

СТИМУЛЬОВАНІ ЗМІНИ ТЕПЛОМ І СВІТЛОМ У НАНОСТРУКТУРІ *Bi-As-S*

С.С. Чарнович[†]

Кафедра твердотільної електроніки

Методом циклічного термічного напилення виготовлено багат шарову структуру (БС) та гетеро-структуру *Bi-As₂S₃*. Досліджено залежність оптичного пропускання БС при опроміненні лазером ($\lambda=635\text{nm}$), та процес взаємодифузії в гетероструктурах за допомогою вторинної іонної маспектрометрії та рентгенівської дифракції. Показано, що в БС на гетеропереходах відбувається стимульована температурою взаємодифузія компонент з переважачим напрямком в бік металевого шару. В результаті взаємодифузії в перехідному шарі утворюється метастабільна кристалічна фаза *BiS*.

ВСТУП

Зростаюча роль інформаційних технологій у всіх сферах науки, виробництва і життя суспільства веде до значного посилення інтересу науковців та інженерів до розробки відповідної елементної бази. В значній мірі це стосується розвитку систем обробки, передачі і зберігання інформації, серед яких визначальне місце займають оптичні системи.

Розширення можливостей інженерії напівпровідникових матеріалів в останні роки здійснюється у великій мірі завдяки переходу до наноструктур [1,2], фундаментальних і прикладних досліджень властивостей матеріалів з нанорозмірними складовими частинами. Значна увага у цьому плані приділяється нанорозмірним структурам на основі аморфних германію та кремнію. Особливу увагу привер-

[†] e-mail: chari15@freemail.hu

тають в тому числі і аморфні структури з нанорозмірними періодами модуляції складу на основі халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), в яких з'являються додаткові складові фотоіндикованих перетворень: взаємодифузія, формування нових фаз на межах розділу, що значно розширює можливості модифікації властивостей матеріалів з неупорядкованою структурою, які не піддаються легуванню у звичайно прийнятому для кристалічних напівпровідників розумінні.

У аморфних багатошарових структурах типу $As_2S_3/a-Se$, $AsSe/As_2S_3$, $SiOx/a-Se$ [3,4,5] під впливом світла, температури і потоку частинок можуть відбуватись структурні зміни і взаємодифузія, що може впливати на зміну оптичних параметрів. Особливу увагу привертає взаємодія халькогенідних стекел з металами, оскільки зміни, які відбуваються при цьому можуть бути значнішими, як у випадку халькогенід I – халькогенід II. Тому основою роботи стало дослідження стимульованих світлом і теплом структурних змін у багатошарових структурах (БС) та гетеро структурах $Bi - As_2S_3$.

Вибір об'єкта дослідження пояснюється тим, що більш високий ковалентний склад хімічного зв'язку в халькогенідних стеклах по відношенню до окисних визначає значну відмінність у взаємодії халькогенідних і окисних стекел з металами [6]. Такі метали, як Li , Mg , Ca , Zn , Cd можуть бути введені до складу окисних стекел у значній кількості, а до складу халькогенідних стекел ці та багато інші метали не входять. При введенні в скло і синтезі його з компонентів метали будуть взаємодіяти в першу чергу з халькогеном, і утворювати новий тип хімічного зв'язку [7].

Структура БС $Me - ХСН$ може змінюватися внаслідок кристалізації, аморфізації та взаємної дифузії шарів. Ці структурні перетворення зв'язані між собою.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки багатшарових структур виготовлялись методом циклічного термічного вакуумного напилення із двох розділених випаровувачів при залишковому тиску 10^{-6} мм. рт. ст., на вакуумному посту ВУП-4. Товщина зразків контролювалася за допомогою нанопрофілометра AMBIOS XP-1, а зміна структури, що відбувалася під впливом світла та тепла досліджувалась методом вторинної іонної маспектрометрії (SIMS), оптичного пропускання на довжині хвилі твердотільного лазера $\lambda=635$ нм. Рентгенодифракційні спектри досліджувалися на ДРОН-2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Зміна оптичного пропускання багатшарової структури $Bi-As_2S_3$ при опроміненні лазером з довжиною хвилі $\lambda=635$ нм приведено на рис. 1.

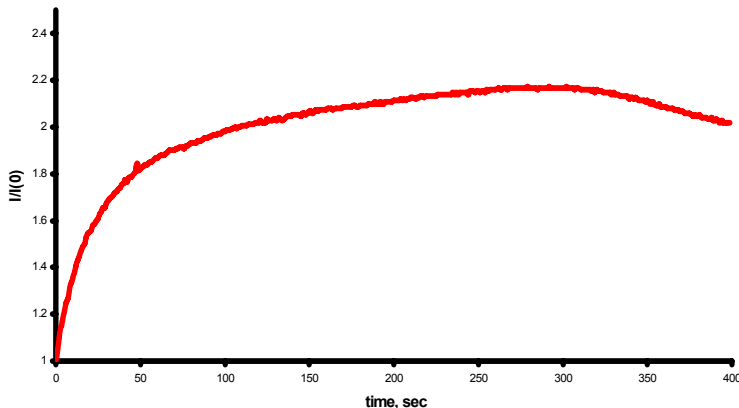


Рис. 1. Зміна оптичного пропускання БС $Bi-As_2S_3$ при опроміненні лазером ($\lambda=635$ нм, $W=1$ Вт/см²)

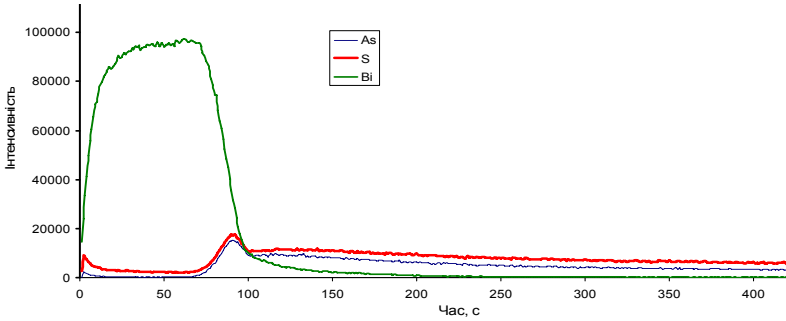
Збільшення пропускання на початковій стадії опромінення зразка можна пояснити дифузійними процесами, що приводять до зменшення ширини забороненої зони As_2S_3 і одночасного збільшення пропускання металевого шару вісмуту за рахунок зменшення його товщини. Подальше зменшення пропускання зв'язано, очевидно, з структурними перетвореннями.

Для детальнішого вивчення механізму змішування шарів Bi та As_2S_3 , була виготовлена гетероструктура $Bi-As_2S_3$, загальною товщиною 720 нм. Для запобігання окислення верхнього шару Bi в такій гетероструктурі додатково було напилено тонкий пасивуючий шар As_2S_3 . Один із виготовлених зразків відпалювався на повітрі при температурі 150°C протягом 30 хвилин.

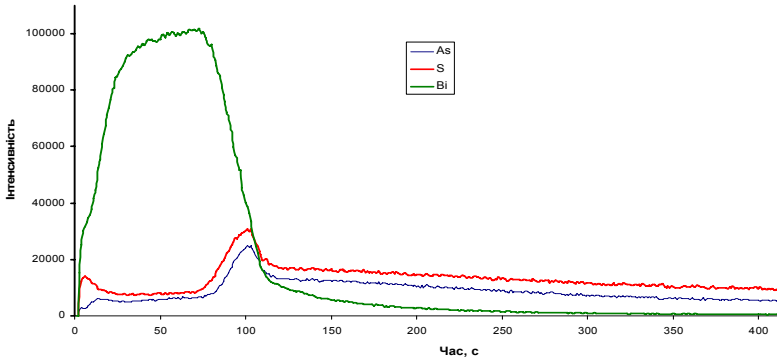
Для отримання інформації про змішування компонентів між шарами та про зміну концентрації атомів Bi , As та S із зміною товщини свіжонапилений та відпалений зразки досліджувалися за допомогою вторинної іонної маспектрометрії (SIMS). При цих дослідженнях поверхню зразка зтравлювали пучком іонів аргону, а зняту речовину досліджували за допомогою маспектрометра, що дало можливість визначити розподіл атомів по товщині гетероструктури. Швидкість травлення залежить від матеріалу плівки, та типу хімічного зв'язку, що створює труднощі при визначенні товщин знятого шару, тому в нашій роботі представлена залежність інтенсивності потоку вторинних іонів від часу травлення.

На рис.2 представлена зміна складу вторинного іонного пучка від часу травлення для свіжонапилених та відпалених зразків. Перший невеликий пік концентрації As та S на початку травлення в обох зразках пов'язаний з пасивуючим тонким шаром As_2S_3 . Приблизно до 70 с відбувалося травлення плівки вісмуту, а з 70с до 150с - травлення гетеропереходу $Bi-As_2S_3$. При довших часах травиться шар

As_2S_3 . Як видно з рис.2а, в свіжонапиленому зразку гетеро-перехід є досить розмитим. Це може бути пов'язано з частковим змішуванням компонент структури в процесі напилення, наявністю взаємодифузії при звичайних умовах та



а)



б)

Рис. 2. Спектри гетероструктури $Bi-As_2S_3$ отримані вторинним іонним мас-спектрометром (SIMS): а) свіжонапилений зразок і б) термічно оброблений зразок.

деякою шорсткістю гетеропереходу, пов'язаною з шорсткістю поверхні підкладки. Під дією термічної обробки відбувається взаємодифузія атомів (див. рисунок 2б). Гетеро-перехід стає ширшим, концентрація сірки та миш'яку в

шарі вісмуту зростає. Збільшується також і концентрація Bi в шарі As_2S_3 , про що говорить більш пологий спад концентраційної кривої вісмуту порівняно з свіжонапиленням. Отже, в процесі термічного відпалу гетероструктури відбувається процес взаємодифузії атомів з переважаючим напрямком дифузії S (в більшій мірі) та As в шар Bi .

Для дослідження структурних змін та можливості утворення нових фаз в процесі взаємодифузії в гетероструктурах $Bi-As_2S_3$ було проведено рентгенодифракційний спектральний аналіз свіжонапиленого та відпаленого зразків. Як видно із рисунка 3 у свіжонапиленого зразка фіксуються два чіткі піки при 22.44° та 27.32° , які відповідають кристалічній фазі вісмуту. В спектрі відпаленої при $150^\circ C$ гете-

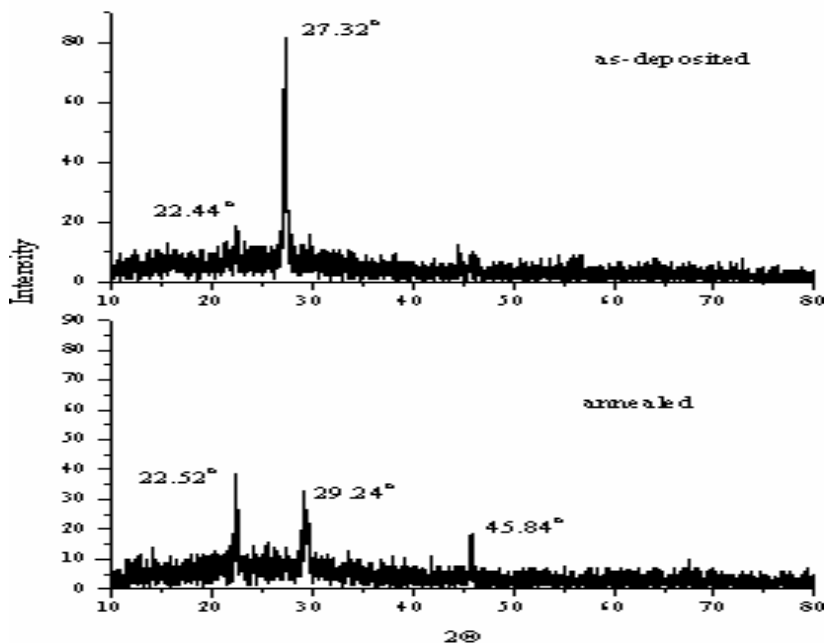


Рис. 3. Спектри рентгенівської дифракції гетероструктури $Bi-As_2S_3$.

роструктури спостерігаються зміна положення характерних ліній кристалічного вісмуту (22.52° , 29.24°) та поява нового піку при 45.84° . Отримані результати свідчать про значні структурні зміни які відбуваються в результаті дифузії аж до появи нової кристалічної фази, яка згідно табличних даних близька до метастабільної кристалічної фази BiS , а подальший відпал може привести до утворення стійкої кристалічної фази Bi_2S_3 .

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень показано, що в багатшарових структурах $Bi-As_2S_3$ на гетеропереходах відбувається взаємодифузія компонент з переважаючим напрямком в бік металевого шару, яка стимулюється температурою. В результаті взаємодифузії в перехідному шарі утворюється метастабільна кристалічна фаза BiS , яка можливо із збільшенням часу відпалу перейде у Bi_2S_3 .

ЛІТЕРАТУРА

1. Shull R.D. Viewpoint: nanocrystalline and nanophase materials // J. Nanostructured Materials. -1993. -Vol.2. - P.213 - 216.
2. Gleiter H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives // NanoStructured Materials. -1995. -Vol.6. - P.3-14.
3. Palyok V., Mishak A., Szabo I., Beke D.L., Kikineshi A. - Photoinduced transformations and holographic recording in nanolayered a-Se/As₂S₃ and AsSe/ As₂S₃ films. // Applied Physics A, v. 68, pp.489-492 (1999).
4. Malyovanik M., Ivan S., Csik A., Langer G., Beke D.L., Kökényesi S. - Laser-induced optical changes in

- amorphous multilayers. // Journal of Applied Physics, v.93, No.1, pp.139-142 (2003).
5. Kikineshi A. - Light-stimulated structural transformations and optical recording in amorphous nanolayered structures. // Journ. of Optoelectronics and Advanced Materials, v.3, 2001.-P. 377-382.
 6. З.У. Борисова, Е.А. Бычков, Ю.С. Тверянович – Взаимодействие металлов с халькогенидными стеклами; Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1991. – С.252.
 7. А.А Годовиков., Р.Г. Куряева Свойства и структура стекол н основе As_2S_3 с добавками различных р-элементов. //Физика и химия стекла. – 1988. – 27. - №4. –С.325-331.
 8. Г.З. Виноградова – Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах; Л: 1984. – С.176