

М.І. Козак¹, І.П. Студеняк¹, В.Ю. Лоя², І.І. Макауз¹, П.П. Пуга², В.І. Феделеш¹,
А.М. Соломон², В.М. Жихарєв¹, С.С. Крафчик², В.М. Красилицець²

Фотоіндуковане просвітлення аморфних плівок халькогенідного скла GeS₂

¹Ужгородський національний університет, Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна
²Інститут електронної фізики НАН України, Університетська, Ужгород 88000, Україна

Підтверджено фотопросвітлення в плівках GeS₂ товщиною ~ 1 мкм напиленних при 10⁻⁵ Тор на підкладки із кремнію та плавненого кварцу за допомогою еліпсометричних досліджень. Використовувався еліпсометр ЛЭФ-3М-1 обладнаний HeNe лазером (довжина хвилі 6328 Å), а засвічування проводилося джерелом квазімонохроматичного світла (2 mW/cm²) з максимумом потужності на довжині хвилі 465 nm. Розрахунки проводилися для моделі анізотропного одновісного середовища і показали, що показники заломлення зменшуються на ~ 0.05.

Ключові слова: халькогенідне скло, GeS₂, тонкі плівки.

Стаття постуила до редакції 15.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Халькогенідне скло в більшості своїх складів прозоре в ближній ІЧ області, але сульфідні, наприклад, два класичні склади – червоне скло As₂S₃ та жовте скло GeS₂, частково ще прозорі у видимій області оптичного діапазону [1]. Цікавим є той факт, що в даних стеклах фотоіндуковані зміни оптичних параметрів мають протилежний характер – в As₂S₃ під дією світла з енергією кванта $h\nu \approx E_g^{opt}$ ширина псевдощілини зменшується, відбувається т.з. червонохвильовий зсув краю поглинання або фотоіндуковане потемніння, відповідно зростає показник заломлення, а в GeS₂ – навпаки, відбувається фотоіндуковане просвітлення із зменшенням показника заломлення [2]. В даній роботі показано, що в плівках GeS₂ під дією підзонного світла відбуваються зміни показника заломлення в сторону зменшення, зростання товщини і зменшення, відповідно, густини плівки. Якщо для плівок As₂S₃ показано, що під дією зонного та підзонного світла відбувається червонохвильовий зсув краю поглинання, що говорить про фотопотемніння, то для плівок GeS₂ аналогічного підтвердження, що відбувається зсув краю поглинання у фіолетову область спектру немає, на скільки відомо. Вивчаючи характер фотостимульованих змін у обох цих принципових складах халькогенідного скла, ми прийшли до певних висновків про можливі механізми фотоструктурних перетворень в цих випадках.

І. Експеримент і теорія

Плівки одержувались термічним напиленням у вакуумі з попередньо звареного скла. Наважка вихідних компонентів, високочистих германію та сірки у відповідній до складу GeS₂ пропорції, гомогенізувалась у вакуумі в кварцевих ампулах. Закалювання проводилося на повітря при 20 °С. Напилення плівок здійснювалося у вакуумі при залишковому тискові 10⁻⁵ Тор з відкритої комірки з швидкістю 1-3 нм/с.

Дослідження змін оптичних параметрів плівок проводилися з використанням еліпсометра ЛЭФ-3М-1 на довжині хвилі HeNe лазера $\lambda_0=6328$ Å. Для цього проводилися попередні вимірювання без засвічування, далі не зміщуючи зразок на предметному столику, проводилося засвічування і після виключення джерела світла через певний час – повторне вимірювання. Для засвічування використовувалося джерело квазімонохроматичного синього світла (світлодіод) потужністю близько 2 мВт з максимумом на довжині хвилі 465 нм (2.67 eV), що менше оптичної ширини забороненої зони GeS₂ – 3.06 eV [3], однак на даній довжині хвилі поглинання становить вже 10² см⁻¹ [3].

Оскільки еліпсометричним методом визначається одночасно показник заломлення плівки і її товщина з достатньо високою точністю, то це дає змогу визначати також і її густину [4]. Для цього бралися для напилення підкладки великої площі – 29.0 см² –

високоякісні промислово поліровані пластини кремнію товщиною 0.2 мм. Пластина зважувалась до напilenня і після напilenня з нанесеною плівкою за допомогою аналітичних ваг ВЛР-200. Маса плівок визначалась з точністю $\pm 10^{-5}$ г.

Теоретична частина роботи полягає в розрахунках оптичних параметрів плівок на основі еліпсометричних вимірювань [5]. На рис. 1 показано

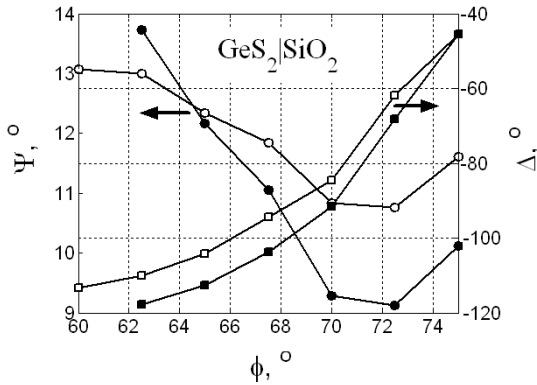


Рис. 1. Залежності еліпсометричних кутів Ψ і Δ від кута падіння променя ϕ до і після засвічування (світлий і темний маркер, відповідно) для плівки складу GeS_2 на пікладці з плавленого кварцу.

залежності еліпсометричних кутів Ψ і Δ від кута падіння лазерного пучка.

Суттєві зміни еліпсометричних параметрів відбуваються вже після 5-10 хв опромінення. Як видно з графіків, залежності до засвічування і після суттєво відрізняються, тому задача є добре обумовленою. Однак, як показали вимірювання, залежності $\Psi(\phi)$ та $\Delta(\phi)$ суттєво різняться для двох зон (із чотирьох основних еліпсометричних зон [5]). Цей факт означає, що плівка є анізотропною ще до засвічування. Виходячи з цього, розрахунки проводилися на основі моделі анізотропної плівки. Звичайно, треба визнати, що анізотропія плівки має складний характер і до кінця не може бути описана макроскопічно діагональним діелектричним тензором. Однак, як показали розрахунки, модель анізотропної плівки, а саме наближення одновісного середовища з віссю напрямленою по нормалі до поверхні, дає значно краще узгодження пробних теоретичних і експериментально виміряних значень еліпсометричних кутів [6].

В загальному, однак, одержано хвильові рівняння для двовісного анізотропного середовища еквівалентного орторомбічному кристалу, тобто діелектричний тензор брався у виді:

$$\mathcal{E} = \begin{bmatrix} e_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & e_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & e_{zz} \end{bmatrix},$$

далі розв'язувались рівняння Максвела з відповідними матеріальними співвідношеннями з одержанням системи скалярних диференціальних рівнянь. Система декартових координат вибрана таким чином,

що площина xz співпадає з площиною падіння, а вісь y у перпендикулярна до неї.

Безпосередньо із рівнянь Максвела

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \text{rot}\mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t},$$

та матеріальних рівнянь

$$\mathbf{D} = \mathcal{E}\mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = m\mathbf{H}$$

при $\mu=1$, середовище немагнітне, одержується система:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_x}{\partial z} &= ik_0 \left(\frac{k_x^2}{k_0^2} - e_{yy} \right) E_y, & \frac{\partial E_y}{\partial z} &= -ik_0 H_x, \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} &= ik_0 \left(1 - \frac{k_x^2}{k_0^2} e_{zz}^{-1} \right) H_y, \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} &= ik_0 e_{xx} E_x, \end{aligned}$$

де $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda_0$, k_x – проекція хвильових векторів відбитої і заломлених хвиль на вісь x . Залежність векторів поля в часі покладена за законом $\sim \exp(i\omega t)$. З першої пари рівнянь одержимо хвильове рівняння для хвилі s-поляризації:

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2 e_{yy} - k_x^2) E_y = 0,$$

а з другої пари – хвильове рівняння для хвилі p-поляризації:

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} + e_{xx} (k_0^2 - e_{zz}^{-1} k_x^2) E_x = 0.$$

Розв'язуючи хвильові рівняння для s- і p-поляризації [6], знаходимо коефіцієнти відбивання r_s та r_p , відповідно. Далі, використовуючи основне співвідношення еліпсометрії [5]

$$\frac{r_p}{r_s} = \text{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta},$$

знаходимо параметри плівки чисельним методом за допомогою комп'ютерної програми [6].

В площині плівки показник заломлення можна ототожнити зі звичайним показником заломлення:

$$n_o = \sqrt{e_{xx}} = \sqrt{e_{yy}},$$

а по нормалі до плівки – з незвичайним показником заломлення n_e . Останній часто ототожнюється з наступною величиною

$$n_{zz} = \sqrt{e_{zz}},$$

яка не є незвичайним показником заломлення. Ним насправді є показник заломлення хвилі p-поляризації, незвичайної хвилі, котрий залежить від кута падіння і при граничному куті при ковзному падінні і являється незвичайним показником заломлення n_e . Значення n_{zz} може суттєво відрізнятися від n_o , а n_e менше, тому може виникнути завищене значення рівня анізотропії. Однак розглядати цю величину варто, оскільки вона по суті показує зміни діелектричної проникності по нормалі до площини плівки. В зв'язку з цим нижче наведено одержані на прикладі розрахунку показника заломлення всі три ці

Фотостимульовані зміни параметрів плівки GeS₂/SiO₂

| зона | d , мкм | n_o | n_{zz} | n_e | ρ , г/см ³ | наближення |
|---|-----------|--------|----------|--------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 1.192 | 2.100 | – | – | 2.34 | ізотропної плівки |
| | 1.238* | 2.033* | – | – | 2.26 | |
| 2 | 1.096 | 1.993 | – | – | 2.55 | |
| 1 | 1.196 | 2.094 | 2.098 | 2.095 | 2.34 | анізотропної плівки |
| | 1.216* | 2.064* | 2.038* | 2.058* | 2.30 | |
| 2 | 1.177 | 2.130 | 2.020 | 2.100 | 2.37 | |
| *) після засвічування на протязі 1800 с | | | | | | |

величини.

II. Обговорення і результат

В табл. 1 наведено параметри плівки дисульфиду германію на підкладці з кварцевого скла до і після фотовпливу. Одержані дані добре узгоджуються з даними роботи [7], що є однією з небагаточисельних робіт стосовно фотоіндукованих змін в плівках дисульфиду германію. В [8] наводяться значення показника заломлення 2.110 до засвічування і 2.096 після засвічування для 1 мкм-плівки (анізотропія не враховувалась).

Можна сказати, що результат співпадає якісно і полягає в тому, що після опромінення показник заломлення знижується і товщина плівки зростає. Кількісне порівняння неможливе в зв'язку з тим, що використовувались різні джерела світла для опромінення.

На нашу думку, важливим результатом, що підтверджує правильність підходу досліджень даної роботи, є визначення густини плівки. Дійсно, усереднене значення густини плівки по табл.1 $\rho = 2.36$ г/см³, а густина масивного GeS₂ – 2.78 г/см³ [3]. Таким чином, густина плівки на 15 % менша за густину об'ємного скла, що узгоджується з добре відомим фактом наявності різниці в густині до 20 % [2].

Більш глибоким питанням дискусії є природа фотостимульованих змін в плівках GeS₂, а заодно й інших складах системи Ge–S. По-перше, важливо звернути увагу на самі проблеми склоутворення в системі Ge–S. Навіть в середині 60-х років ще дискутувалось, чи встановлений факт утворення скла в даній системі, а це десять років після того, як уже було відкрито Горюновою й Коломійцем напівпровідникові властивості в халькогенідному склі [8]. Остаточо більшість дослідників, напевно, зійшлися на твердженні, що одержати скло GeS₂ можливо, але воно не є стійким і легко кристалізується [9]. Треба відмітити, що в системі Ge–S є тільки дві сполуки, кристалічні саме GeS₂ та GeS, в той час як найбільш стабільним склом є Ge₂S₃, а такого складу серед кристалічних аналогів не виявлено [9]. Якщо для порівняння розглянути систему As–S, то в ній на відміну від Ge–S існує

дуже багато сполук – це мінерали аурипігмент As₂S₃, реальгар As₄S₄ та парареальгар As₂S₂, диморфіт As₄S₃, узоніт As₄S₅, алакраніт As₈S₉, а також синтетичний As₂S₅. Кожна з цих сполук має як правило по кілька модифікацій. Дуже цікавий факт у цьому відношенні був виявлений недавно – існує мінерал As₄S_{4.35}, що дає можливість допустити існування нестехіометричного ряду As₄S_{4+x} близького за складом до реальгару (див. посил. в [10]).

Вражаючим є те, що скло As₂S₃ легко синтезується із вихідних компонентів, залишається в аморфному стані на протязі десятиків років, а кристал такого складу в лабораторних умовах, за нашими даними, синтезувати не вдалося. Отже, напрошується висновок про те, що скло As₂S₃ є не що інше як гіпердеформований кристал і має так звану паракристалічну структуру. Це вперше було допущено в роботах Вайполіна і Порай-Кошиця [11]. Можна підсумувати таким чином, що в системі As–S значно більше ступенів вільності в розплаві для утворення енергетично вигідних елементарних структур, а напроти в Ge–S цих ступенів вільності обмаль. В результаті, що добре відомо з рентгенографічних досліджень, маємо дві принципово різних структури скла – для As–S ланцюжково-шарувату структуру, а для Ge–S структуру близьку до моделі випадкової неперервної сітки утвореної пірамідами GeS₄, з'єднаними між собою або вершинами або ребрами. Як вказував Губанов [12], принципової різниці між моделями мікрокристалітів Лебедева та випадкової сітки Захаріасена немає. Як бачимо, така принципова відмінність може виявитися між "моделлю Лебедева-Захаріасена" та "моделлю Вайполіна-Порай-Кошиця".

Віднесемо тепер сказане до структури плівок. Хоча ототожнювати масивне скло з тонкоплівковим конденсатом ніяк не можна, певні розглянуті тенденції мали б проявлятися. Дійсно, як вказано в [8], маспектрометричний аналіз показує, що в випаровуваному As₂S₃ реєструються комплекси від одноатомних і аж до семиатомних, в той час як в GeS (вірогідно і в GeS₂) – лише одноатомні та двоатомні комплекси, причому з атомів різних сортів. В даній монографії також підкреслюється, що при випаровуванні GeS в залежності від температури можна одержати гетерогенні конденсати, що



Рис. 2. Зображення тонкої плівки $\text{GeS}_2/\text{SiO}_2$ в оптичному мікроскопі (збільшення $\times 200$) після 10-денного зберігання при лабораторних умовах.

включають мікрокристали GeS_2 , GeS і Ge (модель Лебедева!). Що відбувається в плівках As_2S_3 і GeS_2 під дією світла? Можна допустити з високою вірогідністю, що в обох випадках відбувається кристалізація. Однак, постає питання, чи є в першому випадку фотопотемніння, а другому – фотопросвітлення. У випадку As_2S_3 фотопотемніння підтверджено прямими вимірами зсуву краю поглинання, у випадку GeS_2 аналогічного підтвердження немає, наскільки нам відомо. В плівках As_2S_3 зсув краю відбувається, що можна впевнено стверджувати, за рахунок дійсно фотоструктурних перетворень. Оскільки плівка мікрогетерогенна [8,13], то елементарні області складу As_4S_4 під дією світла в результаті фотохімічної реакції переходять в склад As_4S_5 , так само як це відбувається в масивному кристалі [10]. Напроти, в кристалах GeS_2 та GeS фоточутливості не було зареєстровано, і фотоструктурні зміни в плівці мають лише характер перебудов в упакуванні структурних одиниць. В елементарному об'ємі цей процес енергетично вигідний, однак макроскопічно

елементарні об'єми не можуть упакуватися оптимально, і розміри порожнин збільшуються. Якщо розглянути процес *in situ*, то для плівок As_2S_3 спостерігається симбатне монотонне зростання звичайного та незвичайного показників заломлення [14]. Для плівок GeS_2 зміни немонотонні, кореляції між показниками заломлення не спостерігається. Це говорить про те, що анізотропія викликана двозаломленням форми і навіть змінює в процесі знак, однак в результаті в цілому плівка як діелектрична суміш щільної речовини та порожнин буде мати нижчу діелектричну проникність, а товщина плівки зростає. Таким чином, ми приходимо до висновку, що фотопросвітлення в плівках GeS_2 не є істинним, а виражається лише в збільшенні об'єму плівки, зменшенні густини та зменшенні значення показника заломлення.

На завершення проденструємо важливий факт, що мав би підсилити вище сказане. Як показує експеримент, плівки GeS_2 не є стійкі і на протязі кількох днів починають кристалізуватися. На протязі 10 днів плівка площею кілька cm^2 кристалізується повністю. На рис. 2 показано вигляд тонких плівок після 10-денного зберігання.

Як видно з рисунка, плівка представляє собою лускоподібні утворення, що незаперечно говорить про кристалізацію.

Висновки

В результаті досліджень процесу фотостимульованих змін в тонких плівках GeS_2 було показано, що товщина плівок зростає, відповідно зменшується їх густина, а показник заломлення як звичайний, так і незвичайний спадає. Запропонований механізм фотоіндукованого просвітлення, що полягає в кристалізації в мікрооб'ємах неперервної сітки структурних одиниць і утворення мікрокристалітів, що щільно не упаковуються.

- [1] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, Москва, 558 с. (1986).
- [2] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* / Под ред. Цэндина К.Д. Наука, С.-Петербург, 486 с. (1996).
- [3] А.Н. Борец, В.В. Химинец, И.Д. Турияница, А.А. Кикинеши, Д.Г. Семак. *Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение)*. Вища школа, Львов, 188 с. (1987).
- [4] І.П. Студеняк, І.І. Шпак, М.І. Козак, В.Ю. Лоя. Спосіб визначення густини некристалічних тонких плівок // *Деклараційний патент № 16412* (2006).
- [5] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет*. Мир, Москва, 584 с. (1981).
- [6] М.И. Козак, В.Н. Жихарев, И.П. Студеняк, И.Д. Сейковский. Эллипсометрическое определение оптических констант тонких пленок стеклообразного As_2S_3 в области слабого поглощения // *Оптика и спектр.*, **101** (4), сс. 604-606 (2006).
- [7] R. Todorov, K. Petkov. Light induced changes in the optical properties of thin As-S-Ge(Bi,Tl) films // *J. Optoelect. Advan. Mater.*, **3**(2), pp. 311-317 (2001).
- [8] В.П. Захаров, В.С. Герасименко. *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии*. Наукова думка, Киев, 264 с. (1976).
- [9] Г.З. Виноградова. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы*. Наука, Москва, 176 с. (1984).

- [10] М.И. Козак, В.Ю. Лоя, Н.П. Голуб, М.Ю. Онисько. Механизм фотоиндуцированного наноразмерного расширения/сужения в тонких слоях стеклообразного As_2S_3 // *Теор. и exper. химия.*, **45**(1), сс. 59-63 (2009).
- [11] А.А. Вайполин, Е.А. Порай-Кошиц. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка // *ФТТ*, **2**(7), сс. 1956-1665 (1960).
- [12] А.И. Губанов. *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников*. Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 250 с. (1963).
- [13] М.И. Козак, В.Н. Жихарев, В.Ю. Лоя, И.П. Студеняк, И.И. Шпак, И.И. Турок. Эллипсометрическое исследование релаксационных изменений оптических констант и степени неоднородности тонких пленок стеклообразного As_2S_3 // *Письма в ЖТФ*, **32**(10), сс. 82-87 (2006).
- [14] М.І. Козак. Еліпсорефрактометричний підхід дослідження фотоіндукованих ефектів в тонкошарових конденсатах халькогенідних склоподібних напівпровідників // *Наук. вісник Ужгород. унів. Сер. Фізика.*, **26**, сс.181-193 (2009).

М.І. Козак¹, І.Р. Студеняк¹, В.Ю. Лоя², І.І. Макауз¹, Р.Р. Пуга², В.І. Федеlesh¹,
А.М. Solomon², V.M. Zhikharyev¹, S.S. Krafchik², V.M. Krasilinets²

Photoinduced Bleaching of GeS_2 Chalcogenide Glass Amorphous Films

¹*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine*

²*Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Uzhhorod, Ukraine*

Here we confirm the photoinduced bleaching in $\sim 1 \mu\text{m}$ GeS_2 films evaporated at 10^{-5} Torr onto substrates of silicon and fused quartz, based on ellipsometry studies. The measurements were performed using a LEF-3M-1 ellipsometer equipped with a HeNe laser (wavelength 6328 Å), the illumination was performed by a quasimonochromatic light source (2 mW/cm^2) with the maximum of intensity at the wavelength 465 nm. The calculations, performed in the model of an anisotropic uniaxial medium, have shown the refractive indices to decrease by ~ 0.05 .

Key words: chalcogenide glass, GeS_2 , thin films.