження спрямованих оптичних мод. Встановивши попередньо геометричні умови для ефективної генерації кожної з обраних оптичних мод, стало можливим визначити стимульовані світлом динамічні зміни оптичних параметрів плівки. Потрібно було так повертати столик гоніометра, щоб автоматично підлаштувати кут резонансного збудження оптичних хвиль у ПХ. Почергово збуджуючи контролюючі оптичні моди заданої поляризації, проводили зовнішнє засвічування плівки – послідовно то одної, то іншої ділянки взірця. Відтак фіксувалися окремо динамічні зміни показника заломлення n_f в площині плівки.

Точність визначення n_f плівки складала 10^{-4} . Дотримувалися жорстких обмежень щодо допустимої густини потоку світлової енергії при збудженні в ПХ контролюючої світлової моди. Цей параметр жорстко обмежувався: мали на вхідній грані призмового з’єднувача, тобто $<0,25$ Вт·см⁻² ($\lambda=633$ чи 1150 нм). Так уникали небажаних “стимулюючих” змін показника заломлення матеріалу хвилеводного шару внаслідок розповсюдження в ньому світлових мод.

3. Результати та обговорення

Нами встановлено, що динамічні

зміни показника заломлення плівок n_f істотно залежать від часу проходження в них релаксаційних перетворень (рівня фізичного старіння взірців).

Для плівок As_xS_{1-x} з $x < 0,30$ (Ag-лазер, $\lambda = 490$ або 512 нм) на початковій ділянці експозиційної кривої в поведінці n_f змогли спостерігати немонотонну особливість з характерним мінімумом (рис. 1). Фоном до неї мали істотну за величиною необоротну складову стимульованого фоторелаксаційного зростання n_f (тільки тривале засвічування сприяло виходу параметру в стан фотонасичення змін).

Для всього набору складів не відпалених плівок, які розглядалися як слабо “релаксовані” взірці, (а такими вони залишалися впродовж перших кількох днів після виготовлення), можливо було виявляти із засвічуванням лишень монотонне (і без характерного мінімуму) зростання величини n_f .

Характерні немонотонності в поведінці показника заломлення не змогли проявитися в плівках з малим вмістом миш'яку, якщо перед тим їх відразу після виготовлення піддавали 1,5-годинному термічному відпалу при температурі $T_a \approx T_g$.

Після кількох днів фізичного старіння плівок в динамічних змінах n_f вже проявлялася характерна немонотонність поведінки (стимульоване початкове зменшення та наступне швидке відновлення до рівня початкових значень параметру). Вона ж залежала від інтенсивності ініціюючого лазерного випромінювання. Однак, до настання моменту виходу на мінімальне значення в немонотонних змінах n_f відновний процес виявлявся набагато повільнішим та щоразу не до кінця реалізованим. Рис. 2 демонструє ці особливості динаміки релаксаційного відновлення n_f на різних ділянках немонотонності для трьох складів плівок As_xS_{1-x} , які вже зазнали чотириденної релаксаційної витримки у звичайних лабораторних умовах.

Було виявлено, що для збагачених халькогеном плівок ($x < 0,30$) застосування режиму переривчастої дії ініціюючого засвічування створює можливість для багатократного відтворення характерної

немонотонності змін показника заломлення (рис. 2) на всій експозиційній кривій. Важливою є наступна умова відтворення характерної немонотонності в експоненціальних залежностях n_f : при всякому довільному перериванні ініціюючої світлової дії потрібна “релаксаційна” затримка, яка складала б щонайменше сто секунд. Бажана часова пауза є помітно довшою за темного режиму зберігання плівок.

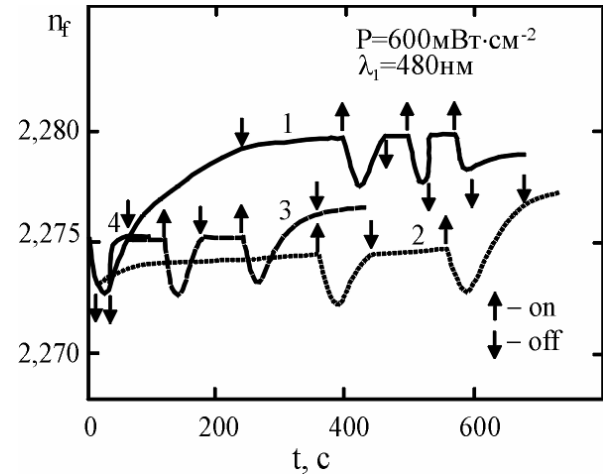


Рис. 1. Залежність фотоіндукованих відносних змін показника заломлення для плівки $As_{0,20}S_{0,80}$ залежно від характеру світлової дії.

На ділянці експозиційної кривої, де з припиненням засвічування параметр n_f не встигав вийти на початкове значення параметру, можливе було багатократне відтворення циклу динамічних змін n_f у режимі запису-стирання. Лише так вдавалося уникнути “накопичувального” ефекту в необоротних змінах показника заломлення (рис. 1).

Натомість з виходом у стан повного фотонасичення змін n_f вдається спостерігати одну лиш оборотну динамічну складову (рис. 3).

Кінетика динамічних змін n_f (рис. 1-3) помітно пришвидшувалася на всіх ділянках експозиційної кривої при зростанні інтенсивності ініціюючого світлового потоку. Амплітуда динамічних немонотонностей у змінах n_f надійно відтворювалася, залишаючись в межах тих же величин, що й на початковій ділянці експозиційної

кривої. На це не впливала інтенсивність активуючого світлового потоку.

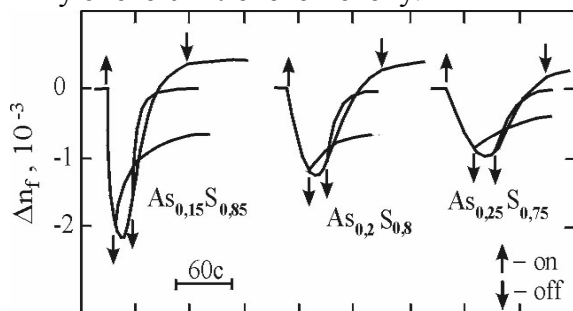


Рис. 2. Залежності динамічних фотоіндукованих змін показника заломлення для плівок As-S різних складів на початкових стадіях експонування та з припиненням дії лазерного опромінення ($\lambda_1=480\text{nm}$, $P=600\text{ мВт/см}^2$).

Виявлена в експерименті динамічна складова фазового запису задавалася хімічним складом плівок (це чітко проявилось на кривих з рис. 2 і 3).

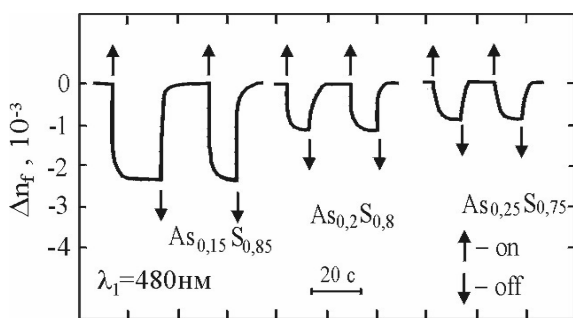


Рис. 3. Динаміка змін показника заломлення n_f на ділянці насичення фотозапису від складу плівок системи As-S ($P=600\text{ мВт/см}^2$).

Порівнявши виявлені динамічні залежності n_f , доходимо висновку, що в кінетиці оптичного запису щонайменше присутні дві складові. Перша – необоротна складова постійного фазового запису. Вважаємо, що механізм необоротних змін визначений характером ув'язування (полімеризацією) присутніх у аморфній матриці плівки частково ізольованих наноструктурних (молекулярних) фрагментів.

Важче збагнути природу другої (динамічної) складової в фазовому записі, і саме, для плівок As_xS_{1-x} з $x<0,30$. Належить скористатися результатами робіт [8], де вивчалася динаміка фотоіндукованих змін механічних параметрів свіжоосаджених плівок системи As-S.

Звертає на себе увагу схожість поведінки стимульованих змін показника заломлення та внутрішніх механічних напружень для плівок аналогічного походження. По-перше, ця схожість поведінки відтворюється як в необоротних, так і в динамічних складових фотозапису. По-друге, характерна не монотонність в фоторелаксаційних змінах n_f та внутрішніх механічних напружень, (там також застосовувався як неперервний, так і переривчастий режими засвічування) була відтвореною в аморфних плівках As-S різних складів. Так само спершу росли до певної межі стягуючі напруження (тенденція до збільшення власного об'єму), щоб потім з подальшим засвічуванням у цих залежностях починала домінувати протилежна тенденція (спрямована на зменшення об'єму плівки).

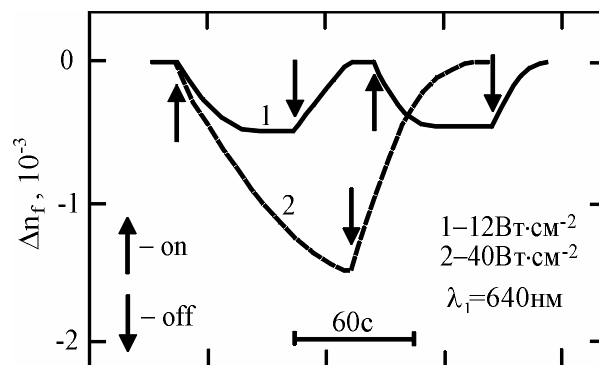


Рис. 4. Фотоіндуковані відносні зміни показника заломлення Δn_f для плівки $As_{0,20}S_{0,80}$: 1 – $P_1 = 12\text{ Вт/см}^2$; 2 – $P_2 = 40\text{ Вт/см}^2$.

Значимо, що динамічне тимчасове зменшення показника заломлення n_f було характерним для слабо релаксованих плівок As_xS_{1-x} з $x<0,30$, якщо їх опромінювали потужним світловим потоком з області “тауцівських хвостів” слабкого поглинання (рис. 4).

Відтворена на кривих з рис. 1-4 поведінка n_f визначає фотовідгук аморфного середовища, що його згідно топологічної моделі Філіппса-Торпа прийнято відносити до так званої м'якої структурної фази [6]. Для них в ефекті фотозапису проявляться присутні в аморфній матриці елементи локальної структури у вигляді м'яких атомних конфігурацій, де важливою є роль

коротких ланцюжків атомів сірки. Вважаємо їх причетними до проявлених немонотонностей в експозиційній поведінці n_f .

Зі збудженням електрон-діркових пар значний рівень електрон-фононного зв'язку та створення додаткових вільних мікрооб'ємів в аморфній матриці активують зміни локальної структури. Тим стимулюватимуться процеси “наведення-зняття” (динамічних перемикачів) слабких міжатомних зв'язків атомів халькогену на межі умовно жорстких кластерних утворень [6, 9].

У свіжих плівок з високим вмістом As з їх світловим опроміненням має проявити себе молекулярно-фазова сепарація вихідної аморфної матриці, через яку найбільше зростає структурна дефектність аморфної матриці середовища.

Для цих плівок ($x > 0,35$) в експозиційних кривих також можливо було б фіксувати особливу динамічну немонотонність в експозиційних залежностях n_f . Однак таке можливе, коли для них практично завершені головні релаксаційні перетворення (рис. 5).

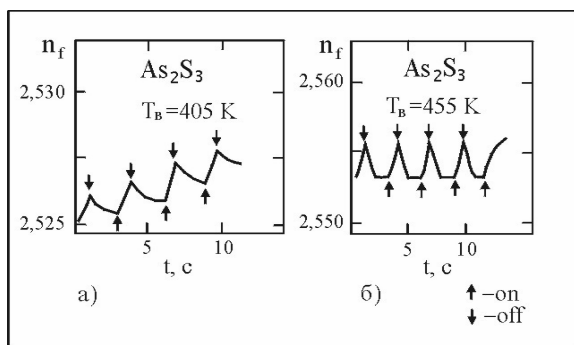


Рис. 5. Фотоіндуковані зміни показника заломлення плівки $As_{0,40}S_{0,60}$ після одногодинного термічного відпалу: (а) $T_a=405$ К; (б) $T_a=445$ К ($\lambda_1=514$ нм).

Саме плівки $As_{0,40}S_{0,60}$, що їх спершу піддали процедурі “м'якого” термічного відпалу при $T_a = T_g - \Delta T$ ($\Delta T=40 \div 60$ К), демонстрували на фоні постійного фазового запису тільки “позитивну” складову динамічних змін n_f (рис. 5, а).

Для шарів As_2S_3 , відпалених при наближених до T_g температурах, проявила себе “позитивна” складова фотоіндукованих динамічних змін n_f (рис. 5, б). Тоді з

використанням переривчастого режиму засвічування фіксували амплітудні значення динамічних зростань n_f . Ефект слабо залежав від отриманої плівкою інтегральної експозиційної дози опромінення.

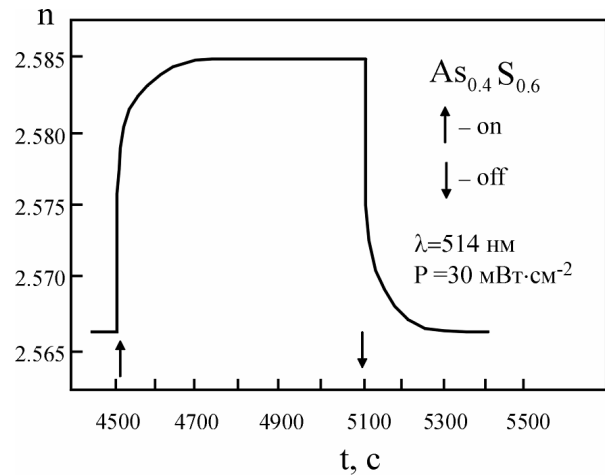


Рис. 6. Динаміка зміни показника заломлення плівки $As_{0,40}S_{0,60}$ на ділянці насичення фотозапису ($P=30$ мВт/см²).

Проаналізувавши експериментальні дані, ми прийшли до висновку, що ключовими в динамічному фотовідклику матриці аморфної плівки As_2S_3 стають не стільки ланцюжкові фрагменти S_n , як здебільшого “ізолювані” молекулярні кластери типу As_4S_4 чи As_4S_3 . Присутність останніх істотно впливає на структурну жорсткість аморфної матриці, як про те говорилося в роботах [6, 9]. Маємо враховувати, що при засвічуванні свіжих плівок концентрація гомополярних зв'язків тільки зменшуватиметься, оскільки енергія гомополярних і гетерополярних зв'язків в них близька. Ця тенденція помінить свій знак з наближенням з входженням у стан фотонасичення змін. Там імовірно досягається достатня полімеризаційна “ув'язка” сепарованих структурних фрагментів. Відтак більше впливатимуть динамічні процеси стимульованих локальних перетворень з силовими перерозподілами ослаблених (ван-дер-Ваальсового типу) міжатомних зв'язків.

Отже, саме для збагачених миш'яком плівок системи As-S динамічна поведінка n_f визначається здатністю варіювати

загальний рівень жорсткості аморфної структури від зміни усередненого координаційного числа. Це також впливатиме на структурно-топологічні характеристики аморфного середовища.

Виявлені нами особливості в поведінці плівок різних складів відображають активну роль динамічних міжатомних зв'язків, до яких окремо причетні “неправильно” координовані атоми халькогену [1]. На це ж говорять і дані EXAFS, коли вивчали процеси фотозбудження в збагачених халькогеном плівках [10].

4. Висновки

Встановлено, що аморфні плівки As_xS_{1-x} різних складів демонструють в експозиційних кривих немонотонну пове-

дінку показника заломлення. У режимі переривчастої світлової дії для плівок з великим вмістом халькогену ця немонотонність поведінки n_f (проходження через характерний мінімум) є багатократно відтворюваною на всій експозиційній кривій. Для збагачених сіркою плівок характер змін при фотозапису визначається присутністю фрагментів локальної структури, що виконують роль так званих м'яких атомних конфігурацій.

У аморфних плівках з $x \geq 0,35$ шаруваті кластерні утворення в умовно “жорсткій” аморфній матриці частково перемежовані з “квазіізолюваними” молекулярними фрагментами. Через це для них у динамічних змінах оптичних параметрів важливими є локальні реакції з нестійкими міжатомними зв'язками, активно проявлені в околі “вільних” поверхонь молекулярно-атомних кластерів.

Література

1. Popescu M. Non-Crystalline Chalcogenides, – Solid State Science and Technology Library, V. 8, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, – 2000, –385 p.
2. Mikla V.I., Mikla V.V. Metastable states in amorphous chalcogenide semiconductors // Series: Springer Series in Material Science, vol. 128, 2010, – 122 p.
3. Tanaka K., Ohtsuka Y. Measurements of photoinduced transformations in amorphous As_2S_3 films by optical waveguiding // J. Appl. Phys. – 1978 – V. 49 (12) – P. 6132-6135.
4. Mikla V.I., Kryshenik V.M. Investigation of anisotropy in as-evaporated amorphous chalcogenide thin films by optical waveguiding // J. Non-Cryst. Solids – 2003 – V.330 – P.33-38.
5. Kryshenik V.M., Trunov M.L., Ivanitsky V.P., Vectoral respons under photo-excitation in amorphous chalcogenides and azobenzene polymer films: a comparison // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007 – V 9, – No 7, – P. 1949-1964.
6. Wang Fei, Boolchand P. Photo-structural transformation and global connectedness // Non-Crystalline Materials for Opto-electronics, V.1, INOE Publishers – Bucharest – 2004. – P. 15-42.
7. Yannopoulos S.N., Trunov M.L. Photo-plastic effects in chalcogenide glasses: A review // Phys. Stat. Sol. – 2009 – V. 246 (8) – P. 1773-1785.
8. Li J., Drabold D.A. Direct Calculation of Light-Induced Structural Change and Diffusive Motion in Glassy As_2Se_3 // Phys. Rev. Lett. – 2000 – V. 85 (13) – P. 2785-2788.
9. Frumar M., Polak Z., Cernosek Z. Raman spectra and photostructural changes in the short-range order of amorphous As-S chalcogenides // J. Non-Cryst. Solids – 1999 – V.256-257 – P. 105-110.
10. Elliott S.R., Greaves G.N., Lowe A. et al. EXAFS studies of photostructural changes in chalcogenide glasses // J. de Physique – 1986 – V.12(47) –P. 363-368.

KINETICS OF PHOTOSTIMULATED CHANGES OF THE REFRACTIVE INDEX IN As-S AMORPHOUS FILMS

V.M. Kryshenik, V.I. Mikla

Institute for Solid State Physics & Chemistry, Uzhhorod National University
Voloshina Str., 54, 88000, Uzhhorod, Ukraine

The kinetics of photostimulated changes in the layers of non-crystalline chalcogenides As_xS_{1-x} with different compositions has been studied by waveguiding techniques. The nature of both dynamic and irreversible components of photoinduced variations in optical parameters has been analyzed. Possible mechanisms of transformation have been proposed by which reversible (temporal) and irreversible components of changes in film parameters are set. The role of a defective microstructure of films including the molecular-phase separation for optical effects have been discussed.

Key words: amorphous chalcogenides, photo-sensitiveness, thin films, optical waveguide, refractive index, dynamical effects.

КИНЕТИКА ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМЫ As-S

В.М. Крышеник, В.И. Микла

Институт физики и химии твердого тела, Ужгородский национальный университет
Ужгород, 88000, ул. Волошина, 54

Методом возбуждения оптических мод в пленочных волноводах исследована кинетика фотостимулированных изменений показателя преломления в слоях аморфных халькогенидов As_xS_{1-x} различных составов. Анализируется природа динамической и необратимой составляющих фотостимулированных изменений оптических параметров пленок. Предложены возможные механизмы превращений, которыми определяется присутствие реверсивных (временных) и необратимых составляющих изменений параметров пленок. Обсуждается роль в оптических эффектах дефектности структуры, в частности молекулярно-фазовой сепарации в пленках.

Ключевые слова: аморфные халькогениды, фоточувствительность, тонкие пленки, оптические волноводы, показатель преломления, динамические эффекты.