

Інститут фізики напівпровідників НАНУ, Київ
 *Університет Пардубіце, Пардубіце, Чеська Республіка
 **Ніжинський державний педагогічний університет, Ніжин,

ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗКУ ДИСПЕРСІЙНИХ ТА ФОТОСТРУКТУРНИХ ЗМІН У ШАРАХ $As_{40}S_{40}Se_{20}$

Досліджено оптичні властивості шарів $As_{40}S_{40}Se_{20}$ в області прозорості. У рамках моделі Пена проаналізовано зв'язок дисперсійних та фотоструктурних змін у тонких шарах $As_{40}S_{40}Se_{20}$. Показано, що опромінення або відпал призводять до збільшення кількості зв'язків As-S(Se) у вказаних шарах внаслідок процесів полімеризації.

The optical properties of $As_{40}S_{40}Se_{20}$ layers are investigated in transmission band. The relation between dispersive and photostructive transformations in thin $As_{40}S_{40}Se_{20}$ layers was analysed within Penn model. It is shown that irradiation or annealing caused increasing the number of As-S(Se) links in layers. It conditioned by polymerization processes.

На сьогоднішній день дослідження середовищ на основі халькогенідних склоподібних напівпровідників, до яких належить і $As_{40}S_{40}Se_{20}$, є перспективними у зв'язку з можливістю їх широкого практичного використання [1]. Це зумовлено високим рівнем фотоструктурних змін у шарах $As_{40}S_{40}Se_{20}$ та наявністю високої чутливості даних шарів під час запису оптичних елементів [2-3].

Мета даної роботи полягала у вивченні особливостей зв'язку дисперсійних та фотоструктурних змін у шарах $As_{40}S_{40}Se_{20}$.

Шари $As_{40}S_{40}Se_{20}$ товщиною $d=0,5-1,2$ мкм одержано методом термічного нанесення у вакуумі ($P \sim 10^{-3}$ Па) з наважок на молібденових човниках на скляні підкладинки (мікроскопічне скло) при температурі 273 К. Для забезпечення однорідності зразків за товщиною використано метод планетарного обертання. Швидкість нанесення тонких шарів $As_{40}S_{40}Se_{20}$ контролювалася за допомогою кварцових датчиків і складала від 1 до 9,0 нм/с. До проведення експериментального вивчення оптичних властивостей системи $As_{40}S_{40}Se_{20}$ -скло, задля запобігання впливові електромагнітного випромінювання на зразки, їх зберігали у темноті. Пропускання плівок досліджували при нормальному падінні електромагнітного випромінювання у діапазоні 0,3–2,5 мкм за допомогою спектрофотометра V-570, JASCO.

Оптичні сталі тонких плівок $As_{40}S_{40}Se_{20}$ в області прозорості та межі поглинання були отримані згідно з даними по пропусканню методом Сванпула (Swanepoel) [4].

Спектральні залежності показника заломлення n в області прозорості для відпалених тонких плівок $As_{40}S_{40}Se_{20}$ добре описуються в рамках одноосциляторної моделі (рис.1). Аналогічні результати було одержано для експонованих та вихідних плівок $As_{40}S_{40}Se_{20}$. Проведений нами аналіз спектральних залежностей n у поєднанні з даними робіт [2-3] дозволив зробити висновок, що експонування та відпал призводять до зростання показника заломлення у всьому спектральному

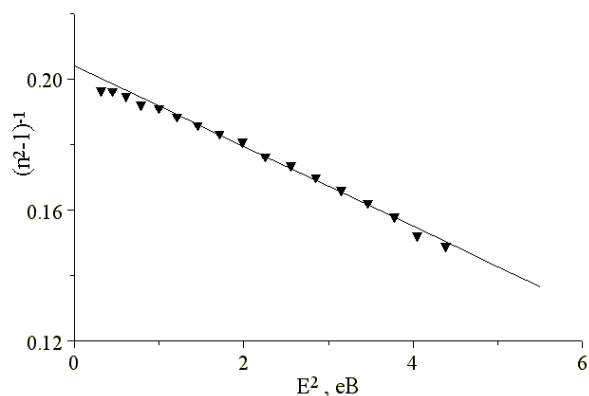


Рис.1. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від E^2 для відпалених шарів $As_{40}S_{40}Se_{20}$.

діапазоні, причому спостерігається зсув межі поглинання у довгохвильову область. Еволюція параметрів одноосциляторної моделі (енергії осцилятора E_0 та дисперсійної енергії E_d) вказує на зменшення E_0 та збільшення E_d при опроміненні або відпалі зразків. Зміни в E_d можна вважати індикацією зміни ближнього порядку в плівках під впливом відповідної зовнішньої дії. Крім того, опромінення або відпал призводить до збільшення значень оптичної діелектричної сталої $\epsilon(0)$ від 5,2 до 5,62 та 5,9 відповідно.

Кількісний зв'язок дисперсійних та структурних змін можна отримати при використанні підходу на основі моделі Пена, описаного у [5-7]. Головна складність при використанні виразу Пена [7] для опису сполук $As_{100-x}S_x$ та $As_{40}S_{60-x}Se_x$ полягає в особливостях будови їх енергетичних зон. В As_2S_3 та As_2Se_3 існують дві валентні зони, що утворені енергетичними станами зв'язуючих електронів σ та електронів неподілених пар LP . У роботі [8] показано, що у спектрах поглинання існує розділення міжзонних переходів, які відповідають цим енергетичним станам. Зробивши аналогічні до [9] припущення, що внески оптичних міжзонних переходів з двох валентних зон до зони провідності є незалежними, вираз для опису оптичної діелектричної сталої $\epsilon(0)$ можна записати у вигляді:

$$\epsilon(0)-1 = \left(\frac{\hbar\omega_{LP}}{E_{LP}}\right)^2 A_{LP} + \left(\frac{\hbar\omega_{\sigma}}{E_{\sigma}}\right)^2 A_{\sigma}, \quad (1)$$

де $A_{LP,\sigma}$ – коефіцієнти моделі Пена, $\hbar\omega_{LP}$ та $\hbar\omega_{\sigma}$ – плазмові енергії електронів неподілених пар LP та зв'язуючих σ електронів, E_{LP} та E_{σ} – відповідні їм положення енергетичних зон.

Плазмові енергії електронів неподілених пар та зв'язуючих електронів можна розрахувати за допомогою виразу:

$$(\hbar\omega_{LP,\sigma})^2 = \frac{4\pi N_{LP,\sigma} \hbar^2 e^2}{m_e}, \quad (2)$$

де $N_{LP,\sigma}$ – густина LP та σ електронів, e та m_e – заряд та маса електрона.

Можливість застосування співвідношення (1) для As_2S_3 показана в [5-6], де для опроміненних плівок As_2S_3 виявлено збільшення зв'язків As-S на $\sim 6\%$ у порівнянні з неопроміненними.

Здійснивши елементарні математичні перетворення у рівнянні (1) з врахуванням (2), ма-

тимемо:

$$\epsilon(0)-1 = \frac{4\pi\hbar^2 e^2}{m_e} N_M \left(\frac{n_{LP} A_{LP}}{E_{LP}^2} + \frac{n_{\sigma} A_{\sigma}}{E_{\sigma}^2} \right), \quad (3)$$

де N_M – число молекулярних одиниць $As_2S(Se)_3$ в одиниці об'єму, n_{LP} , n_{σ} – кількість LP та σ електронів в одній молекулярній одиниці відповідно.

Як видно з (3), зміна $\epsilon(0)$ під дією опромінення або відпалу визначається переважно зміною числа молекулярних одиниць, у кожній з яких є шість As-S(Se) хімічних зв'язків. Критерієм істинності служить незначна зміна положення E_{LP} і E_{σ} при переході від масивного скла до плівок, а також у плівках, що зазнали дії зовнішніх чинників. Проведені розрахунки кількості хімічних As-S(Se) зв'язків ($N_3=6N_M$) з врахуванням здійсненого припущення дають такі значення густини зв'язків для плівок $As_{40}S_{40}Se_{20}$: $3,4 \cdot 10^{22}$ зв./см³ – неопромінені плівки, $3,7 \cdot 10^{22}$ зв./см³ – опромінені, $3,9 \cdot 10^{22}$ зв./см³ – відпалені плівки. При розрахунках для плівки As_2S_3 використані значення E_{LP} та E_{σ} , які відповідно дорівнюють 4,8 та 9,2 еВ, а для As_2Se_3 – 4 та 9,5 еВ. Необхідно також відзначити, що можлива зміна положень E_{LP} та E_{σ} у плівках, що зазнали дії зовнішніх чинників (положення ефективного осцилятора E_0 змінюється на $\sim 2-5\%$), може змінити розрахункові значення N_3 (N_M).

Збільшення кількості зв'язків As-S(Se) в одиниці об'єму (густина молекулярних одиниць) під дією опромінення або відпалу відбувається завдяки процесам полімеризації. Це пов'язано з наявністю в термічно осаджених шарах великої кількості нестехіометричних молекулярних фрагментів $As_4S(Se)_4$, $S(Se)_n$ та ін., концентрація яких може досягати $\sim 30\%$ [10]. Відпал або опромінення призводять до полімеризації молекулярних груп в основній матриці, тому кількість зазначених вище фрагментів зменшується. Такий розгляд узгоджується з даними по комбінаційному розсіянню світла, де зареєстровано зменшення інтенсивності смуг, які відповідають наявності нестехіометричних молекулярних фрагментів при зростанні величини експозиції шарів $As_{40}S_{40}Se_{20}$ [2-3].

Автори висловлюють подяку Міністерству освіти, молоді та спорту Чеської республіки за фінансову підтримку – грант ME 452.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Stronski A.V.* Production of Metallic Patterns with the Help of Highresolution Inorganic Resists // Microelectronic Interconnections and Assembly NATO ASI Series, 3. High Technology. - 1998. - **54**. - P.263-293.
2. *Stronski A.V., Vlcek M.* Imaging properties of $As_{40}S_{40}Se_{20}$ layers // Opto-electronics Rev. - 2000. - **8**, No3. - P.63-67.
3. *Vlcek M., Stronski A., Sklenar A., Wagner T. and Kasap S.O.* Structure and Imaging Properties of Layers $As_{40}S_{60-x}Se_x$ as a Function of their Composition // J. Non-Cryst. Solids. - 2000. - **266-269**, I.1-3. - P.964-968.
4. *Swanepoel R.* Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // J. Phys. E: Sci. Instrum. - 1983. - **16**. - P.1214-1222.
5. *Костышин М.Т., Касярум О.П.* Связь дисперсионных и фотоструктурных изменений в пленках трехсернистого мышьяка // УФЖ. - 1982. - **27**, №2. - С.297-299.
6. *Костышин М.Т., Касярум О.П.* Дисперсия показателя преломления и состояние химических связей в пленках As_2S_3 // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. - 1982. - вып.13. - С.119-124.
7. *Penn D.R.* Wave-number-dependent Dielectric Function of Semiconductors // Phys. Rev. - 1972. - **128**, No5. - P.2093-2097.
8. *Drews R.E., Emerald R.E., Slade M.L. and Zahlen R.* Interband Spectra of As_2S_3 and As_2Se_3 Crystals and Glasses // Solid State Communications. - 1972. - **10**, N3. - P.293-296.
9. *Lukovsky G.* Average Energy Gaps in the Binary Glass-alloy Systems: $Ge_{1-x}Se_x$ and $As_{1-x}Se_x$ // Phys. Rev. B. - 1977. - **15**, No12. - P.5762-5768.
10. *Kosek F., Cimpl Z., Tulka J., Chlebny J.* New Analytic Method for Investigation of the Distribution of Bonds in As-S Systems // J. Non-Cryst. Solids. - 1987. - **90**, No3. - P.401-404.