

ФОРМУВАННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКОПЛІВКОВИХ СТРУКТУР МОДИФІКОВАНИХ ІНДІЄМ І ТЕЛУРОМ НА ОСНОВІ СКЛОПОДІБНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ГЕРМАНІЯ

Г.Т. Горват

Ужгородський національний університет, 54, вул. Волошина, м. Ужгород, 88000, Україна
horvathalina@mail.ru

Одержані градієнтні тонкоплівкові структури $\langle \text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}\text{X} \rangle$ (X-In, Te) методом одночасного розпилення компонентів із двох незалежних випаровувачів. Досліджено морфологію їх росту методом атомно-силової мікроскопії. Еліпсометричним та спектроскопічним методами визначений вплив механізмів формування на оптичні властивості даних плівок.

I. ВСТУП

Халькогенідні склоподібні напівпровідники є добрими плівкоутворюючими матеріалами і служать основою для створення функціональних (градієнтних) структур. Властивості тонких шарів, звичайно, відрізняються від властивостей масивного матеріалу через відмінності у структурі та внаслідок обмеження розмірів в одному з напрямків. Обмеження розмірів у плівках призводить до появи ряду фізичних ефектів, які в масивних зразках слабо виражені або взагалі не спостерігаються. Халькогенідні стекла відрізняються від інших прозорих твердих тіл своїми оптичними константами на діаграмі Аббе: вони мають велике значення показника заломлення і низький коефіцієнт дисперсії [1]. В цьому плані певний інтерес представляють халькогенідні стекла і плівки на основі модифікованих халькогенідів германію.

Реальні поверхні тонких плівок не бувають абсолютно плоскими. Наявність нерегулярності та шорсткості їх поверхні приводить до дифракції та розсіювання світла, що може бути використано для створення фоторезистів, елементів оптичної пам'яті (реєструючі шари для запису амплітудно-фазових рельєфів зображень), підсилювачів світла і перетворювачів сонячної енергії, тощо. Дана робота при-

свячена дослідженню градієнтних тонкоплівкових структур на основі склоподібного $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$, модифікованого індієм і телуrom.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання градієнтних плівок на основі склоподібних $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ з різними модифікаторами використовували одночасне розпилення компонентів із двох незалежних випаровувачів. Для напилення $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ використовувався метод дискретного (вибухового) випаровування, а для модифікаторів – метод термічного випаровування. В якості підкладок використовувались оптичне скло та монокристалічний кремній. Проводилась їх хімічна очистка з подальшим іонним травленням в режимі тліючого розряду при потенціалі 2 кВ, струму 40 мА і тиску $\sim 0,1$ Па в атмосфері аргону протягом 10 хвилин [2]. Осадження конденсатів проводили при швидкості конденсації 0,055-0,27 мкм/хв, яка безпосередньо забезпечувалась рівноважним тиском випаровуваної речовини (0,001 Па). Динаміка числа атомів модифікатора при дії неоднорідного джерела атомного потоку забезпечувала його прогнозований розподіл по товщині осадженої плівки. Товщини утворених граді-

ентних структур, визначені інтерференційним методом на мікроскопі МІІ-4, складала 0,45-1,0 мкм. Контроль хімічного і кількісного складу одержаних градієнтних плівок проводився методом маспектрометрії пост-іонізованих нейтральних частинок [3].

Одержані градієнтні структури $\langle \text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{X} \rangle$ (X- In, Te) є аморфними, мають високу механічну і хімічну стабільність тільки для обмеженої концентрації елементів-модифікаторів. Обмеженість концентрації елементамодифікатора в склоподібній матриці $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ пояснюється як особливостями мікронеоднорідної структури, так і високою спорідненістю та енергетичною вигідністю реакції взаємодії модифікатора і халькогена.

Дослідження краю власного поглинання проводили у спектральному діапазоні 0.33÷1.10 мкм на спектрофотометрі СФ-46. Коефіцієнт поглинання визначався по величині коефіцієнтів відбивання і пропускання з урахуванням багаторазового відбивання в шарі [4].

Багатокутові еліпсометричні вимірювання здійснювалися за нульовою методикою на базі еліпсометра ЛЭФ-3М-1 з робочою довжиною хвилі $\lambda=632,8$ нм у діапазоні кутів падіння світла $\varphi=45-80^\circ$ [5]. Еліпсометричні дослідження завжди пов'язані з розв'язуванням прямої або оберненої задач еліпсометрії. У прямій задачі еліпсометрії розраховуються вимірювані еліпсометричні кути для обраної моделі структури з відомими оптичними властивостями та геометричними розмірами. Обернена задача використовує виміряні за допомогою еліпсометра кути Δ та Ψ для знаходження невідомих оптичних параметрів системи, що досліджуються. Розв'язання основного рівняння еліпсометрії проводиться чисельними методами за допомогою комп'ютера.

Вивчення особливостей мікрорельєфу градієнтних плівок проводилось на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) DimensionTM3000. В основі його роботи лежить створення образу поверхні досліджуваного зразка на основі електромеханічної взаємодії зонду та поверхні. АСМ

може працювати в двох режимах – контактному та безконтактному або динамічному (tapping). Для дослідження наших структур було використано tapping-режим. Вимірювання проводились при кімнатній температурі із застосуванням вістря з радіусом кривизни $\sim 5-10$ нм із кремнію на пружному консольному елементі з коефіцієнтом жорсткості 0.01-0.60 Н/м. Геометрія вістря та його взаємодія з досліджуваною поверхнею обмежували роздільну здатність вимірів горизонтальних розмірів до 2 нм, а вертикальних < 0.1 нм. В оптичній схемі наноскопа використовувався He-Ne лазер з вихідною потужністю 1.0 мВт та довжиною хвилі $\lambda=670$ нм [6].

III. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На практиці, в основному, реалізуються два механізми конденсації: паратверда фаза і пара-рідина-тверда фаза. Вони і визначають різні характери формування і росту плівки з парової фази, що в результаті впливає на властивості плівок [7].

Утворення конденсату $\langle \text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{In} \rangle$ з вмістом індію до 5 ат.% проходить по типу пара-рідина-тверда фаза з коалесценцією (рис.1(а)). Конденсовані атоми зв'язані між собою сильніше, ніж з поверхнею нейтральної підкладки, і тому вони вільно і досить інтенсивно мігрують по поверхні. Для поверхні структури з таким механізмом осадження характерне утворення каналів і злиття маленьких острівців у більші. Наявність домішки індію певної концентрації сприяє утворенню упорядкованих наростів. Висота нерівностей поверхні градієнтної структури знаходиться в межах 0.8÷13.6нм.

Якщо ж сили взаємного зв'язку молекул речовини, що конденсується, менші від сил їхнього зв'язку з підкладкою, різко зростає вплив кінетичних параметрів підкладки на процес формування плівки по механізму пара-тверда фаза. Такий механізм конденсації випаровуваної речовини характерний для плівок

$\langle \text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te} \rangle$ (Te–30,7 ат.%). Висота нерівностей досягає до 37 нм (рис.1(б)). Така відмінність значень для структур з Te пояснюється наявністю в плівці двох халькогенів з різними структурними параметрами, внаслідок чого можливе взаємозаміщення сірки телуром, що приводить до часткового розупорядкування каркасу аморфної матриці на основі склоподібного $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$, формування при заданих концентраціях твердих розчинів з утворенням значної кількості острівців великих розмірів.

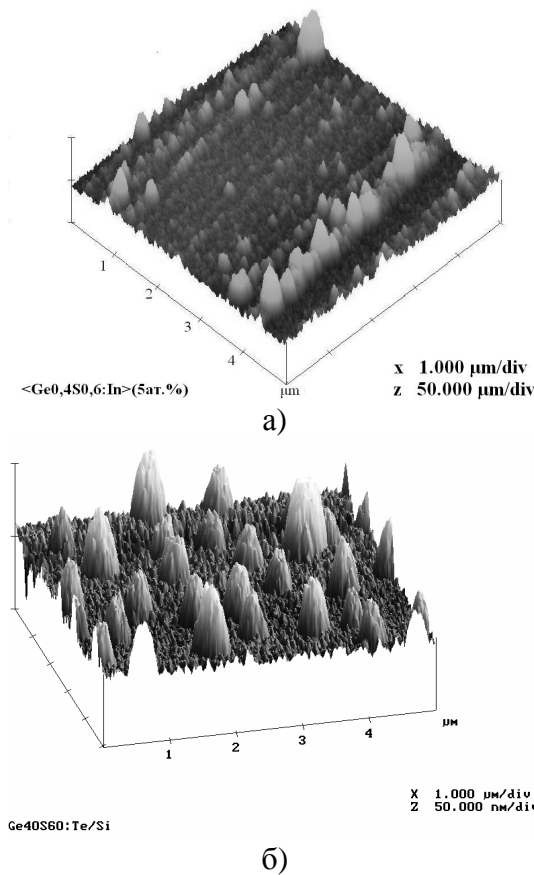


Рис. 1. Морфологія поверхонь градієнтних структур: а) – $\langle \text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{In} \rangle$ (5 ат. %); б) – $\langle \text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te} \rangle$ (до 30 ат. %).

Введення модифікатора в матрицю $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ суттєво змінює оптичні та електричні властивості як скла, так і напильних градієнтних структур. Спостерігається зменшення оптичної щільності, що пояснюється зміною хімічного складу і зміщення краю поглинання в довгохвильову область спектру [8]. Спектральні залежності показника заломлення досліджувались в області фундаментального погли-

нання для градієнтних структур на основі $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ з різною концентрацією модифікатора. Дисперсія показника заломлення для тонкоплівкових шарів $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te}$ приведена на рис.2. Видно, що з введенням модифікатора значення показника заломлення на визначеній довжині хвилі зменшується від 2.43 (для $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$) до 2.31 (для $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}+\text{Te}$ (10 ат. %)).

Для знаходження дисперсійних ха-

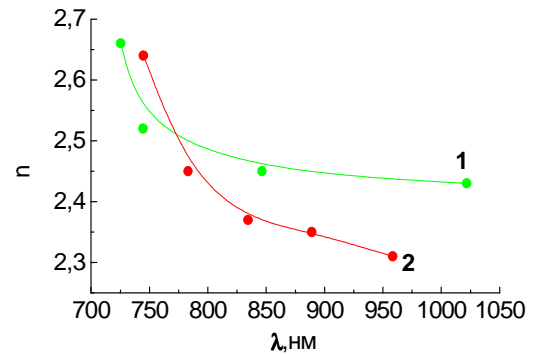


Рис. 2. Дисперсія показника заломлення для неоднорідних структур, модифікованих телуром:

1 – $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$; 2 – $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te}$ (10 ат. %).

рактистик, таких як сила електронного осцилятора і енергія його власних коливань (з урахуванням теорії збурень і дисперсійного рівняння Крамерса-Кроніга), ми використали рівняння двоосциляторної моделі Зельмайера [8]:

$$n^2 - 1 = \frac{F}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2}, \quad (1)$$

де F – сила електронного осцилятора, E_0 – енергія власних коливань електронного осцилятора, E – енергія, що відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення, E_1^2 – сила фононного осцилятора.

Перший доданок в рівнянні (1) враховує вклад електронів у показник заломлення, другий – вклад ґратки. Саме від’ємний вклад ґратки забезпечує нуль-дисперсію матеріалу. [8]. Параметри F і E зв’язані простим співвідношенням $E_d = F / E_0$, де E_d – дисперсійна енергія. Тоді рівняння (1) можна записати у вигляді:

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

Розрахунки приведені в табл.1. На основі цих даних і з використанням фор-

мули Таббса $f_i = \sqrt{E_0/E_d}$ [9] зроблена оцінка степені іонності хімічних зв'язків.

Таблиця 1. Оптичні параметри плівок (на $\lambda=1\mu\text{мкм}$) отримані спектрометричним методом

Склад	Концентрація домішки, ат. %	n ($\lambda=1\mu\text{мкм}$)	E_d , eV	E_0 , eV	f_i , %
$\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}$	-	2.43 ₅	13.61	3.15	48.1
$\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te}$	10	2.30 ₇	7.02	1.81	50.8

Видно, що із введенням телуру показник заломлення n (на $\lambda=1\mu\text{мкм}$), енергія власних коливань електронного осцилятора E_0 та дисперсійна енергія E_d зменшуються, а ступінь іонності f_i зв'язків збільшується.

До безумовних переваг оптичних методів дослідження речовин відносяться безконтактність і неруйнівність. Виявилось, що саме поляризаційні характеристики випромінювання, відбитого від поверхні, особливо чутливі до стану речовини на поверхні та в приповерхневому шарі, товщина якого обмежується глибиною проникнення світла у зразок. Методом, який вивчає поляризаційні характери-

сти випромінювання, відбитого від поверхні, є еліпсометрія

Розглядалася модель тришарової структури “оточуюче прозоре середовище – поглинаюча плівка товщиною d – поглинаюча підкладка”. На рис.3 представлені експериментальні залежності еліпсометричних кутів Ψ та Δ від кута падіння ϕ для неоднорідних плівок $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{X}$ (X-In,Te). Оскільки досліджувані поверхні плівок є досить гладкими (їх шорсткість складає $\sim 5\div 10$ нм при товщинах плівок $400\div 1000$ нм), то відбивання світла від них може бути описане на основі скалярної теорії дифракції Кірхгофа.

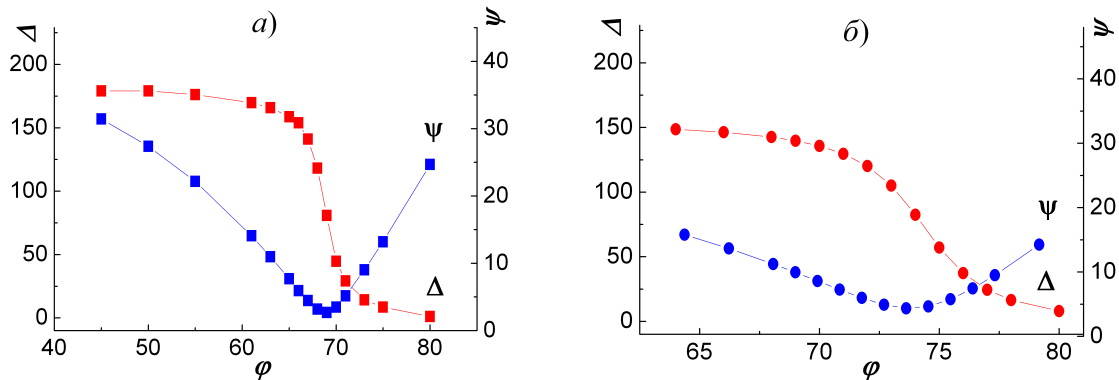


Рис.3. Експериментальні залежності еліпсометричних кутів Ψ та Δ від кута падіння ϕ для : а) - $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te}$; б) - $\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{In}$.

На основі цих досліджень визначені показники заломлення n , коефіцієнти відбивання k та товщини d систем, що досліджувалися (табл. 2).

Видно, що різні особливості в рельєфі плівок можуть істотно вплинути на їх оптичні властивості пов'язані з розсіюванням випромінювання на поверхні.

Таблиця 2. Оптичні параметри плівок ($\lambda=0.6328\text{мкм}$) отримані еліпсометричним методом

Склад	Товщина плі- вки d, нм	Показник заломлення, n	Коефіцієнт відбивання, k	n_{Si}	k_{Si}
$\langle\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te}\rangle(30.7\text{ат.}\%)$	456	2.210	0.1039	3.865	0.023
$\langle\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{In}\rangle(5\text{ат.}\%)$	1001.49	2.429	0,0110	3.865	0.023

IV. ВИСНОВКИ

1. Методом термічного випаровування у вакуумі одержано тонкоплівкові градієнтні структури $\langle\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{X}\rangle$ (X- In,Te). Концентраційний розподіл складових компонент, досліджений методом мас-спектроскопії пост-іонізованих нейтральних частинок, узгоджується з прогнозуванням профілю градієнтної структури.
2. Досліджено морфологію даних халькогенідних плівок і встановлені механізми їх формування. Для структури $\langle\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{In}\rangle$ механізм конденсації проходить по типу пара-рідина-тверда фаза з коалесценцією, а для структури

$\langle\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te}\rangle$ - по типу пара-тверда фаза.

3. Еліпсометричним і спектروفотометричним методами були визначені оптичні параметри модифікованих тонкоплівкових структур. Значення показника заломлення та коефіцієнта відбивання для структур $\langle\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{In}\rangle$ і $\langle\text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}:\text{Te}\rangle$ відмінні, що пояснюється різними механізмами їх структурної укладки, характеру домішок і товщини.
4. Встановлено, що зі збільшенням концентрації введеного модифікатора значення показника заломлення на визначеній довжині хвилі ($\lambda = 1\text{мкм}$) зменшується, а степінь іонності зв'язків збільшується.

Література

1. Bonch-Bruevich V.L. // Phys.State. Sol. - 1970.- V.42, №1. - P. 35-42.
2. Юркович Н.В., Лада А.В., Лоя В.Ю., Миголинець І.М., Крафчик С.С., Пагулич О.И. // Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике». - Харьков: НИЦ ХФТИ.- 2002.-С.138-139.
3. Magee Ch.W., Frost M.R. // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes.-1995. - V143. -P. 29-41
4. Юркович Н.В., Росола І.Й., Миголинець І.М., Лада А.В. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. - Т.2, №4. – С. 669-672.
5. Забашта Л А. Автореферат дис. канд. ф.-м. н., Суми, – 1996. – 23 с.
6. Nanoscope. Command reference manual.- Santa Barbara: Digital Instruments, CA.-1999. - 548p.
7. Horvat G.T., Kondratenko O.S., Loya V.J., Myholynets I.M., Rosola I.J., Jurkovych N.V // Materials of the international Meeting on Clusters and Nanostructured Materials.-Uzhgorod, 2006. - P.156-157.
8. Юркович Н.В., Горват Г.Т., Росола І.Й., Миголинець І.М., Романюк В.Р., Лоя В.Ю., Мосьпак А.А. //Фізика і хімія твердого тіла. Т.7, №3 (2006) С. 418-422.
9. Tubbs M.R. // Phys.Stat.Sol.-1970.- V.41, №1.-P.K61-K64.

FORMING AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF THE THIN-FILM STRUCTURES MODIFIED INDIUM AND TELLURIUM ON THE GROUNDS OF GLASS-LIKE CHALCOGENIDES GERMANIUM

G.T. Horvat

Uzhgorod National University, 54, str. Voloshyna, Uzhgorod, 88000, Ukraine

horvathalina@mail.ru

Thin films gradient structures are got $\langle \text{Ge}_{0,4}\text{S}_{0,6}\text{:X} \rangle$ (X-In, Te) by method of the simultaneous spraying component two separate evaporators has been used. The morphology of their growing by method atomic force microscopy explored. Is determined influence mechanisms formation given film to their optical parameter methods ellipsometry and spectrophotometrical.