

# ЕЛІПСОРЕФРАКТОМЕТРИЧНИЙ ПІДХІД ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОІНДУКОВАНИХ ЕФЕКТІВ У ТОНКОШАРОВИХ КОНДЕНСАТАХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

М.І. Козак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

На основі еліпсометричного та рефрактометричного методів розроблено новий еліпсометричний підхід для аналізу світлового впливу на оптичні та термодинамічні параметри тонких плівок склоподібних халькогенідів. В рамках даного підходу пояснено ряд фотоіндукованих ефектів в плівках  $As_2S_3$ .

## ВСТУП

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) виділяються серед твердотільних напівпровідників тим, що під дією світла з енергією кванта близькою до оптичної псевдощільності ( $h\nu \approx E_g^*$ ) в них відбуваються масштабні фотостимульовані структурні зміни (ФСЗ), що ведуть до зміни їх фізико-хімічних властивостей [1-3]. Це явище в ХСН спостерігається як цілий ряд ефектів фотостимульованої зміни їх оптичних, електричних і механічних властивостей: фотоіндуковані ефекти зсуву краю поглинання [4, 5], зміни об'єму [6-8], в'язкості [9], фотоіндукована анізотропія пропускання [10-12], оптомеханічний ефект [13].

Дані ефекти мають велике прикладне значення і застосовуються в техніці, в першу чергу для оптичного запису інформації [14], у голографії [15-18], інтегральній оптиці [19]. На протязі досить великого проміжку часу дослідження ФСЗ в ХСН запропоновано чимало моделей для описання згаданих ефектів [20-23], однак вони залишаються ще далеко невивченими, тому й на даний час не припиняються дослідження в даній області [24-28]. Особливо у великій мірі зріс інтерес до явища фотоіндукованої зміни механічних властивостей, що проявляється як ряд деформаційно-транспортних ефектів у в'язко-пружному середовищі [29-31].

Треба відмітити, що всі прояви ФСЗ в

ХСН мають одну основу, а саме фотоелектронні процеси, для вивчення яких мають чи не найбільше значення оптичні методи. Вивчення електронної структури, як правило, здійснюється за допомогою техніки оптичного пропускання, а атомної структури – методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. Дані методи дають змогу будувати мікроскопічні моделі ФСЗ [23]. З іншого боку, було б корисно застосувати і макроскопічний підхід. Особливо це стосується тонких плівок ХСН, яким властива макроскопічна структура та неоднорідність, дослідження якої, в основному, проводяться за допомогою електронної та атомно-силової мікроскопії.

В даній роботі зроблена спроба побудови макроскопічного підходу вивчення ФСЗ за допомогою макроскопічної електродинамічної теорії та включення до розгляду одного з головних термодинамічних параметрів – густини середовища.

## ТЕОРІЯ І ЕКСПЕРИМЕНТ

Невідпалені тонкі плівки ХСН представляють практичний інтерес, оскільки в них ФСЗ проявляються, як правило, на порядок в більшій мірі, ніж у відповідних масивних аналогах ХСН чи відпалених плівках. Більше того, в невідпалених плівках, що напилені в нерівноважному режимі, ФСЗ проявляються ще в більшій мірі, ніж в таких, що

напилені рівноважно [23]. Макроскопічні електродинамічні параметри відпалених, рівноважно та нерівноважно напилених плівок дуже суттєво відрізняються. Наприклад, об'ємне скло  $As_2S_3$  на довжині хвилі  $0.6328 \mu m$  має показник заломлення 2.61, такого ж значення показника заломлення досягають і відпалені рівноважно напилені плівки. Невідпалена плівка на основі такого складу має показник заломлення лише  $\sim 2.45$  на тій же довжині хвилі світла. Рефрактометричні уявлення говорять про те, що і значення густини для скла і плівки теж дуже відрізняються [32]. Стає очевидним, що невідпалену плівку треба розглядати як пористе середовище. Наявність порожнин в матриці плівки в першому наближенні можна врахувати за допомогою моделі діелектричної суміші Ландау [33]. Однак, в даній моделі всі частинки суміші вважаються ізотропними, частинки диспергованої фази – сферичними, тому для плівок ХСН вона не буде давати високої точності. Як відомо, кластерні елементи плівки ХСН вважаються строго анізотропними [21]. Крім цього, утворення порожнин, напевно, далеко не обмежується сферичною формою. Таким чином, дослідження тонких плівок ХСН, як наноструктурованих середовищ, вимагають застосування більш складних моделей. В сучасній фізиці твердого тіла цьому питанню приділяється чимала увага, що зв'язано, в першу чергу, з актуальністю вивчення властивостей аморфного пористого кремнію [34]. Як вказується в огляді [34], одним із способів збільшити адекватність моделей ефективного середовища є врахування анізотропії, в першу чергу штучної анізотропії, властивої наноструктурованому середовищу. Добре відомо [35], що середовище структуроване у виді багатшарової системи з почерговою зміною діелектричної проникності шарів буде макроскопічно проявлятися як анізотропне одновісне середовище з оптичною віссю, напрямленою по нормалі. Даний вид штучної анізотропії називають двозаломленням форми. Ще одним випадком двозаломлення форми, еквівалентного одновісному анізотропному середовищу, є

коаксіальна система діелектричних стержнів, діелектрична проникність яких відрізняється від діелектричної проникності середовища, в якому вона розміщена [35]. В цьому випадку одержується анізотропне одновісне середовище з оптичною віссю напрямленою по геометричній осі системи. Анізотропія форми шаруватого середовища негативна, а стовпчатого – позитивна.

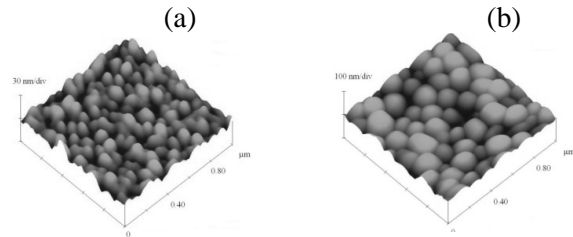


Рис. 1. AFM-зображення поверхні плівки  $As_2S_3$  на різних підкладках: а) скол кристала КСІ; б) полірований сапфір.

На рис. 1 показано зображення поверхні плівки  $As_2S_3$  розмірами  $1 \times 1 \mu m^2$ , одержані за допомогою атомно-силового мікроскопа. З рисунка чітко видно існування нанорозмірних кластерних утворень, розміри яких залежать від типу підкладки. Навіть з аналізу одних тільки AFM-зображень можна зробити висновок, що макроструктура подібних плівок стовпчата, а значить вони мають проявляти себе як позитивне анізотропне середовище. Однак, тільки вимірявши звичайний і незвичайний показники заломлення плівки одним з оптичних методів, можна підтвердити даний факт. З цією метою нами [36] було використано еліпсометричний метод. Було показано, що навіть в рівноважно напиленій плівці проявляється анізотропія  $\sim 10^{-3}$ , причому негативна. Хоча походження анізотропії в [36] було пов'язано з існуванням механічних напружень, той факт, що в площині плівки показник заломлення більший за показник заломлення по нормалі до плівки, залишався дискусійним, оскільки структура, аналогічна показаній на рис. 1, на нашу думку, в різній мірі проявляється при будь-яких технологічних умовах. Отже, виникає необхідність нового підходу до застосування хвильової електромагнітної теорії анізотропного одновісного тонкоплівково-

го середовища [36], який буде більш докладно описано нижче.

Розглянемо ізотропну плівку. В цьому випадку поперечна електрична хвиля (ТЕ-хвиля) і поперечна магнітна хвиля (ТМ-хвиля) заломлюються в середовище плівки під однаковим кутом, який визначається лише законом Снелліуса, а значить показник заломлення (ПЗ) плівки. Оптична товщина  $nd$  однакова для обох поляризацій і не залежить від кута падіння зондувальної хвилі. Це дає змогу однозначно визначати як і ПЗ, так і товщину плівки еліпсометричним методом, здійснюючи кілька вимірювань при різних кутах падіння лазерного пучка. Даний метод, відомий як багатокутова еліпсометрія [37], нами був застосований для визначення ступеню неоднорідності [38], густини [39] та рефракції тонких плівок [40].

У випадку анізотропної плівки все значно складніше. ТЕ-хвиля зв'язана лише з ПЗ у площині плівки, що є звичайним показником заломлення. Однак ТМ-хвиля зв'язана як з ПЗ у площині плівки, так і з ПЗ по нормалі, причому заломлюється згідно деякому показникові заломлення  $n_{||}$ , що залежить від кута падіння. Дослідженням поширення ТМ-хвилі визначається незвичайний показник заломлення, що рівний  $n_{||}$  при ковзному падінні [33]. Таким чином, виникає певна неоднозначність у визначенні оптичної товщини плівки. Оптична товщина, визначена по звичайному ПЗ  $n_o d$ , не рівна оптичній товщині  $n_e d$ , визначеній по незвичайному ПЗ, а оптична товщина  $n_{||} d$ , взагалі, буде залежати від кута падіння хвилі. Цей факт робить задачу визначення оптичних параметрів анізотропної плівки некоректно поставленою, оскільки незначні відхилення в оптичній товщині приводять до суттєво різних шуканих показників заломлення і товщини плівки. В даній роботі регуляризація поставленої задачі здійснюється за допомогою притягнення уявлень рефрактометричної теорії [32]. Основне положення рефрактометрії полягає в тому, що фундаментальна величина рефракція  $r=f(n)/\rho$ , де  $f$  – деякий вираз від показника заломлення  $n$ , а  $\rho$  – густина середовища, залишається незмінною (змінюється дуже

мало) при різних термодинамічних умовах, а інколи навіть при різних агрегатних станах речовини. Розглядаючи ефекти ФСЗ в плівках ХСН, бачимо, що багато з них пов'язані з просторовими змінами геометричних розмірів середовища, отже, рефракція є тією зв'язуючою ланкою, що об'єднує оптичний (електродинамічний) параметр середовища  $n$  з термодинамічним параметром – густиною  $\rho$ .

Інваріантність рефракції оптичного середовища відмітив ще Ньютон і довів її для  $f(n)=n^2-1$ , використовуючи поняття заломлюючої сили (*refractive power*). На протязі багатьох років і навіть століть продовжувався пошук найбільш вдалого виразу  $f(n)$ , котрий призупинився з появою формули рефракції у формі Лорентц-Лоренца

$$r_{LL} \equiv \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = \text{const}.$$

Однак, в деяких випадках закон збереження рефракції підтверджується для значно простіших виразів, наприклад, як у співвідношенні Бера (*Beer*)

$$r_B \equiv \frac{n - 1}{\rho} = \text{const}$$

для ізотропного середовища або для формули Аллена (*Allen*) у випадку анізотропного середовища

$$r_A \equiv \frac{n_a n_b n_c}{\rho} = \text{const}.$$

Історія цього питання чудово викладена в [32].

Як бачимо, немає однозначного означення рефракції, тому можна допустити, що рефракція повинна зберігатися в елементарному виді –

$$n/\rho = \text{const},$$

подібно до рефракції Бера. Для кристалічного середовища можна модифікувати рефракцію Аллена, взявши середне

геометричне показників заломлення кристала:

$$n = \sqrt[3]{n_a n_b n_c}.$$

Таблиця 1

**Рефракції деяких складів стекол системи As-S та кристалічного As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Значення показника заломлення на довжині хвилі світла 0.6328 μm і густини взяті з робіт [2, 14, 41]**

	<i>n</i>	<i>ρ</i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>r<sub>N</sub></i> (cm <sup>3</sup> /g)	<i>r<sub>LL</sub></i> (cm <sup>3</sup> /g)	<i>r<sub>B</sub></i> (cm <sup>3</sup> /g)	<i>r=n/ρ</i> (cm <sup>3</sup> /g)
<i>g</i> -AsS <sub>4</sub>	2.20	2.58	1.488	0.218	0.465	0.853
<i>g</i> -As <sub>1,4</sub> S <sub>4,6</sub>	2.36	2.82	1.620	0.214	0.482	0.837
<i>g</i> -As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.61	3.20	1.816	0.206	0.503	0.816
<i>c</i> -As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.84	3.48	2.026	0.202	0.529	0.816

На прикладі складу As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> показано, що рефракція, розрахована в такий спосіб, для склоподібного та кристалічного станів практично однакова (табл. 1). Дійсно, знайдемо середнє геометричне показників заломлення кристала As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (*n<sub>a</sub>*=3.20, *n<sub>b</sub>*=2.80, *n<sub>c</sub>*=2.55), одержимо значення 2.84. Як бачимо, значення показника заломлення для склоподібного і кристалічного As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> суттєво відрізняються, в той час як значення рефракції відрізняються незначно, а для рефракції *r=n/ρ* маємо чудове співпадіння. Отже, можна сподіватися, що для плівки складу As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> рефракція буде зберігатися при частковій кристалізації чи інших структурних перетвореннях.

Виходячи з поняття введеної таким чином рефракції, можна сформулювати наступне твердження:

Для плівки товщиною *d* та показником заломлення *n* у випадку ізотропного середовища або *n*=(*n<sub>o</sub>**n<sub>e</sub>*)<sup>1/2</sup>, для випадку одновісного анізотропного середовища, оптична товщина зберігається при зміні термодинамічних умов, а також при дії можливих інших чинників, наприклад, фото- або радіоактивного опромінення, якщо рефракція середовища плівки при цьому зберігається, *nd* = const.

Дійсно, *nd* = *μr*, де *μ* = *m/S* – поверхнева густина, *S* – площа основи, *m* – маса плівки. Зрозуміло, якщо не відбувається певних хімічних реакцій зі зміною маси плівки, то її оптична товщина залишається без змін при постійній рефракції. Таким чином, для одновісної анізотропної плівки з оптичною віссю, напрямленою по нормалі, однозначно введено оптичну товщину плівки, що дозволяє регуляризувати обернену задачу еліпсометрії.

Переходячи до викладу теоретичного методу аналізу одновісних анізотропних плівок, не зайвим буде проаналізувати можливі види анізотропії, що проявляються при ФСЗ в тонких плівках ХСН. Слід відмітити, що одновісна анізотропія з нормальним положенням осі відповідає лише природньому двозаломленню форми та фотоіндукованій анізотропії в неполяризованому освітленні по нормалі до плівки.

Як було відмічено у вступі, під дією світла в середовищі плівки може виникати фотоіндукована анізотропія (ФА). Автори роботи [10] ще в 1977 р. спостерігали в плівках As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ефект ФА в наступний спосіб. Лінійно поляризованим лазерним світлом енергії кванта *hν* ≈ *E<sub>g</sub>* експонувалась плівка під кутом *φ<sub>ex</sub>* ≈ 45°. Було замічено, що пропускання зонduючого (*hν* < *E<sub>g</sub>*) лінійно поляризованого світла, що направлялось по нормалі, різне в двох випадках орієнтації електричного вектора **E** по відношенню до електричного вектора експонуючого світла **E<sub>ex</sub>**:

$$1) \mathbf{E} = \mathbf{E}_= \parallel \mathbf{E}_{ex},$$

$$2) \mathbf{E} = \mathbf{E}_+ \perp \mathbf{E}_{ex}$$

(рис. 2). Виходячи з вказаних двох випадків, середовище плівки вважається анізотропним з оптичною віссю в напрямку вектора **E<sub>ex</sub>**, тобто по нормалі до площини рисунка. Цей випадок анізотропії можна виділити як одновісне середовище, але лише для випадку, коли хвильовий вектор експонуючої хвилі **k<sub>ex</sub>** напрямлений по нормалі до площини плівки.

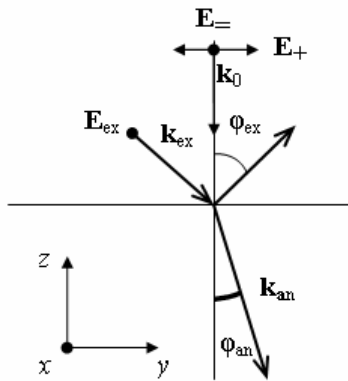


Рис. 2. Електродинамічна діаграма фотоіндукованої анізотропії пропускання.

Але, в загальному випадку експонування під довільним кутом, що як правило і має місце при дослідженнях під кутом заломлення  $\varphi_{an}$  в напрямку хвильового вектора  $\mathbf{k}_{an}$ , буде створюватися ще один вибраний напрям, і плівка буде еквівалентна двохвісному анізотропному середовищу. Зазвичай, за допомогою техніки вимірювання пропускання розрахувати оптичні параметри плівки в такому випадку не представляється можливим. Звідси і певна невизначеність в терміні «фотоанізотропія» – цей ефект ще називають фотоіндукованою анізотропією пропускання або навіть фотоіндукованим дихроїзмом. Слід відмітити, що за допомогою еліпсометричного методу, в принципі, вимірювання оптичних параметрів двохвісного анізотропного поглинаючого середовища можливе, однак нам про такі роботи нічого не відомо.

ФА в неполяризованому (деполяризованому) світлі вперше показана в роботі [11] на складі  $As_2S_3I_{0.8}$ . При цьому вважалося, що падіння хвилі експонування має наближатися до ковзного, кут падіння був вибраний  $89^\circ$ . В даному випадку індукувалась одновісна анізотропія з вибраним напрямком вздовж хвильового вектора  $\mathbf{k}_{an}$ , що утворював кут  $\approx 20^\circ$  з нормаллю. Вибір ковзного падіння, з нашої точки зору, в згаданій роботі був зовсім не обов'язковим. Справа в тім, що при максимальному куті падіння оптична вісь максимально відхиляється від нормалі, а при зменшенні кута падіння це відхилення прямує до нуля. Так, при традиційному куті падіння  $45^\circ$  вісь була б

нахилена лише під кутом  $\approx 13^\circ$ . Зрозуміло, що зареєструвати анізотропію в цьому випадку за допомогою тієї ж схеми за пропусканням було б набагато важче, а при експонуванні по нормалі взагалі неможливо. В той же час, в еліпсометричній теорії випадок одновісного анізотропного середовища з віссю напрямленою по нормалі є найпростішим.

Врахуємо анізотропію плівки, ввівши тензорну комплексну функцію діелектричної проникності структури «середовище-плівка-підкладка»:

$$\epsilon(z) = \begin{cases} 1, & z > d, \\ \epsilon_{ij}, & 0 < z < d, \\ \epsilon_s, & z < 0, \end{cases}$$

де  $\epsilon_{ij}$  – тензор діелектричної проникності плівки ( $\epsilon_{ij}=0$  при  $i \neq j$ ),  $\epsilon_s$  – діелектрична проникність підкладки,  $d$  – товщина плівки. Головні елементи тензора  $\epsilon_{ij}$  такі, що  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{zz} = \epsilon_{\parallel}$  – поперечна і поздовжня відносно оптичної осі діелектрична проникність, відповідно.

Із рівнянь Максвелла:

$$\begin{aligned} \text{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \text{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \end{aligned}$$

та матеріальних рівнянь

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$$

[35] при  $\mu = 1$  (середовище немагнітне), вважаючи, що електричний та магнітний вектори змінюються за гармонічним законом,  $\mathbf{E}, \mathbf{H} \sim \exp(i\omega t)$ , де  $\omega$  – кругова частота, одержимо систему скалярних диференціальних рівнянь в області плівки:

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = -ik_0 \epsilon_{\perp} E_x, \quad (1)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = -ik_0 \epsilon_{\perp} E_y, \quad (2)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = -ik_0 \epsilon_{\parallel} E_z, \quad (3)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = ik_0 H_x, \quad (4)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = ik_0 H_y, \quad (5)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = ik_0 H_z, \quad (6)$$

де  $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda_0$  – хвильове число,  $\lambda_0$  – довжина хвилі у вакуумі (повітрі). Система координат та векторні характеристики падаючої та заломленої хвиль показані на рис. 3.

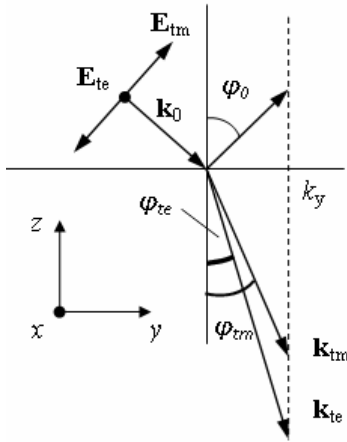


Рис. 3. Система координат і напрями векторів поля для ТЕ- та ТМ-хвиль.

Розглянемо окремо дві незалежні поляризації. Для ТЕ-хвилі,

$$E_x \neq 0, E_y = 0, E_z = 0;$$

$$H_x = 0, H_y \neq 0, H_z \neq 0,$$

із рівнянь (1), (5), (6) одержуємо:

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = -ik_0 \epsilon_{\perp} E_x,$$

$$H_y = \frac{1}{ik_0} \frac{\partial E_x}{\partial z}, H_z = -\frac{1}{ik_0} \frac{\partial E_x}{\partial y}, \quad (7)$$

а звідси хвильове рівняння:

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} + k_0^2 \epsilon_{\perp} E_x = 0. \quad (8)$$

Як бачимо, для ТЕ-хвилі хвильове рівняння повністю співпадає з хвильовим

рівнянням для ізотропного середовища з діелектричною проникністю  $\epsilon_{\perp}$ .

З рівнянь (2), (3), (4) аналогічно для ТМ-хвилі,

$$E_x = 0, E_y \neq 0, E_z \neq 0;$$

$$H_x \neq 0, H_y = 0, H_z = 0,$$

одержимо:

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = ik_0 H_x$$

$$E_y = -\frac{1}{ik_0 \epsilon_{\perp}} \frac{\partial H_x}{\partial z}, E_z = \frac{1}{ik_0 \epsilon_{\parallel}} \frac{\partial H_x}{\partial y}, \quad (9)$$

а звідси хвильове рівняння:

$$\frac{\partial^2 H_x}{\partial y^2} + \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + k_0^2 \epsilon_{\parallel} H_x = 0. \quad (10)$$

Рівняння (8) і (10) легко роз'язуються методом розділення змінних. Для ТЕ-хвилі представимо розв'язок:

$$E_x(y, z) = Y_{\perp}(y)Z_{\perp}(z),$$

причому функції  $Y_{\perp}, Z_{\perp}$  задовільняють, відповідно, рівняння:

$$\frac{d^2 Y_{\perp}}{dy^2} + k_y^2 Y_{\perp} = 0,$$

$$\frac{d^2 Z_{\perp}}{dz^2} + k_z'^2 Z_{\perp} = 0, \quad (11)$$

де  $k_z'^2 = k_0^2 \epsilon_{\perp} - k_y^2$ .

Аналогічно для ТМ-хвилі:

$$H_x(y, z) = Y_{\parallel}(y)Z_{\parallel}(z),$$

і одержуємо рівняння:

$$\frac{d^2 Y_{\parallel}}{dy^2} + k_y^2 Y_{\parallel} = 0,$$

$$\frac{d^2 Z_{\parallel}}{dz^2} + k_z''^2 Z_{\parallel} = 0, \quad (12)$$

де

$$k_z'^2 = k_0^2 \varepsilon_{\perp} - \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} k_y^2.$$

В області покриття (повітря),  $z > d$ , та підкладки,  $z < 0$ , поля (7) - (10) одержуються, якщо покласти:

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} = 1, \varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_s,$$

відповідно.

Загальні розв'язки рівняння (11) в області плівки і аналогічних рівнянь в областях покриття та підкладки мають вигляд:

$$Z_{\perp}(z) = \begin{cases} \exp(-iaz) + R_{\perp} \exp(iaz), z > d, \\ A \exp(-i\beta z) + B \exp(i\beta z), 0 < z < d, \\ T_{\perp} \exp(-i\gamma z), z < 0, \end{cases}$$

де

$$\alpha = \sqrt{k_0^2 - k_y^2}, \beta = \sqrt{k_0^2 \varepsilon_{\perp} - k_y^2},$$

$\gamma = \sqrt{k_0^2 \varepsilon_s - k_y^2}$ ,  $R_{\perp}$ ,  $T_{\perp}$  – коефіцієнти відбивання та пропускання для ТЕ-хвилі, відповідно,  $A, B = const$ .

Аналогічно у випадку ТМ-хвиль для рівняння (12) та відповідних йому в областях покриття та підкладки маємо:

$$Z_{\parallel}(z) = \begin{cases} \exp(-iaz) + R_{\parallel} \exp(iaz), z > d, \\ C \exp(-i\delta z) + D \exp(i\delta z), 0 < z < d, \\ T_{\parallel} \exp(-i\gamma z), z < 0, \end{cases}$$

де коефіцієнти  $\alpha, \gamma$  такі ж, як і вище, а

$$\delta = \sqrt{k_0^2 \varepsilon_{\perp} - \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} k_y^2},$$

$R_{\parallel}$ ,  $T_{\parallel}$  – коефіцієнти відбивання та пропускання для ТМ-хвилі, відповідно,  $C, D = const$ .

Всі невідомі константи, включаючи коефіцієнти відбивання і пропускання для ТЕ- і ТМ-хвиль, знаходяться з умови неперервності полів у точках розриву

функції діелектричної проникності, тобто на границях розділу середовищ  $z=0$  та  $z=d$ . Зшиваючи поля в цих точках, одержуються неоднорідні системи лінійних алгебраїчних рівнянь, що розв'язуються за допомогою комп'ютера.

Знайдені таким чином коефіцієнти відбивання для двох незалежних поляризацій  $R_{\perp}$ ,  $R_{\parallel}$  і потрібні в основному рівнянні еліпсометрії:

$$\operatorname{tg} \Psi \exp(i\Delta) = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} \quad (13)$$

де  $\Psi$ ,  $\Delta$  – еліпсометричні кути.

Однак, вище було показано, як із оптичних параметрів тонкоплівкової структури одержати еліпсометричні кути. Це – пряма задача еліпсометрії, а для того, щоб знайти оптичні параметри плівки за еліпсометричними вимірюваннями, треба розв'язати обернену задачу еліпсометрії. На жаль для наших цілей вона не розв'язується у замкнутому виді. Тому, як правило, користуються методом багаторазового розв'язування прямої задачі. Для масиву вимірених еліпсометричних кутів  $\Psi_i^*$ ,  $\Delta_i^*$  при різних кутах падіння променя лазера  $\varphi_0^{(i)}$ ,  $i=1, \dots, N$ , де  $N$  – кількість вимірів (як правило,  $5 \div 10$ ), мінімізується функція нев'язки:

$$\sigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{(\Psi_i^* - \Psi_i)^2 + (\Delta_i^* - \Delta_i)^2},$$

де  $\Psi_i, \Delta_i$  – розраховані при деяких пробних значеннях діелектричної проникності, товщини, а при необхідності і діелектричної проникності підкладки, поляризаційні кути із рівняння (13).

Знайдені в такий спосіб значення діелектричної проникності дають показники заломлення – звичайний та не звичайний. Дійсно, кінематична умова для складової хвилі в напрямку осі у вимагає для ТЕ- і ТМ-хвиль, відповідно, (рис. 3):

$$(\mathbf{k}_0)_y = (\mathbf{k}_{te})_y, \quad (\mathbf{k}_0)_y = (\mathbf{k}_{tm})_y.$$

Оскільки:

$$k_y^2 + k_z^2 = k_0^2 n_{\perp}^2, \quad k_y^2 + k_z'^2 = k_0^2 n_{\parallel}^2,$$

то для ТЕ-хвилі впливає співвідношення Максвелла:

$$\varepsilon_{\perp} = n_{\perp}^2,$$

що й слід було очікувати, а для ТМ-хвилі:

$$n_{\parallel}(\varphi_0) = \sqrt{\varepsilon_{\perp} + \frac{k_y^2(\varphi_0)}{k_0^2} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}\right)} \quad (14)$$

Як бачимо, звичайний показник заломлення одновісної анізотропної плівки в розглянутому вище випадку рівний показнику заломлення плівки в її площині

$$n_{\varphi} \equiv n_{\perp},$$

а незвичайний показник заломлення, тобто по нормалі до площини плівки, треба взяти як граничне значення  $n_{\parallel}$  в (14) при  $\varphi_0 \rightarrow 90^\circ$  [42,43]:

$$n_s = \sqrt{\varepsilon_{\perp} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{\parallel}}\right) + 1}. \quad (15)$$

Описаним вище методом проводились дослідження ФСЗ в свіжонапилених плівках  $As_2S_3$  на підкладці із плавненого кварца. На рис. 4 показано еволюцію залежності еліпсометричного кута  $\Psi$  від кута падіння  $\varphi$  в результаті різних доз засвічування. Як видно з рисунка, зміни в залежності  $\Psi(\varphi)$  дуже помітні.

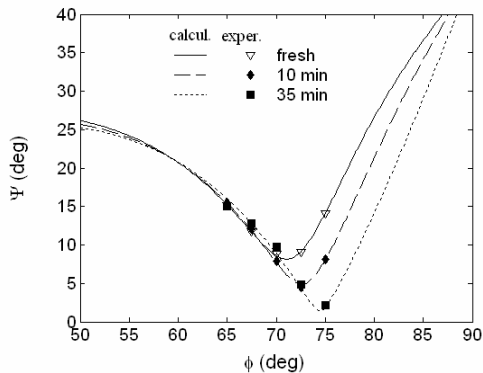


Рис. 4. Залежність еліпсометричного кута  $\Psi$  від кута падіння  $\varphi$  без засвічування та після засвічування на протязі 10 min та 35 min для плівки  $As_2S_3/SiO_2$ .

Розраховані чисельні дані згідно викладеного еліпсометричного підходу для даної плівки, наведені в табл. 2. На рис. 5 показано графічні залежності ФСЗ в діелектричній проникності тієї ж плівки.

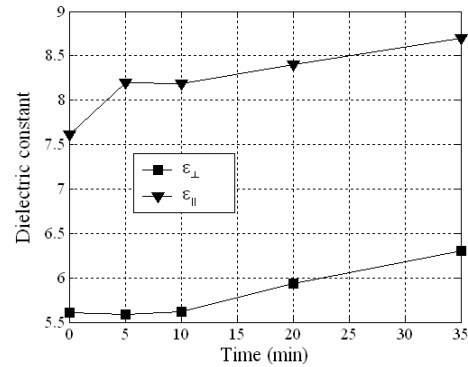


Рис. 5. Зміни діелектричної проникності в площині плівки ( $\blacksquare$ ) та по нормалі до плівки ( $\blacktriangledown$ ) внаслідок засвічування.

Наведемо деякі експериментальні деталі роботи. Плівки одержувались методом термічного випаровування у вакуумі об'ємного скла із випаровувача відкритого типу з конденсацією газоподібної фази на підкладки кімнатної температури із кремнію, плавненого кварца, свіжосколотого кристала КСІ, скла К8. Швидкість росту плівок витримувалась в межах 4-6  $nm/s$  при залишковому тиску парів  $10^{-5} Torr$ . Для вимірювання маси плівок використовувались пластини кремнію товщиною 0.4  $mm$  і площею поверхні  $\approx 29$  та  $\approx 44 cm^2$ . Маса плівки визначалась зважуванням за допомогою аналітичних ваг ВЛР-200 з точністю  $\pm 10^{-5} g$  і для різних підкладок та товщин плівки приймала значення в околі 0.02  $g$ .

Вимірювання проводилися за допомогою еліпсометра ЛЭФ-3М-1, обладнаного He-Ne лазером на довжині хвилі  $\lambda=0.633 \mu m$ . Точність була оцінена дотично, вимірюючи показник заломлення добре дослідженого кубічного кристала КСІ. Як показали порівняння з довідковою літературою, точність наших еліпсометричних вимірювань  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ . Таким чином, вона визначається лише вибраною теоретичною моделлю.



**Розраховані фотоіндуковані зміни параметрів плівки  $As_2S_3/SiO_2$  згідно еліпсорефрактометричного підходу**

Час, min	$d, \mu m$	$\sqrt{\epsilon_{\perp}}$	$\kappa_o$	$\sqrt{\epsilon_{\parallel}}$	$\kappa_e$	$\rho, g/cm^3$	$r, cm^3/g$
0	1.621	2.367	$5 \times 10^{-4}$	2.759	0	2.847	0.841
	1.588*	2.453*	–	–	–	2.906*	0.877*
5	1.621	2.364	$5 \times 10^{-4}$	2.863	$2 \times 10^{-3}$	2.847	0.842
10	1.621	2.371	$3 \times 10^{-3}$	2.862	$3 \times 10^{-3}$	2.848	0.844
20	1.578	2.436	0	2.899	$2 \times 10^{-2}$	2.925	0.843
35	1.537	2.511	$5 \times 10^{-4}$	2.949	$1 \times 10^{-3}$	3.003	0.845

\* ) значення розраховані в наближенні ізотропної плівки без поглинання

Вимірювання проводилися при  $3 \div 5$  кутах падіння лазерного променя. Після кожного інтервалу засвічування плівка витримувалась на протязі 10-15 хв. для релаксаційної стабілізації перед вимірюванням.

Засвічування проводилось в області фундаментального поглинання  $As_2S_3$  ( $E_g \approx 2.41 eV$  [44]) джерелом малої інтенсивності,  $\approx 2 mW/cm^2$ , квазімонохроматичного світла з максимумом на довжині хвилі  $0.465 \mu m$  ( $2.67 eV$ ) по нормалі до плівки зі сторони її вільної поверхні.

### ДИСКУСІЯ І РЕЗУЛЬТАТИ

Дослідження показали, що діелектрична проникність невідпаленої плівки по товщині значно вища за діелектричну проникність плівки в її площині. Якщо за показник заломлення по нормалі вважати  $(\epsilon_{\parallel})^{1/2}$ , то одержуються значення близькі до показників заломлення кристала  $As_2S_3$  (табл. 2). Цей факт, напевно, якнайкраще підтверджує полікристалічну будову плівки. Однак, величина  $(\epsilon_{\parallel})^{1/2}$  не є незвичайним показником заломлення. Істинне значення незвичайного показника заломлення обчислюється за формулою (15). На рис. 6 показані відповідні розрахунки.

На протязі перших 15 хв. завжди проходять найбільш інтенсивні фотоіндуковані зміни параметрів плівки, що добре видно із змін еліпсометричних кутів на рис. 4. При цьому змін товщини не помічено, а густина плівки в цілому зростає не суттєво, в межах похибки.

Діелектрична проникність в площині плівки збільшується мало, а по нормалі значно більше. З точки зору макроскопічної теорії можна дати наступне пояснення цьому.

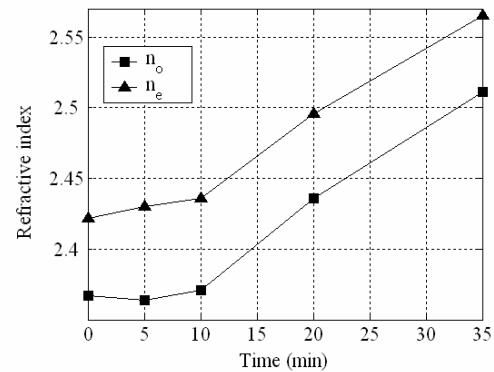
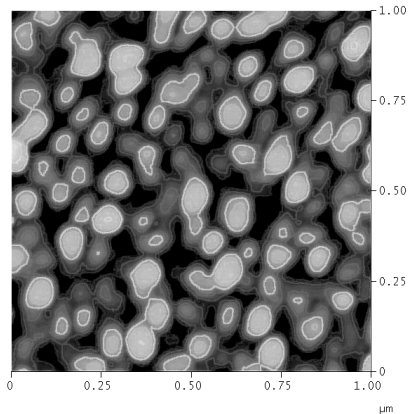


Рис. 6. Залежність від часу засвічування звичайного та незвичайного показників заломлення плівки  $As_2S_3/SiO_2$ .

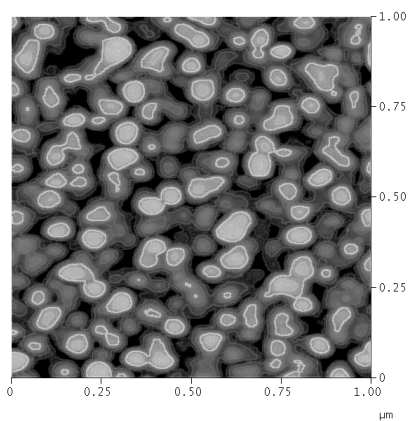
Вирішальну роль грає напрям електричного вектора активного світла. В нашому випадку електричний вектор коливається в площині плівки, що призводить до розрушення дуже великих конгломератів на дрібніші і заповнення порожнин. Як діелектрична суміш щільних елементів матриці плівки і порожнин плівка після цього стає більш однорідною, однак лише в своїй площині. Це добре помітно на зображеннях плівки до і після опромінення, зроблених за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 7).

Засвічування на протязі ще більшого проміжку часу (35 хв.) призводить до уже помітних змін товщини і густини плівки,  $\sim 5\%$ . Однак, густина плівки  $3.0 g/cm^3$  не приймає значення відповідного масивному склу  $As_2S_3$   $3.18 g/cm^3$ . Як було виявлено далі, даний факт не мав би протирічити

тому, що в площині коливання електричного вектора, тобто в площині плівки, має зростати щільність структури. Простий дослід за допомогою оптичного мікроскопа показує, що в матриці плівки утворюються пори гігантських розмірів. На рис. 8 показано утворення таких пор.



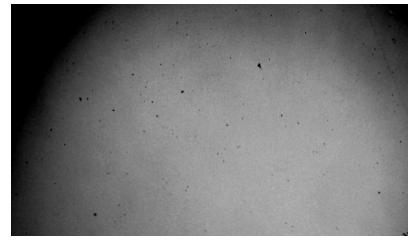
(a)



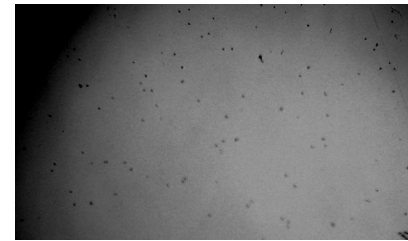
(b)

Рис. 7. AFM-зображення плівки  $\text{As}_2\text{S}_3|\text{KCl}$  до опромінення (a) і після опромінення на протязі 15 min (b).

Плівка засвічувалась безпосередньо на предметному столику мікроскопа зі сторони підкладки. Звичайно, дослідження плівок з подібними змінами в результаті довготривалого опромінення будь-яким з оптичних методів стає неможливим в зв'язку з катастрофічним зростанням розсіювання (критична опалесценція). Більше того, поверхня плівки стає при цьому, дуже ймовірно, нерегулярною.



(a)



(b)

Рис. 8. Плівка  $\text{As}_2\text{S}_3|\text{SiO}_2$  після засвічування квазімонохроматичним синім світлом: а) 30 min, б) 15 h. Збільшення  $\times 150$ .

## ВИСНОВКИ

На основі розробленого еліпсо-рефрактометричного підходу проведено дослідження фотоструктурних перетворень в тонких плівках халькогенідних стекл. Результати досліджень плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  показують, що:

1) фотоіндуковані перетворення зв'язані з макроскопічними структурними перетвореннями крупномасштабних щільних областей і порожнинних областей. В результаті дії світла з енергією кванта більшою за оптичну псевдощільність відбувається ущільнення в площині коливання електричного вектора з гомогенізацією середовища плівки;

2) незасвіченим плівкам властива велика позитивна анізотропія, яка пояснюється двозаломленням форми стовчатого середовища. Ступінь анізотропії практично не зменшується в результаті фотодії при зростанні звичайного і незвичайного показника заломлення, тому складова двозаломлення форми у ФСЗ мізерна порівняно з мікроскопічними змінами. Останні пояснюються існуванням фоточутливих анізотропних нанорозмірних кластерів, що відповідають кристалічній структурі аурипігменту або, можливо, інших кристалічних сполук в системі As-S.

## Література

1. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. Цэндина К.Д. – СПб.: Наука, 1996. – 486 с.
2. Popescu M.A. Non-crystalline chalcogenides. – Kluwer Academic Publishers, 2000. – 378 p.
3. Insulating and semiconducting glasses / Ed. P. Boolchand. – Singapore-New Jersey-London-Hong Kong: World Scientific, 2000. – 882 p.
4. Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. Й. Хамакавы. М.: Металлургия, 1986. – 376 с.
5. Keneman S.A. Hologram storage in arsenic trisulfide thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 1971. – Vol. 19. – N. 6. – P. 205-207.
6. Hisakuni H., Tanaka K. Giant photoexpansion in  $As_2S_3$  glass // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 65. – N. 23. – P. 2925-2927.
7. Tanaka K. Photoexpansion in  $As_2S_3$  glass // *Phys. Rev.* – 1998. – Vol. 57. – N. 9. – P. 5163-5167.
8. Ganjoo A., Ikeda Y., Shimakawa K. In situ photoexpansion measurements of amorphous  $As_2S_3$  films: Role of photocarriers // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74. – N. 15. – P. 2119-2121.
9. Немилов С.В., Таганцев Д.К. Влияние света на вязкость стеклообразного трисульфида мышьяка // *ФХС.* – 1981. – Т. 7. – № 2. – С. 195-202.
10. Жданов В.Г., Малиновский В.К. Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках  $As_2S_3$  // *Письма в ЖТФ.* – 1977. – Т. 3. – В.18. – С. 943-946.
11. Tikhomirov V.K., Elliott S.R. Metastable optical anisotropy in chalcogenide glasses induced by unpolarized light // *Phys. Rev. B.* – 1994. – vol. 49. – N. 24. – P. 17476-17479.
12. Tanaka K., Notani M., Hisakuni H. Optical anisotropy in  $As_2S_3$  glass induced with sub-bandgap illumination // *Sol. Stat. Comm.* – 1995. – Vol. 95. – N. 7. – P. 461-464.
13. Krcmer P., Maulin A.M., Stephenson R.J., Rayment T., Welland M.E., Elliott S.R. Reversible nanocontraction and dilatation in a solid induced by polarized light // *Science.* – 1997. – Vol. 277. – P. 1799-1802.
14. Шварц К.К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. – Рига: Зинатне, 1986. – 231 с.
15. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, находящихся на металлических подложках // *ФТТ.* – 1966. – Т. 8. – С. 571-572.
16. Keneman S.A. Surface relief holograms in evaporated arsenic trisulfide films // *Thin Sol. Films.* – 1974. – Vol.21. – P. 281-285.
17. Spektor B., Lisiansky M., Shamir J., Klebanov M., Lyubin V. On the linearity of holographic recording in amorphous  $As_2S_3$  films // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – N. 7. – P. 3234-3239.
18. Ozols A., Nordman N., Nordman O., Rihola P. Model of holographic recording in amorphous chalcogenide films using subband-gap light at room temperature // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55. – N. 21. – P. 14236-14244.
19. Ramachandran S., Pepper J.C., Brady D.J., Bishop S.G. Micro-optical lenslets by photo-expansion in chalcogenide glasses // *J. Lightwave Technol.* – 1997. – Vol. 15. – N. 8. – P. 1371-1377.
20. Tikhomirov V.K., Elliott S.R. Model for photoinduced anisotropy and its dark relaxation in chalcogenide glasses // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 51. – N. 8. – P. 5538-5541.
21. Fritzsche H. Optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52. – N. 22. – P. 15854-15861.
22. Tanaka K., Ishida K., Yoshida N. Mechanism of photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – N. 13. – P. 9190-9195.
23. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.
24. Ikeda Y., Shimakawa K. Real-time in

- situ measurements of photoinduced volume changes in chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2004. – Vol. 338-340. – P. 539-542.
25. Tanaka K. Photoinduced deformations in chalcogenide glasses: Scalar and vectoral // *J. Optoelect. Advan. Mater.* – 2005. – Vol. 7. – N. 5. – P. 2571-2580.
26. Chen G., Jain H., Vlcek M., Ganjoo A. Photoinduced volume change in arsenic chalcogenides by band-gap light // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – N. 174203. – P. 1-9.
27. Tanaka K., Saitoh A., Terakado N. Giant photo-expansion in chalcogenide glass // *J. Optoelect. Advan. Mater.* – 2006. – Vol.8. – N. 6. – P. 2058-2065.
28. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. – К.: Академперіодика, 2007. – 282 с.
29. Salimonia A., Galstian T.V., Villeneuve A. Optical Field-Induced Mass Transport in  $As_2S_3$  Chalcogenide Glasses // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – N.19. – P. 4112-4115.
30. Tanaka K. Visible Anisotropic Deformation of Chalcogenide Glass by Illumination of Linearly Polarized Light // *Appl. Phys. Expr. (Japan)* – 2008. – Vol. 1. – N. 012006. – P. 1-3.
31. Yannopoulos S.N., Trunov M.L. Photoplastic effects in chalcogenide glasses: A review // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2009. – Vol. 246. – N. 8. – P. 1773–1785.
32. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. – М.: Высш. школа, 1976. – 304 с.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 624 с.
34. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокмполитов на основе пористых систем // *УФН.* – 2007. – Т. 177. – №6. – С. 619-638.
35. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1973. – 720 с.
36. Козак М.И., Жихарев В.Н., Студеняк И.П., Сейковский И.Д. Эллипсометрическое определение оптических констант тонких пленок стеклообразного  $As_2S_3$  в области слабого поглощения // *Опт. и спектр.* – 2006. – Т.101. – № 4. – С.604-606.
37. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. – 584 с.
38. Козак М.И., Жихарев В.Н., Лоя В.Ю., Студеняк И.П., Шпак И.И., Турок И.И. Эллипсометрическое исследование релаксационных изменений оптических констант и степени неоднородности тонких пленок стеклообразного  $As_2S_3$  // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т.32. – № 10. – С. 82-87.
39. Студеняк И.П., Шпак И.И., Козак М.И., Лоя В.Ю. Спосіб визначення густини некристалічних тонких плівок // Деклараційний патент № 16412 (2006).
40. Студеняк І.П., Козак М.І., Шпак І.І., Лоя В.Ю. Спосіб визначення молярної рефракції тонких плівок // Патент № 24174 (2007).
41. Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д., Кикинеши А.А., Семак Д.Г. Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение). – Львов: Вища школа, 1987. – 188 с.
42. Козак М.І. Макроскопічний механізм фотоіндукованої анізотропії та нанорозширення / звуження об'єму в тонких плівках халькогенидних склоподібних напівпровідників // *Матер. Міжн. конф. «Наноструктурні системи: технології, структура, властивості, застосування».* – Ужгород, 2008. – С. 41.
43. Kozak M., Loya V., Studenyak I. Ellipsometric determination of dilatation/contraction and optical anisotropy in glassy As-S thin films due to unpolarized band-gap light // *Proc. XVI Intern. Symp. on Non-oxide and New Opt. Glasses, Montpellier, France.* – Montpellier, 2008. – P. 51.
44. Street R.A., Searle T.M., Austin I.G., Sussmann R.S. Temperature and field dependence of the optical absorption edge in amorphous  $As_2S_3$  // *J. Phys. C.* – 1974. – Vol. 7. – P. 1582-1594.

# **THE ELLIPSOREFRAKTOMETRIC APPROACH RESEARCHES OF PHOTOINDUCED EFFECTS IN THIN LAYERS OF CHALCOGENIDE GLASSES**

**M.I. Kozak**

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Pidhirna st., 46

On the basis ellipsometric and refractometric methods it is developed new the Ellipsorefaktometric approach for analysis of light influence on optical and thermodynamic parametres of chalcogenide glasses thin films. Within the limits of the given approach it is explained a number of the photoinduced effects in films  $As_2S_3$ .

# **ЭЛЛИПСОРЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКОСЛОЙНЫХ КОНДЕНСАТАХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

**М.И. Козак**

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

На основе эллисометрического и рефрактометрического методов разработан новый эллипсо-рефрактометрический подход анализа светового воздействия на оптические и термодинамические параметры тонких пленок стеклообразных халькогенидов. В рамках данного подхода объяснен ряд фотоиндуцированных эффектов в пленках  $As_2S_3$ .