

М.М. Мальованик¹, М.М. Шипляк¹, А. Чік², К. Сангуні³, В. Токач⁴

Фото- і термостимульована дифузія в багатошарових структурах типу $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}/\text{As}_2\text{S}_3$

¹ Інститут фізики і хімії твердого тіла, вул. Волощина, 54, Ужгород, 88000, Україна

² Дебреценський університет, Дебрецен, Угорщина

³ Індійський науковий інститут, Бангалор, Індія

⁴ Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна

Досліджено вплив освітлення та температури на зміну оптичних параметрів багатошарових структур (БС) типу $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}/\text{As}_2\text{S}_3$ та проаналізовано роль термо- та фотодифузійних компонент у процесі амплітудного оптичного запису. Оптимізація параметрів запису можлива за рахунок зміни товщин субшарів БС, які визначають поглинання на довжині хвилі записуючого лазера. Фоторозширення в плівках БС за рахунок дифузійних процесів можна використати для створення поверхневих рельєфів при голографічному записі в реальному масштабі часу.

Ключові слова: багатошарова структура, взаємодифузія, оптичний запис.

Стаття поступила до редакції 16.05.2005; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Розробка матеріалів для систем оптичної обробки інформації зумовлює інтенсивний пошук нових матеріалів і способів запису інформації. Основна увага при цьому приділяється фотофізичним методам і процесам запису. Для цих цілей також почався пошук штучних структур та матеріалів, модифікованих на атомному рівні. Значний інтерес у цьому плані приділяється нанорозмірним структурам на основі халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), які добре відомі як середовища амплітудно-фазового запису. Характерною особливістю в них є прояв додаткових складових фотоіндукованих перетворень: взаємодифузії, формування нових фаз на межах розділу [1-3]. Вивчення механізму, спільних закономірностей фото- і термодифузійних процесів в наноструктурованих матеріалах такого типу та створення на їх основі якісно нових типів реєструючих середовищ, оптимізованих по стабільності, чутливості та керованості процесом запису, можуть сприяти розширенню функціональних можливостей нанорозмірних матеріалів з неупорядкованою структурою.

І. Приготування зразків та методика дослідження БС

Вибір матеріалів для створення БС проводився з врахуванням оптимального поглинання на довжині хвилі записуючого лазера ($\lambda = 0,5\text{-}1\text{ мкм}$), малих стимульованих змін в окремих компонентах та можливості ефективного змішування компонент з утворенням твердих розчинів в межах аморфної фази. Крім того критеріями вибору матеріалів були мала кристалізаційна здатність, низька температура розм'якшення, порівняно малі значення мікротвердості. Таким вимогам задовільняли аморфні Te , Se , $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ (активні шари) та в якості прозорої матриці As_2S_3 . Зразки БС виготовлялися циклічним вакуумним термічним осадженням на підкладках зі спеціально полірованих стеклах типу Corning. Контроль якості та періодичності БС, а також вивчення процесів фото- і термостимульованої взаємодифузії на межах розділу шарів БС здійснювався з допомогою спектрів малокутової рентгенівської дифракції (МРД). Період модуляції БС складав 4-10 нм при товщинах активних субшарів 0,5-4,5 нм. Товщина плівок підбиралася з врахуванням оптимального поглинання на довжині хвилі He-Ne лазера і становила 1-5 мкм.

Використовувалися інтерференційні методи обчислення оптичних параметрів [4,5], а також для порівняння – контрольні еліпсометричні

вимірювання. Вимірювання спектрів оптичного пропускання та зсуву краю поглинання БС порівнювалися із зміною пропускання τ та відбивання R на довжині хвилі записуючого лазера (He-Ne лазер типу ЛГН-215 з вихідною потужністю 20 мВт) як *in situ* так і після відповідних фото- і термообробок при різних потужностях випромінювання ($0,5-30 \text{ Вт/см}^2$) та температурах (290-510 К).

II. Експериментальні дослідження

Експериментальні дослідження показали, що вид, характер зміни оптичних параметрів в різних плівках при дії зовнішніх факторів (освітлення, температура) не виявив значних відхилень від параметрів плівки з усередненими значеннями відповідних величин,

особливо у випадку, коли одна з компонент (вузькозонний, активний шар) визначає процеси поглинання світла у виділеному спектральному діапазоні, а друга ("бар'єр", матриця) практично не впливає на поглинання світла. Тому з деяким наближенням доцільно було користуватися поняттям середовища з усередненими параметрами [6-8], яке може характеризуватися ефективними: коефіцієнтом поглинання α , показником заломлення n , шириною оптичної псевдозабороної зони E_g^* , що визначаються в основному вузькозонною компонентою.

Вимірювання спектрів оптичного пропускання та поглинання показали, що із збільшенням відносної товщини вузькозонного шару $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ в одному періоді БС нахил краю пропускання зменшується з одночасним зсувом його в низькоенергетичну область спектру (рис. 1). Величина ефективної

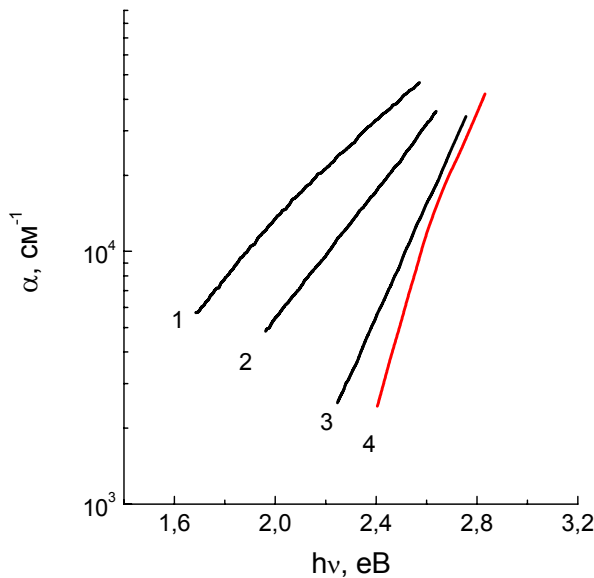


Рис. 1. Спектри поглинання БС a-Te/As₂S₃ (1-3) та шару As₂S₃ (4):
1 – співвідношення шарів Te і As₂S₃ 1:10,
2 – 1:15, 3 – 1:20.

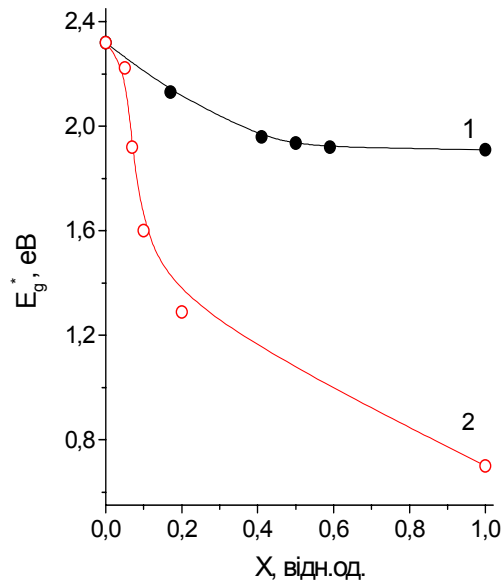


Рис. 2. Залежність ширини оптичної псевдозабороної зони E_g^* від відносної товщини X активного шару: 1 – a-Se/As₂S₃, 2 – a-Te/As₂S₃.

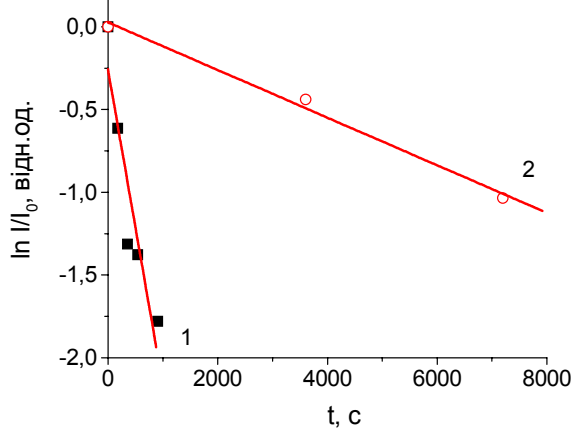


Рис. 3. Спад інтенсивності першого піку МРД з часом засвітлення:
1 – a-Te/As₂S₃, 2 – a-Se/As₂S₃.

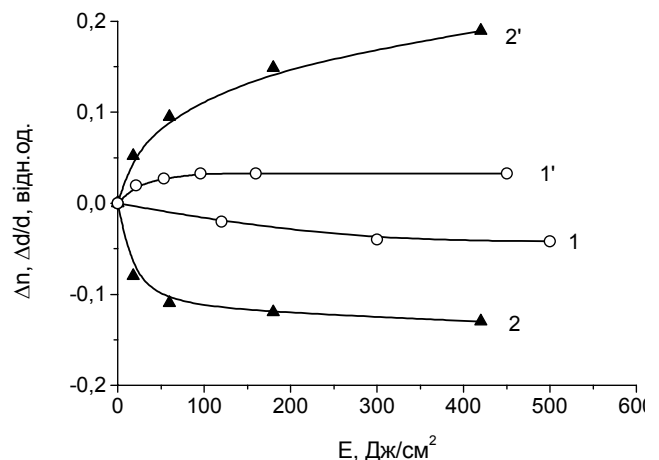


Рис. 4. Залежність фотостимульованих змін показника заломлення Δn (1, 2) та загальної товщини плівки $\Delta d/d$ (1', 2'): 1, 1' – a-Se/As₂S₃, 2, 2' – a-Te/As₂S₃.

ширини оптичної псевдозабороненої зони E_g^* БС визначалася із співвідношення $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_g^*)^2$ [9], яке виконується для багатьох аморфних матеріалів вище експоненціального краю поглинання в області Тауца [10,11], та на рівні $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ [12] (таблиця 1).

Зменшення товщини активних шарів $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ відносно постійної товщини шару As_2S_3 в одному періоді БС ($X = d_{\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}} / d_{\text{As}_2\text{S}_3}$) призводить до значного збільшення E_g^* (рис. 2), що дає змогу керувати спектральним діапазоном, в якому досліджувані матеріали найбільш чутливі до дії лазерного випромінювання. Збільшення E_g^* при зменшенні товщини вузькозонного шару можна пояснити квантово-розмірним ефектом [13,14], щоправда, у випадку аморфних структур ефект скоріше має локальний характер (наприклад, в кластері певного розміру), що в цілому не змінює суті явища. При відпаді та опроміненні структур $\text{a-Se}/\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{a-Te}/\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}/\text{As}_2\text{S}_3$ спостерігається високоенергетичний зсув краю поглинання на 0,05-0,45 еВ та збільшення його нахилу [15,16]. Причиною

цього є фото-(або термо)стимульована взаємодифузія між шарами з утворенням твердих розчинів змінного складу, що підтверджується даними МРД. Коефіцієнти взаємодифузії складових компонент БС визначалися по спаду інтенсивності першого піку МРД (рис. 3) (див. табл. 1).

При цьому спостерігалися типові зміни оптичних параметрів БС: збільшення коефіцієнта оптичного пропускання τ та зменшення відбивання R на довжині хвилі записуючого лазера, зменшення показника заломлення n на 0,05-0,3, збільшення загальної товщини d плівок на 5-20% (рис. 4).

Результати досліджень амплітудного оптичного запису при різних потужностях випромінювання P показали, що закон взаємозаміщення, тобто експозиції, необхідної для рівних по величині змін оптичного пропускання, і потужності випромінювання виконується до значень $P = 1-15 \text{ Вт/см}^2$ в залежності від товщини активних субшарів (рис. 5). Відхилення від лінійного ходу кривої $E(P)$ можна пояснити нагріванням плівок і тим самим додатковим впливом температури на процес взаємодифузії між шарами. Зростання відносної

Таблиця 1

Коефіцієнт взаємодифузії D субшарів БС, фотоіндуковані зміни показника заломлення Δn , товщини $\Delta d/d$, ефективної ширини оптичної псевдозабороненої зони ΔE_g^* , визначеної в області Тауца та на рівні $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$

Склад	$D, \text{ м}^2/\text{с}$	Δn	$\Delta d/d, \%$	$\Delta E_g^*, \text{ еВ}$ по Тауцу	$\Delta E_g^*, \text{ еВ}$ на 10^4 см^{-1}
$\text{a-Se}/\text{As}_2\text{S}_3$	$7,3 \cdot 10^{-23}$	0,05	9,0	0,07	0,05
$\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4}/\text{As}_2\text{S}_3$	$1,5 \cdot 10^{-22}$	0,07	2,6	0,12	0,11
$\text{a-Te}/\text{As}_2\text{S}_3$	$3,0 \cdot 10^{-17}$	0,21	30,0	0,43	0,41

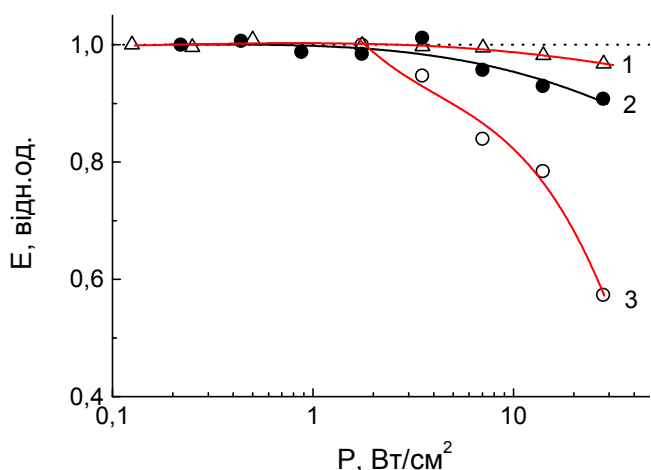


Рис. 5. Залежність експозиції, необхідної для рівних по величині змін оптичного пропускання, від потужності випромінювання:

1 – $\text{a-Se}/\text{As}_2\text{S}_3$, 2 – $\text{a-Te}/\text{As}_2\text{S}_3$, 3 – $\text{Bi}/\text{As}_2\text{S}_3$.

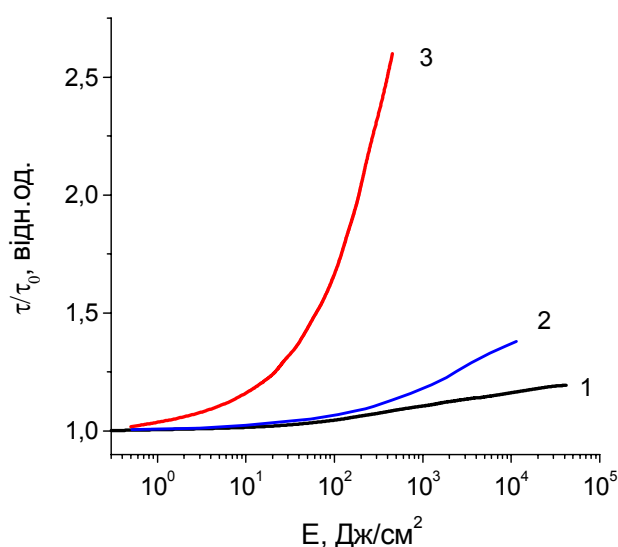


Рис. 6. Залежність оптичного пропускання на довжині хвилі записуючого лазера від експозиції випромінювання: 1 – $\text{a-Se}/\text{As}_2\text{S}_3$, 2 – $\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4}/\text{As}_2\text{S}_3$, 3 – $\text{a-Te}/\text{As}_2\text{S}_3$.

Таблиця 2

Параметри амплітудного запису He-Ne лазером ($\lambda = 0,63$ мкм) в неперервному режимі: максимальні відносні зміни пропускання $(\tau/\tau_0)_{\text{макс}}$, абсолютні зміни пропускання $\Delta\tau$, зсув краю поглинання $\Delta\lambda$, фоточутливість S .

Матеріал	$(\tau/\tau_0)_{\text{макс}}$, відн.од.	$\Delta\tau$, %	$\Delta\lambda$, нм	S , см ² /Дж
AsSe	0,75	30	42	0,41
Bi/As ₂ S ₃	12,7	10	382	0,026
a-Se/As ₂ S ₃	0,25	15	33	0,01
a-Te/As ₂ S ₃	2,4	35	150	0,52
Se _{0,6} Te _{0,4} /As ₂ S ₃	0,45	20	56	0,045

товщини поглинаючих (активних) шарів веде до більш значних відхилень за рахунок більшого поглинання в плівці. Враховуючи, що процес взаємодифузії включає фото- і термокомпоненту, і використовуючи раніше знайдене співвідношення між часом перемішування компонент і коефіцієнтом взаємодифузії [15,16], із зміни оптичного пропускання при різних потужностях випромінювання та температурах було обчислено енергії активації фото- $E_{\text{аф}}$ і термодифузії $E_{\text{ат}}$: $E_{\text{аф}} = 0,2$ еВ та $0,64$ еВ і $E_{\text{ат}} = 1,9$ еВ та $0,79$ еВ для БС a-Se/As₂S₃ та a-Te/As₂S₃, відповідно. Аналіз результатів показує, що в плівках БС Se_xTe_{1-x}/As₂S₃ переважають процеси фотодифузії, тобто переважну роль у процесі змішування компонент відіграє світло без нагрівання на відміну від БС типу Bi/As₂S₃ (рис. 5, крива 3), в яких взаємодифузія проходить за рахунок лазерного нагрівання плівок на (100-140) К.

Створені нами багатошарові структури можуть бути застосовані в якості середовищ для амплітудного оптичного [15,16] та голографічного [17,18] запису інформації та навіть створення рельєфів за рахунок опромінення частинками [19,20]. Оптимізація параметрів запису можлива за рахунок підбору взаємодифундуючих компонент БС, чутливих до освітлення певної довжини хвилі, геометричних параметрів структури (період модуляції, товщина активних шарів) та умов освітлення. Підвищення фоточутливості дослідженого раніше матеріалу a-Se/As₂S₃ досягається за рахунок введення a-Te в a-Se, тобто

виготовленням багатошарової наноструктури типу Se_xTe_{100-x}/As₂S₃ (рис. 6). При цьому максимальна чутливість таких наноструктур досягається при переході до структури a-Te/As₂S₃, в якій товщини субшарів окремих шарів Te і As₂S₃ становлять 0,5 нм і 5 нм, відповідно, для забезпечення оптимального поглинання на довжині хвилі записуючого випромінювання (He-Ne лазер, $\lambda = 0,6328$ мкм).

Підвищення швидкості зміни оптичних параметрів за рахунок змішування компонент структури досягається за рахунок значного зростання коефіцієнта дифузії (див. табл. 1). Фоточутливість наноструктури Te/As₂S₃ при цьому вдається підвищити до значення $S = 0,5$ см²·Дж⁻¹ у порівнянні із значенням S для a-Se/As₂S₃ $0,01$ см²·Дж⁻¹, тобто в 50 разів (таблиця 2). Тобто досить хорошими в плані амплітудного оптичного запису виявилися структури на основі телуру (таблиця 2), а в якості середовищ для голографічного запису – структура a-Se/As₂S₃, в якій в процесі запису утворюється поверхневий рельєф висотою ~5% [21].

Робота виконана за підтримки Україно-Індійського гранту № М/277-2004 та Україно-Угорського гранту М/94-2005.

Мальованик М.М. – канд.ф.-м.н., ст.н.с.;
Шипляк М.М. – канд.ф.-м.н., ст.н.с.;
Чік А. – канд. наук;
Сангуні К. – доктор наук;
Токач В. – аспірант.

- [1] А.А. Штерр, А.А. Кикинєши. Термостимулированные изменения свойств композиционно-модулированного слоя As-Se-Te // *Український Фізичний Журнал*, **35**(4), сс. 599-602 (1990).
- [2] D. Nesheva, I.P. Kotsalas, C. Raptis, E. Vateva. On the structural stability of amorphous Se/CdSe multilayers: a Raman study // *J. Non. Cryst. Sol.*, **224**, pp. 283-290 (1998).
- [3] A. Kikineshi. Light-stimulated structural transformations and optical recording in amorphous nano-layered structures // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, **3**(2), pp. 377-382 (2001).
- [4] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*. М., Наука, 336 с. (1997).
- [5] Г.С. Черемухин, Б.В. Кириенко, Е.К. Гурдин. Расчет оптических характеристик пленки // *ОМП*, (6), сс. 13-15 (1976).
- [6] П.Х. Беринг. *Физика тонких пленок* / Под общей ред. Г. Хасса. М., Мир, Т.2, 396 с. (1967).

- [7] І.З. Индутний, П.С. Шепелявий, Ю.П. Доценко. Аномальне фотопотемніння композитних шарів $SiO-As_2S_3$ // *Український Фізичний Журнал*, **44**(10), сс. 1261-1265 (1999).
- [8] Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ*. Київ., Наукова Думка, 348 с. (1999).
- [9] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М., Мир, Т. 1,2, 663 с. (1982).
- [10] Я. Тауц. *Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра*. М., Мир, 74 с. (1967).
- [11] R. Bindemann, O. Paetzold. The influence of thermal disorder on the absorption edge in the Tauc region of $a-Si:H$ // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **160**, pp. K183-K188 (1990).
- [12] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. М., Мир, 556 с. (1986).
- [13] B. Abeles, T. Tiedje. Amorphous semiconductor superlattices // *Phys. Rev. Lett.*, **51**(21), pp. 2003-2006 (1983).
- [14] M. Hirose, S. Miyazaki. Quantum wells and superlattices // *J. Non-Cryst. Solids*, **97-98**, pp. 23-30 (1987).
- [15] М.М. Мальованик, С.Я. Иван, В.М. Черешня, А.А. Кикинєши. Оптическая запись в аморфных многослойных наноструктурах // *Журнал Научной и Прикладной Фотографии*, **47**(3), сс. 36-41 (2002).
- [16] M. Malyovanik, S. Ivan, A. Csik, G.A. Langer, D.L. Beke, S. Kikineshi. Laser-induced optical changes in amorphous multilayers // *J. of Appl. Phys.*, **93**(1), pp. 139-142 (2003).
- [17] V. Palyok, A. Mishak, I. Szabo, D.L. Beke, A. Kikineshi. Photoinduced transformations and holographic recording in nanolayered $a-Se/As_2S_3$ and $AsSe/As_2S_3$ films // *Appl. Phys. A*, **68**, pp. 489-492 (1999).
- [18] I. Ivan, A. Kikineshi. Stimulated interdiffusion and expansion in amorphous chalcogenide multilayers // *J. of Optoelectronics and Advanced Materials.*, **4**, pp. 743-746 (2002).
- [19] S. Kokenyesi, J. Csikai, P. Raics, I. Szabo, S. Szegedi. Comparison of photo- and deuteron induced effects in amorphous chalcogenide layers // *J. Non. Cryst. Solids*, **326-327**, pp. 209-214 (2003).
- [20] I. Ivan, I.A. Szabo, S. Kokenyesi. Comparison of light- and ion-induced interdiffusion in amorphous multilayers // *Diffusion and Deffect Forum*, **197**, pp. 343-348 (2005).
- [21] A. Kikineshy, V. Palyok, M. Shiplyak, D. Beke, I. Szabo, I. Ivan. Surface deformations and amplitude-phase recording in chalcogenide nanolayered structures // *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 484-488 (2003).

М.М. Malyovanyk¹, М.М. Shyplyak¹, A. Chik², K. Sanguni³, V. Tokach⁴

Photo- and thermoinduced diffusion in chalcogenide nanolayered structures in Se_xTe_{1-x}/As_2S_3

¹ Department of Solid State Physics&Chemistry, Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine

² Debrecen University, Debrecen, Hungary

³ Indian Institute of Science, Bangalore, India

⁴ Institute of Electron Physics National Academy of Sciences, Uzhgorod, Ukraine

Influence of light and temperature on the change of optical parameters of Se_xTe_{1-x}/As_2S_3 multilayered structures (MS) are investigated. The role of thermo- and photodiffusions componens in the prosesses of amplitude optical recording is discussed. Optimization of recording parameters is possible due to the change of sublayres thikness of MS on the wave length of recording laser. Photoexpansion in MS due to the diffusion processes may be used for creation of surfaces reliefs by holografic recording in real scale of time.