

# ФОТО- ТА ТЕРМОІНДУКОВАНІ ЗМІНИ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК $As_{40}S_{48}Se_{12}$

М.М. Поп<sup>1</sup>, Е.В. Гера<sup>2</sup>, О.Г. Гуранич<sup>2</sup>, В.М. Рубіш<sup>2</sup>, І.І. Шпак<sup>1</sup>,  
Д.Г. Семак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський Національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Ужгородський науково-технологічний центр МОНІ ІПРІ НАН України,  
88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4  
e-mail: center\_uzh@email.uz.ua

Наведені результати досліджень спектрів пропускання тонких плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  у залежності від умов експонування та термообробки. Встановлено, що опромінення ( $\lambda=530$  нм) та відпал плівок призводять до зсуву краю поглинання у довгохвильову область. Визначені значення ширини псевдозабороненої зони  $E_g$  та показника заломлення  $n$  плівок. Зміни оптичних параметрів плівок обумовлені фото- та термоструктурними перетвореннями, які проходять в них при опроміненні та відпалі.

## Вступ

Використання халькогенідних склоподібних матеріалів в якості середовищ для оптичної пам'яті засноване на їх здатності змінювати оптичні властивості під дією актинічного випромінювання [1-5]. Для успішного практичного застосування запам'ятовуючі середовища повинні характеризуватися низкою властивостей, таких як реверсивність, високі розділення, фоточутливість і дифракційна ефективність, відсутність деградації при зчитуванні і зберіганні інформації. В цьому плані значний інтерес представляють реєструючі середовища на основі стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ . Аморфні плівки даної системи мають високу здатність до фотоіндукованих змін структури та оптичних параметрів [6-8]. Однак, до цього часу основна увага приділялась дослідженню фотоіндукованих процесів в плівках з великим вмістом Se ( $x \geq 20$ ) оскільки їх світлочутливість вища. Разом з тим, як було показано в [9, 10], для плівок даної системи з  $x \geq 20$  характерна значна часова нестабільність оптичних параметрів.

Для плівок з малим вмістом селену слід очікувати і вищої температурної стабільності оптичних параметрів,

оскільки в системі  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  виявлені стекла ( $x=11-12$ ) з нульовим температурним коефіцієнтом показника заломлення [11, 12].

Дана робота присвячена дослідженню фото- та термоіндукованих змін оптичних параметрів плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$ .

## Експериментальна частина

Скло  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  готувалось шляхом синтезу з попередньо одержаних бінарних сполук  $As_2S_3$  та  $As_2Se_3$  у вакуумованих ( $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$  Па) кварцових ампулах. Маса наважки складала 20 г. Трисульфід та триселенід миш'яку готувались шляхом прямого синтезу з особливо чистих елементарних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Температура гомогенізації розплавів  $As_2S_3$  та  $As_2Se_3$  складала 780 та 800 К, відповідно. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилось на повітрі. При таких же умовах одержувалось і скло  $As_{40}S_{48}Se_{12}$ .

Тонкі плівки  $As_{40}S_{60}$  та  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  отримані на непідігріваних скляних підкладках шляхом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазі-замкнених ефузійних комірок на удоско-

наленій вакуумній установці ВУП-5, оснащєній системою лазерного контролю товщини. Товщина плївок складала 1-2 мкм. Сталїсть товщини шарїв у робочїй зонї забезпечувалась планетарним обертанням підкладок.

Засвітка плївок здїйснювалась розфокусованим випромїнюванням наївпровїдникового лазера ( $\lambda=530$  нм,  $E=95$  мВт/см<sup>2</sup>). Відпал плївок проводили в їнертній атмосферї (аргон) протягом 1 год. при температурах 323, 373 та 423 К.

Дослїдження спектрїв пропускання плївок в областї 400-800 нм проводились при кїмнатній температурї за методикою, приведєною в [13], з використанням

дифракційного монохроматора МДР-3. Спектральне роздїлення складало не бїльше  $10^{-3}$  еВ.

### Результати та їх обговорєння

На рис. 1 і 2 (кривї 1) приведєні спектри пропускання свїжоприготованих плївок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  та  $As_{40}S_{60}$ . Видно, що при переходї вїд трисульфїду миш'яку до  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  край поглинання змїщується у довгохвильову область спектру, засвїдчуючи зменшення ширини псевдозабороної зони  $E_g$ . Зменшення оптичної щїлини викликанє структурною

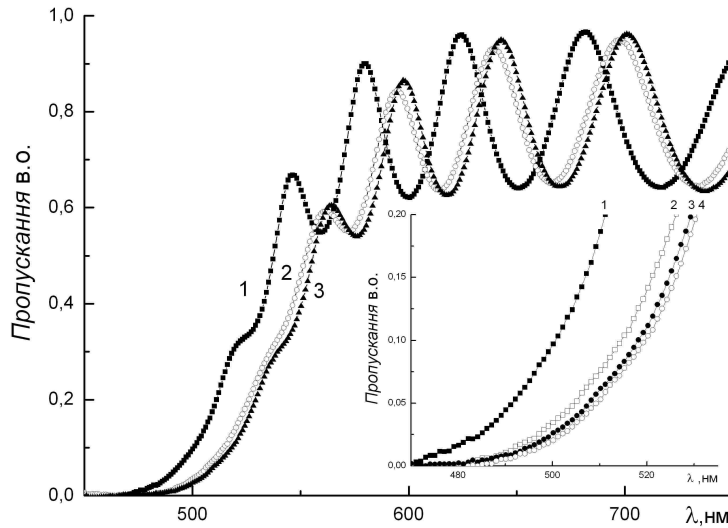


Рис.1. Спектри пропускання плївок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  у залежностї вїд часу експонування. Час експонування, хв.: 1-0; 2-5; 3-10, 4-30.

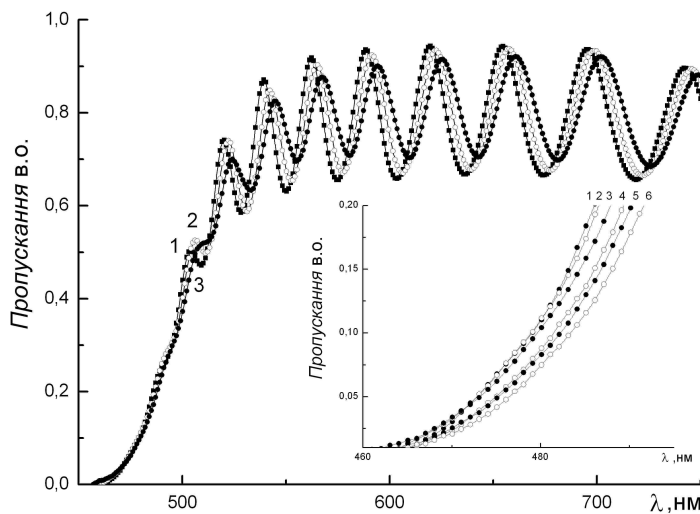


Рис.2. Спектри пропускання плївок  $As_{40}S_{60}$  у залежностї вїд часу експонування. Час експонування, хв. = 1-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-30.

перебудовою при переході від  $As_2S_3$  до  $As_2Se_3$ . Нахил краю при цьому майже не змінюється. Такий результат був отриманий і для плівок інших складів ( $As_{40}S_{55}Se_5$ ,  $As_{40}S_{50}Se_{10}$ ,  $As_{40}S_{45}Se_{15}$ ,  $As_{40}S_{40}Se_{20}$ ) [14-16]. Це означає, що тип структурної матриці при зміні складу плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  залишається практично незмінним. Основними структурними одиницями є тригональні піраміди  $AsS_{3/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$  та  $AsS(Se)_{3/2}$ . Однак, в матриці плівок присутня і значна кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As, S-S та Se-Se ( $As_4S_4$ ,  $As_4Se_4$ ,  $S_n$ ,  $Se_n$ ) [8, 15, 17].

Величину  $E_g$  можна визначити із співвідношення [18]:

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

яке справедливе в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання  $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$ . В (1)  $h\nu$  – енергія фотона, а  $B$  – константа, яка залежить від матеріалу (наприклад, для свіжоприготованих плівок  $As_2S_3$  і  $GeS_2$  вона рівна  $876$  і  $549 \text{ см}^{-1/2} \text{ еВ}^{-1/2}$ , відповідно [14, 15]), і характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Значення  $E_g$  плівки  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  визначене шляхом екстраполяції залежностей

$[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$  до  $\alpha=0$  (рис.3), рівне  $2,219$  еВ. Одержане нами значення ширини псевдозаборононої зони для плівки  $As_{40}S_{60}$  ( $2,385$  еВ) добре співпадає із величиною  $E_g$ , приведеною в [18] ( $2,38$  еВ).

Показники заломлення  $n$  плівок визначались із спектрів пропускання за методикою, приведеною в [13]. Встановлено, що з ростом концентрації Se у складі плівок  $n$ , визначений на довжині хвилі  $710$  нм, зростає (з  $2,271$  для  $As_{40}S_{60}$  до  $2,361$  для  $As_{40}S_{48}Se_{12}$ ). Значення показника заломлення цих плівок, визначені на  $\lambda=630$  нм, складають  $2,286$  і  $2,427$ , відповідно. Для свіжоприготованих стекол  $As_{40}S_{60}$  та  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  величини  $n$  на  $\lambda=630$  нм рівні  $2,512$  і  $2,637$ , відповідно.

При експонуванні плівок відбувається зсув спектрів пропускання у довгохвильову область спектру (рис.1 і 2, криві 2-6), (проходить фотопотемніння плівок). Однак, цей зсув при однакових умовах експозиції в плівках трисульфиду миш'яку значно менший, ніж в плівках  $As_{40}S_{48}Se_{12}$ . Так, зсув краю пропускання плівки  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  на рівні пропускання  $0,2$  при засвітці протягом  $5$  хв. складає  $15$  нм, а плівки  $As_{40}S_{60}$  – тільки  $0,6$  нм. Це свідчить про більшу світлочутливість селеновмісних плівок.

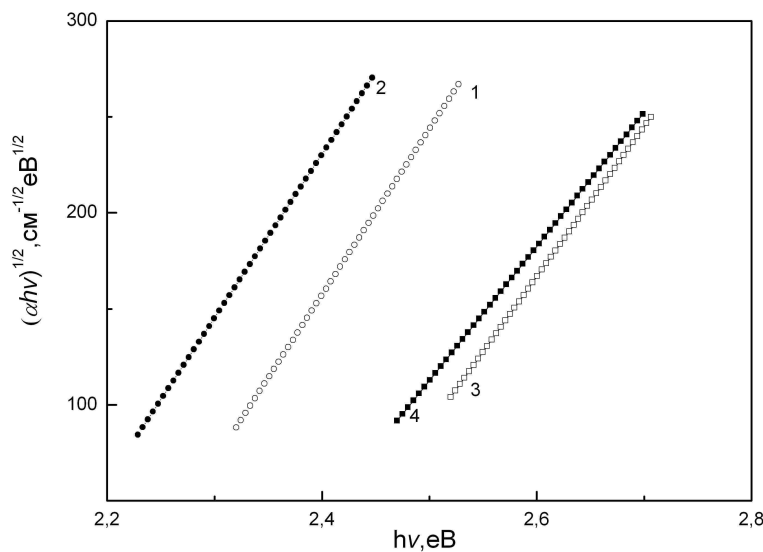


Рис.3. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопромінених (1, 3) та опромінених (2, 4) протягом 10 хв. плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  (1, 2) та  $As_{40}S_{60}$  (3, 4).

Розраховані із залежностей  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$  значення  $E_g$  для плівки  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  приведені в табл. 1. Видно, що при опроміненні  $E_g$  зменшується. Для плівки  $As_{40}S_{60}$  зміна ширини псевдозабороненої зони  $\Delta E_g$  значно менша (при засвітці протягом 10 хв.  $\Delta E_g = 0,021$  еВ). Показник заломлення плівок при опроміненні зростає (табл. 1). Необхідно також відмітити, що рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  суттєво зменшується при збільшенні часу опромінення.

Зміна положення краю поглинання, значень  $E_g$  та  $n$  плівок обумовлена структурними перетвореннями, які відбуваються в них під дією лазерного опромінення. Як уже відмічалось, плівки системи As-S-Se мають наногетерогенну будову. Їхня матриця побудована переважно структурними угруповуваннями з гетерополярними зв'язками ( $AsS_{3/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$ ), але містить і структурні фрагменти з гомополярними зв'язками. Опромінення плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків миш'як-миш'як та халькоген-халькоген у структурних фрагментах типу  $As_4S_4$  та ланцюжках халькогену з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками As-S та As-Se. Це, в свою чергу,

спричиняє полімеризацію молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, в сітку тригональних пірамід  $AsS(Se)_{3/2}$  при слабкій зміні кутів S(Se)-As-S(Se) зв'язків [5, 8, 15].

В [5, 20-22] показано, що руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків може супроводжуватися генерацією структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену. Наприклад, для  $As_2S_3$  такими дефектами є  $As_2^-$ ,  $As_4^+$ ,  $S_3^+$  та  $S_1^-$ . У подальшому ці дефектні стани трансформуються (релаксують) у структуру пірамідальних  $AsS_3$  одиниць. Крім того, можлива і бездефектна фотополімеризація молекулярних фрагментів типу  $As_4S_4$  і  $S_2$  в структурну сітку  $AsS_{3/2}$  [2, 5, 22].

З метою встановлення впливу температури на фотоіндуковані зміни оптичних параметрів досліджені спектри пропускання відпалених при температурах 323, 373 та 423 К протягом 1 год. плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$ . Слід відмітити, що вказані температури значно нижчі за температуру розм'якшення  $T_g$  плівки. Як показали експерименти, при збільшенні температури відпалу  $T_{відп.}$  край поглинання зсувається у довгохвильову область спектру (рис.4). Визначені шляхом екстраполяції залежностей функції

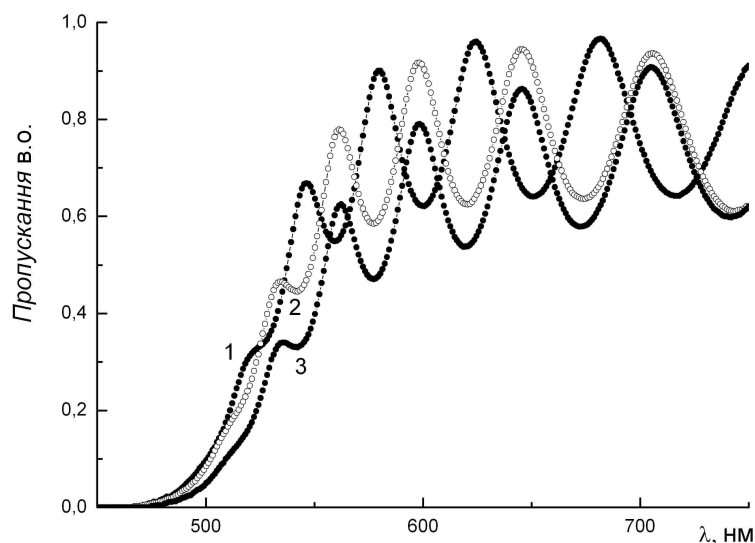


Рис.4. Спектри пропускання невідпаленої (1) та відпаленої (2, 3) плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$ . Час відпалу, К: 2-323; 3-423.

$[\alpha(h\nu)\cdot h\nu]^{1/2}$  від  $h\nu$  до  $\alpha=0$  значення  $E_g$  відпалених плівок приведені в табл.1. Видно, що з ростом  $T_{відп.}$  ширина псевдозабороненої зони плівок зменшується. При цьому необхідно відмітити, що відпал при порівняно низьких температурах (323 та 373 K)

слабко впливає на величину зміни  $E_g$ . Так, величина  $\Delta E_g = E_g(293\text{ K}) - E_g(323\text{ K})$  складає всього 0,004 еВ. Зміна ж  $E_g$  відпалених при 423 K плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  складає 0,031 еВ. Показник заломлення плівок при збільшенні  $T_{відп.}$  зростає (табл. 1).

Параметр	Час опромінення, хв		
	неопромінені	10	20
	Температура відпалу 293 K		
$E_g^{opt}$ , еВ	2.219	2.131	2.136
n	2.36	2.384	2.419
	Температура відпалу 323 K		
$E_g^{opt}$ , еВ	2.215	2.135	2.127
n	2.39	2.399	2.40
	Температура відпалу 373 K		
$E_g^{opt}$ , еВ	2.19	2.126	2.124
n	2.426	2.451	2.476
	Температура відпалу 423 K		
$E_g^{opt}$ , еВ	2.188	2.127	2.119
n	2.50	2.52	2.53

Зміна оптичних параметрів плівок обумовлена термоструктурними перетвореннями. Як і у випадку опромінення, при відпалі плівок відбувається розрив і перемикання гомополярних зв'язків у структурних угрупованнях  $\text{As}_4\text{S}_4$  ( $\text{As}_4\text{Se}_4$ ) та  $\text{S}_n(\text{Se})_n$ , які приймають участь у побудові структурної сітки плівок, з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками. При цьому термолімеризація молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками в структурну сітку типу  $\text{AsS}_{3/2}$  може проходити як по бездефектному механізму, так і з утворенням структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену (S і (або) Se).

Якщо у відпалених плівках кількість структурних угруповань з гомополярними зв'язками значно менша, ніж у свіжоприготованих, то слід очікувати, що і рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів в них буде

нижчим. Дослідження спектрів пропускання опромінених після відпалу плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  показали (рис.5, криві 2, 3, 5, 6), що зміщення краю поглинання, а, відповідно, і зміна  $E_g$ , під дією світла в них менші, ніж у невідпалених. Зміни показника заломлення теж менші (табл.1). Наприклад, після опромінення протягом 10 хв. відпаленої при  $T=423\text{ K}$  плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  величини  $\Delta E_g$  і  $\Delta n$  складають 0,061 еВ і 0,019 відповідно. Значення ж цих величин для невідпаленої плівки рівні 0,078 еВ і 0,035 відповідно. Це означає, що рівень фотоструктурних перетворень у відпалених плівках значно нижчий, ніж у свіжоприготованих. Нижчий рівень фотоструктурних перетворень у відпалених плівках обумовлений тим, що в їх матриці після відпалу знаходиться значно менша кількість структурних угруповань з гомополярними зв'язками, які можуть полімеризуватися при опроміненні.

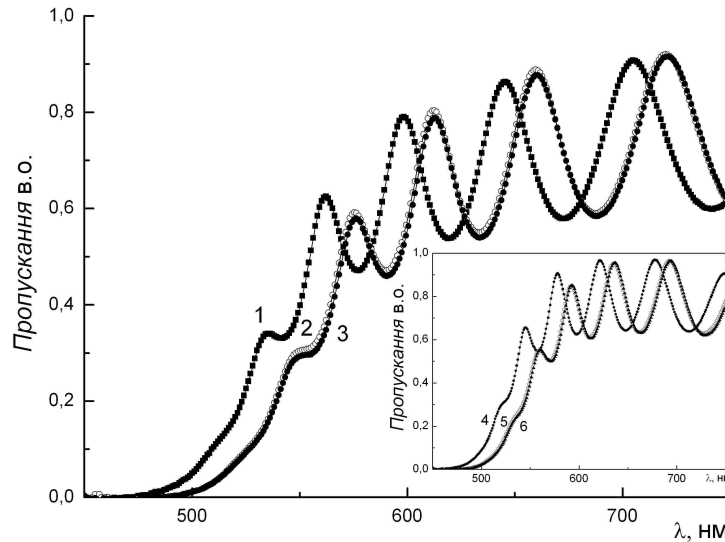


Рис. 5. Спектри пропускання відпалених протягом 1 год. при температурах 423 К (1-3) та 373 К (4-6) плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1,4-0; 2,5-10; 3,6-20.

### Висновки

На основі дослідження спектрів пропускання плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  встановлено, що при експонуванні та відпалі край поглинання зсувається у довгохвильову область, засвідчуючи зменшення їх ширини псевдозабороненої зони. Показник заломлення плівок при цьому зростає. Показано, що при однакових умовах експозиції зсув краю поглинання в плівках  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  значно більший, ніж в плівках  $As_{40}S_{60}$ . Зміна оптичних параметрів плівок обумовлена структурними перетвореннями, що

відбуваються в них під дією лазерного опромінення та відпалу, і які супроводжуються зменшенням в їх матриці структурних угруповань з гомополярними зв'язками. Встановлено, що рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів у відпалених плівках значно нижчий, ніж у свіжоприготованих. Це означає, що в матриці відпалених плівок знаходиться значно менша кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As, S-S та Se-Se, які можуть полімеризуватися внаслідок дії лазерного опромінення.

### Література

1. Перспективы и возможности несеребряной фотографии / Под. ред. А.Л. Картужанского. – Л.: Химия, 1988. – 239 с.
2. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.
3. Костюкевич С.А., Шепелявый П.Е., Москаленко Н.Л. и др. Исследование процесса мастеринга компакт-дисков на неорганических фоторезистах // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2001. – Т.3, №4. – С.5-11.
4. Teteris J., Reinfelde M. Application of Amorphous Chalcogenide Semiconductor Thin Films in Optical Recording Technologies // J. of Optoelectronics and Advanced Mat., 2003. – V.5, №5. – P.1355-1360.
5. Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М., Костюкевич С.А., Кравец В.Г., Лапчук А.С. Оптические диски: история, состояние, перспективы развития. – К: Наукова думка, 2003. – 176 с.
6. Vlcek M., Stronski A., Sklenar A., Wagner T., Kasap S.O. Structure and imaging properties of  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  layers as a function

of their composition // *J.Non-Cryst. Solids*, 2000. – V.266-269, I.1-3. – P. 964-968.

7. González-Leal J.M., Prieto-Alcón R., Angel J.A., Márquez E. Optical properties of thermally evaporated amorphous  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  films // *J.Non-Cryst. Solids*, 2003. – V.315. – P. 134-143.

8. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Сторонский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. – Киев: Академперіодика, 2007. – 283 с.

9. Костюкевич С.О., Індутний І.З., Сопінський М.В. та інші. Дослідження процесів старіння неорганічних резистів на основі шарів As-S-Se // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2002. – Т.4, №1. – С. 3-8.

10. Минько В.І., Шепелявий П.С., Романенко П.Ф. та інші. Дослідження змін експозиційних характеристик халькогенидних фоторезистів з часом зберігання // Оптоелектроника и полупроводниковая техника, 2003. – Вып. 38. – С. 106-113.

11. Rubish V.M., Guranich O.G., Rubish V.V. Structure and properties of  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  glasses // *Photoelectronics*, 2007. – №16. – P. 41-45.

12. Shpak I.I., Studenyak I.P., Semak D.G., Kranjcec M., Rubish V.V., Rubish V.M. Composition dependence and interrelation between optical-refractometric and thermo-optical parameters of vitreous alloys  $(As_2S_3)_{100-x}(As_2Se_3)_x$  // *Ukr.J.Phys.*, 2007. – V.52, №4. – P. 367-371.

13. Swanepoul R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J.Phys.E: Sci. Instrum.*, 1983. – V.16. – P. 1214-1222.

14. Mykaylo O.A., Kaynts A.I., Rubish V.M. et.al. Structural transformations and optical properties of glasses and thin films of the  $As_2S_3 - As_2Se_3$  system // *Abstr. 1<sup>st</sup> Intern. Symposium on Innovations in Advanced Mat. for Electronics & Optics (ISIAMEO-1-La Rochell 2006)*. – La Rochell, France, 2006. – V.3. – P. 6.

15. Rubish V.M., Stefanovich V.O., Guranich O.G., Rubish V.V., Kostiukevych S.A., Kryuchyn A.A. Raman spectra and optical properties of thin  $As_{40}S_{60}$  and  $As_{40}S_{50}Se_{10}$  films // *Ukr.J.Phys. Optics*, 2007. – V.8, №2. – P. 69-77.

16. Гера Е.В., Мар'ян В.М., Стефанович В.О. та інші. Фотоіндуковані перетворення в аморфних плівках на основі халькогенідів миш'яку та сурми // Тези доп. конф. НАНСИС 2007. – Київ, Україна, 2007. – С. 410.

17. Риган М.Ю., Штець П.П., Рубіш В.В. та інші. Особливості одержання та структура халькогенидних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2007. – Т.9, №3. – С. 145-156.

18. Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films // *J. of Optoelectronics and Advanced Mat.*, 2002. – V.4, №3. – P. 611-629.

19. Todorov R., Iliev 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.

20. Рубіш В.М., Стефанович В.О., Рубіш В.В. та інші. Вплив опромінення на структуру і властивості світлочутливих плівкових конденсатів  $As_2S_3$  // *Металлофізика и новейшие технологии*, 2006. – Т.28, №5. – С. 643-655.

21. Шпотюк О.И., Шварц К.К., Корнелюк В.Н., Шунин Ю.Н., Пирогов Ф.В. Деструкционно-полимеризационные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. – Изд-во ИФ Латвийской АН, 1991. – 105 с.

22. Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С., Тарнай А.А., Кириленко В.К. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенидних склоподібних напівпровідниках // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2004. – Т.2, – №2. – С. 417-440.

# PHOTO- AND THERMOINDUCED CHANGES OF OPTICAL PARAMETERS FOR THIN FILMS $As_{40}S_{48}Se_{12}$

**M.M. Pop<sup>1</sup>, E.V. Gera<sup>2</sup>, O.G. Guranich<sup>2</sup>, V.M. Rubish<sup>2</sup>,  
I.I. Shpak<sup>1</sup>, D.G. Semak<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Uzhhorod National University, 54 Voloshyna Str., 88000 Uzhhorod, Ukraine

<sup>2</sup>Uzhhorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information  
Recording NASU, 4 Zamkovi Skhody Str., Uzhhorod, 88000 Ukraine,  
e-mail: center\_uzh@email.uz.ua

The investigation results of transmission spectra for thin films  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  depending on exposure and heat treatment conditions are given. It was established that illumination ( $\lambda=530 \mu\text{m}$ ) and annealing of films bring about absorption edge shift into longwave region. The values of pseudoforbidden gap width  $E_g$  and refractive index  $n$  of films are determined. Optical parameters changes of films are conditioned by the photo- and thermostructural transformations that take place in them under illumination and annealing.