

УДК 539.219.1; 548.53

М.О. Дуркот¹, В.М. Мар'ян¹, М.М. Поп², В.М. Рубіш¹, І.М. Юркін²

¹Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ НАН України, 4, вул. Замкові сходи, м. Ужгород, 88000

e-mail: center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, Україна, 3, пл. Народна, м. Ужгород, 88000

e-mail: center.uzh@gmail.com

ФОТОІНДУКОВАНІ ЗМІНИ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНИХ ПЛІВОК СИСТЕМИ As_2S_3-SbSI

Приведені результати досліджень спектрів пропускання аморфних плівок $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ у залежності від умов експонування. Встановлено, що лазерне опромінення плівок ($\lambda=530$ нм) призводить до зсуву краю поглинання у довгохвильову область спектру. Визначені значення ширини псевдозабороненої зони E_g та показника заломлення n плівок. Показано, що з ростом часу опромінення E_g зменшується, а n – зростає. Зміни оптичних характеристик плівок обумовлені структурними перетвореннями, які проходять в них під дією лазерного випромінювання.

Ключові слова: аморфні плівки, спектри пропускання, оптичні параметри, фотоіндуковані ефекти.

Вступ

Одержання і дослідження аморфних плівок системи As_2S_3-SbSI представляє інтерес як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору. Завдяки високій fotocутливості аморфні плівки As_2S_3 знаходять практичне застосування в якості неорганічних резистивів, середовищ для запису інформації та виготовлення голографічних дифракційних ґраток, хвилеводів [1-5]. Плівки сегнетоелектрика-напівпровідника $SbSI$ [6] можуть бути використані в якості базового матеріалу для виготовлення детекторів різноманітного призначення, сегнетоелектричних елементів пам'яті, тощо [7-9]. В [10-13] було показано, що плівки $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ з $x \geq 55$ володіють високою кристалізаційною здатністю. Неізотермічна кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням оптичного пропускання. Це свідчить про можливість використання таких матеріалів в якості оптичних порогових термосенсорів [11-14]. Кристалізаційна здатність плівок системи As_2S_3-SbSI різко зменшується у вузькому концентраційному інтервалі (53-55 мол.% $SbSI$) [12, 13]. В ділянці температур 300-420 К зміна оптичного пропускання плівки $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$

складає лише ~ 8%. Виявлений ефект важко пов'язати з процесом кристалізації плівки. Він більше подібний на звичайне потемніння плівки за рахунок термоіндукованих змін її структури. У цьому ж концентраційному інтервалі зменшення вмісту $SbSI$ у складі плівок супроводжується значним підвищенням їх fotocутливості [15, 16].

Дана робота присвячена вивченню впливу лазерного опромінення на оптичні характеристики тонких плівок $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($x=53$ і 55).

Експеримент

Тонкі плівки $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ та $(As_2S_3)_{45}(SbSI)_{55}$ товщиною 1 і 1,5 мкм одержувались на невідігріваних скляних підкладках шляхом вакуумного випаровування із квазізамкнених ефузійних комірок стекол відповідних складів на удосконаленій вакуумній установці ВУП-5, оснащеної системою лазерного контролю товщини. Сталість товщини шарів у робочій зоні забезпечувалась планетарним обертанням підкладок.

Дослідження спектрів пропускання плівок в області 400-750 нм проводились при кімнатній температурі по методиці,

приведеній в [17], з використанням дифракційного монохроматора МДР-23. Спектральне розділення складало не більше 10^{-3} еВ.

Засвітка плівок здійснювалась розфокусованим випромінюванням напівпровідникового лазера ($\lambda=530$ нм) при потужності випромінювання $P=7, 31$ і 100 мВт.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 (криві 1) приведені спектри пропускання свіжоприготованих плівок $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ товщиною 1 і 1,5 (вставка) мкм. Для плівки $(As_2S_3)_{45}(SbSI)_{55}$ товщиною 1 мкм спектр подібний, але дещо зсунутий у довгохвильову область спектру. Це свідчить про зменшення ширини псевдозабороненої зони E_g плівок при збільшенні вмісту SbSI у складі плівок від 53 до 55 мол. %.

Величину E_g можна визначити із співвідношення Тауца [18]:

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

яке справедливе в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu) \geq 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В (1) $h\nu$ – енергія фотона, B – константа, яка залежить від матеріалу і характеризує нахил тауцівського краю поглинання (наприклад, для плівки As_2S_3 $B^{1/2} = 876 \text{ см}^{-1/2} \text{ еВ}^{-1/2}$ [19]).

Значення E_g свіжоприготованих плівок $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ та $(As_2S_3)_{45}(SbSI)_{55}$ товщиною 1 мкм, визначені шляхом екстраполяції залежностей $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha(h\nu)=0$ (рис. 2), рівні 2,314 і 2,240 еВ, відповідно. Для плівки $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ товщиною 1,5 мкм значення E_g рівне 2,252 еВ. Залежність величини E_g від товщини плівок виявлена і при дослідженні плівок системи германій–сірка [19, 20]. Як і у нашому випадку, із збільшенням товщини плівок ширина їх псевдозабороненої зони зменшується. Однак, робити якісь висновки з цих даних важко, оскільки треба врахувати точність розрахунків E_g по даній методиці та технологічні умови одержання плівок (наприклад, однорідність плівок, швидкість осадження, тощо).

Показник заломлення плівок визна-

чався із залежності [21]:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (2)$$

де

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}. \quad (3)$$

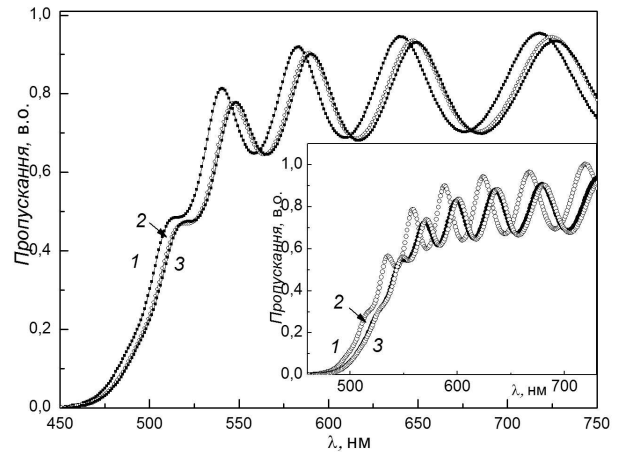


Рис. 1. Спектри пропускання свіжоприготованих (1) та опромінених (2 і 3) плівок $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ товщиною 1 і 1,5 (вставка) мкм. Час опромінення, с: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20. (Потужність випромінювання – 100 мВт).

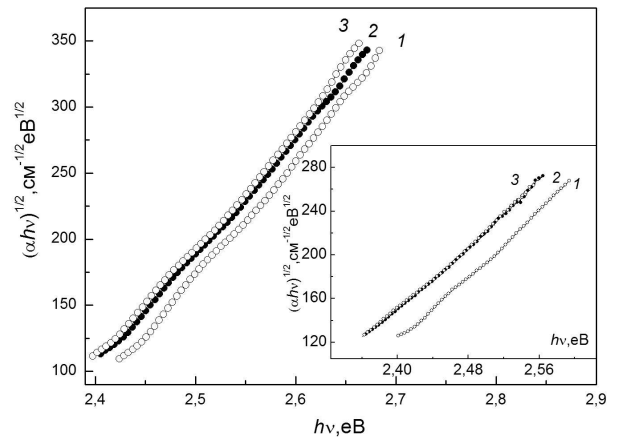


Рис. 2. Залежність краю поглинання $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$ від енергії фотонів для свіжоприготованих (1) та опромінених (2 і 3) плівок $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ товщиною 1 і 1,5 (вставка) мкм. Час опромінення, с: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20. (Потужність випромінювання – 100 мВт)

В цих виразах s – показник заломлення підкладки; T_M і T_m – інтерференційні максимуми та мінімуми спектрів пропускання в області довжин хвиль, де відсутня дисперсія показника заломлення.

Значення показника заломлення, визначені на довжині хвилі 730 нм для плівок

(As₂S₃)₄₇(SbSI)₅₃ товщиною 1,5 і 1 мкм рівні 2,172 і 2,148, відповідно. Різниця в значеннях n плівок різної товщини обумовлена тими ж причинами, що і різниця в значеннях E_g . Величина n плівки (As₂S₃)₄₅(SbSI)₅₅ товщиною 1 мкм складає 2,176.

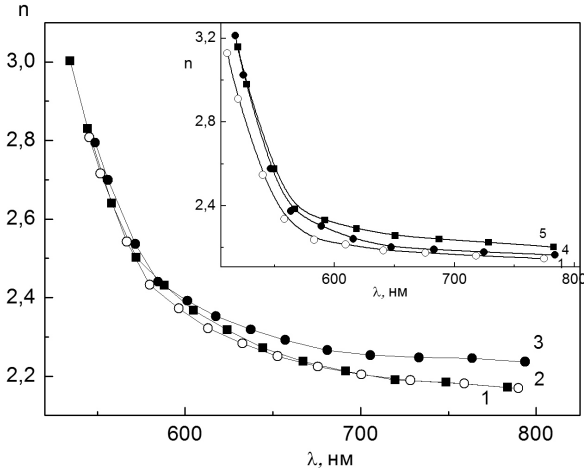


Рис. 3. Дисперсія показника заломлення неопромінених (1) та опромінених (2 – 5) плівок (As₂S₃)₄₇(SbSI)₅₃ товщиною 1,5 і 1 (вставка) мкм. Час опромінення, с: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 40.

При лазерній засвітці плівок відбувається зсув спектрів пропускання в область менших енергій (рис. 1, криві 2 і 3), що свідчить про зменшення E_g . Показник заломлення плівок при цьому зростає. Параметри E_g та n опромінених плівок обчислювались по тих же методиках, що й свіжоприготованих. Зміни ширини псевдощільності та показника заломлення плівок (As₂S₃)₄₇(SbSI)₅₃ товщиною 1,5 і 1 мкм при

лазерному експонуванні ($\lambda=530$ нм, $P=100$ мВт) наведені в табл. 1, а дисперсія показника заломлення – на рис. 3. Для плівки (As₂S₃)₄₅(SbSI)₅₅ рівень змін E_g та n набагато нижчий. Так, після 30-секундної засвітки ($P=100$ мВт) значення ΔE_g і Δn плівки даного складу товщиною 1 мкм складає всього 0,012 еВ та 0,020, відповідно. При зменшенні потужності лазерного випромінювання величина зсуву краю пропускання при однакових часах експозиції зменшується (рис. 4 і 5). На рис. 5 приведені залежності зсуву краю пропускання ΔE плівок (As₂S₃)₄₇(SbSI)₅₃ на рівні пропускання 0,2 від часу опромінення. Відповідно, при зменшенні P меншими є і зміни ширини псевдозабороненої зони та показника заломлення.

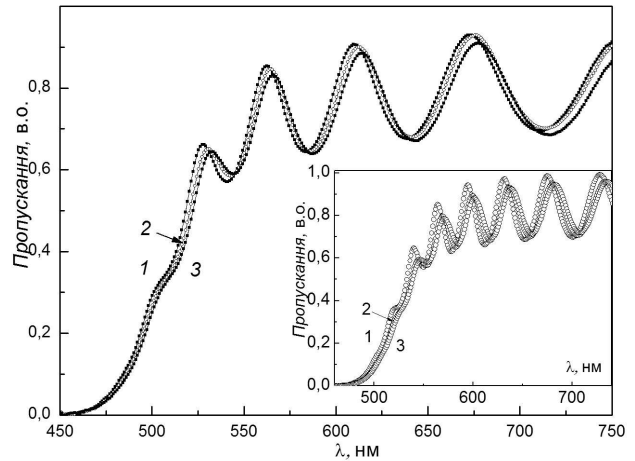


Рис. 4. Спектри пропускання свіжоприготованих (1) та опромінених (2, 3) плівок (As₂S₃)₄₇(SbSI)₅₃ товщиною 1 та 1,5 (вставка) мкм. Час опромінення, с: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20. (Потужність випромінювання – 31 мВт).

Таблиця 1

Зміни E_g та n плівок (As₂S₃)₄₇(SbSI)₅₃ при лазерній засвітці ($\lambda=530$ нм, $P=100$ мВт)

Параметр	Товщина, мкм	Час засвітки, с					
		0	5	10	15	20	30
E_g	1,5	2,252	2,217	2,10	2,194	2,192	2,188
n		2,172	2,189	2,201	2,219	2,237	2,269
E_g	1,0	2,314	2,296	2,291	2,289	2,288	2,285
n		2,148	2,165	2,167	2,176	2,193	2,199

Дослідження показали, що для плівок (As₂S₃)₄₇(SbSI)₅₃ більшої товщини рівень змін оптичних характеристик (ΔE , ΔE_g , Δn) при однакових умовах засвітки є значно

вищим (табл. 1, рис. 5). Однак, як для плівок товщиною 1 мкм, так і для плівок товщиною 1,5 мкм найбільші зсув краю пропускання та зміни E_g і n спосте-

рігаються при малих часах експозиції.

Фотоіндуковані зміни оптичних характеристик плівок системи As_2S_3-SbSI обумовлені структурними перетвореннями, які відбуваються в них під дією лазерного випромінювання.

В [1, 3, 4] було показано, що плівки As_2S_3 мають наногетерогенну будову. Їхня матриця побудована, в основному, структурними одиницями AsS_3 , пов'язаними між собою двічі координованими атомами сірки. Однак, містить вона і молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками $As-As$ та $S-S$ (наприклад, $S_2As-AsS_2$, S_n), відносний вміст яких залежить від умов осадження. Опромінення плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків $As-As$ та $S-S$ у структурних угрупованнях As_4S_4 та ланцюжках сірки з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками $As-S$. Це, в свою чергу, спричиняє полімеризацію молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, в сітку тригональних пірамід AsS_3 при слабкій зміні кутів $S-As-S$ зв'язків.

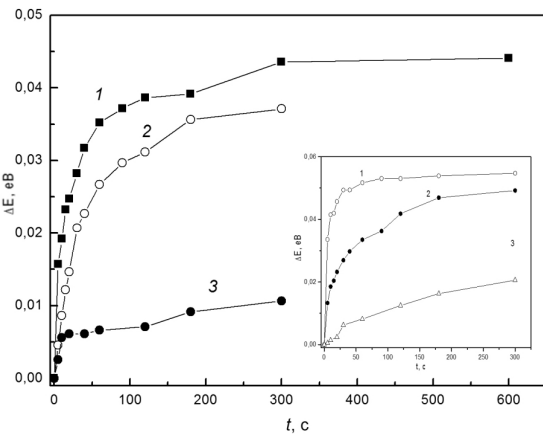


Рис. 5. Залежність зсуву краю пропускання плівок $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ товщиною 1 та 1,5 (вставка) мкм на рівні пропускання 0,2. Потужність випромінювання, мВт: 1 – 100; 2 – 31; 3 – 7

Руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків супроводжується генерацією особливого типу структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку (As_2^- і As_4^+) та сірки (S_3^+ і S_1^-) [3, 22, 23]. При розриві гомополярних зв'язків $As-As$ та $S-S$ утворюються пари координаційних дефектів (As_2^-, S_3^+) і (As_4^+, S_1^-). У подальшому заряджені дефектні стани

трансформуються (релаксують) у структуру пірамідальних AsS_3 одиниць. Можлива і бездефектна фотополімеризація молекулярних фрагментів типу As_4S_4 і S_2 в структурну сітку $AsS_{3/2}$ [1, 23]. Однак, такі трансформації можливі лише при високій концентрації вихідних молекул, оскільки для їх проходження необхідно, щоб при одночасному розриві двох гомополярних зв'язків $As-As$ та $S-S$ всі чотири атоми були в позиції, яка задовольняє утворенню двох гетерополярних зв'язків $As-S$. Генерація ж пари заряджених дефектів (As_2^-, S_3^+) або (As_4^+, S_1^-) вимагає виконання даної умови всього для двох атомів.

Подібний висновок можна зробити і по відношенню до плівок $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$. Аморфні плівки системи As_2S_3-SbSI , як і відповідні їм стекла, мають наногетерогенну будову [24-26]. Їх матриця побудована переважно структурними групами $AsS_{3/2}$, $SbS_{3/2}$, SbI_3 і AsI_3 , але містить і певну кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками $As-As$ і $S-S$. Структурних груп з гомополярними зв'язками $Sb-Sb$ в даних матеріалах не виявлено. Відповідно, можна припустити, що фотоструктурні перетворення в плівках $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ відбуваються в основному за рахунок розриву і перемикання зв'язків $As-As$ і $S-S$ та утворення структурних одиниць з гетерополярними зв'язками $As-S$. Найбільш ймовірно, що даний процес проходить за участі структурних дефектів над- і недокоординованих атомів As та S .

В [24, 25] було показано, що з ростом вмісту $SbSI$ у складі стекол системи As_2S_3-SbSI концентрація гомополярних зв'язків $As-As$ і $S-S$ в їх структурній сітці зменшується. Можливо, цим можна пояснити різке зменшення фотоіндукованих змін оптичних характеристик плівок $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ при переході від складу з $x=53$ до складу з $x=55$.

Висновок

Лазерне опромінення аморфних плівок $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ призводить до зсуву спектрів пропускання в область менших енергій. Ширина псевдозабороненої зони E_g плівок при цьому зменшується, а

показник заломлення n зростає.

При збільшенні x фоточутливість плівок різко зменшується у вузькому концентраційному інтервалі (53-55 мол.% SbSI). Рівень змін оптичних характеристик

зростає при збільшенні потужності лазерного випромінювання та товщини плівок. Зміни оптичних параметрів плівок обумовлені фотоструктурними перетвореннями, які проходять в них при лазерній засвітці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фототермоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород, Закарпаття, 1999. – 392 с.
2. Teteris J., Reinfeld M. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies // J. Optoelectronics and Advanced Mat. – 2003. – V. 5, № 5. – P. 1355-1360.
3. Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М. Неорганічна фотолітографія. – Київ: ІМФ НАНУ, 2007. – 195 с.
4. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. – Киев: Академперіодика, 2007. – 283 с.
5. Eggleton B.J., Davies B.L., Richardson K. Chalcogenide photonics // Nature photonics. – 2011. – V. 5. – P. 141-148.
6. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа $A^V B^{VI} C^{VII}$. – Москва: Наука, 1982. – 228 с.
7. Mural P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films // Repts. Progr. Phys. – 2001. – V 64, №10 – P. 1339–1388.
8. Surthi S., Kotru S., Pandey R.K. SbSI films for ferroelectric memory applications // Integr. Ferroelectr. – 2002. – V 48, № 1. – P. 263-269.
9. Nowak M., Mroczek P., Duka P. et al. Using of textured polycrystalline SbSI in actuators // Sens. Actuators A Phys. – 2009. – V. 150, №2. – P. 251–256.
10. Рубіш В.М., Туряниця І.І., Козусенок О.В. та ін. Дослідження кінетики кристалізації тонких плівок $(As_2S_3)_x(SbSI)_{100-x}$. // Тез. доп. 3-ї Міжнар. науково-техн. конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-3). – Одеса, Україна, 2008. – С. 355.
11. Козусенок О.В., Туряниця І.І., Мар'ян В.М. та ін. Особливості кристалізації аморфних плівок халькогенідів та халькогалогенідів сурми // Мат. XII Між нар. конф. «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (МКФ ТТПН - XII). – Івано-Франківськ, Україна, 2009. – Т.2. – С. 221-222.
12. Козусенок А.В., Горина О.В., Гера Э.В. и др. Особенности кристаллизации аморфных пленок $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($53 \leq x \leq 90$) // Тез. II Междунар. научн. конф. “Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина”. – Киев, Украина, 2010. – С. 560.
13. Rubish V.M., Kozusenko O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2012. – V. 15, N. 3. – P. 294-297.
14. Рубіш В.М., Туряниця І.І., Козусенок О.В. та ін. Параметри порогових термосенсорів на основі аморфних плівок $(As_2S_3)_x(SbSI)_{1-x}$. // Мат. Міжнар. конф. «Наноструктурні системи: технології-структура-властивості-застосування» (НСС-2008). – Ужгород «Водограй», Україна, 2008. – С. 198.
15. Rubish V.M., Gera E.V., Pop M.M. et al. Optical properties of As-Sb-S-I amorphous films // Mat. XIII Intern. conf. “Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XIII)”. – Ivano-Frankovsk, Ukraine, 2011. – V 2. – P. 50.
16. Гера Е.В., Поп М.М., Мар'ян В.М. та ін. Фотостимульовані ефекти в аморфних плівках $(As_2S_3)_{47}(SbSI)_{53}$ // Тез. доп. V Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-5). – Ужгород, 2011. – С. 430.

17. Shpak I.I., Studenyak I.P., Kranjčec M. Optical absorption edge and structural disorder in electron-irradiated As_2S_3 chalcogenide glasses // *J. Optoelectronics and Advanced Mat.* – 2003. – V. 5, № 5. – P. 1135-1138.
18. Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films // *J. Optoelectronics and Advanced Mat.* – 2002. – V.4., №3. – P. 611-629.
19. Мар'ян В.М., Горват Г.Т., Поп М.М. та ін. Фотостимульовані зміни оптичних властивостей тонких плівок сульфідів германію та миш'яку // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т.9, №3. – С. 524-528.
20. Todorov R., Illiev 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.
21. Swanepoul R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* – 1983. – V.16. – P. 1214-1222.
22. Шпотюк О.И., Шварц К.К., Корнелюк В.Н. и др. Деструкционно-полимеризационные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. – Рига: Изд-во ИФ Латвийской АН. – 1991. – 105 с.
23. Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С. та ін. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2004. – Т.2, № 2. – с. 417-440.
24. Рубіш В.М., Стефанович В.О., Гуранич О.Г. та ін. Дослідження структури стеклових системи As-Sb-S-I методом КР-спектроскопії // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2008. – Т.6, №4. – с. 1119-1127.
25. Barj M., Mykaylo O.A., Kaynts D.I. et al. Formation and structure of crystalline inclusions in As_2S_3 -SbSI systems glass matrices // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – V 357, N 11-13. – P. 2232-2234.
26. Rubish V.M., Gasynets S.M., Gorina O.V. et al. Nanostructures with ferroelectric properties on the glassy and amorphous chalcogenides basis // *Mat. XIV Intern. Conf "Physics and technology of thin films and nanosystems" (ICPTTFN-XIV).* – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013 – P. 66.

Стаття надійшла до редакції 20.12.2013

M.O. Durkot¹, V.M. Marjan¹, M.M. Pop², V.M. Rubish¹, I.M. Yurkin²

¹Uzhhorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, 88000, Uzhhorod, Zamkovi skhody Str., 4 a, Ukraine

²Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Narodna sq., 3, Ukraine

PHOTOINDUCED CHANGES IN THE OPTICAL CHARACTERISTICS OF THE AMORPHOUS FILMS OF THE As_2S_3 -SbSI SYSTEM

The investigation results of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films transmission spectra depending on exposition conditions are given. It was established that laser illumination of ($\lambda=530$ nm) films leads to the absorption edge shift into the longwave spectrum region. The values of pseudo-gap width E_g and refractive index n are determined. It's been shown that E_g decreases, and n increases with irradiation time growing. Changes of optical characteristics in films are caused by structural transformations taking place in them under laser radiation.

Keywords: amorphous films, transmission spectra, optical parameters, photoinduced spectra.

М.О. Дуркот¹, В.М. Марьян¹, М.М. Поп², В.М. Рубиш¹, И.М. Юркин²

¹Ужгородский научно-технологический центр МОНИ ИПРИ НАН Украины,
88000, Ужгород, ул. Замковые сходы, 4 а

²Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, пл. Народная, 3

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ As_2S_3-SbSI

Приведены результаты исследований спектров пропускания аморфных пленок $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ в зависимости от условий экспонирования. Установлено, что лазерное облучение ($\lambda=530$ нм) пленок приводит к сдвигу края поглощения в длинноволновую область спектра. Определены значения ширины псевдозапрещенной зоны E_g и показателя преломления n пленок. Показано, что с увеличением времени облучения E_g уменьшается, а n – возрастает. Изменения оптических характеристик пленок обусловлены структурными превращениями, происходящими в них под действием лазерного излучения.

Ключевые слова: аморфные пленки, спектры пропускания, оптические параметры, фотоиндуцированные эффекты.