

О. Кондрат¹, Н. Попович¹, Р. Голомб¹, О. Петраченко¹, В. Лямаєв²,
Н. Цуд^{2,3}, В. Міца¹

Процеси самоорганізації в тонкоплівкових $As_{40}Se_{60}$ наночастиках при нормальних умовах та при дії лазерного опромінення

¹Інститут фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету, вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна

²Sincrotron Elettra, Area Science Park, Basovizza (Trieste), Italy

³Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Surface and Plasma Science, Prague, Czech Republic

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджена структура ближнього порядку приповерхневих наночастинок тонких плівок $a-As_{40}Se_{60}$ при нормальних умовах та її зміни під дією лазерного опромінення з енергією фотонів, близькою до ширини забороненої зони. Проаналізовані форма і енергетичне положення фотоемісійних піків As 3d та Se 3d аморфних та опромінених лазером плівок $a-As_{40}Se_{60}$. Виявлені і описані відмінності у інтенсивності компонент піків, стимульовані лазерним опроміненням. Розраховані відносні вклади атомів As і Se в As 3d та Se 3d спектри, їх структурна природа і обчислена композиція поверхневих наночастинок. Запропонована атомарна модель, що описує стимульовані процеси самоорганізації в поверхневих наночастиках плівок $As_{40}Se_{60}$.

Ключові слова: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, аморфна плівка, лазерне опромінення, структурні одиниці.

Стаття постуила до редакції 08.06.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), відкриті Н.А. Горюновою і Б.Т. Коломійцем в 1955 році [1], займають особливе місце серед неупорядкованих напівпровідників, оскільки їх дослідження послужили основою для створення загальних уявлень про електронні явища в неупорядкованих структурах [2, 3]. Значний інтерес до аморфних халькогенідів був спричинений їх гнучкими структурними, електронними та оптичними властивостями і широким діапазоном можливих застосувань [4]. Багато властивостей халькогенідних стеклов визначаються чутливістю до світла з енергією, близькою до ширини забороненої зони. Фотони можуть впливати на електричні, хімічні, оптичні, об'ємні або механічні властивості стеклов [5, 6]. Спричинені цим впливом зміни можуть бути тимчасовими, метастабільними або постійними. Численні застосування халькогенідних матеріалів, особливо у тонкоплівковому виконанні, базуються саме на таких ефектах [7, 8].

Загалом, фотоіндуковані ефекти, як вважають, пов'язані зі збудженням електронів через заборонену зону (наприклад фотозатемнення [9, 10]) і, як наслідок, зміщення атомів (наприклад, при

фотокристалізації [11], фотопотворщенні [12], і оптико-механічних ефектах [8]). Недавні дослідження фотоіндукованих ефектів, таких як фотопотворщення халькогенідних плівок вказують на рівномірне розширення матеріалу з фоторелаксацією, але інші дослідження вказують на фотоіндуковане окислення, як основний ефект [13 - 15]. Таким чином, важливо розуміти роль умов навколишнього середовища в спостережуваних фотоіндукованих явищах.

Для дослідження та характеристики структури некристалічних халькогенідів на нанорівні були застосовані різні експериментальні методи, в тому числі традиційні методи дифракції нейтронів і комбінаційного розсіювання світла [16]. Також для інтерпретації експериментальних результатів використовується структурне моделювання, наприклад, наближення молекулярної динаміки (МД) і першопринципні розрахунки [17].

Для новітніх нелінійних оптичних пристроїв на основі ХСН, втрати при поширенні в хвилеводі є важливим чинником визначення можливостей їх практичного застосування [18]. Поглинання на гомополярних і обірваних зв'язках та окисленні поверхні збільшують втрати світла у плівках ХСН [18, 19]. Тому важливо проводити характеризацію

поверхні плівок ХСН, одержаних різними методами.

У даній роботі приведені результати дослідження фотоіндукованих структурних змін у приповерхневих нанощарах аморфних тонких плівок $As_{40}Se_{60}$ на атомному рівні (I), визначення впливу дії повітря на структуру поверхні (II), і, нарешті, порівняння типів і концентрацій різних структурних одиниць (с.о.) в плівках $As_{40}Se_{60}$ до і після опромінення лазером (III) за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС).

I. Методика досліджень

Аморфні халькогенідні плівки $As_{40}Se_{60}$ були одержані методом термічного випаровування об'ємного скла, яке було попередньо одержано методом розплаву суміші високочистих компонент (99,999 %) As та Se у відкачених кварцових ампулах із послідовним загартуванням розплаву. Виготовлення плівок здійснювалося термічним випаровуванням скла у вакуумі і осадженням на кремнієві підкладки. Опромінення плівок He-Ne (632,8 нм) лазером з густиною потужності 50 мВт/см² здійснювалося на повітрі при кімнатній температурі протягом 3 год. Інтенсивність випромінювання лазера і час експозиції вибиралися, виходячи з результатів попередніх досліджень стекол As-Se методом КР спектроскопії.

Для одержання фотоemisійних спектрів було використано джерело рентгенівського випромінювання Mg K_{α} ($h\nu = 1253,6$ eV). Фотоemisійні вимірювання були проведені в Materials Science Beamline (MSB) лабораторії синхротрону Elettra в м. Трієст (Італія). Перед вимірюваннями з метою видалення забруднень поверхня плівок піддавалася короткочасному Ag-іонному бомбардуванню.

Спектри основних рівнів As 3d та Se 3d свіженанилених та опроміненних лазером плівок $As_{40}Se_{60}$ були виміряні із роздільною здатністю 1 eV мультіканальним напівсферичним аналізатором RHOIBOS 150. Технічні аспекти процесу вимірювання та обробки результатів описані детально в [20 - 22].

II. Результати та їх обговорення

2.1. Рентгенофотоелектронні спектри неопроміненої та опроміненої лазером аморфних $As_{40}Se_{60}$ плівок.

Спектри основних рівнів Se 3d та As 3d аморфної неопроміненої (A) та опроміненої лазером (B) плівок $a-As_{40}Se_{60}$ разом з результатами розбивки на компоненти приведені на рисунку 1. Розбиття на компоненти спектру Se неопроміненої плівки (рис. 1, а) дало змогу встановити, що структура ближнього

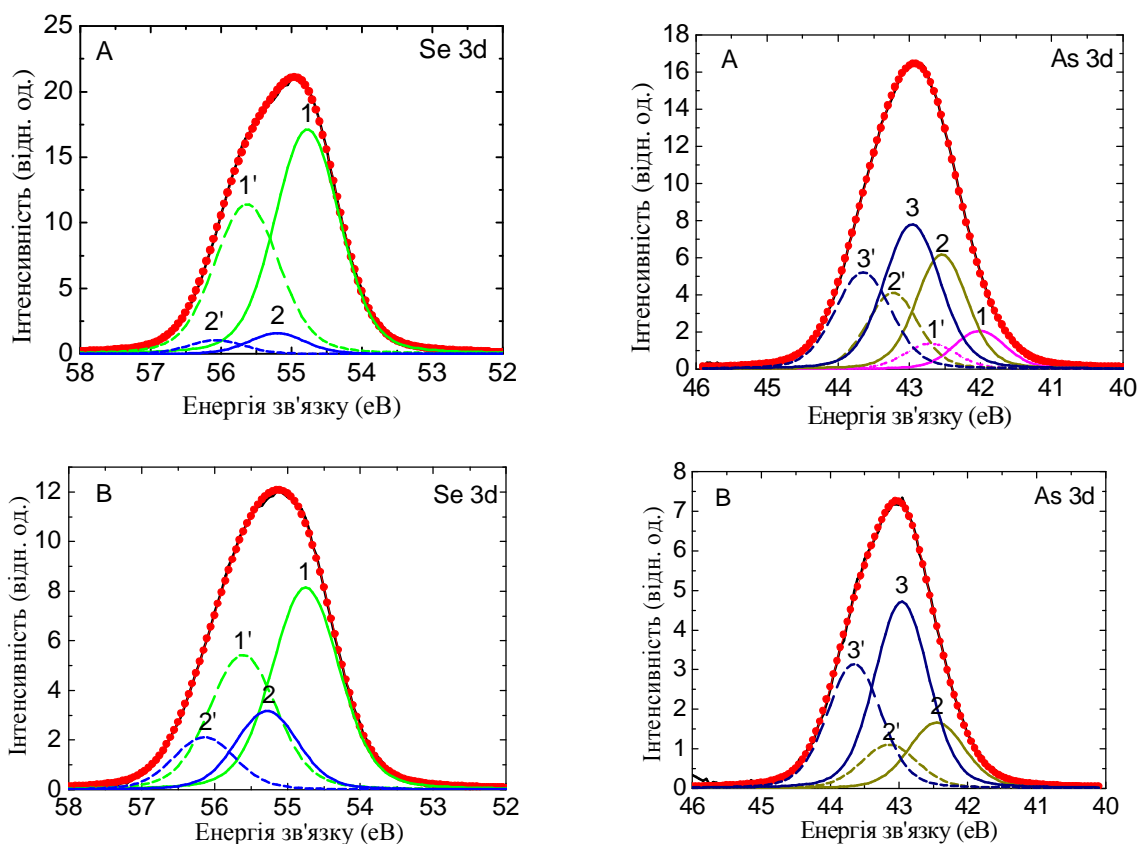


Рис. 1. Спектри основних рівнів (червоні кружечки) Se 3d і As 3d та результати розбивки на компоненти (чорна суцільна лінія) аморфної (A) та опроміненої лазером (B) плівок $As_{40}Se_{60}$. Компоненти піку Se 3d: As-Se-As (1), As-Se-Se (2); компоненти піку As 3d: Se-As-2As (1), 2Se-As-As (2), As-3Se (3). Суцільні та штрихові лінії позначають відповідно $3d_{5/2}$ й $3d_{3/2}$ піки

Таблиця 1

Енергії зв'язку ($E_{зв}$, eВ) та напівширина (FWHM, eВ) компонент піку, визначених за допомогою процедури розбивки РФ спектрів Se 3d та As 3d півки $As_{40}Se_{60}$ та їх відносна кількість (площа, %) (для $3d_{5/2}$ компоненти кожного дуплету).

| Номер відповідного піку | Основний рівень/компонента | Аморфний зразок | | | Опромінений зразок | | |
|-------------------------|----------------------------|-----------------|----------|----------|--------------------|----------|----------|
| | | $E_{зв}$, eВ | FWHM, eВ | Площа, % | $E_{зв}$, eВ | FWHM, eВ | Площа, % |
| | <u>Se 3d:</u> | | | | | | |
| пік 1 | As-Se-As | 54,77 | 1,08 | 93 | 54,75 | 1,08 | 73 |
| пік 2 | Se-Se-As | 55,20 | 0,94 | 7 | 55,28 | 1,00 | 27 |
| | <u>As 3d:</u> | | | | | | |
| пік 1 | Se-As-2As | 42,01 | 0,85 | 12 | - | - | - |
| пік 2 | 2Se-As-As | 42,54 | 0,85 | 37 | 42,45 | 0,97 | 27 |
| пік 3 | As-3Se | 42,96 | 0,94 | 51 | 42,96 | 0,92 | 73 |

порядку такої півки містить As-Se-As (~ 54,7 eВ, пік 1) і As-Se-Se (~ 55,2 eВ, пік 2) структурні одиниці (с.о.). Положення піку 1 узгоджується із [23] і є характерним для с.о. As-Se-As у кристалічному As_2Se_3 , а характеристика піку 2 корелює із даними, наведеними в [24]. Слід відмітити, що піки, які б відображали Se-Se зв'язки, тобто наявність структурних одиниць Se-Se-Se у РФ спектрі Se 3d як аморфної, так і опроміненої півки не виявлені. Аналіз (розбиття на компоненти) спектру As 3d неопроміненої півки $As_{40}Se_{60}$ (рис. 1,а) дав змогу ідентифікувати наступні с.о.: 2As-As-Se (~ 42 eВ, пік 1), 2Se-As-As (~ 42,5 eВ, пік 2) і As-3Se (~ 43,0 eВ, пік 3). Енергетичне положення піків 1 і 3 узгоджується з літературними даними для відомих хімічних координацій миш'яку: As_4Se_4 та As_2Se_3 [24 - 27].

Із рис. 1,б видно, що в РФС спектрі As 3d опроміненої півки зникає компонента 2As-As-Se (~ 42 eВ, пік 1), має місце відносна зміна інтенсивностей піків між компонентами обох спектрів і загальне зменшення інтенсивностей спектрів. Детальний аналіз цих змін буде приведений нижче.

2.2. Аналіз лазерно-індукованих перетворень

У таблиці 1 наведені енергії зв'язку, напівширини піків та відносні площі компонент кожного піку, одержані із розбивки РФС на компоненти. Аналіз спектру Se 3d показує, що приповерхневі наночасти (рентгенофотоелектронна спектроскопія дає можливість одержувати інформацію про структуру з глибини до 3 нм) неопроміненої півки $As_{40}Se_{60}$ побудовані в основному із стехіометричних с.о. As-Se-As (93 %). Детектування 7 % Se-Se-As с.о. свідчить про наявність у структурі півки також с.о. з гомополярними Se-Se зв'язками. У спектрі As 3d цієї ж півки основною (51 %) компонентою є пік, що характеризує наявність стехіометричних с.о. As-3Se. Однак, слід відмітити також значний (37 %) вміст замкнутих молекул As_4Se_4 , які складаються виключно із с.о. 2Se-As-As. Ця компонента є доміантною у РФ спектрі As 3d неопроміненої As-збагаченої півки $As_{50}Se_{50}$ [22]; тут також був виявлений незначний вміст вільного As (As-3As с.о.

на ~ 41,5 eВ) [22], який не спостерігається в структурі поверхневих наночасти півки a- $As_{40}Se_{60}$. Отже, має місце строга кореляція між складом півки і структурними одиницями, з яких утворена півка. Це підтверджується також наявністю 12 % структурних одиниць Se-As-2As в неопроміненій півці $As_{40}Se_{60}$, в той час як у миш'якозбагаченій півці a- $As_{50}Se_{50}$ їх було виявлено 19 % [22].

Лазерне опромінення півки a- $As_{40}Se_{60}$ призвело до суттєвого перерозподілу компонент у рентгенофотоелектронних спектрах основних рівнів As 3d та Se 3d (рис. 1). Як видно з таблиці 1, має місце суттєве зменшення до 73 % кількості с.о. As-Se-As порівняно із 93 % в аморфному неопроміненому зразку і одночасне зростання кількості Se-збагачених с.о. As-Se-Se (від 7 % для неопроміненого до 27 % для опроміненого зразка), тобто в структурі півки спостерігається формування додаткових гомополярних Se-Se зв'язків. У РФС спектрі As 3d півки a- $As_{40}Se_{60}$ після опромінення повністю зникає As-збагачена компонента Se-As-2As, зменшується вміст молекул As_4Se_4 (пік 2) і при цьому суттєво зростає кількість стехіометричних As-3Se с.о., що корелює із збільшенням кількості As-Se-Se с.о. у спектрі Se 3d.

2.3. Процеси самоорганізації в приповерхневих наночасти півки $As_{40}Se_{60}$ при нормальних умовах та при лазерному опроміненні

Аналіз площ спектрів Se 3d і As 3d дозволив розрахувати стехіометрію поверхні неопроміненої та опроміненої лазером півки a- $As_{40}Se_{60}$. Результати розрахунків приведені в таблиці 2, де вказані процентний вміст Se та As в досліджуваних зразках, а також відношення As/Se. Як видно із таблиці 2, при формуванні півки на основі халькогенідного скла c- $As_{40}Se_{60}$ за нормальних умов приповерхневі наночасти мають композицію $As_{42}Se_{58}$. Збагачення півки атомами As пояснюється особливостями технології виготовлення тонких півки і спостерігалось також іншими авторами [28, 29], згідно з якими відношення As/Se у приповерхневих шарах півки a- $As_{50}Se_{50}$ у вакуумі складає 1,33, а при контакті з повітрям різко зменшується до 0,94. Це підтверджується також нашими попередніми

Таблиця 2

Атомна концентрація та відношення As/Se для аморфної та опроміненої лазером плівок

| As ₄₀ Se ₆₀ | | | |
|--|-------|-------|-------|
| Зразок As ₄₀ Se ₆₀ | As, % | Se, % | As/Se |
| аморфний | 42 | 58 | 0,71 |
| опромінений | 33 | 67 | 0,49 |

дослідженнями структури поверхневих нанощарів плівки стехіометричного складу, $a-As_{40}Se_{60}$, ще більш поверхнево чутливим методом синхротронної фотоелектронної спектроскопії [21], згідно з яким композиція плівки, напиленої із скла $As_{40}Se_{60}$, на глибині $\sim 0,1$ нм відрізняється від складу вихідного матеріалу і є $As_{45}Se_{55}$.

Дані РФС спектроскопії вказують на те (див. табл. 2), що опромінення плівки на повітрі лазером з енергією, близькою до ширини забороненої зони, призводить до втрати миш'яку на поверхні і формування структури $As_{33}Se_{67}$. Подібні фотоіндуковані зміни також спостерігалися іншими авторами і різні припущення стосовно цього описані авторами [22]. У роботі [21] нами запропонована атомарна модель індукованих процесів самоорганізації у приповерхневих ($\sim 0,1$ нм) тонкоплівкових нанощарах $As_{40}Se_{60}$. Згідно з цією моделлю контакт плівки, напиленої із скла $As_{40}Se_{60}$, з повітрям призводить до руйнування As-As зв'язків як найслабших у сполучі внаслідок процесу оксидації миш'яку і ревіпаровування As-O з приповерхневих шарів. Лазерне опромінення такої структури стимулює дифузійні процеси: з одного боку атоми As дифундують з глибших шарів до поверхні через механізм розриву зв'язків для зменшення градієнту концентрації миш'яку, який виник при контакті з повітрям. При цьому відбувається подальше окислення As і ревіпаровування As-O з поверхні, що призводить до подальшого зменшення вмісту миш'яку в приповерхневих шарах плівки. З іншого боку, має місце дифузія атомів карбону в плівку і формування додаткових C-C і C-Se зв'язків [21]. Кореляція одержаних результатів про структуру приповерхневих нанощарів плівки $As_{40}Se_{60}$ методом РФС (див. табл.1 і 2) з результатами, наведеними в [21], підтверджує достовірність моделі, що описує

стимульовані процеси самоорганізації в структурі плівок.

Аналогічні дослідження структури та її фотоіндукованих змін нами були здійснені для плівок $As_{50}Se_{50}$ і описані детально в [22]. Було виявлено, що за нормальних умов приповерхневі нанощари плівки $As_{50}Se_{50}$ мають композицію $As_{40}Se_{60}$, а опромінення лазером призводить до формування структури $As_{33}Se_{67}$. Беручи до уваги, що для неопроміненої та опроміненої лазером плівок $As_{40}Se_{60}$ ми одержуємо композиції $As_{42}Se_{58}$ і $As_{33}Se_{67}$ відповідно (табл. 2), стає очевидним, що структура поверхні плівок $As_xSe_{(100-x)}$ ($x = 40, 50$) слабо залежить від складу вихідного скла і обумовлюється переважно процесами самоорганізації за участю дифузійних процесів і процесів оксидації.

Висновки

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії охарактеризовані індуковані повітрям та лазерним опроміненням з енергією фотонів, близькою до ширини забороненої зони, локальні структурні зміни у приповерхневих нанощарах плівки $a-As_{40}Se_{60}$. Аналіз результатів дав змогу встановити, що: 1) внаслідок особливостей технологічного процесу напилення плівок і процесів оксидації поверхні плівки при нормальних умовах склад поверхні плівки стає відмінним від композиції вихідного скла; 2) лазерне опромінення призводить до формування додаткових Se-Se-As і As-3Se с.о. із одночасним зникненням 2As-As-Se с.о., що означає формування додаткових Se-Se зв'язків і зменшення кількості As-As зв'язків; 3) підтверджено правомірність атомарної моделі, що описує процеси самоорганізації в приповерхневих тонкоплівкових нанощарах $As_{40}Se_{60}$.

Автори висловлюють подяку доктору М. Верещу (Інститут фізики та оптики Академії наук Угорщини, Будапешт) за допомогу при лазерному опроміненні зразків, доктору К.Ч. Прінцу (Синхротрон Elettra, Трієст, Італія) за допомогу в організації експерименту та обговоренні результатів. Дослідження в рамках проекту 20100175 виконані при підтримці Міжнародного центру теоретичної фізики (ICTP) в лабораторії MSB, синхротрон Elettra (Трієст, Італія).

- [1] В.Т. Kolomiets, Phys. Stat. Sol. 7, 359;713 (1964).
- [2] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials (Oxford Univ. Press, London, England, 1971).
- [3] А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твёрдые тела: Пер. с нем. (Мир, Москва, 1986).
- [4] A.V. Kolobov, J. Tominaga, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 14, 677 (2003).
- [5] К. Tanaka, Rev. Solid. St. Sci. 4, 641 (1990).
- [6] К. Shimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliott, Adv. Phys. 44, 475 (1995).
- [7] N.P. Eisenberg, M. Manevich, M. Klebanov, S. Shutina, V. Lyubin, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 2426, 235 (1995).

- [8] P. Krecmer, A.M. Moulin, R.J. Stephenson, T. Rayment, M.E. Welland, S.R. Elliott, *Science* 277, 1799 (1997).
- [9] V.L. Averyanov, A.V. Kolobov, B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin, *J. Non-Cryst. Solids* 45, 343 (1981).
- [10] V.M. Lyubin, V.K. Tikhomirov, *J. Non-Cryst. Solids* 114, 133 (1989).
- [11] K. Tanaka, K. Ishida, *J. Non-Cryst. Solids* 227-230, 673 (1998).
- [12] H. Hamanaka, K. Tanaka, A. Matsuda, S. Iizima. *Solid State Commun.* 19(6), 499 (1976).
- [13] J.S. Berkes, S.W. Ing, W.J. Hillegas, *J. Appl. Phys.* 42, 4908 (1971).
- [14] E. Márquez, J.M. González-Leal, R. Prieto-Alcón, R. Jiménez-Garay, M. Vlcek, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 3128 (1999).
- [15] J. Dikova, N. Starbov, K. Starbova. *J. Non-Cryst. Solids* 167, 50 (1994).
- [16] R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson, M. Veres, *Phys. Status Solidi C* 7(3-4), 885 (2010).
- [17] O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, V. Mitsa, O. Petrachenkov, M. Koós, M. Veres. *Phys. Status Solidi C* 7(3-4), 893 (2010).
- [18] Duk-Yong Choi, Steve Madden, Douglas Bulla, Rongping Wang, Andrei Rode, Barry Luther-Davies, *J. Appl. Phys.* 107, 053106 (2010).
- [19] H. Valdes, M. Sanches-Polo and C.A. Zador, *Latin American Applied Research* 33, 219 (2003).
- [20] O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, V. Mitsa, V. Lyamayev, N. Tsud, V. Cháb, V. Matolín, K.C. Prince, *Thin Solid Films* 520, 7224 (2012).
- [21] O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, V. Mitsa, V. Lyamayev, N. Tsud, V. Cháb, V. Matolín, K.C. Prince, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, 2910 (2012).
- [22] О. Кондрат, Н. Попович, Р. Голомб, О. Петраченко, В. Лямаєв, Н. Цуд, В. Міца, *Фізика І Хімія Твердого Тіла* 13(1), 77 (2012).
- [23] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical surface analysis*, Vol. 1, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1993).
- [24] C.D. Wanger, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division (Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979).
- [25] P.R. Sarode, K.J. Rao, M.S. Hegd, C.N.R. Rao, *J. Phys. C.* 12, 4119 (1979).
- [26] T. Ueno, A. Odajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, L501 (1981).
- [27] T. Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, 1469 (1983).
- [28] S. Krishnaswami, H. Jain, A.C. Miller, *Journ. of Optoelect. and Adv. Mat.* 3(3), 695 (2001).
- [29] Ю.Ю. Бабинец, Ю.Б. Гвардионов, Л.Г. Кеслер, В.М. Мица, *Квант. електроника* 38, 94 (1990).

O. Kondrat¹, N. Popovych¹, N. Golomb¹, O. Petrachenkov¹, V. Lyamayev²,
N. Tsud^{2,3}, V. Mitsa¹

Self-Organization Processes in As₄₀Se₆₀ Thin Film Nanolayers Stored Under Ambient Conditions and Under Laser Irradiation

¹*Institut Physics and Chemistry of Solids, Uzhgorod National University, Ukraine*

²*Synchrotron Elettra, Area Science Park, Basovizza (Trieste), Italy*

³*Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Surface and Plasma Science, Prague, Czech Republic*

Near order structure of the surface nanolayers of the thin amorphous films a-As₄₀Se₆₀ under ambient conditions and its changes under the influence of near bandgap laser illumination, investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The shape and energy position of the photoemission peaks of As 3d and Se 3d in amorphous and laser-irradiated a-As₄₀Se₆₀ films were analyzed. Identified and described the differences in the intensity peak components, stimulated by laser irradiation. The estimated relative contributions of As and Se atoms in the As 3d and Se 3d spectra, their structural nature and composition of the surface nanolayers calculated. The atomic model of the stimulated self-organization processes in As₄₀Se₆₀ thin film surface nanolayers is proposed.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, amorphous film, laser irradiation, structural units.