

## РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В ПЛІВКОВИХ ХВИЛЕВОДАХ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

**В.М.Кришеник**

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

Проведені дослідження релаксаційних змін параметрів плівкових хвилеводів на основі щойно осаджених плівок бінарних систем As-S і As-Se. Встановлені закономірності, котрі дозволяють пов'язувати їх з особливостями структурних перетворень, що їх мають у плівках в післяконденсаційний період. Обговорюються природа й особливості прояву структурно зумовленої оптичної анізотропії в досліджуваних плівках.

Коло дослідників властивостей плівкових структур на основі халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) зберігає стійку зацікавленість потенційними можливостями їх практичного застосування, найперше як висококонкурентного оптичного інформаційного середовища чи то ймовірного грока на полі сучасної оптоелектроніки [1,2]. Істотні перспективи вбачають у використанні плівок ХСН як придатного середовища формування каналів розповсюдження оптичних сигналів для елементів інтегральної оптики з відтворенням пасивної (а подеколи ще й активної) функції матеріалу. Відтак їх розробка вимагає забезпечення стабільності робочих характеристик плівкового хвилеводу (ПХ) без втрати можливостей динамічного відгуку чутливої до привнесених зовнішніх дій плівки. Існує стала потреба в використанні низки високочутливих методик контролю параметрів плівок з вирізненням доволі "тонких" динамічних ефектів. З числа інших посталим вимогам відповідає метод визначення оптичних параметрів плівок, в основі якого спосіб резонансного збудження в хвилеводному шарі дискретних оптичних мод (із виділенням водночас ТЕ- й ТМ- поляризацій) [3]. Наші експерименти з ПХ на основі плівок ХСН дозволяли незалежно визначати показник заломлення плівкового матеріалу  $n_1$  та  $n_2$  відповідно для напрямків, спрямованих

паралельно чи перпендикулярно до площини ПХ (похибка вимірювань  $n$  складала 0,0006). Це сприяло встановленню можливого напрямку та величини оптичної анізотропії  $\delta n$  у плівках, оцінці потенціальної наявності неоднорідного по товщині плівки розподілу  $n$ . З цих вимірів незалежно визначали ще й геометричну товщину досліджуваної плівки  $d$ .

Об'єктом вивчення слугували ПХ, сформовані осадженням на підкладках зі звичайного оксидного скла вакуумних конденсатів на основі переважно бінарних систем  $As_xS_{100-x}$  та  $As_xSe_{100-x}$  ( $5 < x < 50$ ). Товщина досліджуваних плівок у ПХ складала приблизно 1 мкм.

Ми використовували оптимізовані методи простого термічного (ПТ) та дискретного термічного випаровування (ДТВ), попервах послуговавшись можливостями згаданого способу дослідження ПХ для "доведення" технологічних режимів осадження конденсатів, зокрема, запобігання з'яві градієнту хімічного складу й відповідного розподілу  $n$  по товщині плівок.

У цій роботі ми заповзялись виявленню кореляційних взаємозв'язків оптичних та структурних властивостей щойно осаджених плівок ХСН, обумовлених привнесеними змінами композиційної, технологічної й релаксаційної природи. Щодо структурних особливостей аморфних плівок на основі бінарних систем As-S (As-Se) побутує уявлення як про своєрідні тверді розчини з включенням у каркасній

атомній сітці так чи інакше структурно ув'язаних молекулярних конгломератів, що надійшли з парової фази [4,5]. Їм, як вважають, притаманна шарувата структурна будова, часом ще й дисперсно-неоднорідна, коли опосередковано вдається виділити присутність у матриці плівок характерних молекулярних фрагментів та кластерних утворень. Так само як і в масивних стеклах ХСН, у плівках не виключають існування чогось на зразок псевдофазних включень, локальних ділянок з вираженими ознаками топологічної впорядкованості, розчинених у більш гомогенній аморфізованій матриці [5,6]. Вакуумні конденсати ХСН за певних умов володіють елементами близького (БП) й проміжкового (ПП) порядків.

Нарівні з хімічним складом технологічні умови виготовлення плівок урізноманітнюють прояви метастабільних, структурних і фазових станів. Об'єкти наших досліджень потенційно являли здатність до проходження нееквівалентних фазових траєкторій на етапах формування початкової структури, подальшого післякондесацийного старіння, реакції плівкового матеріалу на зовнішні стимулюючі чинники.

Досліджувані плівки з точки зору їх морфології виявляють певний флуктуаційний розподіл густини. Ділянки різної густини, власне, розглядаються як різні поліморфні утворення єдиного структурно неупорядкованого матеріалу. Подібна морфологія вважається технологічно привнесеною, спричиненою так званою стовпчастою мікроструктурою плівок [7].

Відтак при вивченні оптичних властивостей та характеристик досліджувані плівки ХСН слід розглядати не лиш як структурно нерівноважні, але як і істотно неоднорідні в наномасштабі конденсованого середовища. Через це і релаксаційні процеси в таких матеріалах властиво протікають інакше, аніж у середовищі однорідному.

Найперше, сама їх динаміка має власне активаційний характер, позаяк у структурно нерівноважнім лабільнім середовищі нееквівалентні метастабільні стани різняться притаманними їм проміжковими мінімумами вільної енергії. Тривале зберігання плівкового матеріалу за умов стимулюючого фонового природного освітлення може супроводжуватись локальними структурними перебудовами, спричиненими, так би мовити, просторово-часовою дисперсією привнесеної в матеріал плівки енергії. Найпевніше енергетичні збудження на зразок теплових та локалізованих ("запертих" на структурних неоднорідностях) високоенергетичних фонів, утворених при поглинанні різноенергетичних світлових квантів, сприяють локальним структурним перебудовам, а часом що й можливим поліморфним перетворенням аморфної неоднорідної структури, на більш-менш окреслених її ділянках (нанонеоднорідностях). Щонайважливіше слід урахувувати локальні неоднорідності, розміри яких співмірні з радіусами кореляції неупорядкованих структур. З часом просторово рознесені структурні перетворення накопичуються в об'ємі плівки, виводячи її на новий рівень метастабільного або квазірівноважного стану.

Структурні релаксаційні зміни в плівках  $As_xS_{100-x}$  та  $As_xSe_{100-x}$  не могли не супроводжуватись змінами такого структурно чутливого параметру як показник заломлення  $n$  плівкового матеріалу. Результати подібних змін ілюструють приведені на рис. 1, а композиційні залежності  $n(x)$  для щойно осаджених методом ТВ ПХ на основі плівок  $As_xSe_{100-x}$  (при  $\lambda = 1,15 \mu\text{м}$ ), зняті відразу по завершенню процесу напилення (крива 1), або ж витриманих впродовж тривалого часу при кімнатній температурі за умов присутності фонового природнього освітлення (крива 2). Часовий інтервал зберігання – близько місяця, коли

амплітуда релаксаційних змін  $n$  у плівках вибраних складів практично виходила на насичення. Тут приведені значення  $n$

матеріалу плівок, визначені відповідно до напрямку, паралельного до площини ПХ.

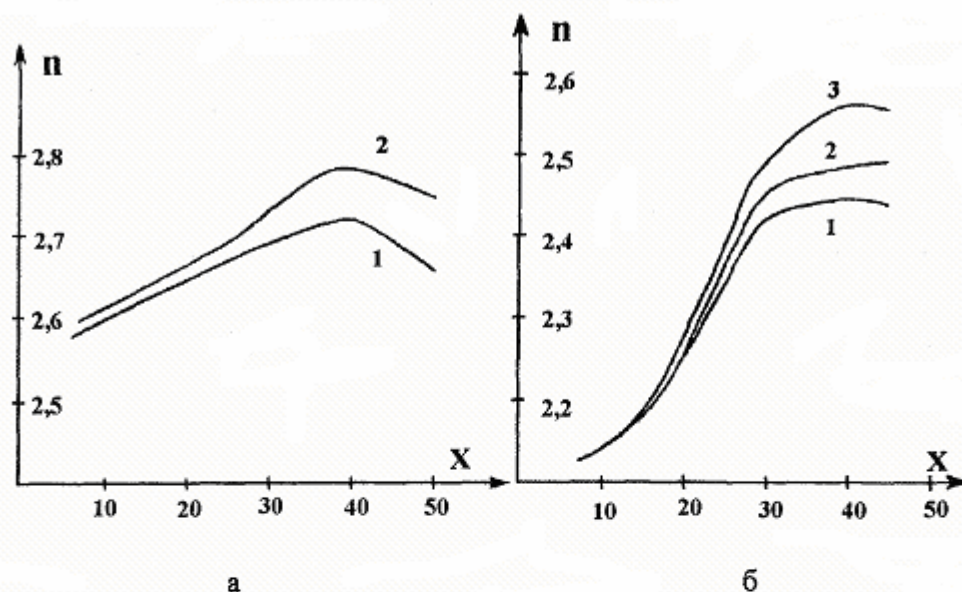


Рис. 1 Композиційні залежності показника заломлення для плівок  $As_xSc_{100-x}$  та  $As_xS_{100-x}$   
 а) виміри здійснено для Se-вмістких плівок відразу по напиленню (крива 1) та після місячного природного старіння (крива 2),  $\lambda = 1,15 \mu\text{м}$   
 б) виміри здійснено для S-вмістких плівок відразу по напиленню (крива 1), після місячного природного старіння (крива 2) та по півторагодинному ізотермічному відпалу (крива 3),  $\lambda = 0,63 \mu\text{м}$ .

Початкову процедуру вимірювань провадили десь по 10 хвилинах після вилучення плівок з вакуумної камери. Виміри регулярно відтворювали через певні часові проміжки. До розрахунків брались параметри, зняті щонайменше для трьох оптичних мод певної поляризації, що їх удавалось збуджувати в ПХ. Зміни  $n$  у часі досліджувались для одних і тих же локальних ділянок ПХ чи то найближчих сусідніх, ураховуючи, що зазвичай параметр  $n$  залишався однорідним у площині плівки. Найінтенсивніша динаміка змін  $n(x)$  – впродовж кількох днів після виготовлення плівок. На рисунку 1,б приведені аналогічні композиційні залежності  $n(x)$ , тепер уже зняті для щойно осаджених плівок  $As_xS_{100-x}$  ( $\lambda = 0,63 \mu\text{м}$ ) відразу по напиленню й після щойно осаджених ПХ з плівками  $As_{30}S_{70}$  та  $As_{40}S_{60}$  на вказаній робочій довжині

їх місячної витримки – відповідно, криві 1 та 2. Крива 3 відображає результати змін  $n$ , спричинених півтора-годинним ізотермічним відпалом цих плівок при температурі  $T \leq T_g$ .

Доречно зауважити, що хід поданих на рис.1 кривих практично відтворювався, якщо вимірювання  $n(x)$  провадили для отриманих методом ДТВ плівок аналогічного складу. Для обох технологічних методів швидкість конденсації плівок витримували близькою:  $V_k = 5-6 \frac{\mu\text{м}}{\text{с}}$ . З переходом до вимірювального ІЧ-діапазону ( $\lambda = 1,15 \mu\text{м}$ ) для плівок  $As_xS_{100-x}$  виявлені все ті ж тенденції в поведінці  $n(x)$ , звісно, з урахуванням дисперсії  $n$  матеріалу плівки. Скажімо, для хвилі мали досить близькі значення показника заломлення:  $n = 2,280$  і  $2,285$ ,

відповідно. Порівнюючи поведінку  $n(t)$  залежно від часу зберігання, для плівок різних складів встановлено, що інтенсивність релаксаційних перетворень у плівках бінарних систем As-S (As-Se) набагато зростає зі збільшенням концентрації As. За умов сталого перебування плівок у повній темноті динаміка релаксаційних змін  $n(t)$  помітно сповільнювалась, особливо для As-збагачених плівок. Цікаво, що поведінка кривих 2 і 3 на рис.1,б виявляє чітку відмінність у амплітудно досяжних  $\Delta n$  як то при тривалому природному старінні, так і при здійсненні післяконденсаційного термовідпалу для плівок системи As-S різних складів з умовним виділенням кількох характерних концентраційних інтервалів. Певно, “пороговим” тут слід вважати саме склад плівок, наближений до  $As_2S_5$ . На відміну від плівок  $As_xS_{100-x}$  з  $x > 28$ , в ПХ з меншим вмістом миш’яку спричинені обома цими процесами природи  $\Delta n$  різняться мало. Зрозуміло, що причини виникнення таких кількісних відмінностей для плівок As-S різного хімічного складу закладені в природі релаксаційних структурних перетворень, що стаються в плівковому неупорядкованому середовищі.

Зазвичай плівки  $As_xS_{100-x}$ , з підвищеною концентрацією миш’яку ( $30 \leq x \leq 40$ ), володіють високим ступенем мікронеоднорідності. Їх мікроструктуру вирізняє присутність утворень округлої форми розміром 10-20 нм, що їх мають за області високої густини (ОВГ), повсюдно розділених більш дефектними й аморфізованими ділянками – областями низької густини (ОНГ) [7,8]. Релаксаційні процеси старіння в таких плівках проходять зі збереженням їх морфологічних характеристик.

Термічні способи осадження досліджуваних плівок визначають певні умови конденсації, коли з парової фази на підкладинку поступають складні молекулярні комплекси на зразок  $As_nS_m$ ,  $S_8$ ,

$As_2S_3$  тощо. Відтак вважають, наприклад, що в плівках  $As_2S_3$  у процесі їх хімічного “самозбирання” переважно в ОВГ вибудовується структура, відтворена тригональними пірамідальними утвореннями  $AsS_3$ , розбавленими й ув’язаними в каркасній атомній сітці з включеннями  $S_8$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_4S_4$  [4,5,8]. Найінтенсивніші післяконденсаційні релаксаційні перетворення зі збереженням БП структури переважно проявляються саме для ОВГ, де попервах відтворюються й деякі елементи топологічної впорядкованості, достатньо характерні саме для термічно шойно осаджених плівок ХСН. Дані електронномікроскопічних досліджень виказували, що термовідпал плівок  $As_2S_3$  інтенсивно модифікує їх структуру, зменшуючи вміст  $As_4S_4$  й деяких інших молекулярних включень [5,9]. Це супроводжується згладжуванням піків КРРА за межами зони БП та змінами в області другого максимуму. Механізм подібних поліморфних структурних перетворень віднаходили в інтенсивній полімеризації попервах все ще недостатньо ув’язаних квазімолекулярних утворень у неперервну сітку атомів й з відтак незворотнім руйнуванням ПП [7,8]. Натомість у термічно осаджених плівках сульфідів та селенідів миш’яку, де  $10 < x < 30$ , отримували відносно низький ступінь мікронеоднорідності. Ділянки ОВГ на електронномікроскопічних знімках таких плівок фоново слабо вирізняються, маючи розміри близько 2-5 нм. Для ОВГ тут так само характерні прояви ПП структури. Поведінка цих плівок визначається, як вважають, впливом квазітетраедричних структурних одиниць на зразок  $S=As(S\frac{1}{2})_3$  ( $Se=As(Se\frac{1}{2})_3$ ), коцентрація котрих з наближенням до складу  $As_2S_5$  ( $As_2Se_5$ ) у структурній будові плівок зростає [8,10]. Вибудований у своєрідних шаруватих конструкціях молекулярно-атомний каркас неоднорідної в структурному наномасштабі плівки в присутності цих достатньо

координованих структурних одиниць загалом і надалі визначає тенденцію до зниження ступеню структурної нерівноважності плівкового матеріалу. Процеси старіння в таких плівках явно не спричиняють змін БП структури, тоді як певні перетворення, виявлені на рівні ПП, усе ж відбуваються [8]. Зважаючи на енергетично активовану спричиненість релаксаційних структурних перетворень у плівках ХСН, візьмемо до уваги й дуалістичну природу хімічних зв'язків, доповнювальню співіснуючих у них жорстких внутрішньомолекулярних (ковалентних) та слабких міжмолекулярних (ван-дер-Ваальсовських). Природно очікувати, що енергетична стимуляція локальних структурних перебудов за стардартних умов з присутністю природного фонового освітлення плівки переважно модифікує міжмолекулярні зв'язки (найперше з участю незв'язаних атомів халькогену) для всього існуючого набору зазвичай недостатньо ув'язаних квазімолекулярних утворень, зокрема й на границях молекулярних кластерів і тих своєрідних шаруватих конструкцій, що, як вважають, модельно визначають структурні характеристики термічно осаджених плівок досліджуваних бінарних систем [6,10]. Природно зважити й на запропоновану К.Танакою [6] так звану модель двох станів, згідно з якою до енергетично найнестабільніших у плівках As-S(Se) належить віднести ОБГ, зокрема найперше це стосується As-збагачених конденсатів. Подібні уявлення гарно корелюють з даними електронікроскопічних досліджень структурних параметрів плівок досліджуваних складів [11,12]. Так, для термічно осаджених конденсатів  $As_xS_{100-x}$  з високою концентрацією миш'яку найпомітніші структурні перетворення помічені як такі, що стаються відразу по завершенню процедури виготовлення плівок. І надалі найінтенсивніші релаксаційні зміни  $n$  в ПХ спостерігали для плівок усе тих же складів. Ба більше,

збільшивши в кілька разів супроти звичайно використовуваної нами густину світлового потоку, що його збуджували в вигляді резонансних оптичних мод у хвилеводному каналі ПХ ( $\lambda=0,63$  мкм), несподівано отримали оптично активоване зростання  $n$  ( $\Delta n \leq 0,001$ ) у матеріалі щойно осадженої плівки  $As_xS_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 40$ ). Такого роду енергетично стимульоване прискорення релаксаційних змін  $n$  могло мати місце тепер уже безпосередньо зі здійсненням вимірювальних процедур у ПХ.

Зумовлені природним старінням переміни в досліджуваних ПХ практично не супроводжувались (у межах точності вимірювань) якимось змінами геометричної товщини  $d$  плівок. Лишень для As-збагачених плівок (з наближенням до складу  $As_2S_3$ ) помічене незначне (у долі %) зменшення  $d$  при здійсненні ізотермічного відпалу.

Натомість у плівках  $As_xS_{100-x}$  з  $x < 15$  з термічною обробкою при  $T=T_g$  отримали різке погіршення оптичної однорідності, ймовірно, через кристалізацію.

ПХ з щойно осадженими плівками  $As_xS_{100-x}$  з  $20 \leq x \leq 30$  до того ж звично відзначались найліпшими значеннями параметру затухання оптичних мод (в окремих екземплярах він сягав  $1 \frac{dB}{cm}$  при  $\lambda=0,63$  мкм). Зворотню динаміку післяконденсаційних змін  $n$  встановлено нами для щойно осаджених методом ТВ ПХ з використанням Ge-вмістких плівок ХСН. У післяконденсаційний період суттєве релаксаційне зменшення  $n$  спостерігали для плівок  $GeS_2$ ,  $GeS_3$  та  $Ge_{30}As_4S_{66}$ . Якщо відразу після наплення плівок  $GeS_2$  і  $GeS_3$  мали, відповідно,  $n=2,145$  та  $2,138$  ( $\lambda=0,63$  мкм), то двотижневе їх зберігання спричиняло зниження показника заломлення на  $\Delta n=-0,048$  і  $-0,025$ . Ще потужніша динаміка післяконденсаційних релаксаційних змін у плівках  $Ge_{30}As_4S_{66}$ : за тих же умов

зберігання – від початкового  $n=2,290$  отримали зменшення  $n$  до 2,234. Амплітуда подібних релаксаційних змін  $n$  співставна з досяжними амплітудними значеннями  $\Delta n$ , що їх мають під дією ініціюючого лазерного опромінення в щойно осаджених плівках відповідних складів. Подібні ініційовані зовнішнім оптичним опроміненням незворотні зміни оптичних параметрів плівок пов'язують з ефектом фотопрорітлення й зростаючою пористістю цих нестабільних конденсатів [13]

У наших експериментах нестабільність структури Ge-вмістких плівкових матеріалів доповнювально виявляла себе й через досить інтенсивне зменшення  $n$  якраз у межах ділянки хвилеводного каналу ПХ при проходженні в ньому оптичних мод з області прозорості плівкового матеріалу

( $\lambda=0,63$  мкм). Амплітуди стимульованих світловими хвилями змін  $n$  при відносно тривалому збудженні в ПХ оптичної  $TE_0$ -моди сягали помітних значень:  $\Delta n=-0,012$ ,  $-0,006$  та  $-0,003$ , відповідно, для плівок  $Ge_{30}As_4S_{66}$ ,  $GeS_2$  і  $GeS_3$ . Утім, подальше природне старіння цих плівок з часом урівнювало величини  $n$  як на ділянці "самозапису", так і в її околі. Ми схильні вважати, що стимульовані світловими хвилями з області прозорості матеріалу зміни  $n$  усе ж не сильно різняться власною природою щодо спричинюючих відповідні зміни  $n$ , природних процесів релаксаційного старіння в плівках усе тих же складів та технологічного походження.

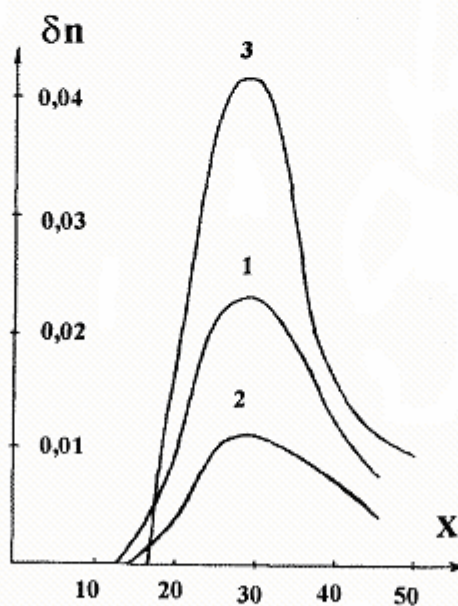


Рис.2 Композиційні залежності величини двоприменсломлення  $\delta n$  для щойно осаджених плівок  $As_xS_{100-x}$  (1-відразу по напильню, 2-після тривалого зберігання) та  $As_xSe_{100-x}$  (3-відразу по напильню)

Надалі докладніше торкнемось особливостей специфічних проявів структурно обумовленої оптичної анізотропії, що її побічно виявлено для

щойно осаджених плівок бінарних складів As-S (As-Se). Вперше цей ефект помітили в термічно осаджених конденсатах  $As_2S_3$ , однак природа його й досі зоставалась

неясною [11,14]. Відзначали, однак, технологічних умов виготовлення плівок тут за  $n_1$  та  $n_2$  мають значення показника заломлення в плівці, зняті для напрямків, спрямованих паралельно та перпендикулярно до площини ПХ).

Існують резони бачити причини з'яви такої зазвичай структурно чутливої, релаксаційно нестійкої щодо впливу зовнішніх чинників оптичної анізотропії в специфіці ростового структуроутворення термічно осаджених плівок ХСН.

Об'єктами досліджень з вивчення залежностей параметрів  $\delta n$  та  $n_1$  від різного роду привнесених технологічних чинників слугували переважно ПХ з осадженими методами ТВ і ДТВ плівками  $As_xS_{100-x}$  ( $As_xSe_{100-x}$ ), де  $6 \leq x \leq 45$ . 5.

У композиційних залежностях  $\delta n(x)$ , знятих відразу по напиленню для щойно осаджених плівок досліджуваних складів, чітко простежуються виразні максимуми в околі складів, де  $x \approx 30$  (рис.2, криві 1 та 3, в той час як крива 2 виражає залежність  $\delta n(x)$  зняту для плівок  $As_xS_{100-x}$ , що їх витримали в звичних природних умовах зберігання впродовж місяця). Зменшенню в часі  $\delta n$ , як, зокрема, і поточним релаксаційним змінам  $n_1$ , суттєво сприяло фонове природне освітлення плівок. Загалом же відносна кореляція часових змін  $\delta n(t)$  та  $n_1(t)$  доволі опосередкована. Скажімо, склади плівок з  $x \leq 30$  виявляли слабшу, "затягнуту" динаміку часових змін  $\delta n(t)$  порівняно з паралельними аналогічними змінами  $n(t)$ .

Термовідпал плівок, так само як і ініціююче лазерне опромінення (довжини хвиль відповідали області поглинання плівкового матеріалу), незворотно усували структурно зумовлене залишкове двопронезаломлення в досліджуваних ПХ.

Для щойно осаджених оптично анізотропних плівок ХСН величина  $\delta n$  винятково чутлива до змін цілої низки технологічних чинників, усіляких відхилень

чутливість параметру  $\delta n = n_1 - n_2$  до від оптимальних визначальних параметрів технологічних режимів їх виготовлення, зокрема й щодо умов синтезу вихідних стекол. Наприклад, додатковий попередній відпал стекол  $As_2S_3$ , так само як і доповнювально глибше очищення компонентів для синтезу скла сприяли збільшенню  $\delta n$  у щойно осаджених ПХ.

З переходом від методу ТВ до ДТВ для досліджуваних плівок різних складів досягали відносно більших величин  $\delta n$ , хоча водночас це майже не впливало на параметр  $n_1$ , що його мали в щойно осаджених ПХ. Збільшення швидкості конденсації плівок  $As_2S_3$  удвічі супроти оптимальної ( $V_k = 12 \frac{mm}{c}$ ) відразу призводило до зменшення оптичної анізотропії плівок ( $\delta n_{max} = 0,004$ ), однак так само це і надалі слабо позначалось на величині вихідного параметра  $n_1$ . Натомість осаджені в режимі вільної генерації ОКГ вакуумні конденсати  $As_2S_3$  очікувано не являли проявів оптичної анізотропії. Підвищена енергетична активність й сильна атомізація частинок пари тим разом сприяла формуванню відносно стабільніших, структурно зрелаксованіших плівок.

Чітка структурна детермінованість проявів оптичної анізотропії добре ілюструється термічно осадженими плівками  $As_2S_3$ , при виготовленні котрих використовувались стекла, збагачені певними легуючими домішками. Там, де користувались склом, легованим 1,4 мол.% Al, зрештою отримували доволі слабку динаміку часових змін оптичних параметрів ПХ (практично незмінний у часі  $n_1 = 2,410$  і  $\delta n \rightarrow 0$ ). Взнявши для напилення леговані добавкою 1,2 мол.% Mg стекла  $As_2S_3$ , відтворювали в щойно осаджених плівках усе ті ж значення оптичних параметрів, що їх мали з використанням бездомішkových зразків. Утім, введення Mg у склад плівок визначало їх подальшу винятково релаксаційну нестабільність: з розповсюдженням в ПХ оптичних мод

( $\lambda=0,63\text{мкм}$ ) спостерігали прискорене зростання  $n_1$  та різке зменшення  $\delta n$  у хвилеводному каналі, спричинене доповнювальною активацією релаксаційних змін у плівковому матеріалі при взаємодії з ним оптичних мод. На протипагу цьому, з випаровуванням стекл  $\text{As}_2\text{S}_3$ , в які привносились добавки кисню ( $0,11\text{ мол. \% O}_2$ ), у осаджених методом ДТВ плівках відразу отримували наступні параметри:  $\delta n=0,004$  і  $n_1=2,546$ . Доти для нелегованих плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  такі високі значення  $n$  мали тільки для термічно відпалених зразків.

Рис.3 ілюструє результати залежностей параметрів  $n_1$  та  $\delta n$  від температури підкладки  $T_s$  для щойно осаджених методом ТВ нелегованих плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Поведінка  $\delta n(T_s)$  (крива 2) немонотонна, з виходом на максимальні значення в околі  $5 < T_s < 55^\circ\text{C}$ . Водночас маємо лінійно-зростаючу залежність  $n_1(T_s)$  (крива 1). Пояснення цьому – в зростанні рухливості на поверхні росту конденсату квазімолекулярних частинок, що надійшли з пари, досягнуте зі збільшенням  $T_s$ , активації ростових структурно-релаксаційних процесів.

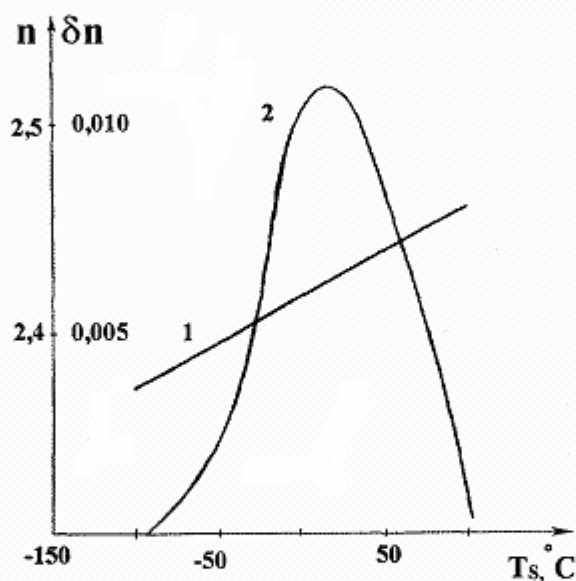


Рис.3 Залежності показника заломлення  $n_1$  (1) та параметра двоприменезаломлення  $\delta n$  (2) від температури підкладки  $T_s$  для щойно осаджених плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$

Беручи до уваги весь масив здобутих результатів, спробуймо добратись хоча б на рівні модельних уявлень природи віднайдені в досліджуваних плівках оптичної анізотропії. Для кожної з них величина  $\delta n$  у площині ПХ на певний момент часу залишається незмінною. Не виявлено (в межах точності вимірювань та оцінок) неоднорідного розподілу параметру оптичної анізотропії з товщиною плівки. Логічно було б очікувати, що виникнення даного ефекту пов'язане з присутністю в

об'ємі плівок певних структуроутворюючих анізотропних елементів. Однак, вагомою особливістю прояву даного ефекту є його виняткова релаксаційна нестабільність, чутливість до різного роду технологічних чинників. Амплітудні значення параметру двоприменезаломлення досліджуваних плівок сягають помітних значень:  $\delta n \approx 0,06$ . Це схиляє нас до думки, що природу цього ефекту слід пов'язувати з присутністю однорідно розподілених у об'ємі плівок своєрідних локально



напружених структурних конфігурацій. Зважаймо й на те, що допоки прояви цього ефекту нам вдається пов'язувати лише з тільки з термічним осадженням у вакуумі плівок виключно на основі бінарних систем As-S (As-Se). Виготовлені в термодинамічно нерівноважних умовах вакуумної конденсації плівки цих матеріалів, як вважаємо, через недовершеність ростових релаксаційних перетворень схильні до відтворення у власній неупорядкованій структурній матриці особливих локально напружених ділянок з анізотропним розподілом напруженого стану. Особливістю стекло і плівок халькоген-миш'якових сполук прийнято вважати їх виразну анізотропно-шарувату наноструктурну будову [6,10]. Передусім у термічно осаджених плівках As-S (As-Se) ув'язані в сіткоподібному низько-розмірному просторово-орієнтованому атомному каркасі шаруваті конструкції, вибудовані з окремих структурних агломератів - молекулярних кластерів, що попервах перебувають у напружено-затисненому стані [2]. В післяконденсаційний період усім їм неможливо водночас вийти з напруженого стану, найперше через наявність обмежуючих перехресних зв'язків поміж атомами формуючих елементів плоских шаруватих молекулярних утворень. Це потребувало б колективних, одномоментних перебудов зі зміною довжин і (або) кутів для існуючих сильних ковалентних зв'язків відразу для багатьох атомів. Подібні інтенсивні перетворення на наноструктурному рівні все ж можливі, але лише з додатковим привнесенням енергії ззовні.

Релаксаційні зміни в плівках у післяконденсаційний період, що звично супроводжуються зростанням  $n$  в умовах їх природного старіння, супроводжується перебудовою значної кількості слабких міжмолекулярних атомних зв'язків, чим опосередковано сприяють "пом'якшенню" напружено-жорсткого стану окремих

специфікою тих структуроутворюючих процесів, що їх здобуваємо винятково

шаруватих кластерних молекулярних конфігурацій. Подібний стан не є квазістабільним. Однак, припасеної в самій плівці енергії обмаль для одноразової перебудови значної кількості zdeформованих внутрішньомолекулярних (ковалентних) зв'язків.

Потенційно можливим вважають існування кількох перехідних нерівноважних станів локально-напруженої плівкової речовини, що різняться власною величиною вільної енергії. Впродовж тривалих релаксаційних перетворень, відтворених змінами на наноструктурному рівні, для певних локальних ділянок плівкового матеріалу створюються умови, котрі сприяють переходу в менш напружений стан з появою умов для модифікації тепер уже й сильних ковалентних зв'язків. Модельно це віддалено нагадує поведінку сегнетоеластичних доменів, у межах котрих зняття деформованого стану кристалічної ґратки сегнетоеластика відбувається спонтанно. В нашому випадку своєрідними модельними "доменами" служать локальні слабо пов'язані між собою шаруваті молекулярні конструкції, кожна з яких здатна включати десятки, а то й сотні атомів. Кооперативний "спонтанний" перехід окремих "доменів" у нові більш енергетично узгоджені конфігурації повністю чи частково знімає локально напружений стан "домену". Енергетична активація таких перетворень робить можливою модифікацію багатьох внутрішньомолекулярних зв'язків, локально означених на наноструктурному рівні, зважаючи й на обмежуючу роль ізостатично жорсткої сітки атомів. Відтак зрозуміло й те, що й опісля тривалого природного старіння плівковий матеріал назагал не перестає перебувати в частково все ще напруженому, нестабільному стані (рис.3, крива2), позаяк за існуючих умов

зберігання плівок помітно вичерпувався запас її структурної “податливості,” що доти сприяло можливим релаксаційним структурним перетворенням матеріалу. Повне зняття залишкової конденсаційної напруженості стається лишень зі здійсненням термовідпалу чи то під дією ініціюючого лазерного опромінення.

В рамках запропонованої умоглядної моделі легше досягнути переважну досяжність екстремальних значень  $\delta n$  найперше для щойно осаджених плівок, близьких за складом до  $As_2S_3$  ( $As_2Se_3$ ). Порівняно з As-збагаченими конденсатами, де більша урізноманітненість молекулярних комплексів, що надійшли з парової фази, сприяє формуванню дещо “податливішої” щодо можливих релаксаційних наноструктурних перетворень структурної будови, саме для оцих плівок більш властива схильність до формування локально-напружених ділянок, структурно ув'язаних у ізостатично жорсткішій атомній сітці. Цьому напевне сприяє концентрована присутність у аморфній плівковій матриці структурних одиниць на зразок  $S=As(S_{1/2})_3$  чи  $Se=As(Se_{1/2})_3$  з сильними подвійними зв'язками для атомів халькогену. З подальшим зменшенням у плівках вмісту As маліє доля характерних мостикових зв'язків для атомів миш'яку й халькогену, зростає концентрація подовжених халькогенових ланцюжків. Умови, сприятливі для проявів конденсаційної оптичної анізотропії в плівках, частково усуваються.

Знаходимо пояснення й низькотемпературному завалу в поведінці  $\delta n(T_s)$ , що його мали для плівок  $As_2S_3$  (рис.3, крива 2). Конденсація на “холодній” підкладці, за якої релаксаційні ростові процеси “заморожуються”, призводить до формування плівок з аморфізованою, дефектнішою структурою, де окремі квазімолекулярні утворення слабше ув'язані поміж собою. Тим привноситься додатковий розвпорядковуючий чинник, що виявляє себе на рівні наноструктурної

будови плівок, переважно в межах тих наноструктурних утворень, що їх раніше мали за ОБГ, притлумлюючи прояви в них оптичної анізотропії.

В кожному разі, з аналізом різноманітних процесів, супутно пов'язаних зі структурною модифікацією чи релаксаційними за природою змінами в плівках ХСН, неодмінно слід брати до уваги весь комплекс чинників і передумов, визначальних щодо характеру їх структуроутворення, подальших структурних перетворень, що відбуваються при природному старінні, термообробці, всеможливих зовнішніх діяннях та впливах. Потенційна багатоваріантність проходження структурних перетворень у плівках зумовлена не лишень їх хімічною будовою, але й впливом привнесених технологічних чинників, і вона не може бути знехтувана.

1. Balan B., Vigueux C., Pradel M. Waveguides based upon chalcogenide glasses// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - 2001. - V.3, No2. - p.367-372.

2. Лукша О.В., Крышеник В.М., Трунов М.Л., Иваницкий В.П. Структурно обусловленные эффекты в оптических аморфных планарных волноводах// Материалы оптоэлектроники, - вып. 1, - 1992. - Київ, “Техніка”, - с.49-63.

3. Ulrich R., Torge R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler// Applied Optics. - 1973. - V.12, No12. - p.2901-2908.

4. Tanaka K. Photoinduced structural changes in amorphous semiconductors// Физика и техника полупроводников. - 1998, - Т.32, N8. - с.964-969.

5. Schulte A., Rivero C., Richardson K. At al. Bulk-film structural differences of chalcogenide glasses probed in situ by near-infrared waveguide Raman spectroscopy// Optics Communications. - 2001. - V.198, N1-3. - p.125-128.

6. Shimakawa K., Ganjoo A. Current understanding of photoinduced volume and bandgap changes in amorphous chalcogenides//

Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - 2001. - V.3, No2. - p.167-176.

7.Танак К. Фотоиндуцированные превращения в аморфных полупроводниках// Автометрия.-1988, N4.- с.12-17.

8.Колинько С.А., Крышеник В.М., Лукша О.В. и др. Исследования структурных превращений и старения пленок As-S и As-Se для интегрально-оптических применений// Тез.докл. Междунар. конф. "Некристаллические полупроводники-89".-Ужгород, 1989.-Т.1.- с.240-242.

9.Лукша О.В., Крышеник В.М., Стефанович В.А. и др. Структурные исследования планарных волноводов As-S// Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников в оптоэлектронике. Тез. докл. 3-го Всесоюзн. совещан., Кишинев,-1991,-с.34-35.

10.Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела// Пер. с нем.- М., "Мир", 1986,-558с.

11.Крышеник В.М., Колинько С.А., Власов В.И. и др. Стимулированные и релаксационные изменения структуры и оптических тонкопленочных волноводов на основе ХСП// Применение ХСП в оптоэлектронике: Тез. докл. 2-го Всесоюзн. совещ.-Кишинев,-1989.-с.26-27.

12.Luksha O., Ivanitsky V., Kolinko S. Structural modification of As-Se amorphous films// Journal of Non-Crystalline Solids.- 1991.-V.136.-p.43-

13.Tanaka K., Kasanuki Y., Odajima A. Physical properties and photoinduced changes of amorphous Ge-S films// Thin Solid Films.- 1985.-V.117.-p.251-260.

14.Andriesh A.M., Bolshakov O.V., Zhitar V.V., Popescu A.A. Optical effects in thin film waveguide of glassy arsenic sulfide// Journal of Non-Crystalline Solids.-1987.- V.90.-p.565-568.

## **RELAXATION PROCESSES IN FILM WAVEGUIDES BASED ON CHALCOGENIDE VITREOUS SEMICONDUCTORS**

**V.M. Kryshenik**

Uzhgorod National University, 88000, Uzhorod, Pidgirna str.,46

The investigation of relaxation changes of parameters of film waveguides based on as-evaporated As-S and As-Se films has been carried out. The regularities which permit to connect the said regularities with the peculiarities of structural transformations in films in the after condensation period are determined. The nature and peculiarities of the structure-stipulated optical anisotropy in researched