

УДК 537.311.322

М.М. Мальованик

Оптико-рефрактометричні дослідження багат шарової структури a-Se/As₂S₃

*Ужгородський національний університет, кафедра твердотільної електроніки,
вул. Підгірна, 46, 88000, м.Ужгород, E-mail: malyov@torba.com*

Досліджувався вплив фотостимульованої взаємодифузії на оптичні властивості аморфної багат шарової структури (БС) a-Se/As₂S₃: зміну коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ і показника заломлення n . По одноосциляторній моделі Уемпла і Ді-Доменіко розраховані значення дисперсійної енергії E_d , енергії електронного осцилятора E_0 для вихідних і фотооброблених зразків. Одноосциляторне оптико-рефрактометричне співвідношення застосоване для встановлення взаємозв'язку між показником заломлення і шириною забороненої зони при дифузійних процесах в БС.

Ключові слова: багат шарова структура, оптичний запис, дифузія, оптичне поглинання, дисперсія.

Стаття постуила до редакції 15.01.2001; прийнята до друку 22.01.2001

I. Вступ

Створення на основі аморфних напівпровідників багат шарових структур, подібних напівпровідниковим надграткам, відкриває нові можливості керування властивостями цих матеріалів, дослідження квантово-розмірних ефектів, характеристик границь розділу, електронних процесів в них. Можливість утворення нових фаз на границях розділу за рахунок взаємодифузії компонентів шарів БС повинна значним чином розширити можливості модифікації властивостей некристалічних матеріалів, а також дозволяє здійснювати індуковані зміни в них, наприклад, оптичний запис інформації. Дослідження оптичних властивостей БС може дати додаткову інформацію про характер дифузійних процесів між шарами, можливість керування процесами запису інформації цим методом. Тому доцільним було провести дослідження впливу освітлення на зміну коефіцієнту поглинання, показника заломлення,

дисперсійних характеристик БС a-Se/As₂S₃, на яких можна здійснювати ефективний побітовий та голографічний запис інформації [1].

II. Експериментальні дослідження

БС a-Se/As₂S₃ та аморфні плівки Se і As₂S₃ були виготовлені вакуумним термічним напиленням. В якості підкладок використовувалися стекла типу Corning та Al₂O₃. Період модуляції БС контролювався вимірюваннями малокутової рентгенівської дифракції (МРД) і в наших дослідженнях становив $L=7-10$ нм. Освітлення здійснювалося He-Ne лазером ($\lambda=0,63$ мкм) потужністю $P=0,2$ Вт/см². Оскільки при дослідженнях МРД виявилось, що має місце взаємодифузія шарів у БС, то коефіцієнт фотодифузії D_ϕ визначався із спаду інтенсивності першого піку МРД.

Вимірювання показника заломлення n та товщини d здійснювалися інтерференційним [2] та еліпсометричним методами. Коефіцієнт поглинання α обчислювався з використанням спектрів пропускання зразків [3].

III. Експериментальні результати та їх обговорення

Дослідження спаду інтенсивності першого піку МРД при фотообробці дало змогу визначити коефіцієнт фотодифузії D_ϕ [4]:

$$\frac{d}{dt} \left[\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \right] = - \frac{8\pi^2}{L^2} D_\phi, \quad (1)$$

який у випадку БС a-Se/As₂S₃ становив $D_\phi = 7.2 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$.

Представляло інтерес дослідити вплив дифузійних процесів при освітленні на оптичні властивості БС a-Se /As₂S₃. Експериментальні дослідження краю поглинання однорідних плівок і БС на їх основі показали, що загальний вид кривих $\alpha(h\nu)$ в обох випадках подібний, а це свідчить про можливість, в певному наближенні, усереднювати результати досліджень поглинання сукупності певного

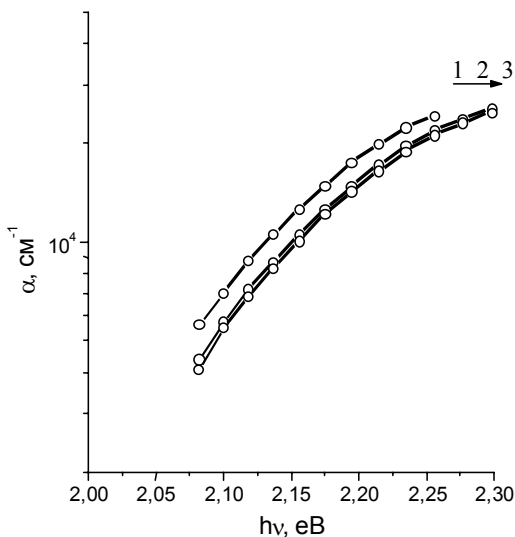


Рис. 1. Зсув краю поглинання аморфної БС a-Se/As₂S₃ при засвітці He-Ne лазером ($\lambda=0,63\mu\text{м}$, $P=0,2\text{Вт}/\text{см}^2$):

- 1 – свіжонапилений зразок,
- 2 – засвічений $t=2\text{год}$, 3 – $t=4\text{год}$.

типу плівок в БС аналогічно плівкам відповідної загальної товщини і складу.

На рис. 1 представлені краї поглинання свіжонапиленої та засвіченої БС. Із залежності $(\alpha \cdot h\nu)^K = \text{const} \cdot (h\nu - E_g)$ екстраполяцією можна визначити ширину забороненої зони аморфного напівпровідника [5]. В наших дослідженнях E_g , значення якої приведені в табл. 1, визначалася для $K=1/2$. Як відомо, існує хороша кореляція між усередненою мольною енергією зв'язку і шириною забороненої зони: матеріалам з більшою E_g відповідає більша енергія зв'язку між атомами [6]. В БС a-Se /As₂S₃ в результаті фотодифузії утворюється неперервний ряд твердих розчинів As-S-Se і оскільки гетерополярні зв'язки сильніші за гомополярні, то середня енергія зв'язку твердого розчину As-S-Se більша за середню енергію зв'язків As-S і Se-Se. В результаті цього ширина забороненої зони БС збільшується, про що свідчить зсув краю поглинання у високоенергетичну область. Аналогічні результати по зсуву краю були отримані і для об'ємних стекол (As₂S₃)_x(GeS₂)_{1-x} та (As₂Se₃)_x(GeSe₂)_{1-x} [7] при зміні їх складу. При введенні атомів з більш сильними зв'язками Ge-S і Ge-Se в As-S і As-Se ширина забороненої зони збільшувалася.

Вимірювання показника заломлення інтерференційним методом та врахування дисперсії n в сукупності з вимірюваннями поглинання, МРД дають додаткову інформацію про структуру аморфних плівок та процеси, які в них протікають. Інтерференційним методом було проведено дослідження спектрів $n(\lambda)$ в області фундаментального поглинання для БС a-Se /As₂S₃, аморфних плівок Se і As₂S₃ та твердого розчину As₂₂S₃₃Se₄₅, склад якого після повного змішування шарів визначався співвідношенням товщин окремих компонент БС, використовуючи спектри пропускання в області $\lambda=0,4\div 1,1\mu\text{м}$. Криві $n(\lambda)$ для досліджуваних зразків приведені на рис. 2. Як видно з рисунка, криві дисперсії показника заломлення БС розміщуються між кривими для a-Se та As₂S₃ і при освітленні n БС зменшується, наближаючись до n As-S-

Таблиця 1

Показник заломлення n (на $\lambda=0,75\mu\text{м}$), ширина забороненої зони E_g , усереднена енергія власних коливань електронного осцилятора E_0 , енергія, яка характеризує дисперсію речовин в залежності від хімічної природи E_d аморфних плівок Se, As_2S_3 , $\text{As}_{22}\text{S}_{33}\text{Se}_{45}$ та БС a-Se/ As_2S_3 .

Матеріал	n	E_g, eV	E_d, eV	E_0, eV
a-Se	2.59	1.91	20.73	4.22
a-Se/ As_2S_3 свіжонапилений	2.43	1.93	20.25	4.61
a-Se/ As_2S_3 засвічений $t=2\text{год}$	2.42	1.94	20.12	4.68
a-Se/ As_2S_3 засвічений $t=4\text{год}$	2.39	1.95	19.71	4.75
$\text{As}_{22}\text{S}_{33}\text{Se}_{45}$	2.38	2,01	19.76	4.78
As_2S_3	2.32	2.32	18.82	4.83

Se, що узгоджується із даними роботи [8].

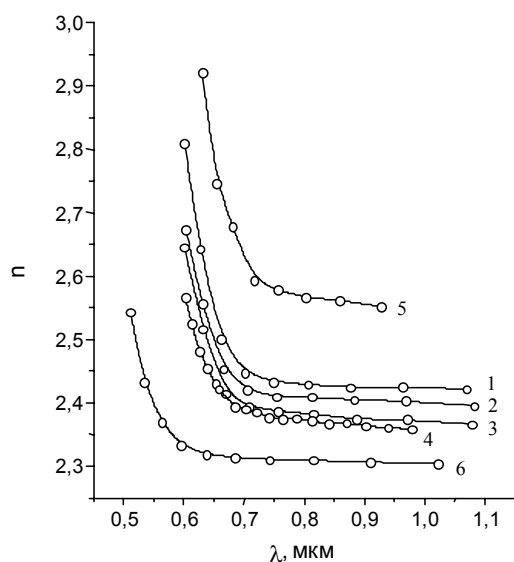


Рис. 2. Дисперсія показника заломлення аморфної БС a-Se / As_2S_3 : 1 – свіжонапилений зразок, 2 – засвічений $t=2\text{год}$, 3 – $t=4\text{год}$; 4 – твердого розчину $\text{As}_{22}\text{S}_{33}\text{Se}_{45}$, 5 – a-Se, 6 – As_2S_3 .

В області фундаментального поглинання дисперсія n досить добре описується одноосциляторною моделлю [9,10], для якої враховується лише вклад електронного осцилятора:

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d \cdot E_0}, \quad (2)$$

де E_0 – енергія власних коливань електронного осцилятора, $E_d = F/E_0$ – дисперсійна енергія (F – сила електронного

осцилятора), E – енергія, що відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення. Можна припустити, що E_0 приблизно відповідає максимуму уявної частини діелектричної сталої і може бути ідентифікована з середньою енергією переходів із валентної зони в стани зони провідності.

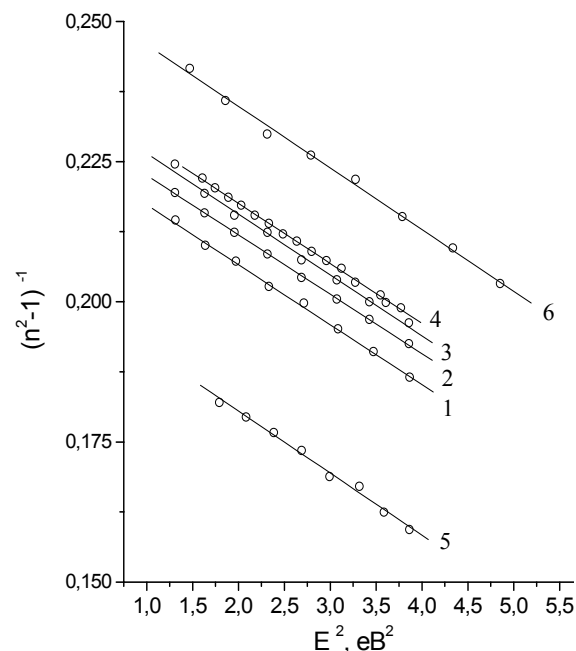


Рис. 3. Залежність $(n^2 - 1)^{-1}$ від E^2 для аморфної БС a-Se / As_2S_3 : 1 – свіжонапилений зразок, 2 – засвічений $t=2\text{год}$, 3 – $t=4\text{год}$; 4 – розчину $\text{As}_{22}\text{S}_{33}\text{Se}_{45}$, 5 – a-Se, 6 – As_2S_3 .

Графічне зображення $(n^2 - 1)^{-1}$ від E^2 дає

пряму лінію, тангенс нахилу якої відповідає значенню $1/E_d E_0$, а точка перетину з віссю ординат – E_0/E_d . На рис.3. представлено залежності $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$ для БС a-Se/As₂S₃ та аморфних плівок As₂₂S₃₃ Se₄₅, Se, As₂S₃, з яких визначено значення величин E_d, E₀ (табл.1).

Як видно з табл. 1, при переході до матеріалів з більш сильними зв'язками (Se → As-S-Se → As₂S₃) значення E_d зменшується, а E₀ збільшується, що добре узгоджується з даними роботи [7]. Оскільки, як відомо, співвідношення між E₀ і E_g може бути виражене як E₀ ≈ 2E_g, то збільшення E_g супроводжується збільшенням E₀. Автори робіт [11,12] повідомляють про протилежну зміну величин показника заломлення, E_d, E₀ для однорідних плівок As₂Se₃ та плівок системи As-S, в яких спостерігалось фотопотемніння. Ця різниця викликана відмінністю механізмів фотоіндукованих змін: при фотопотемненні має місце локальне перетворення аморфної структури певного складу, в БС – це зміна складу, на яку мають накладатися згадані фотоіндуковані зміни. Оскільки в a-Se останні слабкі, перевагу мають процеси зміни складу за рахунок дифузії. Одержані параметри дисперсійної залежності використовувалися для оцінки іонності досліджуваних плівок згідно формули Туббса [13], значення яких приведені в табл. 2:

$$f_i = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \quad (3)$$

Доменіко на основі рефрактометричних вимірювань було уточнено взаємозв'язок між показником заломлення і шириною забороненої зони іонних та ковалентних кристалів, а також аморфних напівпровідників. Замість відомого рівняння Мосса: $n^4 \cdot E_g = \text{const}$ було запропоновано співвідношення [9,10]

$$(n^2 - 1) \cdot E_t = \frac{2}{3} \beta N_c z_a N_e, \quad (4)$$

де n – показник заломлення в довгохвильовій області спектру, E_g ≈ E_t – ширина забороненої зони, приблизно рівна енергетичному порогу поглинання, N_c – координаційне число катіона, z_a – формальна хімічна валентність аніона, N_e – загальна кількість валентних електронів, β – константа, рівна (0,37 ± 0,04) eV для ковалентних матеріалів і (0,26 ± 0,04) eV для іонних матеріалів. Значення n⁴E_g та (n²-1)E_g приведені в таблиці 2. Зміна цих величин при освітленні складає ~6 і 3 % відповідно, тобто більш точніше обернену залежність між n і E_g описує співвідношення (4).

Використовуючи в одноосциляторному наближенні оптико-рефрактометричне співвідношення (ОРС), яке зв'язує псевдощільну E_g, показник заломлення n і енергію плазмових коливань електронів E_{pv} [14]

$$3\eta_2^2 \frac{n^2(h\nu) - 1}{n^2(h\nu) + 2} = \frac{4E_{pv}}{(E_{pv} + E_g)^2 - \left(\frac{2h\nu}{\eta_2}\right)^2}, \quad (5)$$

Таблиця 2

Квазіконстанти η₂ і η₃ та степінь іонності зв'язків в оптико-рефрактометричній шкалі f_i^{OP} та f_i, обчислений по формулі Туббса.

Матеріал	n ⁴ E _g	(n ² -1)E _g	η ₂	η ₃	f _i ^{OP} , %	f _i , %
a-Se/As ₂ S ₃ свіжонапильний	67,52	9,48	1,32	1,46	44.79	47,71
a-Se/As ₂ S ₃ засвічений t=2год	65,44	9,33	1,33	1,46	47.32	48.23
a-Se/As ₂ S ₃ засвічений t=4год	63,49	9,18	1,34	1,47	49.21	49.09

Цікавим є виявлення кореляції між змінами n та ширини забороненої зони E_g БС a-Se/As₂S₃. В роботах Уемпла і Ді-

можна знайти квазіконстанту η₂, яка характеризує ступінь іонності зв'язків. В наших дослідженнях зовнішнім фактором

виступала експозиція ε лазерного випромінювання, тому за експериментально одержаними залежностями $n(h\nu)$ та значенням E_g для свіжонапилених і засвічених БС a-Se/As₂S₃ із залежності $\frac{1}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f[(h\nu)^2]$ можна визначити значення η_2 (див.табл.2).

За розрахованими значенням η_2 можна обчислити степені іонності в ОР-шкалі по формулі [14]:

$$f_i^{OP} = \frac{\eta_2 - 1.18}{0.317}. \quad (6)$$

Значення f_i^{OP} приведені в таблиці 2. Як видно, при фотообробці БС ступені іонності f_i^{OP} та f_i збільшуються, що може бути пояснено утворенням сильніших зв'язків As-S-Se порівняно з As-S і Se-Se.

Для аналізу спектральної поведінки $dn/d\varepsilon$ у високоенергетичній області при переході до краю власного поглинання необхідно враховувати оптико-рефрактометричне співвідношення [14]

$$\frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu, \varepsilon) + 2}{n^2(h\nu, \varepsilon) - 1} = \left(\frac{\eta_3}{2}\right)^3 \left(1 + \frac{E_g(\varepsilon)}{E_{pv}(\varepsilon)}\right)^3 - \left(\frac{h\nu}{E_3(\varepsilon)}\right), \quad (7)$$

де E_3 – характерна енергія дисперсії, E_{pv} – визначалася із залежності (5). Побудувавши графік залежності $\frac{1}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f[(h\nu)^3]$, можна визначити квазіконстанту η_3 (див. табл. 2). Як видно, η_3 майже не змінюється ($\Delta\eta_3 \approx 0,3\%$), що підтверджує обернену залежність показника заломлення і ширини забороненої зони для БС a-Se/As₂S₃.

IV. Висновки

В результаті комплексу досліджень МРД, дисперсії показника заломлення та оптичного поглинання в БС a-Se/As₂S₃ під дією освітлення He-Ne лазера встановлено, що в результаті фотодифузії між шарами Se

і As₂S₃ з коефіцієнтом дифузії $D_{\phi} = 7.2 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів As-S-Se, середня енергія атомних зв'язків яких більша за таку для вихідної структури. Досліджено вплив утворення таких твердих розчинів на ширину забороненої зони, показник заломлення. За одноосциляторною моделлю Уемпла і Ді-Доменіко розраховані значення дисперсійної енергії E_d та енергії електронного осцилятора E_0 . Встановлено, що із зменшенням n ширина забороненої зони E_g збільшується з точністю до квазіконстанти η_3 .

Автор виражає подяку проф. Кикинеші О.О. та доц. Росолі І.Й. за надану допомогу при обговоренні результатів досліджень.

- [1] V.Palyok, A.Mishak, I.Szabo, D.Beke, A.Kikineshi. Photoinduced transformations and holographic recording in nanolayered a-Se/As₂S₃ and AsSe/As₂S₃ films // *Appl. Phys. A* **68**, pp. 489-492 (1999).
- [2] Г.С.Черемухин, Б.В. Кириенко, Е.К.Гурдин. Расчет оптических характеристик пленки // *ОМП*, **6**, сс. 13-15 (1976).
- [3] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*. -М.: Наука, 336 с. (1987).
- [4] S.M. Prokes, K.L. Wang. Interdiffusion measurements in asymmetrically SiGe/Si superlattices // *Appl.Phys.Lett*, **56(26)**, pp. 2628-2630 (1990).
- [5] Н.Мотт, Э.Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. -М.: Мир, **1**, 368 с. (1982).
- [6] А.Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. - М.: Мир, 1986, 556 с.

- [7] И.Й. Росола. Дисперсия показателя преломления в стеклах системы $As_2S_3 - GeS_2$ // *УФЖ*, **27(9)**, сс. 1410 – 1411 (1982).
- [8] V.Palyok, M.Malyovanik. Photoinduced extention and optical recording in a-Se/ As_2S_3 multilayers // *JOAM*, **1(3)**, pp. 77-80 (1999).
- [9] S.H. Wemple, M. Di Dominico. Behaviour of the dielectric constant in covalent and ionic materials // *Phys.Rev. B*, **3(4)**, pp. 1338-1352 (1971).
- [10] S.H. Wemple. Refractive - index behaviour of amorphous semiconductors and glasses // *Phys.Rev.B* **7(8)**, pp. 3767-3777 (1973).
- [11] А.В.Стронський, М.Влчек, А.Скленарж, П.Ф.Романенко, С.А.Костюкевич. Светочувствительные свойства слоев $As_{40}Se_{60}$ // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, **34**, сс. 65-71 (1999).
- [12] A.Stronski, M. Vicek, A.Sklenar. Photoinduced structural changes in $As_{100-x}S_x$ layers // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **3(3)**, pp. 394-399 (2000).
- [13] M.R. Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys. Stat. Sol.*, **41(1)**, pp. K61-K64 (1970).
- [14] А.Н. Борец. Соответствие между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ // *УФЖ*, **25(4)**, сс. 680-681 (1980).

М.М. Malyovanik

Optical-Refractometric Investigations of α -Se/ As_2S_3 Multilayers Structure

*Uzhgorod National University, Department of Solid State Electronics,
Pidhirna Str., 46, 88000, Uzhgorod, E-mail: malyov@torba.com*

The influence of interdiffusion on optical properties of amorphous multilayer structure a-Se/ As_2S_3 was investigated. Especially the changes of absorption coefficient $\alpha(h\nu)$ and the index of refraction n were examined. One-oscillator model of Wemple and Di Dominico was for the calculations of the dispersion energy E_d , electron oscillator energy E_0 for initial and phototreated samples. One-oscillator optical-refractometric equation was used determine the interconnetion between the index of refraction and bandgap width at interdiffusion processes in such multilayer.