# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

# Нежданов Алексей Владимирович

# Структурные и оптические свойства пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников на основе S, Se и Te

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

# Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук, профессор, Машин А.И.

Нижний Новгород 2019

# Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	ł
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	;
1.1. Структура, свойства и методы получения халькогенидных стеклообразных полупроводников и пленок на их основе	;
1.1.1 Структура халькогенидных стеклообразных полупроводников	7
1.1.2 Свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников и пленок на их основе 19	)
1.1.3 Методы получения пленок стеклообразных полупроводников 23	;
1.2. Фотоиндуцированные эффекты в ХСП	7
1.3. Фотолюминесценция в ХСП	ŀ
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	L
2.1. Методика и условия получения образцов 41	L
2.2. Методы исследования пленок ХСП 44	ŀ
2.2.1. Электронная микроскопия и ЭДС анализ 44	ŀ
2.2.2. Атомно силовая микроскопия 44	ŀ
2.2.3. Рентгеновская дифракция 44	ŀ
2.2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния и фотолюминесценции 44	ŀ
2.2.5. Спектрофотомерия	;
2.2.6. ИК Фурье спектроскопия	;
2.3. Модификация пленок ХСП	5
2.3.1. Модификация фемтосекундным лазером 46	5
2.3.2. Модификация непрерывным лазером 47	7
2.3.3. Термический отжиг	3
Глава 3. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХСП 49	)
3.1. Физико-химические свойства пленок As-Te 49	)
3.1.1. Влияние плазмы	)
3.1.2. Влияние состава	;
3.2. Физико-химические свойства пленок As-Se	2
3.2.1. Влияние плазмы и состава	)
3.3. Физико-химические свойства пленок As-Se-Te 74	ŀ
3.3.1. Влияние плазмы	ŀ

3.3.2. Влияние состава	
3.4. Физико-химические свойства пленок As-S	
3.4.1. Влияние плазмы	
3.4.2. Влияние состава	95
Глава 4. МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ХСП As-Se-Te	101
4.1. Модификация непрерывным лазером	102
4.1.1 Исследование эффекта фотопотемнения системы As-Se-Te	102
4.1.2 Исследование влияния облучения непрерывным лазером на структуру и свойства п Se-Te	іленок As- 106
4.2. Модификация фемтосекундным лазером	
4.3. Термический отжиг пленок As-Se-Te	115
Глава 5. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ХСП НА ОСНОВЕ As-S	123
5.1. Механизмы фотолюминесценции плёнок As-S	123
5.2. Влияние лазерного облучения на фотолюминесценцию плёнок As-S	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	139
ЛИТЕРАТУРА	

## **ВВЕДЕНИЕ**

#### Актуальность и степень разработанности темы диссертации

На протяжении десятков лет наблюдается интенсивный рост использования некристаллических твердых веществ в фотонике, оптоэлектронике и интегральной оптике. Такой рост начался в конце прошлого века и связан с развитием использования оксидных стекол в волоконной оптике и устройствах для оптической связи. С другой стороны, начиная с 1950х годов, мы можем наблюдать рост использования аморфных пленок Se в качестве фоточувствительных элементов В копировальных машинах. Кроме этого, тонкие пленки неупорядоченных материалов, в том числе на основе системы Ge-Sb-Te (GST), нашли свое применение для записи информации на оптических носителях (DVD). Плёнки гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H) используются при получении солнечных элементов и в тонкопленочных транзисторах (TFT) для жидкокристаллических мониторов. Так же известно, что фундаментальные исследования по аморфным халькогенидным полупроводникам дали несколько универсальных и революционных концепций, таких как «край подвижности» и «магическое координационное число», которые были применены и к другим материалам.

Аморфные халькогенидные материалы представляют большой интерес благодаря своим исключительным структурным, электронным и оптическим свойствам [1, 2, 3]. Было обнаружено, что многие свойства халькогенидных стекол чувствительны к облучению на длинах волн, близких к ширине запрещенной зоны. Фотоны способны влиять на оптические, электрические, химические и механические свойства материалов на основе халькогенов [4, 5]. Данные изменения могут носить как временный или метастабильный характер, так и постоянный. Основываясь на светочувствительных свойствах халькогенидных аморфных тонких пленок, были разработаны их возможные применения [6, 7, 8, 9]. Среди них особый интерес вызывает разработка высококачественных оптических элементов для всех систем обработки оптических сигналов. Высокая степень интеграции таких элементов в оптические микроустройства требует совершенствования технологии получения плёнок халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) для обеспечения хорошей воспроизводимости свойств, высокого качества поверхности и низких оптических потерь. Следовательно, контроль над структурой и составом светочувствительных материалов имеет первостепенное значение для рационального проектирования будущей наноэлектроники и нанофотоники.

В результате можно сказать, что получение и исследование пленок на основе халькогенидных полупроводников, таких как As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te, остается актуальной задачей как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Новые знания о данных материалах и методах их получения могут открыть широкие перспективы их использования.

Так халькогенидные материалы на основе теллура (As-Te, As-Se-Te) представляют особый интерес, поскольку обладают широким окном прозрачности в инфракрасной (ИК) области (0.7 – 20 мкм), большим показателем преломления (2.5-3.5) и более низкими значениями энергии фононов по сравнению со стеклами на основе серы и селена [10, 11]. В сочетании с относительно узкой запрещенной зоной ЭТИ материалы имеют большой потенциал применения В ИКоптоэлектронике и фотонике. Создание оптических волноводов в халькогенидных пленках на основе Те с помощью оптической модификации фемтосекундным лазерным излучением может быть перспективным с точки зрения изготовления нового поколения как трехмерной, так и двумерной архитектуры интегральных оптических элементов для квантовых компьютеров [12, 13, 14]. Эффект порогового переключения был впервые отмечен в 1964 году для стекла As-Te-I [15] и в 1966 году для стекла As-Se-Te [16]. Однако именно бинарная система As-Te вызывает особый интерес исследователей, поскольку она является моделью для понимания стеклообразующих свойств всего семейства материалов на основе теллура [17].

Тройная система As-Se-Te обладает более широким спектром стеклообразующего состояния по сравнению с бинарными As-Te и тройными системами Ge-Sb-Te. Именно поэтому пленки As-Se-Te могут использоваться в качестве оптических компонентов, таких как узкополосные фильтры, устройства обработки сигналов в широком диапазоне или оптохимические датчики. Также в

5

работе [18] сообщалось о многомодовых оптических волокнах As-Se-Te с оптическими потерями 150 дБ/км на длине волны 6.6 мкм и низким содержанием газообразующих примесей (водорода, кислорода и углерода).

С точки зрения фотоиндуцированных изменений наиболее интересными являются материалы на основе селена, особенно селенида мышьяка. Различные составы As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> показывают особые оптико-механические свойства [19]. Так, например, ранее было установлено, что  $As_{50}Se_{50}$ обладает высокой чувствительностью к фотоструктурным превращениям благодаря наличию гомополярных связей As-As [20, 21]. Поэтому логично ожидать, что данное поведение будет изменяться в случае других составов As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> в отношении оптической ширины запрещённой зоны и концентрации гомополярных связей As-As.

Благодаря своим уникальным свойствам халькогенидные материалы на основе сульфида мышьяка активно применяются в планарных волноводах, переключателях, усилителях, микролинзах и элементах памяти на основе фазовых переходов [22, 23]. Более того, наночастицы As-S обладают огромным потенциалом для применения в медицине как онкомаркеры нового поколения [24, 25]. И хотя структуры As-S, такие как реальгар и орпимент, интенсивно изучались с 1950-х годов [26, 27], они по-прежнему вызывают большой научный интерес.

Известным фактом является то, что структура и свойства пленок зависят от метода и условий их получения [28]. Для получения пленок ХСП применяют различные методы, такие как термическое испарение [29], химическое (CVD) и плазмохимическое (PECVD) осаждение из газовой фазы [30], импульсное лазерное осаждение (PLD) [31], спин-коутинг [32] и др. Все эти методы обладают как достоинствами, так и недостатками. Относительно новым способом получения ХСП является метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) из элементарных компонент, предложенный Мочаловым с соавторами в работе [33, 34] при получении объемных стёкол As-S из простых веществ (As, S) и соединения As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. В данной работе была продемонстрирована перспективность данного подхода и отсутствие в нём таких явных недостатков других методов, как загрязнение летучими компонентами прекурсоров, возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями материала мишени, малые толщины и низкие скорости роста пленок и пр.

#### Цель и основные задачи работы

**Целью** настоящей диссертационной работы являлось исследование влияния условий получения, состава и последующих различных внешних воздействий на структуру и оптические свойства пленок ХСП систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, синтезированных методом PECVD из элементарных компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1. Исследование структурных и оптических свойств пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, синтезированных методом PECVD из элементарных компонентов, в зависимости от условий получения и состава.
- 2. Исследование механизмов и режимов модификации пленок ХСП, приводящих к изменению структурных и оптических свойств.
- 3. Исследование фотолюминесцентных свойств пленок ХСП и возможности формирования в них микро/нано- кристаллических включений.

#### Научная новизна

1. Впервые были получены и исследованы пленки бинарных систем As-S, As-Te, As-Se, а также тройной халькогенидной системы As-Se-Te различной стехиометрии синтезированные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении в условиях неравновесной низкотемпературной аргоновой плазмы с использованием элементарных макрокомпонентов (As, Se, Te и S) в качестве исходных веществ.

2. Изучено влияние параметров процесса осаждения на физико-химические и оптические свойства пленок халькогенидных полупроводников. Показано, что в зависимости от мощности, подводимой в газовый разряд, наблюдается изменение скорости роста пленки и её состава. В результате также изменяются структурные и оптические свойства пленок.

3. Впервые комплексно исследованы оптические и структурные свойства пленок образцов халькогенидных стеклообразных полупроводников систем As-S,

As-Te, As-Se и As-Se-Te в широком диапазоне составов. В двойных системах содержание халькогенов варьировалось в диапазоне S - от 30 до 65 ат.%, Te - от 1 до 82 ат.%, Se - от 41 до 90 ат.%. Тройная система As-Se-Te содержала As в диапазоне от 17 до 48 ат.%, Se – от 27 до 66 ат.% и Te – от 2 до 30 ат.%.

4. Исследовано влияние непрерывного лазерного облучения и термического отжига на оптические и структурные свойства пленок ХСП, полученных методом PECVD.

5. Показано, что методом PECVD можно получать как полностью аморфные пленки As-S, так и пленки с микро/нано- кристаллическими включениями. Пленки As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>, имеющие кристаллические микро/нано- включения, обладают широкополосной фотолюминесценцей (FWHM ~ 0.6 эВ и максимум при 2.2 эВ).

6. Обнаружено, что модификация сфокусированным лазерным излучением пленок As-S приводит к формированию микро/нано- кристаллических включений, тип которых зависит от основных структурных единиц исходной плёнки. Для плёнки с составом  $As_{55}S_{45}$  обнаружено появление кристаллической фазы диморфита ( $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>). Модификация приводит к появлению фотолюминесценции, положение максимума которой изменяется в зависимости от состава от 1.8 до 2.05 eV.

## Практическая значимость работы

Результаты исследования, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при выборе оптимальных условий для получения необходимых оптических свойств пленок ХСП в случае их применения для создания элементов интегральной оптики и фотоники среднего ИК диапазона.

## Методология и методы исследования

Диссертационная работа выполнена с использованием традиционных экспериментальных методов исследования, хорошо зарекомендовавших себя при исследовании различных систем ХСП.

Исследование элементного состава и однородности пленок XCП осуществлялось методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа.

Морфология и качество поверхности анализировались методами атомносиловой микроскопии.

Для исследования структур полученных пленок привлекались методы рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Оптические свойства исследовались методами спектрофотомерии и инфракрасной Фурье спектроскопии, с привлечением широко известных методов расчета оптических параметров.

#### Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Метод PECVD, при использовании элементарных источников веществ (As, Te, Se, S), позволяет получать аморфные пленки ХСП (As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te) толщиной от 0.1 до 20 мкм в широком диапазоне заранее заданных составов и свойств путем изменения температуры прекурсоров.
- 2. Структура, морфология поверхности и оптические свойства пленок As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te, полученных данным методом, существенно зависят от мощности и типа используемого газового разряда. Оптимальным условием получения аморфных пленок является диффузный тип разряда. В сравнении с другими методами, пленки, полученные методом PECVD из элементарных источников, обладают минимальной шероховатостью (~2 нм). Увеличение мощности, подводимой в плазменный разряд, сопровождается переходом контрагированный, диффузного типа разряда В что приводит К аморфных пленках кристаллических формированию В микро/нановключений и увеличению шероховатости их поверхности.
- 3. Воздействие непрерывного или фемтосекундного лазерного излучения на пленки As-Se-Te приводит к изменению оптических свойств. В области воздействия увеличивается показатель преломления И наблюдается область смещение края поглощения красную спектра (эффект В фотопотемнения). Данные эффект вызван структурными перестройками, уменьшением содержания пирамид AsSe<sub>3</sub>, AsTe<sub>3</sub> и связанными С пропорциональным увеличением пирамид смешанного типа AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub> в области воздействия.

9

4. Наличие микро/нано- кристаллических включений диморфита (α-As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>) в аморфной пленке As-S приводит к появлению фотолюминесценции при комнатной температуре в области длин волн от 500 до 750 нм. Такие включения диморфита могут быть сформированы как в процессе роста пленки, так и при использовании локального лазерного воздействия на уже полученную аморфную пленку.

# Степень достоверности полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов

Достоверность и обоснованность результатов, представленных в настоящей работе, обеспечивается использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню.

Основные результаты опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях и неоднократно обсуждались на научных семинарах и конференциях.

## Публикации и апробация результатов работы

По результатам исследований, отражённых в диссертации, опубликовано в соавторстве **13 научных статей [A1-A13]** в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК. Кроме того, полученные результаты вошли в 5 годовых и итоговых научных отчетов, выполняемых в рамках НИР.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 18th International Conference on Transparent Optical Networks (Trento; Italy; 10-14 July 2016), 19th International Conference On Transparent Optical Networks (Girona, Spain, July 2-6, 2017), 20th International Conference on Transparent Optical Networks (Bucharest; Romania, 1–5 July 2018), XIVth International Conference On Molecular Spectroscopy (Białka Tatrzańska, 3–7 September 2017), SPIE Photonics Europe (Strasbourg, France, 22-26 April 2018), Advanced Photonics Congress (Zurich; Switzerland; 2-5 July 2018), XXII Международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника" (Н. Новгород, 12-15 марта 2018).

## Личный вклад автора

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии. Исследования спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции, атомно-силовая микроскопия, модификация пленок непрерывным лазерным излучением, а также анализ полученных результатов автором выполнялись лично. ИК спектроскопия и спектрофотомерия, анализ оптических свойств выполнялся под руководством автора в рамках выполнения курсовых и дипломных работ студентами 3 – 6 курсов. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в обсуждении постановок задач, написании статей и отчетов (в рамках выполняемых грантов), составивших основу диссертационной работы.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, перечня работ автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 162 страницы, 93 рисунка и 21 таблица. Перечень работ автора по теме диссертации содержит 13 статей [A1-A13] в рецензируемых научных изданиях, тезисы 10-ти докладов [A14-A23]. Список цитируемой литературы содержит 170 наименование.

## Благодарности

Автор диссертации выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору А.И. Машину за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией. Выражает признательность всем сотрудникам лаборатории Функциональных наноматериалов за полезное сотрудничество и многочисленные стимулирующие обсуждения в течение всего времени выполнения диссертационной работы. Особую благодарность выражает М.А. Кудряшову за получение и предоставление для исследования образцов ХСП. Выражает благодарность руководителю лаборатории ИФП РАН А.Н. Степанову, сотрудникам А. А. Мурзанёву и А.В. Ромашкину за проведение экспериментов по модификации пленок ХСП фемтосекундным лазером. Отдельная благодарность коллективу кафедры физики полупроводников электроники и наноэлектроники за всестороннюю поддержку. Результаты, составившие содержание диссертации, выполнены при поддержке гранта РНФ № 16-12-00038, где соискатель выступал в роли основного исполнителя проекта, а также в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки № 3.6507.2017/8.9, где соискатель выступал в роли исполнителя. В итоге было опубликовано пять научно-технических отчетов [O1-O5] в написании которых автор принимал непосредственное участие.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

# 1.1. Структура, свойства и методы получения халькогенидных стеклообразных полупроводников и пленок на их основе

Халькогениды представляют собой соединения, образованные преимущественно из одного или нескольких элементов халькогена: сера, селен и теллур. Несмотря на то, что они впервые начали изучаться более пятидесяти лет назад, в последнее время интерес к халькогенидным стеклам значительно увеличился, поскольку стекла, кристаллы и сплавы находят новую жизнь в широком спектре фотонных устройств.

ОТ Название халькогенид происходит греческого «χαλκος», слова означающего руду и «уєхос», поэтому термин халькогенид означает рожденный рудой [35]. Элементы шестой группы периодической таблицы известны как халькогены. Группа состоит из кислорода, серы, селена, теллура, полония и ливермория, хотя кислород не входит в категорию халькогенида. Оксидные материалы являются самыми старыми известными системами, формирующими стекла, и стало традиционным рассматривать их отдельно от относительно недавно обнаруженных халькогенидных соединений. Научно доказано, что оксидные материалы ведут себя по-другому, чем халькогениды. В частности, их сильно различающаяся ширина запрещенной зоны приводит к очень разным оптическим и электрическим свойствам. Халькогениды могут существовать в естественном виде как минералы, два наиболее известных из них:  $FeS_2$  (пирит) и AuTe<sub>2</sub>. Фактически, AuTe<sub>2</sub> был главной причиной названия, которое было дано городу «Теллурид» в юго-западной части штата Колорадо.

Модель халькогенида, образующего бинарное стекло, считается аналогичной диоксиду кремния. Наиболее стабильные бинарные халькогенидные стекла представляют собой соединения халькогена и элементов 4-й или 5-й группы. Все это позволяет использовать широкий диапазон атомных соотношений. Тройные стекла могут включать в структуру большее количество атомов, что дает еще больше возможностей инженерии их свойств [36]. Хотя халькогенидные материалы могут существовать в широком диапазоне составов, не все из них

существуют в стекловидной форме. Аморфные халькогенидные материалы можно широко классифицировать по типу атомов, с которыми они связываются с образованием аморфных систем. В таблице 1.1 [37] перечислены классификации халькогенидов и приведены некоторые примеры.

Таблица 1.1. Аморфные халькогенидные системы, сгруппированные по классам [37].

Class	Example
Pure chalcogenide	S, Se, Te, S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>
Pnictogen-chalcogen	(V-VI) As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> Se
Tetragen-chalcogen	(IV-VI) SiSe <sub>2</sub> , GeS <sub>2</sub> III-VI B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , In <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>
Metal chalcogenide	MoS <sub>3</sub> , WS <sub>3</sub> , Ag <sub>2</sub> S-GeS <sub>2</sub>
Halogen-chalcogenide	As-Se-I, Ge-S-Br, Te-Cl

Одно из наиболее известных халькогенидных стекол основано на трисульфиде мышьяка. Это пример стабильного бинарного соединения, которое в основном существует в стекловидной фазе. Напротив, соединения на основе тяжелых халькогенидов, например материалов на основе теллура, наиболее вероятно, будут существовать в виде кристалла. Рассматривая группу халькогенов периодической таблицы от кислорода до полония, можно отметить, что атомные связи становятся более металлическими и изотропными, энергетическая щель уменьшается и уменьшается электроотрицательность. В результате электронная проводимость возрастает. В таблице 1.2 представлена подборка некоторых из наиболее широко известных и коммерчески интересных халькогенидных стекол [38].

Composition	Common Name	Manufacturer	Website
Ge-As-Se	Black Diamond	Lightpath Technologies Inc	www.lightpath.com
As-S Ge-As-Se As-Se-Te	AMTIR-6 AMTIR-1 C1	Amorphous Materials Inc. Texas, USA	www.amorphousmaterials.com
Ge-As-Se Ge-Sb-Se	GASIR GASIR-2	The Umicore Group Belgium	www.umicore.com
Ge-As-Se-Te	Vitron IG3	Vitron Spezialwerkstuffe GmB Germany	www.vitron.de
Ga-La-S Ga-La-S-O Ge-S	Ga-La-S Ga-La-S-O GES	ChG Southampton Ltd United Kingdom	www.chgsouthampton.com
Ge-Sb-Te	GST	Mitsubishi Materials Corp, Japan	www.mmc.co.jp

Таблица 1.2 Наиболее широко известные и коммерчески доступные халькогенидные стекла [38].

Для практического применения и научного изучения халькогенидных стекол чистота стекла имеет первостепенное значение. Стекло высокой чистоты обеспечивает воспроизводимость экспериментальных работ, особенно при работе с активными свойствами стекол. Разнообразные следовые примеси, даже на уровне нескольких атомов на миллион, могут изменять спектроскопическое поведение стекла. Аналогичным образом примеси являются серьезной проблемой для оптических компонентов. Примеси в сырье и, следовательно, в полученном стекле, способствуют потере мощности излучения, проходящего через оптический элемент, будь то в виде длинного стекловолокна, инфракрасного окна, мод шепчущей галереи в микросфере или в планарной структуре. Эти примеси способствуют оптическим потерям через поглощение и рассеяние, а также служат местами зародышеобразования для кристаллизации, которые даже в тех случаях, когда желательны изменения кристалличности стекла и кристалла, все же должны быть воспроизводимыми и контролируемыми. Хотя высокочистые исходные элементы в настоящее время коммерчески доступны (с чистотой 99,9999% для многих материалов), даже этот уровень чистоты часто не является достаточным, особенно для применений в оптических волокнах и планарных волноводах [39].

В таблице 1.3 [40] представлено полное описание источников потерь в халькогенидах.

Glass Component	Wavelength (microns)	Assignment
Sulphide	4.03	S-H (fundamental)
*	3.69	S-H (combination)
	3.11	S-H (combination)
	2.54	S-H (combination)
	2.05	S-H (overtone)
	2.91	SO-H (fundamental)
	2.29	SO-H (combination)
	1.92	SO-H (combination)
	1.44	SO-H (overtone)
	6.32	H <sub>2</sub> O (molecule)
	2.77	H <sub>2</sub> O (molecule)
	2.78	OH
	2.84	OH
Selenide	3.53	Se-H
	4.12	Se-H
	4.57	Se-H
	2.92	SeO-H
	4.57	Se-H
Germanium	4.92	Ge-H
	7.8	Ge-O (combination)
	12.5	Ge-O (stretching)
	20.0	Ge-O (bending)
Arsenic	10.8	AsO-H (fundamental)
	5.48	AsO-H (overtone)
Carbon	4.94	С

Таблица 1.3 Линии поглощения примесей в халькогенидных стеклах [40].

Поглощающие примеси, перечисленные в таблице 1.3, представляют собой те, которые, как правило, связаны с воздействием исходного сырья, либо с процессом обработки расплава внутри печи. Не менее проблематичным является загрязнение переходными металлами. Они характеризуются сильными широкими линиями поглощения в видимой и ближней инфракрасной области, которое было хорошо описано в работе [41].

## 1.1.1 Структура халькогенидных стеклообразных полупроводников

В отличие от материалов, состоящих из одного элемента, структура большинства аморфных халькогенидов описана не полностью. Для любой бинарной системы A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub> анализ функции радиального распределения (ФРР) усложняется тем, что весьма трудно разделить вклады от А-А-, В-В- и А-В-связей. В многокомпонентных стеклах такая идентификация еще более неоднозначна. Обзор работ по дифракции рентгеновских лучей был сделан Райтоми Лидбеттером [42]. В принципе при анализе протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) можно разделить типы связей, но к настоящему времени проблем, связанных преобразованием из-за с И анализом экспериментальных данных, не удалось получить убедительных результатов, за исключением нескольких случаев. Наиболее подходящими методиками ДЛЯ изучения локальной структуры стекол некоторых систем являются инфракрасная спектроскопия и комбинационное рассеяние света. Простейшая структурная модель бинарной системы представляет собой непрерывную сетку, в которой выполняется координационное «правило 8-N» для обоих компонентов при любом их соотношении. Например, в системе  $As_xSe_{1-x}$  при любом значении x каждый атом As имеет тройную координацию, а каждый атом Se – двойную (рис. 1.1). Но даже в случае таких сравнительно простых сеток возникает вопрос относительно степени химического упорядочения. Другими словами, остается неясным, в какой степени гетерополярные связи преобладают над гомополярными.

Сетку, в которой распределение связей является чисто статистическим, будем называть «случайной сеткой связей» (ССС). В ССС нет преимущества одного вида химической связи над другим даже в составах, соответствующих соединениям в кристаллическом состоянии. Однако если силы связей различных пар атомов существенно различаются, причем гетерополярная связь является наиболее сильной, то предпочтительнее может оказаться модель «химически упорядоченной сетки связей» (УСС). В модели УСС связи между атомами разного сорта реализуются всегда и везде, если это разрешено составом и непрерывностью сетки.



Рисунок 1.1. Поперечное сечение моделей структуры стекол As<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, созданных с помощью компьютерного моделирования. Светлые кружки-атомы Se, черные-атомы As. Пунктирные линии соответствуют связям направленным к атомам, лежащим вне слоев, показанных на рисунке, (a)-(б)-x=0.79, (в)-x=0.60, (г)-x=0.50. В составах, обогащенных As относительно As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, наблюдается тенденция к образованию колец [43].

Дополнительное ограничение в модели УСС может быть обусловлено существованием в сетке молекулярных областей. Характеристические колебания, связанные с такими атомными кластерами, могут наблюдаться И идентифицироваться с помощью инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Возможно также образование молекулярных единиц, не связанных с основной решеткой, например коротких цепей или замкнутых колец халькогенов в бинарных системах, обогащенных этими элементами. Гораздо реже встречаются стекла полностью молекулярные или материалы с фазовым разделением.

Луковский и др. [44] предложили схему для характеризации структуры бинарных (или по существу многокомпонентных) стекол, которая учитывает указанные логические возможности. Описание структуры проводится в три этапа:

- 1) Атомная координация каждого составного элемента;
- 2) Распределение связей;
- 3) Молекулярная структура групп атомов, образующих решетку.

# 1.1.2 Свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников и пленок на их основе

Свойства ХСП могут варьироваться и регулироваться в широком диапазоне путем изменения составов и методов получения. В любом стекле оптические, тепловые, механические и электрические свойства взаимосвязаны. Стекло представляет собой комбинацию свойств и при выборе отдельного стекла для конкретного применения именно эта комбинация важна. Обычно одно свойство не может быть изменено без изменения других свойств. Выбор и получение наиболее благоприятных комбинаций является в некотором роде искусством.

Халькогенидные стекла исторически известны своим инфракрасным пропусканием, которое значительно расширяется до более длинных волн по сравнению с оксидными и галогенидными стеклами. Как показано на рисунке 1.2, край ИК-пропускания связан с элементом халькогена, на котором основано стекло. Теллуридные стекла могут обладать пропусканием до длин волн, приближающихся к 20 мкм [45]. Длинноволновый и коротковолновый край пропускания объемного стекла определяются, соответственно, многофононным И электронным поглощением. Можно измерить эти фундаментальные пределы на длинах волн с высокими значениями поглощения и использовать знания о зависимости длины волны от механизма поглощения, чтобы экстраполировать ослабление вниз до тех пор, пока другая причина потерь не станет более значительной. Вдали от этих краев поглощения, рассеяние от частиц, кристаллов и несовершенств в направляющей структуре может доминировать, однако, по существу, минимальные потери ограничены рэлеевским рассеянием.



Рисунок 1.2 ИК пропускание различных стёкол [45].

На рисунке 1.3 показаны края Урбаха и многофононного поглощения, построенные вместе с рассчитанным затуханием от рэлеевского рассеяния для Ga-La-S-стёкол. Показано, что рассеяние Рэлея от флуктуаций состава в стекле примерно на порядок более значительно, чем рассеяние Рэлея от флуктуаций плотности. Различие на несколько порядков между минимальными внутренними потерями и пропусканием, достигнутыми на практике, к сожалению, характерно для большинства инфракрасных материалов. Остается неясным, будут ли достигнуты минимальные потери этих материалов, как это было сделано для современных оптических волокон на основе диоксида кремния. Возможно фундаментальный неучтенный существует механизм который потерь, препятствует достижению теоретических потерь халькогенидов на практике.



Рисунок 1.3 Кривая собственных потерь показывающая комбинированные эффекты электронного и многофононного поглощения и рэлеевского рассеяния для Ga-La-S-стёкол [46].

20

Тяжелые металлы, образующие халькогенидные стекла, в результате дают материалы с относительно большим показателем преломления, обычно от 2 до 3. Благодаря такому высокому значению показателя преломления улучшаются другие связанные с ним эффекты, в основном электрооптические свойства. В видимом и ближнем инфракрасном диапазоне эти материалы проявляют сильную нормальную дисперсию. Длина волны нулевой дисперсии также имеет тенденцию смещаться в сторону более длинных волн по сравнению с обычным стеклом. На рисунке 1.4 показан показатель преломления и дисперсия для хорошо исследованных стекол трисульфидна мышьяка [47].



Рисунок 1.4 Показатель преломления и дисперсия стёкол трисульфида мышьяка во всём интервале прозрачности [47].

Так же известно, что многие халькогенидные стекла имеют достаточно большие значения нелинейного показателя преломления. Например, сульфидные стекла имеют большой нелинейный отклик третьего порядка при сильном электромагнитном поле из-за высокой гиперполяризуемости сульфидного иона. Гиперполяризуемость монотонно уменьшается с увеличением длины волны, монотонно возрастая с уменьшением оптической ширины запрещенной зоны и ростом линейного показателя преломления. Значения нелинейного показателя преломления при 1.06 и 1.52 мкм для некоторых халькогенидных стекол приведены в таблице 1.4. [48, 49, 2, 37] Измерения нелинейного поглощения или многофотонного поглощения проводились в поиске как двух, так и трех фотонных эффектов.

Glass	λ <sub>meas</sub> (μm)	n <sub>o</sub>	$n_2$ (10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> /W)	β ( <sup>cm/</sup> <sub>GW</sub> )	FOM	Absorption Edge (nm)	Ref.
10Ge:10As:80Se	1.06	-	22	2.7	0.77	760	[31]
30Ge:70Se	1.06	-	21	1.1	1.8	705	[31]
28Ge:60Se:12Sb	1.5	2.6	9.4	0.2	3	690	[32]
40As:60Se	1.5	2.8	13.0	0.4	2	700	[32]
40As:60S	1.06	2.6	5.7	2.6	2.1	520	[33]
Ga-Na-S	1.52	2.14	1.01	< 0.01	6.6	473	[30]
Ga-La-S	1.52	2.41	2.16	< 0.01	14.2	545	[30]
Ga-La-S-O	1.52	2.25	1.77	< 0.01	11.6	500	[30]

Таблица 1.4 Нелинейный показатель преломления для различных халькогенидных стёкол.

Важную роль для обработки и применения халькогенидных стекол играют их термические свойства и, в частности, такие характерные температуры как: температура стеклования T<sub>g</sub>, температура начала кристаллизации T<sub>x</sub> и пиковая температура кристаллизации T<sub>p</sub>. Эти величины удобно измерять с использованием дифференциального термического анализа (DTA), как описано Mairaj [50]. Типичный график DTA показан на рисунке 1.6. Также важна точка размягчения, когда стекло имеет вязкость приблизительно 10<sup>7,6</sup> пуаз. При этой температуре или выше стекло может обрабатываться и вытягиваться в волокно.



Рисунок 1.6 Типичный график DTA для стёкол Ga-La-S.

#### 1.1.3 Методы получения пленок стеклообразных полупроводников

Существуют различные методы получения пленок на основе халькогенов. Одним из самых простых способов создания тонких пленок является термическое испарение. Исходный материал и подложка находятся в вакууме на расстоянии нескольких десятков сантиметров. Исходный материал нагревается до тех пор, пока он не начнет сублимировать или испаряться. Когда испарённое вещество контактирует с подложкой, оно конденсируется и образует пленку. Существует два основных способа нагрева исходного материала: путем пропускания большого электрического тока через резистивный держатель или нить, или путем фокусирования пучка электронов (электронный луч) на испаряемом материале. В последнем случае пучок вызывает сильно локализованный нагрев исходного материала из-за бомбардировки электронов поверхности источника. Электронный пучок в основном используются для испарения материалов с высокими температурами плавления. В случаях одновременного осаждения из нескольких источников требуется точный контроль температуры каждого источника. Для Джоулева нагревания обычно используется ячейка Кнудсена, состоящая из тигля в термическом контакте с нагревательным элементом, термопарой и радиационной теплозащитой [29].

Можно отметить достоинства и недостатки метода термического испарения по сравнению с другими методами нанесения пленок. Достоинствами метода термического испарения являются: 1) высокая скорость испарения веществ и возможность регулирования ее в широких пределах за счет изменения подводимой к испарителю мощности; 2) высокая производительность при групповой загрузке и обработке подложек.

Недостатками метода термического испарения являются: 1) невысокая воспроизводимость свойств пленок; 2) трудность испарения тугоплавких материалов и материалов сложного состава (кроме случая электроннолучевого испарения); 3) появление поверхностных дефектов в результате вылета мелких частиц, нарушающих непрерывность пленочного покрытия; 4) небольшой срок

23

службы и высокая инерционность испарителей; 5) загрязнение пленки материалом испарителей; 6) невысокая адгезия пленок к подложке.

Другим методом, часто испытуемым для получения пленок халькогена, является **химическое осаждение их газовой фазы** (CVD). Процесс химического осаждения из газовой фазы широко используется в полупроводниковой промышленности для производства тонких пленок. Одним из важных преимуществ этого метода является его способность равномерно покрывать поверхности с развитым рельефом. Например, в различных чипах, когда отверстия, диаметром в несколько десятков нанометров, должны быть полностью заполнены, поэтому CVD является оптимальной методикой для подобных объектов [30]. Используя систему, показанную на рисиунках 1.7, можно наносить тонкие пленки на различные подложки [51].



Рисунок 1.7 Система CVD для получения пленок XCП Ge-Sb-Te.

Основные преимущества CVD: - универсальность (почти любой состав пленок); - гибкость процесса; - возможность нанесения одно- и двухсторонних пленок на детали сложной формы и большой площади; - возможность достижения высоких скоростей осаждения (до нескольких миллиметров в час) при сохранении высокого качества пленки; - переход от высоковакуумной аппаратуры к проточным установкам, простота и дешевизна оборудования.

Недостатки: - «симбиотическая» проблема выбора подложек, -управление катионной и анионной стехиометрией пленки (T, pO<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub>, ..., несколько источников, аэрозольная доставка, ленточный испаритель...); - целенаправленный поиск веществ с высокой и воспроизводимой летучестью; - создание оптимальной

морфологии пленки; - загрязнение пленки летучими компонентами прекурсоров (H, P и др).

**Импульсное лазерное осаждение** (PLD) использует короткий импульс лазерного излучения для испарения поверхности мишени, создавая, таким образом, плазменный факел материала-мишени. Если факел входит в контакт с подложкой, можно покрывать подложку содержимым шлейфа. Широко изучено и рассмотрено использование импульсного лазерного осаждения в качестве метода получения тонких пленок. Получение халькогенидных пленок с использованием этого метода в основном сосредоточено на семействах As-S, Ge-Sb-Se и Ge-As-Se [31]. М.С. Ким использовал PLD для осаждения пленок Ge-Sb-Te для элементов фазовой памяти [52].

Принципиальная схема получения представлена на рисунке 1.8.



Рисунок 1.8 Принципиальная схема получения пленок XCП методом PLD.

Данный метод имеет следующие преимущества: - формирование непрерывного потока частиц осаждаемого материала; - возможность изменения механизма абляции с термического на электростатический; - создание единой однородной фазы в удаленном шлейфе; - высокая точность переноса состава мишени на пленку.

Основными недостатками данного метода получения являются: - сложность подбора параметров источника лазерного излучения, связанное со свойствами материала мишени; - возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями материала мишени; - низкая производительность метода, ограничивающая толщины получаемых пленок; - относительно высока стоимость пико- и фемтосекундных лазеров.

Так же существуют такие методы получения пленок халькогенов как **спинкоутинг** [32] и различные методы **распыления** [11], которые обладают рядом достоинств и недостатков, ограничивающих их применение в различных областях оптоэлектроники.

#### 1.2. Фотоиндуцированные эффекты в ХСП

под воздействием света В халькогенидных материалах возможно индуцировать различные физические изменения. Хотя эти изменения не уникальны, для стекла на основе сульфида, эти фотоэффекты являются сильными и предполагают различные практические применения, некоторые из которых только начали изучаться и пониматься. Существует по меньшей мере семь механизмов фотоиндуцированных изменений в аморфных халькогенидах[2], которые могут приводить к оптическим, электрическим, химическим, структурным и физическим изменениям свойств материалов после оптического облучения. Эти изменения могут быть классифицированы как обратимые и необратимые. В настоящей главе описаны некоторые из наиболее распространенных и полезных Обилие процессов, фотоиндуцированных изменений халькогенидов. форм посредством которых оптические изменения могут индуцироваться В халькогенидах, находит применение в создании интегрированных волноводов, дифракционных решеток, поверхностном и потенциально объемном хранении данных.

Фотокристаллизация [37] - Халькогенидная пленка кристаллизуется под воздействием оптического облучения из-за эффекта нагрева. Особенно это характерно для халькогенидов с низкой температурой стеклования. Этот процесс можно отменить путем нагревания кристаллизованного объема до температуры плавления стекла и быстрого охлаждения.

Фотокристаллизация была получена для a-Se, и всесторонне изучена Dresner and Stringfellow в 1968 году [53].

Другие ХСП так же показывают схожие явления. Спектроскопия комбинационного рассеяния, которая является более чувствительной, чем прямые микроскопические наблюдения, была применена для исследования поведения фотокристаллизации в GeSe<sub>2</sub> [54] и As-Se [55]. Бражкин и др. (2007) [56] сообщали о фотокристаллизации синтезированного под давлением объемного стекла AsS, который состоит молекул  $As_4S_4$ . Следует ИЗ также отметить, что фотокристаллизация происходит также и в белке [57], что свидетельствует о том,

27

что это явление является общим для одномерных молекулярных систем. В с- $As_2S_3$  [58] и с-AsSe [5] наблюдается противоположное фотокристаллизации явление, то есть фотоаморфизация. Так же, следует упомянуть, что фотокристаллизация имеет некоторое отношение к фототермическому изменению фазы в теллуридных пленках.

Фотополимеризация [59]. Полимеризация представляет собой процесс объединения двух или более молекул, для образования более сложной непрерывно связанной молекулы. В некоторых халькогенидах такие процессы могут быть термически и фотоиндуцированными. Для хорошо изученного стекла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> была предложена модель полимеризации, согласно которой в материале после термического отжига при температуре стеклования образуются полимеры As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. DeNeufville et al. (1974)[60] сообщают о всестороннем изучении необратимых фотоиндуцированных изменений в свежеполученных пленках As<sub>2</sub>S(Se)<sub>3</sub>. Пленка As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (с  $E_g \approx 2.4$  эВ и n  $\approx 2.5$ ) подвергается воздействию энергией сравнимой с энергией запрещенной зоны, при комнатной температуре. В результате пленка демонстрирует красное смещение края оптического поглощения на ~ 0.1 эВ (рис.1.9(a)), увеличение показателя преломления ~ 0.1, уменьшение толщины ~ 1%[61] и упрочнение ~ 20% [62]. Кроме того, происходят резкие изменения скорости травления пленки щелочными растворами и плазмой [63]. Основным механизмом, приводящим к этим изменениям, считается фотополимеризация [60]. Пленки As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, полученные методом испарения в вакууме, по-видимому, состоят из молекулярных комплексов, таких как  $As_4S_4$ ,  $As_4S_6$  и S-кластеры, как показано на рисунке 1.9(b), и эти комплексы подвергаются взаимной полимеризации при освещении с энергиями сравнимыми с шириной запрещенной зоны, приводя к формированию сетки As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



Рисунок 1.9 Нереверсивные изменения в (а) крае оптического поглощения и (b) атомная модель свежеосажденной пленки As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Фотодиссоциация металлов [37, 64]. Слой металла, контактирующий с халькогенидом, может быть растворен в нем при облучении светом с энергией сравнимой с шириной запрещенной зоны халькогенида. Данный процесс слабо обратим.

Фотосжатие – Фото или радиационное сжатие было обнаружено в нескольких халькогенидах [65, 66].

Фотопотемнение [37] – Оптическое поглощение халькогенида возрастает после облучения, в основном из-за сдвига края поглощения в более низкие энергии. Наибольший эффект проявляется при низких температурах, а при более высокой температуре, близкой к температуре стеклования, эффект не поддается измерению, так как стекло отжигается так быстро, как и вызванное светом изменение. Фотопотемнение иногда ассоциируется с другими структурными изменениями халькогенида.

Фотопросветление – Эффект фотопросветления проявляется в сдвиге края оптического поглощения с сторону более коротких длин волн. Это общий эффект в халькогенидных пленках. Подобно фотопотемнению, отбеливание обусловлено структурными изменениями в сетке стекла. Направление сдвига края поглощения может зависеть от метода осаждения пленки и ее параметров. Например, термически напылённые пленки на основе сульфида мышьяка могут быть либо фотопросветление, либо затемнены в зависимости от условий осаждения.

Фотоиндуцированная анизотропия [37] – Дихроизм и двулучепреломление экспериментально наблюдались в некоторых аморфных халькогенидах посредством освещения линейно поляризованным светом. Для объяснения этого эффекта были предложены различные теоретические модели, включающие разрыв и скручивание связей.

**Фотомеханический эффект** [67] – Фото- или опто-механический эффект был впервые обнаружен Эллиоттом и др. в аморфных халькогенидных пленках, нанесенных на скошенные STM-кантилеверы. Структура устройства показана на рисунке 1.20. Свет, падающий на халькогенидную пленку и линейно поляризованный параллельно, либо перпендикулярно к оси кантилевера, вызывает обратимое сжатие или расширение халькогенидного слоя, что приводит к смещение свободного конца кантилевера. Этот эффект считается электронным, а не термическим, по происхождению.



Рисунок 1.20 Серебряный кантилевер с осажденным на нем слоем As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>.

Для примера рассмотрим более подробно эффект фотопотемнения на основе системы AsSe.

В работе [68] рассматривалось два вида структурных перестроек: фотопотемнение посредством засветки лазером  $\lambda = 632.8$  нм и мощностью 40 мВт и фотопросветление посредством термического отжига при температурах 350 и 370 К в течение 4-х часов. Фотопотемнение приводило к сдвигу кривой пропускания на 0.14 эВ в длинноволновую область спектра, отжиг при 370 К восстанавливал изначальный спектр. Термический отжиг при 350 К приводил к частичному фотопросветлению.

Главной целью авторов работы [68] было исследование температурной зависимости дрейфовой подвижности носителей заряда в плёнках As-Se: было получено обратимое фотоиндуцированное изменение величин подвижности и её энергии активации. Там же установлено, что энергии активации и значения дрейфовой подвижности зависят от условий термического отжига (рис. 1.21).



Рисунок 1.21. Температурные зависимости дрейфовой подвижности дырок в плёнках As-Se в координатах Аррениуса: 1 – . до облучения; 2 – после облучения; 3, 4 – отожжённых после облучения. 3 – при *T* = 350 K, 4 – при *T* = 370 K. Толщина плёнок – 3.5 мкм [80].

Полученные в работе [68] данные свидетельствуют о возможности управления основными параметрами ловушек для носителей заряда в плёнках As-Se.

Авторами другой работы [69] было подробно изучено фотопотемнение плёнок  $As_{50}Se_{50}$  под воздействием лазерного изучения  $\lambda = 532$  нм мощностью 35 мВт. В частности, ими была получена зависимость оптической ширины запрещённой зоны (рис. 1.22) и показателя преломления от времени экспонирования (рис. 1.23).



Рисунок 1.22. Зависимость оптической ширины запрещённой зоны и параметра Тауца (на вставке) от времени экспонирования [69].



Рисунок 1.23. Зависимость показателя преломления от времени экспонирования [69].

Вид зависимостей, представленных на рисунках 1.22 и 1.23, позволяет предположить, что существуют два стабильных состояния стеклообразной структуры As-Se, отличающиеся как минимум значением оптической ширины запрещённой зоны и показателя преломления. Это следует из того, что данные зависимости выходят на насыщение при больших временах экспонирования. Однако, в рассматриваемой здесь работе изменения наблюдали не только в оптических свойствах.



Рисунок 1.24. Электронные линии As 3d и Se 3d до и после засветки [69].

В результате анализа спектров РФЭС было установлено, что в процессе облучения происходит перестройка химических связей в плёнке по следующей схеме:

$$As - Se \xrightarrow{\hbar\omega} Se - Se + As - As,$$

то есть увеличивается доля гомополярных связей за счёт распада гетерополярных. Также установлено, что воздействие света на длине волны 532 нм способствует оксидированию поверхности. Это видно по росту пика от мышьяка в структуре As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отвечающему химическому сдвигу линии As 3d.

#### 1.3. Фотолюминесценция в ХСП

Излучательная рекомбинация при фотовозбуждении носителей (фотолюминесценция) в аморфных халькогенидах наблюдалась и изучалась несколькими группами специалистов. Наиболее ранние работы были выполнены Коломийцем и сотрудниками.



Рисунок 1.25 Спектр фотолюминесценции (1), спектр возбуждения фотолюминесценции (2) и край поглощения (3) стеклообразного As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [70].

Некоторые из главных особенностей фотолюминесценции аморфных халькогенидных полупроводников, показанные на рисунке 1.25 на примере As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [70], состоят в следующем:

1. Спектр люминесценции представляет собой размытый пик шириной несколько десятых электрон-вольта; центр его расположен при энергии, которая существенно меньше оптической ширины запрещенной зоны и в большинстве случаев близка к значению энергии активации проводимости на постоянном токе, т. е. при энергии, равной примерно половине ширины запрещенной зоны [71]. По крайней мере в одном случае наблюдался также более слабый пик излучения при энергии, равной примерно ширине запрещенной зоны в кристаллическом As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [70] и в стекле сложного состава [70].

2. Люминесценция характеризуется более высоким коэффициентом квантового выхода, когда возбуждение осуществляется квантами света с энергиями, соответствующими хвосту края оптического поглощения (при

коэффициентах поглощения ~10-10<sup>2</sup> см<sup>-1</sup>). Этой особенностью люминесценции в значительной степени объясняются неудачи ранних попыток наблюдать рекомбинационное излучение в халькогенидных стеклах, а также попытки воспроизвести оригинальные результаты, полученные Коломийцем и др. [72]. Спектр возбуждения, показанный на рисунке 1.25, является мерой интенсивности интегральной люминесценции зависимости энергии возбуждения. В OT Обнаружено, что форма спектра люминесценции не зависит от энергии возбуждения.

3. Интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры, увеличиваясь на несколько порядков величины при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия. Значения коэффициента квантового выхода при низких температурах составляют 10—20%.

4. Затухание люминесценции после выключения возбуждающего излучения достаточно быстрое: в соответствии с данными Стрита и др. [73] уменьшение люминесценции на 95% происходит примерно за 1 мс, оставшаяся доля люминесценции характеризуется постоянной времени затухания порядка 5 - 10 мс. Наблюдается также затухание люминесценции в процессе возбуждения (усталость). Однако по сравнению с аморфным Si затухание люминесценции в аморфных халькогенидах более медленное.

5. Люминесценция может быть усилена за счет подсветки в некотором ограниченном интервале длин волн [74].

Для описания механизма люминесценции было предложено три различные модели. Первая из них [75] основана на предположении, что возбужденные электрон и дырка термализуются, испуская фононы, и падают по локализованным состояниям в хвостах зон, пока не достигают «границ рекомбинации», после чего рекомбинируют с испусканием фотонов. Описание этого процесса дано в работе [76]. Во второй модели, впервые предложенной Коломийцем и др. [72], предполагается наличие рекомбинационных центров вблизи середины запрещенной зоны, на которые захватываются электроны из зоны проводимости или дырки из валентной зоны, в результате чего возникает люминесценция. Третья

35

модель, выдвинутая Стритом, Моттом [71] и Моттом, Дэвисом и Стритом [77], предполагает, что возбуждаются дефекты типа D<sup>-</sup> или в некоторых случаях D<sup>+</sup> [78]. Это приводит к поглощению в области хвоста, а сдвиг частоты излучения в область энергий, соответствующих примерно половине ширины запрещенной зоны, осуществляется за счет стоксова сдвига.

Температурная зависимость люминесценции

Объяснение спада в спектре возбуждения в области высоких энергий было предложено Стритом и др. [73], которые не нашли соответствия с теорией Де Воре, по крайней мере для As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Они обращают внимание на температурную зависимость формы спектра возбуждения и предполагают, что особенности спектра возбуждения связаны не с поверхностной рекомбинацией, а с зависимостью квантового выхода от энергии возбуждения. Эти авторы предполагают следующее:

1. Излучение связано с дефектами, обусловленными свободными связями.

2. Люминесценция имеет место когда один из этих дефектов возбуждается непосредственно, либо когда возбуждается электронно-дырочная пара вблизи дефекта, которая может двигаться к нему.

3. Фотолюминесценция имеет место только в том случае, если излучение осуществляется раньше того момента, когда носители заряда успеют уйти друг от друга.

В этой модели, чем больше частота возбуждающего излучения (поглощения), тем более вероятно разделение электронно-дырочной пары, сопровождающееся безызлучательной рекомбинацией. Эта модель находится в соответствии с тем, что температурная зависимость люминесценции и форма ее спектра так же, как низкотемпературное время затухания люминесценции, не зависят от энергии возбуждения.

Температурная зависимость квантового выхода люминесценции дает дополнительную информацию о процессе разделения носителей заряда. Почти для
всех исследованных до сих пор халькогенидов интенсивность люминесценции описывается соотношением [89]

$$I_{\rm L} = {\rm const}^* \exp(-\frac{T}{To})$$

где T<sub>0</sub> — характеристика материала. Эта зависимость для нескольких стекол показана на рис. 1.26.



Рисунок 1.26. Температурная зависимость различных халькогенидных стёкол.

Значение T<sub>0</sub> изменяется от 20 до 40 К. Стрит и др. [79] объясняют эту зависимость следующим образом:

1. Центр является заряженным, поэтому чтобы удалить носитель заряда, оставляя D°, не требуется преодолевать кулоновское притяжение. В рамках этой модели, этими центрами являются D<sup>-</sup>, а носителями - электроны (или центрами являются D<sup>+</sup>, а носителями - дырки).

2. Край зоны проводимости характеризуется наличием крупномасштабных флюктуаций потенциала, возможно, обусловленных заряженными центрами (D<sup>+</sup> и D<sup>-</sup>).

# Эффект усталости

Объяснение механизма усталости было дано Стритом [71] с позиций перехода при возбуждении центров D<sup>-</sup> в D<sup>o</sup>. Представляется также интересным исследование затухания люминесценции после прекращения возбуждения. Используя ксеноновую импульсную лампу с длительностью импульса 10 мкс,

Стрит и др. [79] исследовали спад люминесценции в As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в различных точках спектра люминесценции и при различных температурах.



Рисунок 1.27. Спад люминесценции при 7 К стеклообразного As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [71].

На рисунке 1.27 показана типичная кривая затухания люминесценции, которую нельзя характеризовать одной постоянной времени. Затухание слабо зависит от энергии излучения [71], и время жизни, определенное по спаду люминесценции при 10 К, не зависит от энергии возбуждения.

# Усиление люминесценции

На рисунке 1.28 приведены результаты Бишопа и др. [80] по исследованию спектров излучения, усиливающих люминесценцию в стеклах As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



Рисунок 1.28. а - спектры люминесценции (1) возбуждения (2) и усиления (3) люминесценции, а также спектр поглощения α (4) стеклообразного As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 6 K. б - тоже самое для As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [95].

Установлено, что подсветка образцов непрерывным монохроматическим люминесценцию, и спектр светом усиливает излучения, усиливающего люминесценцию, простирается от энергий, соответствующих низкоэнергетической границе люминесценции, до энергий, соответствующих низкоэнергетической границе спектра возбуждения. На рисунок 1.28 в случае As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> приведены два спектра излучения, усиливающих люминесценцию, различных для двух возбуждающих излучений. Усиление достигало 40% и характеризовалось временем отклика порядка нескольких секунд. По-видимому, носители заряда, возбужденные излучением, соответствующим межзонному переходу, захватившиеся бы на ловушки и рекомбинировавшие бы безызлучательно, при подсветке выбрасываются с этих состояний и рекомбинируют излучательно.

Таким образом, на основании проведенного обзора литературных данных нами показана необходимость и актуальность поиска новых подходов для получения качественных пленок ХСП, лишенных таких недостатков как загрязнение летучими компонентами прекурсоров, возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями материала мишени, малые толщины, низкие скорости роста пленок и пр., изучение свойств таких пленок и их контролируемое изменение в результате последующего внешнего воздействия.

Учитывая все выше сказанное <u>целью</u> настоящей диссертационной работы являлось исследование влияния условий получения, состава и последующих различных внешних воздействий на структуру и оптические свойства пленок ХСП систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, синтезированных методом PECVD из элементарных компонент.

Для достижения поставленной цели ставились и решались следующие задачи:

- 1. Исследование структурных и оптических свойств пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, полученных методом PECVD из элементарных компонент, в зависимости от условий получения и состава.
- 2. Исследование механизмов и режимов модификации пленок ХСП, приводящих к изменению структурных и оптических свойств.
- 3. Исследование фотолюминесцентных свойств пленок ХСП и возможности формирования в них микро- нано- кристаллических включений.

# Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика и условия получения образцов

Используя идеологию метода получения объемных стёкол As-S из простых веществ (As, S) которая была предложена в работах Мочалова с соавторами [33, 34], в рамках проекта РНФ № 16-12-00038 была создана установка по получению плёнок ХСП. В результате были синтезированы пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников на основе халькогенов S, Se и Te, методом РЕСVD из элементарных компонентов.

На рисунке 2.1 представлена принципиальная схема, а также фотография функционирующей плазмохимической установки. Данная установка состоит из системы подачи исходных веществ (элементарных мышьяка, селена, теллура и т.д.), кварцевого плазмохимического реактора, системы улавливания (ловушка, охлаждаемая жидким азотом), ВЧ-генератора с устройством согласования и внешним индуктором, а также системы откачки. Детальное описание установки по получению халькогенидных систем методом PECVD из элементарных компонентов представлено в работе [O2].

Система подачи включает 4 газовые линии, проходящие через загрузочные емкости с исходными веществами, и 1 газовою линию для плазмообразующего газа, прецизионные электронные регуляторы расхода газов с автоматическими блоками управления.



Рисунок 2.1. Принципиальная схема (*a*) и фотография функционирующей (б) плазмохимической установки.

Плазмохимический собой кварцевый реактор представлял сосуд грушевидной формы, соединенный с вакуумной системой откачки фланцем из нержавеющей стали. На узкую часть плазмохимического реактора помещается внешний индуктор или медные кольцевые электроды, в зависимости от выбранного типа разряда – емкостного, индукционного или смешанного. Также кварцевый снабжен подложкодержателем, реактор выполненным В виде охлаждаемого/нагреваемого пьедестала, на который помещается подложка для осаждения пленки. Для контроля температуры пьедестала установлен кулер, позволяющий контролируемо (с точностью не хуже 1°С) поддерживать его температуру в диапазоне от 5 до 45°С в течение всего процесса синтеза ХСП.

Разряд в системе возбуждается ВЧ-генератором с рабочей частотой 40.68 МГц и максимальной мощностью 500 Вт. В качестве плазмообразующего газа и газа носителя может использоваться аргон или гелий марки ОСЧ, который с постоянной скоростью продувается через стеклянные резервуары, содержащие загрузочные стеклянные емкости с исходными веществами. Все исходные вещества предварительно взвешиваются.

На поверхности резервуаров установлены внешние нагревательные элементы для поддержания постоянных температур и, соответственно, постоянных давлений насыщенного пара компонентов в резервуарах. Для предотвращения выброса вредных веществ в окружающую среду в процессе работы устройства перед системой откачки предусмотрена ловушка, охлаждаемая жидким азотом. После окончания работы, данная ловушка с вымороженными отходами, содержащими вредные вещества, отсоединяется от устройства и, согласно нормативам, ее содержимое утилизируется.

Начальное давление в вакуумной системе составляло 1 × 10<sup>-5</sup> Торр. Для обеспечения такого начального давления использовалась двухступенчатая насосная система, включающая безмаслянный форвакуумный и турбомолекулярный насосы.

Изменение состава пленок ХСП достигалось путем изменения типа плазменного разряда и подводимой энергии, а также температуры прекурсора.

Температура источников элементарных веществ варьировалась в следующих диапазонах: T(As) = 370 - 410 °C, T(Te) = 500 - 590 °C, T(Se) = 300 - 385 °C, T(S) = 160 - 180 °C, а мощность плазмы от 0 до 50 Вт.

В качестве подложек для образцов использовалось: предметное стекло, плавленый кварц, кристаллический сапфир и NaCl. Площадь образцов составляла ~ 2 см<sup>2</sup>. Температура подложки поддерживалась 5°C, напыление пленок происходило при рабочем давлении 10<sup>-2</sup> Торр. Время осаждения от 10 секунд до 60 минут.

В рамках работы были получены пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников четырех систем следующих составов:

- 1.  $As_x Te_{100-x} (x = 20 98\%)$
- 2.  $As_x Se_{100-x} (x = 15 96\%)$
- 3.  $As_x S_{100-x} (x = 35 70\%)$
- 4. As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> (x = 10 28%) и As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub> (x = 10 43%)

#### 2.2. Методы исследования пленок ХСП

#### 2.2.1. Электронная микроскопия и ЭДС анализ

Исследования методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и рентгеновским микроанализом были выполнены на микроскопе СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой для проведения элементного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в условиях высокого вакуума и ускоряющего напряжения 20 кВ. В процессе электронной микроскопии анализировался микросостав полученных пленок.

# 2.2.2. Атомно силовая микроскопия

Морфология поверхности полученных образцов снималась в атмосферных условиях с использованием атомно силовой сканирующей головки Smena, на базе зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra компании NT-MDT (г. Зеленоград, Россия) в контактном и полуконтактном режиме с использованием зондов марки НА\_NC и HA\_C (NT-MDT, г. Зеленоград, Россия). Шероховатость поверхности оценивалась стандартными программными методами. В некоторых случаях толщина пленок XCП, оценивалась методами атомно-силовой микроскопии, по ступеньке, сформированной в процессе получения образцов. Для повышения точности определения толщины осуществлялась калибровка по эталонной решетке TGZ3 с высотой полос 520±3 нм.

#### 2.2.3. Рентгеновская дифракция

Исследования методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) на пленках XCП, полученных на подложках кристаллического NaCl и плавленого кварца, были выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в режиме фиксированного времени в диапазоне 10 – 80° с шагом 0.02°, используя излучение CuKα с длиной волны 1.5406 нм. Скорость сканирования составляла 2° мин<sup>-1</sup>. Полученные результаты сравнивались с базой данных PDF-2 Release 2009.

# 2.2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния и фотолюминесценции

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) исследовались на комплексе рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT (г. Зеленоград) с применением лазеров с длиной

волны 473, 632.8 и 785 нм. Излучение фокусировалось 100х объективом с апертурой NA = 0.9. Мощность несфокусированного лазерного излучения, измеряемая с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si (Standa Ltd), варьировалась в диапазоне от 1 мВт до 1 мкВт. Исследование спектров комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции образцов проводились в схеме на отражение. Спектроскопия КРС осуществлялась в диапазоне 50-900 см<sup>-1</sup>, с разрешением 0.7 см<sup>-1</sup>, а ФЛ в диапазоне 480 -950 нм, с разрешением 0.3 нм. Все спектры были получены при комнатной температуре.

Конфокальная микроскопия образцов проводилась на минимальной мощности He-Ne лазера (1 мкВт). Максимальная площадь сканирования составляла 50х50 мкм.

# 2.2.5. Спектрофотомерия

Спектры пропускания и отражения (под углом 12.5°) полученных образцов исследовались на двухлучевом спектрофотометре Cary 5000 (Varian) в диапазоне длин волн 175 - 3300 нм, при комнатной температуре. Из полученных данных были определены толщина пленки, оптическая ширина запрещенной зоны (ОШЗЗ), энергия Урбаха и показатель преломления в ближнем ИК диапазоне. Методика расчёта оптических параметров описана в работах [ОЗ] и [АЗ].

# 2.2.6. ИК Фурье спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия полученных образцов проводилась на ИК-Фурье спектрометре Spectrum BX II на пропускание в диапазоне 4000 – 400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Все спектры были получены при комнатной температуре. Для измерения ИК-спектров халькогенидные структуры были получены на подложках из NaCl. Из полученных спектров образцов вычитали спектр подложки.

#### 2.3. Модификация пленок ХСП

Халькогенидные материалы подвержены модификации под действием света. Этот класс материалов обладает окном прозрачности в инфракрасной области спектра, а в видимом диапазоне эти материалы имеют значительный коэффициент линейного поглощения.

Проведена серия экспериментов по модификации изготовленных образцов ХСП фемтосекундными лазерными импульсами, непрерывным лазерным излучением, а также термическим отжигом в вакууме. Регистрация изменений оптических свойств проводилась с использованием оптического микроскопа Zeiss в проходящем и отражённом свете, а также спектрофотометра Cary 5000. Микроскопические изображения образца обрабатывались программами AxioVision LE и Gwyddion 2.52.

# 2.3.1. Модификация фемтосекундным лазером

Модификация фемтосекундным лазером проводилась в лаборатории сверхсильных полей ИПФ РАН по методике, описанной в статье [81] и работе [O2]. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.2. В качестве источника лазерного излучения выступал задающий генератор фемтосекундных импульсов на кристалле сапфира, допированного титаном (Ti:Sa), который генерировал импульсы длительностью  $\tau_0 \sim 50$  фс с частотой повторения  $f_0 = 78$  МГц с центральной длиной волны  $\lambda_0$ , лежащей в диапазоне от 780 до 830 нм в зависимости от настройки системы. Воздействие фемтосекундным излучением с такой длиной волны позволяет достичь высокого уровня мощности на образце, что делает существенным нелинейный механизм поглощения излучения. Образцы ХСП в основном прозрачны для излучения ближнего ИК диапазона, что позволяет подвергать их модификации, задействовав нелинейный механизм поглощения.



Рисунок 2.2. Схема для изучения модификации вещества под действием фемтосекундрого лазерного излучения. *I* – полуволновая фазовая пластинка, *2* – тонкопленочный отражающий поляризатор, *3* – собирающая линза, *4* – трехпозиционная подвижка, *5* – образец халькогенидного стекла.

## 2.3.2. Модификация непрерывным лазером

Модификация непрерывным лазером проводилась с использованием 2х оптических схем, которые позволили изменять оптические свойства исследуемых ХСП в областях с линейными размерами от нескольких микрон до миллиметров. Детальное описание методики эксперимента представлено в работе [O3].

Для локальной модификации на малых площадях и формирования протяженных объектов (до 50 мкм) использовались возможности комплекса рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT (г. Зеленоград). В данном комплексе заложена возможность проведения литографии по заданному рисунку, с использованием одного из трех лазеров с длиной волны 473, 633 или 785 нм. Варьирование мощности модифицирующего излучения достигалось путем фильтра переменной плотности в диапазоне от 10 мВт до 1 мкВт. Излучение фокусировалось 100х объективом на образце. Сканирование по поверхности осуществлялось в диапазоне 50х50 мкм.

Область воздействия исследовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния, конфокальной и атомно-силовой микроскопией.

Для модификации на областях порядка нескольких миллиметров использовалась схема, фотография которой представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3. Фотография эксперимента по исследованию эффекта фотопотемнения.

Оптическая схема установки по модификации включала в себя лазер, первичную апертуру, фокусирующий объектив (или линза), вторичную апертуру и измеритель мощности. Плотность мощности излучения варьировалась несколькими способами: изменением положения образца относительно точки фокуса, изменением диаметра вторичной апертуры или подбором светофильтров.

В данной схеме исследована зависимость эффектов фотопотемнения и фотопросветления от состава пленок, мощности, времени воздействия и длины волны экспонирующего излучения, а также от параметров предварительного термического отжига. Экспонирование проводилось с использованием лазеров 785 нм, 633 нм и 473 нм. Время воздействия в каждом случае составляло 10 минут (кроме исследования кинетики).

# 2.3.3. Термический отжиг

Для исследования механизмов модификации и реверсивности оптических изменений в пленках As-Se-Te образцы были подвергнуты термическому отжигу [O3].

Термический отжиг образцов проводился в диапазоне температур 90-160 °C в вакууме (10<sup>-3</sup> Topp) с использованием нагревательной вакуумной системы на базе термостолика THMS350EV (Linkam, Великобритания). Время воздействия составляло от 1-го до 24-х часов за один цикл.

# Глава 3. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХСП

В данной главе приводятся результаты исследования структурных и оптических свойств пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, полученных методом PECVD, в зависимости от условий получения и состава.

Изменение состава, структуры и оптических свойств пленок достигалось двумя путями:

- изменением типа плазменного разряда и подводимой мощности;

- изменением температуры источников прекурсоров (элементарных As, S, Se, Te).

# 3.1. Физико-химические свойства пленок As-Te

В данном разделы приведены результаты синтеза пленок As-Te в широком интервале составов ( $As_xTe_{100-x}$  (18 < x < 98)). Отдельно изучено влияние изменения типа плазменного разряда, подводимой мощности, а также температуры прекурсоров, на состав, структуру и оптические свойства этих пленок. Результаты, описанные в этом разделе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O1-O3] и [A8, A11-A15].

# 3.1.1. Влияние плазмы

Для исследования влияния мощности, подводимой в плазменный разряд, получены образцы при сследующих неизменных постоянных условиях: температура источников элементарных веществ ( $T_{As} = 360$  °C,  $T_{Te} = 500$  °C), рабочее давление  $10^{-2}$  Торр, температура подложки из плавленого кварца 5°C, время осаждения 10 минут.

В таблице 3.1 приведены основные параметры полученных пленок в зависимости от мощности плазмы.

N⁰	Мощность	Состав		Толщина	Шероховатость,	Eg <sup>opt</sup>	n
	плазмы, Вт	(at. %)		(мкм)	RMS, (нм)	(эВ)	(2-3 мкм)
		As	Te				
1	0	37±1	63±1	1.60±0.05	-	-	-
2	35	44±1	56±1	2.50±0.05	6.9±0.7	$0.92 \pm 0.01$	$3.56\pm0.02$
3	40	46±1	54±1	3.70±0.05	8.6±0.7	$0.88\pm0.01$	$3.52\pm0.02$
4	45	18±1	82±1	7.30±0.05	-	-	-
5	50	24±1	76±1	6.10±0.05	-	-	-

Таблица 3.1 Состав и свойства пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы.

Как можно видеть, наличие плазмы приводит к существенному изменению макросоставов полученных плёнок. Исходя из того, что выбор температуры источников был подобран таким образом, чтобы получить состав As<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>, можно сделать предположение, что плазма в данном случае незначительно увеличивает степень взаимодействия между мышьяком и теллуром. В результате, при минимальной мощности плазмы и без плазмы был получен состав близкий к запланированному. Однако увеличивая мощность, подводимую в плазменный разряд, наблюдается эффект увеличения концентрации теллура в пленке. Вероятнее всего это связано с разогревом поверхности, на которую происходит осаждение, под воздействием плазмы. Скачкообразное изменение состава при мощности плазмы 45 и 50 Вт вызвано переходом диффузного типа разряда в контрагированный, и еще большему разогреву поверхности подложки, на которой формируется плёнка.

Также изменение мощности, подводимой в плазменный разряд, приводит к изменению структуры плёнки, о чем говорят результаты исследования методом рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света, представленные на рисунках 3.1 и 3.2.

С помощью дифракции рентгеновских лучей была оценена структура пленок, полученных при минимальной мощности плазмы 35 Вт и без плазмы (рис. 3.1). Для пленки, полученной при плазме 35 Вт, кривые, иллюстрирующие зависимость интенсивности XRD от угла 2 $\Theta$ , состоят из нескольких широких полос, где не проявляется ни одного пика (рис. 3.1а), который можно было бы отнести к кристаллической фазе в системе As-Te. Данный факт относился ко всем полученным пленкам As-Te, полученным при минимальной плазме с различной толщиной и стехиометрией, что говорит об их аморфной структуре.

Кривая для образца As<sub>37</sub>Te<sub>63</sub>, полученного без плазмы, состоит из рефлексов, соответствующих кристаллической фазе As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 3.1(б)) и рефлексов, соответствующих кристаллической фазе TeAs [82].



Рисунок 3.1. Данные XRD пленок As-Te: (а)– пленка, полученная при плазме мощностью 35 Вт, (б) – пленка AsTe без плазмы (красный - 01-089-3411 (I) - Telluride Arsenide - TeAs - Cubic -S-Q 22.4 %, синий - 01-074-1755 (I) - Arsenide Telluride - As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> - Rhombo.H.axes - S-Q 77.6 %).

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что в случае образца, полученного без плазмы (рис. 3.2. кривая 1), мы наблюдаем четыре четко выраженных максимума на частотах 121, 141, 172 и 193 см<sup>-1</sup>, характерных для кристаллической фазы α-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [82].



Рисунок 3.2. Спектры КРС пленок As-Te с при различных мощностях плазмы (1 – без плазмы; 2 – 35 Вт; 3 – 40 Вт; 4 – 45 Вт; 5 – 50 Вт).

Для образца, полученного при минимальной диффузной плазме (35 Вт), наблюдается спектр с тремя особенностями: ~ 160 см<sup>-1</sup>, ~ 197 см<sup>-1</sup> и ~ 236 см<sup>-1</sup>. Первая характерна для аморфного Те и ее можно отнести к цепочкам теллура или их фрагментам в сетке стекла As-Te [83]. Аморфный мышьяк демонстрирует широкий максимум на частоте 235 см<sup>-1</sup>, он характерен для стекол, обогащенных мышьяком [84, 85]. Данный максимум можно отнести к колебаниям связи As-As в стеклах As-Te [86]. Последняя особенность в районе 197 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к колебательным модам в тригональной структуре AsTe<sub>3/2</sub> [86], по аналогии с колебательными частотами A1 дышащей моды в пирамидальной структуре AsSe<sub>3/2</sub> (227 см<sup>-1</sup> [87]). Данный результат показывает, что пленка As-Te, полученная в плазме, состоит в основном из тригональных структур AsTe<sub>3/2</sub>, находящихся в матрице аморфного мышьяка и цепочек, состоящих из атомов теллура. Увеличение мощности плазмы приводит к появлению в спектре КРС на фоне аморфных пиков дополнительных острых пиков на 121, 141 см<sup>-1</sup>, характерных для кристаллической фазы α-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [82]. При максимальной мощности плазмы (50 Вт) наблюдаются только пики (122, 142 см<sup>-1</sup>), характерные для кристаллического Те [86].

Результаты сканирующей электронной микроскопии плёнок теллурида мышьяка, представленные на рисунке 3.3, подтверждают наличие кристаллических

включений во всех случаях кроме минимальной мощности плазмы и диффузном типе разряда.



Рисунок 3.3. Электронная микроскопия пленок As-Te в зависимости от мощности, подводимой в плазменный разряд.

Атомно-силовая микроскопия показала (рис. 3.4), что морфология поверхности пленки, полученной при минимальной мощности плазмы, имеет низкий уровень шероховатости (RMS) порядка 6.7 ± 0.7 нм.



Рисунок 3.4. Атомно-силовая пленки As<sub>44</sub>Te<sub>56</sub> полученной при мощности, подводимой в плазменный разряд, 35 Вт.

Исследованы оптические свойства пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы. На рисунках 3.5 и 3.6, представлены спектральные зависимости пропускания и отражения для образцов, полученных при двух значениях мощности плазмы, 35 и 40 Вт. В остальных случаях коэффициент пропускания был близок к нулю вследствие сильного рассеяния (рис. 3.5(вставка)).



Рисунок 3.5. Спектры пропускания пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы (вставка в режиме без плазмы, 45 Вт и 50 Вт).



Рисунок 3.6. Спектры отражения пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы.

В таблице 3.1 приведены данные по оптической ширине запрещённой зоны и показателю преломления, рассчитанные из спектров пропускания и отражения по стандартной методике.

Как можно видеть, наличие кристаллической фазы в образце As<sub>46</sub>Te<sub>54</sub> (обнаруженной по спектрам КРС) приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, в то время как составы пленок остаются близкими друг к другу.

# 3.1.2. Влияние состава

Из полученных ранее данных выяснено, что оптимальными режимами для получения пленок As-Te являются мощность плазмы 35 Вт, тип разряда - диффузный, температура подложки 5°C. В дальнейшем, использовались эти режимы осаждения пленок теллурида мышьяка. Изменение состава полученных образцов достигалось путем варьирования температуры источников (таблице 3.2).





Исследование пленок теллурида мышьяка методами сканирующей электронной микроскопии показало (рис. 3.7), что поверхность обладает хорошей однородностью, как с точки зрения распределения элементов, так и с точки зрения качества поверхности.

Результаты атомно-силовой микроскопии поверхности плёнок As-Te продемонстрировали схожий рельеф для всех полученных составов и низкий уровень шероховатости (таблица 3.2). Характерное изображение поверхности, на примере пленки с составом As<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>, представлено на рисунке 3.9.



Рисунок 3.9. Атомно-силовая микроскопия пленки As<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>: (a) – 25х25 мкм, (б) – 5х5 мкм.

Структурные исследования пленок As-Te методом XRD (раздел 3.1.1 рисунок 3.3(а)) показали, что все пленки, полученные при диффузном типе разряда и минимальной подводимой мощности, имели аморфную структуру.

Аналогичные результаты по исследованию структуры плёнок, показали данные спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис. 3.10). Для сравнения на рисунке 3.10 также приведены спектры КРС пленок кристаллического теллура и аморфного мышьяка, полученные методом PECVD из элементарных веществ.



Рисунок 3.10. Спектры КРС пленок As-Te с различным макросоставом.

Спектры КРС плёнок состава  $As_xTe_{100-x}(20 < x < 60)$  демонстрирют три особенности ~ 160 см<sup>-1</sup>, ~ 197 см<sup>-1</sup> и ~ 236 см<sup>-1</sup>. Первая особенность характерна для аморфного Те и ее можно отнести к цепочкам теллура или их фрагментам в сетке

56

стекла As-Te [83]. Аморфный мышьяк демонстрирует широкий максимум в районе 235 см<sup>-1</sup>, который характерен для стекол, обогащенных мышьяком [84, 85]. Данный максимум можно отнести к колебаниям связи As-As в системе As-Te [86]. Особенность в районе 197 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к колебательным модам в тригональной структуре AsTe<sub>3/2</sub> [85], по аналогии с колебательными частотами A1 дышащей моды в пирамидальной структуре AsSe<sub>3/2</sub> (227 см<sup>-1</sup> [87]).

Так как наиболее перспективной областью применения халькогенидных плёнок является оптика и фотоника, был проведён анализ оптических свойств и расчёт оптической ширины запрещённой зоны, энергии Урбаха и показателя преломления в спектральном диапазоне 2-3 мкм. Вычисления производились на основании спектров пропускания (рис. 3.11) и отражения по стандартным методикам. Результаты представлены в таблице 3.2.



Рисунок 3.11. Спектры пропускания в зависимости от состава пленок As-Te.

Состав	остав T <sub>source</sub> , °С		Шероховатость,	E <sub>s</sub> <sup>opt</sup> , ∋B	<b>Е</b> ц. э <b>В</b>	п (λ=2 - 3 мкм)	
	As	Te	KIVIS, HM	5,	2,		
As <sub>20</sub> Te <sub>80</sub>	340	540	$8.1 \pm 0.7$	$0.82\pm0.02$	$0.080 \pm 0.002$	$3.15\pm0.05$	
As <sub>30</sub> Te <sub>70</sub>	360	570	$9.2\pm0.7$	$0.84\pm0.02$	$0.082 \pm 0.002$	-	
As40Te60	360	525	$7.7\pm0.7$	$0.86\pm0.02$	$0.087 \pm 0.002$	$3.22\pm0.05$	
As <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	370	540	$5.2\pm0.7$	$0.90 \pm 0.02$	$0.063 \pm 0.002$	$3.25\pm0.05$	
As <sub>60</sub> Te <sub>40</sub>	370	520	$6.1 \pm 0.7$	$0.96\pm0.02$	$0.058 \pm 0.002$	$3.20\pm0.05$	
As <sub>80</sub> Te <sub>20</sub>	380	500	$6.6 \pm 0.7$	$1.10 \pm 0.02$	$0.074 \pm 0.002$	$3.18\pm0.05$	
As <sub>98</sub> Te <sub>2</sub>	400	500	$5.1\pm0.7$	$1.31 \pm 0.02$	$0.133 \pm 0.002$	-	

Таблица 3.2. Состав и свойства плёнок As-Te в зависимости от температуры источников.

Плёнка с составом As<sub>40</sub>Te<sub>60</sub> имеет большее значение ОШЗЗ чем в кристаллических системах As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [88].

Для исследования ИК спектров пропускания (рис. 3.12) и теплового поведения был получен ряд образцов, для которых время напыления было увеличено в несколько раз, в результате чего были получены образцы с толщинами от 0.1 до 0.5 мм. В качестве подложек использовался свежесколотый кристаллический NaCl.



Рисунок 3.12. ИК спектры пропускания пленок As-Te различного состава. За исключением образца As<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>, все образцы прозрачны от 2 до 20 мкм (рис. 3.12). Следует отметить, что их степень прозрачности увеличивается с увеличением содержания теллура. В то же время образец As<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> выделяется из других пленок

тем, что он обладает самым широким окном прозрачности (более 25 мкм) без резких спадов (около 22 мкм), характерных для стекла  $As_2Te_3$ . Эта особенность появляется, по-видимому, из-за того, что пленка  $As_{50}Te_{50}$  состоит из набора различных структурных единиц, а не только из пирамид  $As_2Te_3$ . Эти фрагменты не проявляют линий собственного поглощения в районе 22 мкм. Это предположение коррелирует с данными структурных исследований, опубликованных в [89, 95]. А. Тверянович и др. обнаружили, что структура стекла пленок As-Te при содержании As от 40 до 60 ат.% включает фазы AsTe и  $As_2Te_3$  и эти структурные элементы могут быть легко преобразованы друг в друга. Таким образом, в случае образца  $As_{50}Te_{50}$ , мы можем предположить, что его сетка стекла состоит в основном из блоков AsTe, а не из  $As_2Te_3$ .

# Выводы к Главе 3.1.

1. Показано, что наличие плазмы и типа газового разряда оказывает существенное влияние на морфологию поверхности и состав полученных образцов. Так, если пленка As-Te, полученная без плазмы, имела состав  $As_{37}Te_{63}$  и рельеф, состоящий из микровключений, то при синтезе в тех же условиях, но в диффузной плазме мощностью 35 Вт, формируется однородная и сплошная пленка состава  $As_{44}Te_{56}$ . При увеличении мощности плазмы до 40 Вт, состав пленки слабо меняется ( $As_{46}Te_{54}$ ), однако появляются сферические включения с размерами менее 1 мкм. При мощности плазмы свыше 45 Вт, происходит формирование контрагированного типа разряда и наблюдается резкое уменьшение содержания мышьяка  $As_{18}Te_{82}$ . При мощности плазмы 50 Вт пленка имеет однородную морфологию с составом  $As_{24}Te_{76}$ .

2. С помощью дифракции рентгеновских лучей проведена оценка и сравнение структуры пленок, полученных в присутствии плазмы (мощностью 35 Вт) и без плазмы. Полученной кривые, иллюстрирующие зависимость интенсивности XRD от угла 2 $\Theta$ , состоят из нескольких широких полос, где не проявляется ни одного пика, который можно отнести к кристаллической фазе в системе As-Te, для случая с плазмой. Данный факт относился ко всем пленкам As-Te, полученным при мощности плазмы 35 Вт, с различной толщиной и стехиометрией, что говорит об их аморфной структуре. Кривая для образца As<sub>37</sub>Te<sub>63</sub>, полученного без плазмы, состоит из рефлексов, соответствующих кристаллической фазе As-Te.

3. Спектроскопия КРС плёнок As-Te в зависимости от мощности плазмы показывает формирование кристаллической фазы As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> во всех случаях, кроме режима диффузной плазмы и мощности 35 Вт. Для образца, полученного при минимальной диффузной плазме (35 Вт), наблюдается спектр с тремя особенностями, это 1 ~ 160 см<sup>-1</sup>, 2 ~ 197 см<sup>-1</sup> и 3 ~ 236 см<sup>-1</sup> характерными для стекол As-Te. Увеличение мощности плазмы, как и для случая без плазмы, приводит к появлению в спектре КРС, на фоне аморфных пиков, дополнительных острых пиков 121, 141, 173, 195 см<sup>-1</sup>, характерных для кристаллической фазы  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. При

максимальной мощности плазмы (50 Вт) наблюдаются только пики (122, 142 см<sup>-1</sup>), характерные для кристаллического Те. Так же обнаружено, что появление кристаллической фазы приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны пленки As<sub>44</sub>Te<sub>56</sub> от 0.92 до 0.88 эВ.

4. Установлено, что все пленки системы As-Te, полученные методом PECVD в оптимальных условиях, имели аморфную структуру, как по данным рентгенофазового анализа, так и по данным КРС. Топография поверхности имеет малый уровень шероховатости ~5 нм, однако при увеличении содержания Те в пленке, шероховатость растёт. Показано, что оптические свойства, такие как ширина запрещенной зоны и показатель преломление могут изменяться в диапазоне E<sub>g</sub><sup>opt</sup>=0.82-1.31эВ и n=3.15-3.25, посредством изменения содержания Те в пленках от 2 до 80 ат.%. Исследование образцов As-Te продемонстрировало широкую область прозрачности в ИК области, до 22 мкм, и высокое значение коэффициента пропускания (до 50%).

#### 3.2. Физико-химические свойства пленок As-Se

В данной главе продемонстрированы результаты синтеза аморфных пленок As-Se в широком интервале составов (As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> (15 <x <96)). Показана возможность изменять состав, структуру и оптические свойства пленки путем изменения типа плазменного разряда и подводимой мощности, а также температуры прекурсоров. Во всех случаях в качестве подложки использовался плавленый кварц, температура подложки поддерживалась 5°C, напыление пленок происходило при рабочем давлении 10<sup>-2</sup> Topp. Мощность плазмы варьировалась в диапазоне от 0 до 50 Вт. Время осаждения 10 мин. Результаты, описанные в данной главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O1-O3] и [A1].

#### 3.2.1. Влияние плазмы и состава

Особенностью используемого метода получения является наличие низкотемпературной неравновесной плазмы вблизи поверхности растущей пленки. Одним из основных способов ее анализа является фотоэмиссионная спектроскопия. На рисунке 3.15 представлены характерные эмиссионные спектры плазмы Ar+As+Se в зависимости от мощности, подводимой в разряд плазмы. На данных спектрах, как и в случае других газовых смесей [90], наблюдается интегрирование эмиссионных линий атомов и ионов аргона, мышьяка и селена (см. вставку).



Рисунок 3.15. Эмиссионные спектры плазмы смеси Ar+As+Se в зависимости от мощности, подводимой в разряд. Во вставке спектры смесей Ar+Se и Ar+As при максимальной мощности

Известно, что прекурсоры мышьяк и селен присутствуют в паровой фазе в виде фрагментов As<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>, Se<sub>6</sub>, Se<sub>2</sub> [102, 91, 92]. Возбуждение плазмой приводит, в отличии от методов PVD и CVD, к различным первичным актам диссоциации этих фрагментов с образованием ионов и атомов, в том числе в возбуждённом состоянии. В нашем случае это подтверждается регистрацией эмиссионных линий от возбуждённых и ионизированных As и Se. Взаимодействие этих частиц приводит к образованию новых химических связей между компонентами смеси, и, как следствие, к формированию халькогенидной пленки на поверхности подложки. Поэтому важным преимуществом плазменного инициирования химических превращений является снятие кинетических ограничений, что приводит к значительному ускорению химических реакций и образованию конечных продуктов с высоким выходом и высокой степенью химической и структурной однородности.

Были получены две серии образцов переменного состава (определённого методом EDX). В первой серии соотношение мышьяка и селена варьировалось путём изменения мощности, подводимой в разряд плазмы, (рис. 3.16). Скорость роста полученных плёнок (рис. 3.16) определялась как отношение толщины, измеренной микроинтерферометрическим методом, к известному времени напыления. Во второй серии образцов изменение макросостава достигалось варьированием температур источников (таблица 3.3). Скорость роста в данном случае колебалась в районе 0.4 - 0.5 мкм/мин.



Рисунок 3.16. Зависимость скорости роста плёнок и макросостава от мощности плазмы; схематично отображены область без плазмы (area 1), диффузной (area 2) и контрагированной плазмы (area 3).

Мощность	T (As), °C	T (Se), °C	Состав	
плазмы, Вт			As, at. %	Se, at. %
	360	330	$15 \pm 1$	$85 \pm 1$
	370	330	$24 \pm 1$	$76 \pm 1$
	375	330	$31 \pm 1$	$69 \pm 1$
35	385	330	$47 \pm 1$	$53 \pm 1$
	380	290	$67 \pm 1$	$33 \pm 1$
	380	275	$86 \pm 1$	$14 \pm 1$
	400	270	$96 \pm 1$	$4 \pm 1$

Таблица 3.3. Зависимость макросостава от температуры сублимационных источников.

Результаты изменения скорости роста плёнок и элементного состава при увеличении мощности разряда приведены на рис. 3.16. Для удобства анализа всю исследуемую область можно разбить по типу плазменного разряда на три участка: без плазмы (area 1), участок диффузной (area 2) и контрагированной (area 3) плазмы. Содержание мышьяка в плёнке, полученной без плазмы, составляло 23 ат.%, а скорость напыления – 0.43 мкм/мин. Наличие диффузной плазмы на минимально возможной мощности (35 Вт) ведет к повышению на 11 ат. % концентрации атомов мышьяка в плёнке при незначительном увеличении скорости роста. При дальнейшем увеличении мощности до 45 Вт макросостав остаётся практически неизменным, тогда как скорость роста увеличивается с 0.46 до 0.58 мкм/мин. Увеличение мощности свыше 45 Вт приводит к резкому переходу от диффузного к контрагированному разряду. Концентрация As в плёнке значительно

возрастает (до 45 ат. %), а скорость роста падает на 150 нм/мин. Уменьшение скорости роста плёнки может быть связано с частичным реиспарением плёнки изза сильного разогрева поверхности подложки контрагированной плазмой.

Макросостав плёнок, полученных при фиксированной мощности плазмы и различных температурах источников приведён в таблица 3.3. Часть из них лежит вне области стеклообразования системы As-Se (концентрация As > 55 at. %). Изменение макросостава хорошо коррелирует с изменением соотношения температур источников.

Для изучения структуры плёнок As-Se были проведены исследования рентгеновской дифракции. На рисунке 3.17 показана характерная для всех исследованных образцов рентгенограмма.



Рисунок 3.17. Характерная рентгенограмма плёнок As-Se.

Кривая, иллюстрирующая зависимость интенсивности XRD от угла 20, состоит из нескольких широких полос, на фоне которых не проявляется ни один пик, который можно было бы отнести к кристаллической фазе As-Se. Данный факт говорит об их аморфной структуре.

Структура плёнок As-Se была также исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектры КРС для двух серий образцов представлены на рисунке 3.18:



Рисунок 3.18. Спектры КРС пленок As-Se, полученных при различных мощностях плазмы (а) и при разных температурах источников (б).

Исследование плёнок методом Рамановской спектроскопии показало наличие во всех спектрах ряда характерных особенностей. В области низких частот (100 – 160 см<sup>-1</sup>) наблюдается увеличение интенсивности спектрального фона, связанного с наличием бозонного пика на частотах ниже 100 cm<sup>-1</sup>. Возникновение данного максимума является универсальной особенностью спектров КРС неупорядоченных материалов [93, 94]. Основная особенность в регистрируемых спектрах находится в районе широкой линии в диапазоне 200 – 300 см<sup>-1</sup>, связанной с наличием пирамидальных структур типа AsSe<sub>3</sub> (~227 см<sup>-1</sup>) [95], As<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> (~237 см<sup>-1</sup>) [95], молекул Se<sub>8</sub> (~253 см<sup>-1</sup>) [95, 96], а также со структурами типа As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (~248 см<sup>-1</sup>) [97]. В работах [95, 98] широкая полоса с максимум в районе 480 см<sup>-1</sup> приписывается к колебаниям связей –Se-Se-. Однако подобная полоса обнаруживается и в плёнках чистого аморфного As (максимум на 460 см<sup>-1</sup>) и в плёнках чистого аморфного Se (максимум на 490 см<sup>-1</sup>). В настоящий момент нельзя однозначно идентифицировать природу данной линии. В дальнейшем мы будем опираться только на расшифровку полосы 200 – 300 см<sup>-1</sup>, анализ которой проводился путём разложения на функции Гаусса.

Рамановские спектры плёнок As-Se, полученных при различной мощности, подводимой в разряд представлены на рисунке 3.18(а). Как можно видеть, в случае плёнки, синтезированной без плазмы, наблюдается преобладание пика на частоте 253 см<sup>-1</sup>, что советует колебаниям связей Se-Se в кольцах Se<sub>8</sub>. Это хорошо коррелирует с высоким элементным содержанием Se (76 ат. %). В области

66

диффузной плазмы наблюдается преобладание пика на частоте 237 см<sup>-1</sup>, который соответствует колебаниям структур  $As_4Se_3$ . Также наблюдается плечо от максимума в районе 227 см<sup>-1</sup>, соответствующего колебаниям пирамидальных структурных элементов  $AsSe_3$ . Увеличение мощности плазмы до значений 45 Вт обуславливает незначительное увеличение интенсивности пика от пирамид  $AsSe_3$  и рост пика от  $As_4Se_4$  на частоте 248 см<sup>-1</sup>. Возрастание мощности до 50 Вт и переход к контрагированному разряду приводит к смещению максимума на частоту 248 см<sup>-1</sup>, что говорит о преимущественном формировании структур  $As_4Se_4$ . Можно заключить, что при диффузной плазме в основном формируются структуры  $As_4Se_3$ , тогда как синтез при контрагированном разряде приводит к усиленному формированию структур типа  $As_4Se_4$ .

На рисунке 3.18(б) представлена эволюция спектров КРС при изменении состава плёнок As-Se варьированием температур источников: от аморфного селена до аморфного мышьяка. Как можно видеть, в плёнках с малым содержанием мышьяка (от 15 до 24 %) доминирует пик на частоте 253 см<sup>-1</sup> соответствующий связям Se-Se в кольцах Se<sub>8</sub>. В области составов 31 – 67 % начинает доминировать пик на частоте 227 см<sup>-1</sup> от пирамид AsSe<sub>3</sub>. Дальнейшее увеличение содержание мышьяка приводит к появлению пика (~ 206 см<sup>-1</sup>) от гомополярных связей As-As в кластерах As<sub>4</sub>. Данная тенденция хорошо коррелирует с результатами ЭДС анализа.

Исследования свойств поверхности являются немаловажным звеном в изучении (понимании) процесса роста любых материалов и структур. Для этой цели мы провели ACM измерения полученных нами плёнок, результаты представлены на рисунках 3.19 и 3.20.







50 Вт

Рисунок 3.19 Типичная топография поверхности плёнок As-Se, полученных при различной плазме: 1 - As<sub>24</sub>Se<sub>76</sub> без плазмы (RMS =  $2.4 \pm 0.7$  нм), 2 - As<sub>36</sub>Se<sub>64</sub> P<sub>pl</sub> = 40 Br (RMS =  $4.8 \pm 0.7$  нм), 3 - As<sub>45</sub>Se<sub>55</sub> P<sub>pl</sub> = 50 Br (RMS =  $80.1 \pm 0.7$  нм).



Рисунок 3.20 ACM плёнок As-Se, полученных при варьировании состава путем изменения температур источников прекурсоров.

Рисунок 3.19, иллюстрирующий топографию поверхности в трёх режимах плазмы – без плазмы, диффузном и контрагированном – показывает различие в качестве поверхности плёнок. Как видно, уровень шероховатости минимален при синтезе без плазмы. При переходе к диффузному разряду он незначительно увеличивается. В условия контрагированного разряда наблюдается формирование крупных кластеров с латеральными размерами ~ 1 мкм, что приводит к вырастанию уровня RMS до 80 нм. Однако плёнка, полученная без использования плазмы,

68

обладает плохой адгезией с подложкой, что выражается в частичном её отслоении с течением времени. Поэтому для второй серии образцов (где варьировались температуры источников) было решено использовать диффузный разряд минимальной мощности, так как при достаточно хорошем уровне шероховатости достигается лучшая адгезия к подложке и улучшается конверсия исходных реагентов.

На рисунке 3.20 показана морфология поверхности образцов, состав которых изменялся путём изменения температур источников прекурсоров. У плёнок с составами в диапазоне As<sub>24</sub>Se<sub>76</sub> - As<sub>47</sub>Se<sub>53</sub> формируется гладкая поверхность без выраженных особенностей с низким уровнем шероховатости (~ 5 – 7 нм), что может объяснятся близостью состава данных плёнок к стехиометричной конфигурации As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и принадлежности к области стеклования.

В случае плёнок с содержанием мышьяка более 60 ат.% наблюдается формирование мелкозернистой структуры. Для плёнки As<sub>96</sub>Se<sub>4</sub> наблюдается минимальный уровень шероховатости, который, вероятнее всего, в большей степени определяется механизмами роста аморфного мышьяка. Развитой рельеф поверхности образца As<sub>15</sub>Se<sub>85</sub>, по-видимому, вызван склонностью атомов селена образовывать цепные и кольцевые структуры при данных условиях синтеза, что подтверждается исследованиями КРС.

Перспективы применения данных материалов в оптике и планарной фотонике задают повышенный интерес не только к структурным, но и оптическим свойствам. Их анализ был проведён нами на основании спектров пропускания (рис. 3.21) и отражения пленок.



Рисунок 3.21. Спектры пропускания плёнок As-Se при варьировании мощности плазмы (а) и температур источников (б).

Вид спектров пропускания (рис. 3.21) является типичным для плёнок данных систем [69, 99]. Наличие интерференции позволяет вычислить значение показателя преломления по методике, описанной в работах [100, 101, 102]. В области 500-1000 нм на спектрах наблюдается различие в форме и положении коротковолнового края поглощения. Для его характеризации были вычислены спектры поглощения по методике, описанной в работах [103, 104]. Расчет оптической ширины запрещенной зоны проводился по методу Тауца [105]. Результаты приведены в таблице 3.4 и сопоставлены с мощностью, подводимой в плазменный разряд, и температурой источников. Также для наглядности показана зависимость оптической ширины запрещённой зоны от концентрации мышьяка (рис. 3.22).



Рисунок 3.22. Зависимость оптической ширины запрещённой зоны от содержания мышьяка при изменении мощности плазмы (а) и температуры источников (б).

Таблица 3.4 – Оптическая ширина запрещённой зоны (Eg<sup>opt</sup>) и показатель преломления в спектральном диапазоне (λ=1.5 - 2.5 мкм) плёнок As-Se в зависимости от мощности плазмы и температур источников.

Состав	P <sub>plasm</sub> , B <sub>T</sub>		$E_g^{opt}$ , $\Im B$	п (λ=1.5 - 2.5 мкм)
As <sub>24</sub> Se <sub>76</sub>	0		$1.85\pm0.01$	$2.63 \pm 0.02$
As <sub>35</sub> Se <sub>65</sub>	35		$1.84\pm0.01$	$2.64 \pm 0.02$
As <sub>36</sub> Se <sub>64</sub>	40		$1.77\pm0.01$	$3.01\pm0.02$
As <sub>36</sub> Se <sub>64</sub>	45		$1.79\pm0.01$	$3.10\pm0.02$
As45Se55	50		$1.94\pm0.01$	$2.55\pm0.02$
Состав	T <sub>source</sub> , °C		E <sup>opt</sup> aB	$p(\lambda = 1.5 - 2.5 \text{ M/M})$
	As	Se	Lg , JD	II (77 1.3 2.3 MKM)
As <sub>15</sub> Se <sub>85</sub>	360	330	$1.92\pm0.01$	$2.42\pm0.02$
As <sub>24</sub> Se <sub>76</sub>	370	330	$1.83\pm0.01$	$2.56\pm0.02$
As <sub>31</sub> Se <sub>69</sub>	375	330	$1.79\pm0.01$	$2.65\pm0.02$
As47Se53	385	330	$1.71 \pm 0.01$	$2.72\pm0.02$
As <sub>67</sub> Se <sub>33</sub>	380	290	$1.60\pm0.01$	$2.97\pm0.02$
As <sub>86</sub> Se <sub>14</sub>	380	275	$1.33\pm0.01$	$3.24\pm0.02$
As <sub>96</sub> Se <sub>4</sub>	400	270	$1.16\pm0.01$	$3.42\pm0.02$

Как видно из рисунка 3.22(a), в случае варьирования мощности, подводимой в разряд плазмы, наблюдается сложная немонотонная зависимость оптической ширины запрещённой зоны от содержания мышьяка. В случае выключенной и диффузной плазмы при минимальной мощности (35 Вт) значительно изменяется макросостав в сторону увеличения мышьяка, однако ОШЗЗ в пределах погрешности не изменяется. Дальнейшее увеличение мощности приводит к заметному уменьшению оптической ширины запрещённой зоны, однако состав остаётся практически неизменным. При переходе к контрагированному разряду край поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра, что соответствует ОШЗЗ равной  $1.94 \pm 0.01$  эВ. Такой же аномальный характер поведения демонстрирует и показатель преломления на длине волны 2.5 мкм. Напротив, при варьировании температуры источников ОШЗЗ монотонно падает с увеличением атомной концентрации мышьяка (рис. 3.22(6)), а показатель

преломления на длине волны 2.5 мкм растёт; такая тенденция хорошо согласуется с литературой [106, 107, 108].

Продемонстрированные различия в поведении оптической ширины запрещённой зоны при разных способах управления макросоставом, по-видимому, кроются в комплексном влиянии параметров плазмы. Более детальный анализ требует дальнейших исследований.
## Выводы к Главе 3.2.

- 1. Впервые продемонстрирована возможность получения пленок As-Se методом PECVD. Показана возможность управления их составом и свойствами двумя способами: варьированием температур прекурсоров и изменением мощности, подводимой в плазменный разряд.
- Регулируя температуры источников, получены аморфные пленки широкого диапазона составов As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> (15<x<96) с хорошим качеством поверхности. При этом оптическую ширину запрещенной зоны и показатель преломления можно контролировать в диапазонах 1.16 – 1.92 эВ и 2.42 – 3.42, соответственно.
- 3. Изменение мощности, подводимой в разряд плазмы, и типа разряда оказывает существенное влияние на скорость роста, состав, структуру получаемых пленок и, как следствие, на оптические свойства. Переход от диффузного разряда к контрагированному ведёт к значительному увеличению шероховатости поверхности от 5 до 80 нм и оптической ширины запрещённой зоны от 1.79 до 1.94 эВ.
- 4. Влияние мощности, подводимой в разряд плазмы, и типа разряда на оптические свойства можно объяснить с одной стороны изменением состава, а с другой стороны - доминированием тех или иных структурных единиц в пленках, наличие которых установлено из спектров КРС. При диффузной плазме в основном формируются структуры As<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, тогда как синтез при контрагированном разряде приводит к усиленному формированию структур типа As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>.
- 5. Показана возможность управления оптическими характеристиками пленок, полученных методом PECVD, без изменения их макросостава. Напротив, можно варьировать макросостав, оставляя неизменными оптические свойства. Таким образом, продемонстрированные особенности метода открывают новые возможности в создании планарных структур на основе As-Se.

## 3.3. Физико-химические свойства пленок As-Se-Te

В данном разделы приведены результаты синтеза пленок As-Se-Te в широком интервале составов ( $As_{40}Se_{60-x}Te_x$  (x=10-28%) и  $As_{50}Se_{50-x}Te_x$  (x=10-43%)). Отдельно изучено влияние изменения типа плазменного разряда, подводимой мощности, а также температуры прекурсоров, на состав, структуру и оптические свойства таких пленок. Результаты, описанные в этой главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O2-O3] и [A4, A16, A17, A19-A21].

#### 3.3.1. Влияние плазмы

Во всех случаях в качестве подложки использовался плавленый кварц, температура подложки поддерживалась 5°С, напыление пленок происходило при рабочем давлении  $10^{-2}$  торр. Мощность плазмы варьировалась в диапазоне от 0 до 50 Вт. Температура прекурсоров (T (As) = 388 °C, T (Se) = 290 °C, T (Te) = 505 °C) и время осаждения поддерживались постоянными.

В таблице 3.5 представлен макросостав полученных пленок в зависимости от мощности, подводимой в газовый разряд. Состав слабо изменяется с увеличением мощности вплоть до перехода типа разряда из диффузионного в контрагированный, где контрагированный разряд (мощность равна 50 Вт) заметно уменьшает содержание Se в получаемых образцах.

Таблица 3.5. Макросостав пленок As-Se-Te в зависимости от мощности, подводимой в разряд плазмы.

Мощность, Вт	Макросостав
30	$As_{54}Se_{23}Te_{23}$
40	$As_{55}Se_{24}Te_{21}$
50	$As_{51}Se_{15}Te_{34}$

Как известно пары исходных прекурсоров летят и поступают в зону газового разряда в виде As<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>, Se<sub>6</sub>, Se<sub>2</sub> и Te<sub>2</sub> [92, 109]. Можно предположить, что в плазме, при взаимодействии со свободными электронами происходит их диссоциация, механизм которой может быть описан следующими реакциями:

$$As_4 + e \to 2As_2 + e, \tag{3.3}$$

$$As_2 + e \to 2As + e, \qquad (3.4)$$

$$Se_6 + e \to 3Se_2 + e, \tag{3.5}$$

$$\operatorname{Se}_2 + \mathrm{e} \to 2\operatorname{Se} + \mathrm{e},$$
 (3.6)

$$Te_2 + e \to 2Te + e. \tag{3.7}$$

Атомизация исходных кластеров является причиной более эффективной гомогенизации прекурсоров. Следствием протекания реакций (3.3-3.7) является наблюдаемое, хотя и не значительное, различие макросостава полученных образцов. Т.к. энергия диссоциации As<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>, Se<sub>6</sub>, Se<sub>2</sub> и Te<sub>2</sub> различна, то это сказывается и на доле содержания As, Se и Te в осаждаемых пленках халькогенидных полупроводников.

Исследование влияния мощности, подводимой в газовый разряд, на топографию полученых пленок продемонстрировано на рисунке 3.23.



Рисунок 3.23. AFM-изображения пленок As-Se-Te (область 3х3 мкм), полученные в плазме с мощностью, подводимой в разряд: (а) – 30 Вт, (б) – 40 Вт и (б) – 50 Вт.

Образцы полученные при мощности плазмы 30 Вт пленки имеют структуру поверхности, характерную для роста по механизму Вольмера-Вебера, наблюдаемую при низких температурах подложки и высоких темпах роста. Увеличение мощности, подводимой в разряд, приводит к уменьшению шероховатости поверхности от 7.7 до 2.6 нм.

Как было показано в работе [110], термический отжиг пленки AsSe приводит к существенному уменьшению шероховатости поверхности. В нашем случае можно предположить, что уменьшение шероховатости связано, как минимум, с тремя факторами. При больших значениях мощности, подводимой в разряд, происходит дополнительный разогрев подложки и поверхности уже сформированного слоя, что приводит с одной стороны к отжигу, с другой к уменьшению скорости осаждения. Однако существенного снижения скорости осаждения мы не наблюдаем (таблица 3.6). Так же, согласно указанным выше реакциям (3.3-3.7), более эффективная гомогенизация прекурсоров за счет атомизации кластеров приводит к более однородной морфологии поверхности, макросоставу и структуры пленок ХСП.

В пользу версии отжига пленки As-Se-Te в процессе осаждения говорят и исследования Рамановской спектроскопии, представленные на рисунке 3.24. Спектры КРС почти при всех значениях мощности плазмы, имеют характерную для аморфной системы As-Se-Te широкую полосу, состоящую из нескольких максимумов. В случае образцов, полученных при мощности плазмы 30 и 40 Вт, центральный пик расположен в районе 200 см<sup>-1</sup>, авторы работы [111] предполагают, что данная полоса относится к модифицированным пирамидам AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>. У данного пика наблюдается плечо, состоящее из лний на 227 и 241 см<sup>-1</sup>, которые относятся к колебаниям в пирамидах AsSe<sub>3</sub>. На наличие связей Te-Te, по аналогии с пленками As-Te, указывает плечо на 165 см<sup>-1</sup>. При мощности 50 Вт, подводимой в плазму, происходит переход от диффузной типа разряда к контрагированному, в результате чего пик районе 165 см<sup>-1</sup> начинает доминировать в спектре KPC. Это указывает, с одной стороны, на увеличение содержания Te в пленке As-Se-Te (о чем говорит исследование макросостава), с другой стороны, схожий эффект наблюдался [112] при лазерном отжиге пленок As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>20</sub>.



Рисунок 3.24. Спектры комбинационного рассеяния пленок As-Se-Te в зависимости от мощности, подводимой в плазменый разряд.

На основании спектров пропускания и отражения был проведён анализ оптических свойств полученных образцов As-Se-Te в диапазоне длин волн от 200 нам до 12 мкм. На рисунке 3.25 представлены спектры пропускания от 200 до 3000 нм (а) и от 2.5 до 12 мкм (б) образцов, полученных в зависимости от мощности, подводимой в плазменный разряд. С увеличением мощности, подводимой разряд плазмы, наблюдается смещение края поглощения в длинноволновую область спектра, что согласуется с изменением макросостава.



Рисунок 3.25. Спектры пропускания пленок As-Se-Te в видимой (а) и ИК (б) области спектра, в зависимости от мощности, подводимой в разряд.

В таблице 3.6 приведены данные оптической ширины запрещённой зоны, показателя преломления и скорости роста образцов. Оптическая ширина запрещённой зоны вычислялась методом Тауца [105]. Показатель преломления и толщина образцов рассчитывались из спектров пропускания и отражения по методике, описанной в работах [113, 114]. Исходя из полученных данных, зависимость оптических свойств согласуется с изменением макросостава пленок. При увеличении содержания теллура наблюдается уменьшение оптической ширины запрещённой зоны и рост показателя преломления в ближней ИК области, что согласуется с литературой [115]. В зависимости от мощности плазмы ОШЗЗ пленок As-Se-Te может изменяться от 0.93 до 1.20 эB, а показатель преломления - в диапазоне 3.3 – 3.69. Таким образом мы получили высоко прозрачный материал в инфракрасном диапазоне (от 1 до 12 мкм) при высокой скорости осаждения до 0.92 мкм/мин.

Таблица 3.6. Оптическая ширина запрещённой зоны, показатель преломления и скорость роста пленок As-Se-Te.

P <sub>plasma</sub> , B <sub>T</sub>	Макросостав	$E_g^{opt}$ , $\Im B$	п (λ=1500 - 3000 нм)	V, мкм/мин
30	$(As_{54}Se_{23}Te_{23})$	$1.16\pm0.02$	3.20±0.02	$0.87 \pm 0.06$
40	$(As_{55}Se_{24}Te_{21})$	$1.19 \pm 0.02$	3.03±0.02	$0.89{\pm}0.02$
50	$(As_{51}Se_{15}Te_{34})$	$0.97 {\pm} 0.02$	3.69±0.02	$0.92 \pm 0.12$

Важно отметить, что скорость роста пленок согласуется с температурой электронов, определенной выше. А именно, в случае «аргоновой» плазмы температура электронов и скорость роста практически не зависят от мощности, подводимой в разряд. Можно предположить, что образующиеся метастабильные атомы аргона не влияют на скорость роста и играют роль буфера для отвода «лишней» энергии, поступаемой в плазму. Следствием этого и является выход на насыщение параметров T<sub>e</sub> и V.

В связи с тем, что система As-Se-Te является наиболее гибкой с точки зрения изменения её свойств, было проведено исследования начальных этапов роста данных плёнок.

Для исследования механизмов роста пленки на охлаждаемой подложке из плавленого кварца были получены образцы с составом As<sub>51</sub>Se<sub>27</sub>Te<sub>22</sub> различной толщины: образец 162 (толщина ~ 7.5 мкм) и образец 169 (толщина ~ 60-80 нм). Температуры источников, поток газа носителя, мощность плазмы и температура подложки поддерживались одинаковыми для обоих образцов.

На рисунке 3.26 представлена морфология поверхности и линия профиля обоих образцов. Как можно видеть, на начальных стадиях роста (образец 169, тонкая пленка) наблюдается формирование квазисплошной пленки, состоящей из глобул, диаметром ~ 200 нм и высотой ~ 50 нм.



79

Рисунок 3.26. Топография и профиль поверхности образцов с составом As<sub>51</sub>Se<sub>27</sub>Te<sub>22</sub> различной толщины: (а) – образец 162 (толщина ~ 7.5 мкм) и (б) – образец 169 (область 10x10 мкм, вставка 1x1 мкм).

Увеличение толщины приводит к формированию сплошной пленки, поверхность которой так же состоит из неоднородностей диаметром схожими с диаметрами глобул тонкой пленки (~ 200 нм) и высотой ~ 5 – 10 нм.

Можно предположить следующий механизм роста пленки. На начальном этапе формируется множество зародышей, которые по мере осаждения вещества формируют глобулы. В дальнейшем они сливаются в непрерывную пленку и их латеральный рост прекращается. Затем начинается вертикальный рост в направлении перпендикулярно подложке. В результате чего формируется столбчатая структура пленки. Как говорилось ранее механизм роста Вольмера-Вебера характерен для большинства аморфных материалов, и полученные результаты подтверждают это. Схожая столбчатая структура наблюдалась в пленках Te<sub>2</sub>As<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, полученных ВЧ-распылением, в работе [116].

Анализ спектров КРС исследуемых пленок (рис. 3.27) показывает схожесть характера обоих спектров. Классический подход к анализу спектров КРС

заключается в удалении фона (в данном случае он относится к хвосту бозонного пика), разложении полученного спектра на Гауссианы [27]. Количество линий Гаусса необходимых для разложения спектра определяется из возможных структур, формируемых в плёнке (рис. 3.28). Результаты представленных в таблице 3.8.



Рисунок 3.27. Спектр КРС пленок с составом As<sub>51</sub>Se<sub>27</sub>Te<sub>22</sub> толщиной ~ 7.5 мкм и ~ 80 нм.



Рисунок 3.28. Деконволюция спектров КРС пленок с составом As<sub>51</sub>Se<sub>27</sub>Te<sub>22</sub>: (a) – Образец 169 (d=60 – 80 нм), (б) – Образец 162 (d=7.5 мкм),

Описание пика КРС	Положение пика	Образе	ц 169	Образе	ец 162
	КРС из	(толщина	60-80нм)	(толщина	7.5мкм)
	литературных данных	положение пика, cm <sup>-1</sup>	площадь пика,	положение пика, ст <sup>-1</sup>	площадь пика,
	1		пр.ед.		пр.ед.
короткие, аморфные, искаженные цепочки Те	$\sim 154 \text{ cm}^{-1}$ [86]	157.8	6.6	151	4.3
структурные единицы As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> в Te-обогащенных соединениях	~165 cm <sup>-1</sup> [117]	169.3	7.6	167	14,1
тригональные единицы AsTe <sub>3</sub>	~194 cm <sup>-1</sup> [117]	196.3	45.7	194	33.6
взаимодействие пирамид AsSe <sub>3</sub> и/или AsSe <sub>3-x</sub> Te <sub>x</sub>	~212 cm <sup>-1</sup> [118]	-	-	-	-
колебания As-Se в пирамидах AsSe <sub>3</sub>	~227 cm <sup>-1</sup> [118]	230,8	35.4	223	42.1
колебания As-Se в единицах AsSe <sub>3</sub> и/или колебания цепочек Se-Se	~241 cm <sup>-1</sup> [118]	-	-	-	-
колебания As-Se в единицах AsSe <sub>3</sub> и/или «деформированных» колец Se-Se	~257 cm <sup>-1</sup> [118]	254	4.6	254	5.8

Таблица 3.8. Характеризация спектров КРС пленок As-Se-Te.

Исходя из анализа КРС можно сделать вывод, что на начальном этапе формирования пленки наблюдается преобладание пика в области 200 см<sup>-1</sup> относящегося тригональным AsTe<sub>3</sub> и смешанным AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub> пирамидам [117]. С увеличением толщины плёнки начинают возрастать пики, относящиеся пирамидам AsSe<sub>3</sub> и структурным единицам As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. В работе [119] описана возможность, согласно теоретическим расчетам, возникновение связей Se-Te, однако в нашем случае колебательных линий от данных структур не наблюдалось.

## 3.3.2. Влияние состава

Из данных, полученных в главе 3.2.1, выяснено, что, оптимальными режимами для синтеза пленок As-Se-Te является мощность плазмы 35 Bt, диффузный тип разряда и температура подложки 5°C. В дальнейшем использовались эти режимы осаждения пленок. Изменение состава полученных образцов достигалось путем варьирования температуры источников.

Образцы As-Se-Te, по макросоставу были подобраны таким образом, чтобы попадать в область стеклообразования, а именно было выбрано две системы As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> и As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub>, в которых варьировалось содержание теллура от 10 до 40 ат.% (таблица 3.10).

Характерные изображения поверхности и распределение элементного состава пленок, полученное методом электронной микроскопии и ЭДС анализа представлены на рисунке 3.29.



Рисунок 3.29. Сканирующая электронная микроскопия и распределение состава по поверхности пленок As-Se-Te.

На рисунке 3.30 представлено ACM изображения пленок As-Se-Te в зависимости от состава, полученные в оптимальных условиях.





Рисунок 3.30. АСМ изображения пленок As-Se-Te (область 3х3 мкм).

Как можно видеть, уровень шероховатости пленок с составом As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> приблизительно в два раза лучше, чем у пленок с составом As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub>.

Кривые XRD, иллюстрирующие зависимость интенсивности сигнала от двойного угла 20, для пленок As-Se-Te, осажденных при оптимальных условиях, включают только несколько широких и бесструктурных полос, что говорит об аморфной структуре полученных пленок.

На рисунке 3.31 приставлены спектры микро-КРС пленок системы As-Se-Te в зависимости от состава ( $As_{50}Se_{50-x}Te_x$  и  $As_{40}Se_{60-x}Te_x$ ). Все спектры имеют широкую полосу от 100 до 300 см<sup>-1</sup>. Центральный пик расположен в районе 200 см<sup>-1</sup>, авторы работы [120] предполагают, что данная полоса относится к колебаниям в

смешанных пирамидах AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>. У данного пика наблюдаются плечи, состоящие из линий на 227 и 241 см<sup>-1</sup>, которые относятся к колебаниям в пирамидах AsSe<sub>3</sub>. На наличие связей Te-Te, по аналогии с пленками As-Te, указывает плечо на 165 см<sup>-1</sup>. Данное плечо хорошо согласуется с особенностями, которые проявляются в пленках теллурида мышьяка, изученных ранее в главе 3.1. С ростом содержания Te плечо преобразуется в пик, который при содержании Te более 20 ат.% (для системы As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub>) начинает доминировать. В случае образца с составом As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub> (x = 43 %) в спектре KPC появляется дополнительный, хорошо выраженный, пик на частоте ~142 сm<sup>-1</sup>, относящийся к высокоупорядоченным структурам Te.



Рисунок 3.31. Спектры КРС пленок As-Se-Te с различным макросоставами.

По аналогии со спектрами КРС от образцов, которые были исследованы ранее в разделе 3.2.1, проведен детальный анализ спектров образцов As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> (таблица 3.9).

Таблица 3.9. Характеризация спектров комбинационного рассеяния пленок As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub>.

Описание пика КРС	Положение пика	06	бразец	Об	разец	Обра	зец	Обј	разец
	КРС из	X	=10%	x=	16%	x=20	0%	x=	28%
	литературных	положе	площадь	положени	площадь	положени	площад	положени	площадь
	данных	ние	пика, пр.ед.	е пика,	пика, пр.ед.	е пика,	ь пика,	е пика,	пика, пр.ед.
		пика,		cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	пр.ед.	cm <sup>-1</sup>	
	142 -1 [00]	cm							
высокоупорядоченные	$\sim 142 \text{ cm}^{-1} [90]$	-	-	-	-	-	-	-	-
структуры Те	1 50.07			1.50					
короткие, аморфные,	$\sim 154 \text{ cm}^{-1} [90]$	-	-	158	4	-	-	-	-
искаженные цепочки Те									
структурные единицы As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> в	$\sim 165 \text{ cm}^{-1}$ [122]	172	9	168	15	166	24	163	38
Те-обогащенных соединениях									
тригональные единицы AsTe <sub>3</sub>	$\sim 194 \text{ cm}^{-1}$ [122]	192	3	-	-	200	42	198	37
взаимодействие пирамид	$\sim 212 \text{ cm}^{-1}$ [123]	208	36	205	48	-	-	-	-
AsSe <sub>3</sub> и/или смешанные									
пирамиды AsSe <sub>3-x</sub> Te <sub>x</sub>									
колебания As-Se в пирамидах	~227 cm <sup>-1</sup> [123]	-	-	-	-	-	-	224	12
AsSe <sub>3</sub>									
колебания As-Se в единицах	~241 cm <sup>-1</sup> [123]	242	49	243	31	236	33	247	13
AsSe <sub>3</sub> и/или колебания цепочек									
Se-Se									
колебания As-Se в единицах	~257 cm <sup>-1</sup> [123]	-	-	-	-	-	-	-	-
AsSe <sub>3</sub> и/или									
«деформированных» колец Se-									
Se									
взаимодействие пирамид	$\sim 269 \text{ cm}^{-1}$ [123]	-	_	-	-	-	-	-	-
AsSe <sub>3</sub>									

Расчет оптических свойств (оптическая ширина запрещенной зоны, энергия Урбаха и показатель преломления) был произведен по стандартной методике из спектров пропускания (рис. 3.32) и отражения. Результаты расчетов представлены в таблице 3.10.



Рисунок 3.32. Спектры пропускания пленок As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> и As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub>.

Макросостав	$E_g^{opt}$ , $\Im B$	$E_U$ , $\Im B$	Толщина, мкм	n (1.5 – 2.5мкм)
		As <sub>40</sub> Se <sub>60-x</sub> Te <sub>x</sub>		
x=10%	$1.51\pm0.01$	-	$1.0 \pm 0.1$	$2.81\pm0.05$
x=16%	$1.36\pm0.01$	-	$1.3 \pm 0.1$	$2.92\pm0.05$
x=20%	$1.29\pm0.01$	-	$1.9\pm0.1$	$3.04\pm0.05$
x=28%	$1.15\pm0.01$	0.08	$8.7\pm0.1$	$3.1\pm0.05$
		As <sub>50</sub> Se <sub>50-x</sub> Te <sub>x</sub>		
x=10%	$1.43\pm0.01$	-	$12\pm0.1$	-
x=15%	$1.28\pm0.01$	-	-	-
x=22%	$1.20\pm0.01$	-	$7.5\pm0.1$	-
x=28%	$1.16 \pm 0.01$	-	$5.6 \pm 0.1$	-
x=43%	$1.00 \pm 0.01$	-	$4\pm0.1$	-

Таблица 3.10. Оптические свойства и толщина плёнок As-Se-Te.

Из таблицы 3.10 следует, что система As-Se-Te обладает существенно большим диапазоном изменения оптических характеристик чем двойные системы (As-S, As-Se и As-Te), при этом тройная система может оставаться в области стеклообразования.

Результатом исследований, выполненных в данном разделе, стал выбор образцов, оптимальных для проведения исследований по модификации и формированию планарных структур. Показано что образцы с составами As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> (x=10, 16, 20%) являются наиболее гладкими (RMS ~ 3 нм) с краем поглощения находящимся в области 600-900 нм, что позволяет модифицировать данные образцы как в области линейного, так и в области

двуфотонного поглощения, при этом остается возможность визуализировать области модификации в режиме просвечивающей микроскопии.

Для исследования ИК спектров пропускания и теплового поведения был получен ряд образцов системы As-Se-Te, для которых время напыления было увеличено в несколько раз, в результате чего были получены образцы с толщинами от 0.1 до 0.5 мм. В качестве подложек использовались пластины из свежесколотого кристаллического NaCl.

На рисунках 3.33 и 3.34 представлены ИК спектры пропускания и поглощения объёмных образцов As-Se-Te в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> (2.5-25 мкм).



Рисунок 3.33. ИК спектры пропускания пленок As-Se-Te.



Рисунок 3.34. ИК спектры поглощения пленок As-Se-Te.

Из рисунка 3.33 видно, что образцы прозрачны в широкой ИК области (до 12 мкм), что является немаловажным достоинством для применения данных систем в ИК оптике [121]. Относительно малая толщина образцов (~0.1 мм) позволяет детектировать отдельные пики поглощения в области длин волн более 12 мкм, которые часто не рассматриваются в литературе.

На спектрах поглощения (рис. 3.34) можно выделить слабоинтенсивные пики на частоте 482 см<sup>-1</sup> и 720 см<sup>-1</sup> которые соответствуют второму и третьему обертонам колебаний растяжения связи As-Se [122, 123]. Интенсивные пики на 637 и 790 см<sup>-1</sup>, согласно данным работы [124], можно отнести к линиям поглощения от оксида мышьяка в кристаллической форме – клаудетита, который образуется В результате вторичного окисления реальгара, парареальгара и других кристаллических соединений мышьяка [125]. В ряде работ есть информация, что формирование оксида мышьяка происходит на поверхности плёнок, и может быть вызвано воздействием света. Мы предполагаем, что высокая интенсивность данных пиков обусловлена сильным вкладом окисленной поверхности образцов в результирующий спектр и не связана с наличием кристаллических включений в объёме материала.

Методами TGA и DTA исследовано тепловое поведение плёнок  $As_{30}Se_{65}Te_5$  и  $As_{50}Se_{30}Te_{20}$ . Полученные данные продемонстрированы на рисунке 3.35.



Рисунок 3.35. Результаты DTA и TGA образцов As<sub>30</sub>Se<sub>65</sub>Te<sub>5</sub> (а) и As<sub>50</sub>Se<sub>30</sub>Te<sub>20</sub> (б).

В результат анализа данных TGA определена температура, при которой начинается потеря массы образцов. Для плёнки As<sub>30</sub>Se<sub>65</sub>Te<sub>5</sub> она составила 260 °C, а для образца с составом As<sub>50</sub>Se<sub>30</sub>Te<sub>20</sub> 180 °C.

Из данных DTA была определена температуры стеклования, для образца с составом  $As_{30}Se_{65}Te_5$  она составила порядка 87.8 °C, что близко к температуре стеклования нестехиометрической системы As-Se [126]. В результате сделано предположение о том, что данный образец состоит из двух фаз, одна из которых имеет состав  $As_{18}Se_{82}$ . В пользу данного факта говорит температура плавления, также определенная методом DTA, которая составила 261.8 °C. Наиболее вероятно, что вторая фаза, в которой содержится теллур, либо не является стеклом, либо её содержание настолько мало, что точность используемого прибора не позволяет её зафиксировать.

Температура стеклования второго образца находится вблизи 148 °C, а температура плавления около 262 °C. Данный факт свидетельствует о наличии фазы As-Se-Te в стеклообразной форме, для состава As<sub>50</sub>Se<sub>30</sub>Te<sub>20</sub> [127].

#### Выводы к Главе 3.3.

- Изучено влияние мощности, подводимой в разряд, на стехиометрию, структуру и оптические свойства пленок системы As-Se-Te, полученных методом PECVD. Обнаружено различие макросостава полученных образцов в зависимости от мощности, подводимой в плазму. Наблюдаемое уменьшение шероховатости поверхности от 7.7 до 2.6 нм связанно с отжигом пленки в процессе получения и гомогенизацией прекурсоров за счет атомизации кластеров. Исследования спектров КРС подтверждают гипотезу об отжиге пленки в плазме в процессе роста. Согласно спектрам КРС и XRD установлено, что полученные пленки системы As-Se-Te являются аморфными. Варьируя мощность можно изменять оптическую ширину запрещённой зоны пленок в диапазоне от 0.93 до 1.20 эB, показатель преломления – от 3.03 до 3.69 и скорость роста – от 0.87 до 0.92 мкм/мин. В реализованных экспериментальных условиях скорость роста пленки определялась только температурой электронов и не зависела от концентрации метастабильных атомов плазмообразующего газа.
- 2. Проведен анализ возможных механизмов формирования пленки с составом As<sub>50</sub>Se<sub>27</sub>Te<sub>23</sub> на начальных этапах роста. Методами ACM показано, что на начальном этапе формируется множество зародышей, которые по мере осаждения вещества формируют глобулы, в дальнейшем, с прекращением их латерального роста, сливающиеся в непрерывную Затем пленку. начинается рост перпендикулярно подложке с формированием столбчатой структуры пленки. Данный механизм роста характерен для большинства аморфных материалов и относится к механизму роста Вольмера-Вебера. Исходя из анализа КРС сделан вывод, что на начальном этапе формирования пленки преобладает образование пирамид AsSe<sub>3</sub> и структурных единиц As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. При увеличении толщины в структуре пленки начинает наблюдаться преобладание тригональных единиц AsTe<sub>3</sub>, а также смещение наиболее интенсивных пиков в сторону больших волновых чисел, что может говорить о формировании смешанных

пирамид, в которых в связи с мышьяком находятся как атомы Se так и атомы Te.

- 3. Получены при оптимальных условиях пленки As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> и As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub>  $(10 \le x \le 43)$ . Исследование методом ACM показало, что увеличение содержания теллура увеличению шероховатости. В приводит К зависимости от состава пленки As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub> имеют шероховатость от 3.4 до 6.8 нм. Минимальным уровнем шероховатости (~3 нм) обладают пленки As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub>. Спектроскопия КРС и XRD показала, что все полученные плёнки имеют аморфную структуру. По данным КРС пленки состоят из таких структурных единиц как пирамиды AsSe<sub>3</sub>, AsTe<sub>3</sub>, a так же смешанные пирамиды AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>, у которых один из атомов селена замещен атомом теллура. Исследование оптических свойств в образцах As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> (x=10-28%) показало изменение ширины запрещенной зоны (E<sub>g</sub><sup>opt</sup>=1.51-1.24 эВ) и показателя преломления (n( $\lambda$ =1500-2500 нм)=2.81 – 3.1). Оптическая ширина запрещенной зоны образцов As<sub>50</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub> (x=10-43%) изменяется в диапазоне от 1.43 до 1.00 эВ.
- 4. Исследуя образцы As-Se-Te методом ИК спектроскопии установлено, что свежеприготовленные образцы содержат на своей поверхности арсенолит и стеклообразную форму As-O. Исследование методом DTA для образца состава  $As_{30}Se_{65}Te_5$  показало, что температура стеклования составляет ~ 88 °C, что характерно для нестехиометрического As-Se. Для образца состава  $As_{50}Se_{30}Te_{20}$  температура стеклования находится вблизи 148 °C, а температура плавления около 262 °C, что соответствует стеклообразной фазе As-Se-Te. Методом TGA установлено, что температура, с которой начинается потеря массы вещества, составляет 260 и 180 °C для образцов  $As_{30}Se_{65}Te_5$  и  $As_{50}Se_{30}Te_{20}$ , соответственно.

# 3.4. Физико-химические свойства пленок As-S

В данном разделы приведены результаты синтеза пленок As-S в широком интервале составов ( $As_xS_{100-x}$  (33 < x < 60)). Отдельно изучено влияние изменения типа плазменного разряда, подводимой энергии, а также температуры прекурсоров, на состав, структуру и оптические свойства таких пленок. Результаты, описанные в этой главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O4, O5] и [A2, A3, A5- A7, A9, A10, A18, A22, A23].

#### 3.4.1. Влияние плазмы

Ниже представлены результаты исследования пленок As-S в зависимости от мощности плазмы. Во всех случаях в качестве подложки использовался плавленый кварц, температура подложки поддерживалась 5°C, напыление пленок происходило при рабочем давлении  $10^{-2}$  торр. Мощность плазмы варьировалась в диапазоне от 0 до 50 Вт. Температура прекурсоров (T (As) = 400 °C, T (S) = 160 °C) и время осаждения поддерживались постоянными. В таблице 3.12 приведены основные параметры полученных пленок в зависимости от мощности плазмы.

N⁰	Мощность	Coc	став	Толщина	Шероховатость,	Eg <sup>opt</sup>	n(1.5-2.5
	плазмы,	(at.	%)	(мкм)	RMS, (нм)	(эВ)	мкм)
	Вт	As	S				
1	0	70±1	30±1	15.70±0.05	248.8±0.7	-	
2	25	56±1	44±1	$7.60 \pm 0.05$	33.2±0.7	$2.17\pm0.01$	$2.31\pm0.02$
3	30	59±1	41±1	$7.57 \pm 0.05$	32.7±0.7	$2.11\pm0.01$	$2.16\pm0.02$
4	35	62±1	38±1	8.24±0.05	27.2±0.7	$2.05\pm0.01$	$2.20\pm0.02$
5	40	66±1	34±1	6.76±0.05	20.7±0.7	$2.00\pm0.01$	$2.08\pm0.02$

Таблица 3.12 Состав и свойства пленок As-S в зависимости от мощности плазмы.

Как можно видеть, наличие плазмы приводит к существенному изменению макросостава полученных плёнок. Исходя из того, что выбор температуры источников был подобран таким образом, чтобы получить состав As<sub>50</sub>S<sub>50</sub>, можно сделать предположение о том, что плазма в данном случае увеличивает степень взаимодействия между мышьяком и серой. В результате чего при минимальной мощности плазмы был получен состав близкий к

запланированному. Однако увеличивая мощность, подводимую в плазменный разряд, наблюдается эффект уменьшения концентрации серы в пленке. Вероятнее всего это связано с разогревом поверхности, на которую происходит осаждение, под воздействием плазмы.

Также изменение мощности плазмы приводит к изменению структуры плёнки, о чем говорят спектры КРС, представленные на рисунке 3.36.



Рисунок 3.36. Спектры КРС пленок As-S в зависимости от мощности плазмы.

Как можно видеть, спектр КРС плёнки As-S без плазмы демонстрирует две ярко выраженные особенности. Широкий доминирующий пик на частоте ~ 230 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям гомополярных связей As-As в пленках чистого мышьяка. Менее интенсивный пик (~ 350 см<sup>-1</sup>) советует колебательным модам пирамид AsS<sub>3/2</sub>. При минимальной мощности плазмы наблюдается набор пиков, характерных для структуры кристаллического диморфита (As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>). При дальнейшем увеличении мощности плазменного разряда начинает проявляться широкий пик от аморфного мышьяка, аналогичный наблюдаемому в плёнке, полученной без плазмы.

Атомно-силовая микроскопия полученных плёнок As-S представлена на рисунке 3.37. Как можно видеть, наличие плазмы, для данных составов, приводит к формированию на поверхности характерных включений, в ряде

до нескольких микрон.





Рисунок 3.37 Атомно-силовая микроскопия поверхности пленок As-S (область 10x10 мкм) в зависимости от мощности плазмы.

Также были получены спектры пропускания (рисунок 3.38) и рассчитаны оптические параметры плёнок As-S, которые приведены в таблице 3.12. Для пленки, полученной без плазмы, расчёты не удалось провести вследствии интенсивного рассеяния, связанного с высоким уровнем шероховатости поверхности плёнки.



Рисунок 3.38 Спектры пропускания пленок As-S в зависимости от мощности плазмы.

#### 3.4.2. Влияние состава

Из полученных ранее данных выяснено, что оптимальными режимами для получения пленок As-S является мощность плазмы 35 Вт, тип разряда диффузный, температура подложки 5°C. В дальнейшем использовались эти режимы осаждения пленок. Изменение состава полученных образцов, достигалось путем варьирования температуры источников.

Была получена серия пленок As-S, основные параметры которых представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 Состав и свойства пленок As-S

N⁰	Coc	став	Толщина	Шероховатость,	Eg <sup>opt</sup>	Eu
	(at.	%)	(мкм)	RMS, (нм)	( <b>э</b> B)	( <b>э</b> B)
	As	S				
1	35±1	65±1	7.4±0.05	14.1±0.7	$2.417\pm0.003$	$0.087\pm0.001$
2	44±1	56±1	12.2±0.05	$10.1 \pm 0.7$	$2.151\pm0.005$	$0.077\pm0.001$
3	48±1	52±1	12.2±0.05	3.8±0.7	$2.061\pm0.001$	$0.077\pm0.001$
4	52±1	48±1	11.5±0.05	7.7±0.7	$1.983\pm0.001$	$0.071 \pm 0.002$
5	55±1	45±1	14.6±0.05	12.1±0.7	$1.875\pm0.002$	$0.075\pm0.002$

Исследования поверхности методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3.39) демонстрируют типичную для аморфных пленок морфологию [128] с относительно низким уровнем шероховатости (~ 4 – 15 нм). Разброс в значениях RMS образцов разного состава (таблица 3.13) объясняется, вероятней всего, характером поверхности используемых подложек.



Рисунок 3.39 ACM изображение поверхности плёнки As<sub>35</sub>S<sub>65</sub> (a) – 10х10 мкм, (б) – 3х3 мкм.

Исследование структурных элементов, из которых состояли пленки As-S, осуществлялся методом Рамановской спектроскопии. На рисунке 3.40 представлены нормированные спектры КРС в зависимости от состава.



Рисунок 3.40 Спектры КРС пленок As-S в зависимости от состава.

Известно, что аморфные пленки As-S могут состоять из следующих основных структурных единиц:  $AsS_{3/2}$ ,  $As_4S_5$ ,  $As_4S_4$ ,  $As_4S_3$  и кластеров S<sub>2</sub>As-AsS<sub>2</sub> [129]. В кристаллической форме соединения мышьяка и серы существуют в виде  $As_2S_3$  (orpiment) [130],  $As_4S_5$  (узонит) [131],  $As_4S_4$  ( $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> – реальгар[132],  $\beta$ - As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> - bonazziite [133],  $\gamma$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-pararealgar [134], и  $\chi$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [135]),  $As_4S_3$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - диморфит) [136] и As<sub>4</sub>S (duranusite) [137].

Как мы можем наблюдать, спектры Рамана существенно отличаются друг от друга при изменении состава - от близкого к составу стекла As<sub>35</sub>S<sub>65</sub>

(находящемуся в области стеклообразования [138]) к составам, обогащенным мышьяком  $As_{55}S_{45}$ . В случае пленки с составом  $As_{35}S_{65}$ , наблюдается широкий максимум на частоте 340 см<sup>-1</sup>, соответствующий As-S-As колебания растяжения в  $AsS_{3/2}$  [139], так же наблюдается двойной пик от линейных цепочек -S-S- и колец S8 на частотах 475 и 495 см<sup>-1</sup>, соответственно [139].

Увеличение содержания мышьяка (образец с составом  $As_{44}S_{56}$ ) приводит к появлению пиков малой интенсивности на частотах 132, 145, 153, 189 и двойного пика 225-234 см<sup>-1</sup>, что может свидетельствовать о появлении в пленках структурных единиц  $As_4S_4$  [130], о чем также свидетельствуют изменение формы пика, относящегося к колебаниям пирамид  $AsS_{3/2}$ , и появление плеча на частоте 360 см<sup>-1</sup>.

Дальнейшее увеличение содержания As (образец с составом  $As_{48}S_{52}$ ) приводит к росту интенсивности пиков в области  $100 - 250 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к структурным единицам  $As_4S_4$ . Появление пика на частоте 273 см<sup>-1</sup> говорит о наличии в пленке структур  $As_4S_4$  типа парареальгара ( $\gamma$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>). В широкой полосе 280-420 см<sup>-1</sup> выделяются пики одинаковой интенсивности на частотах 346 и 360 см<sup>-1</sup>, и плечи 310, 335 и 376 см<sup>-1</sup>, которые так же относятся к колебаниям структур  $As_4S_4$ .

При концентрации мышьяка в пленках более 50 ат. % (образец  $As_{52}S_{48}$ ) наблюдается появление дополнительных пиков на частотах 200, и плеч 217, 351 см<sup>-1</sup>. Существенное увеличение интенсивности пика 273 см<sup>-1</sup>, может говорить, с одной стороны, о увеличении концентрации структур  $As_4S_4$  типа парареальгара, однако в данном случае мы не наблюдаем увеличения интенсивности других пиков, относящихся к  $\gamma$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. С другой стороны, данный пик характерен для структур  $As_4S_3$ , и мы наблюдаем появление дополнительных пиков и плеч, которые также относятся к  $As_4S_3$  [140]. Из этого можно сделать вывод о том, что пленка является смесью из структурных элементов  $As_4S_4$  (в виде парареальгара) и  $As_4S_3$ .

Дальнейшее увеличение содержание мышьяка (образец As<sub>55</sub>S<sub>54</sub>) приводит к доминированию пиков на частотах 200, 217 и 351 см<sup>-1</sup>. А также

наблюдается еще большее увеличение интенсивности пика 273 см<sup>-1</sup>. Данный факт может говорить о том, что количество структурных единиц  $As_4S_3$  в пленке  $As_{55}S_{54}$  растёт, и они начинают давать доминирующий вклад в спектр КРС.

Из анализа Рамановских спектров можно сказать, что в процессе увеличения содержания мышьяка в пленках As-S мы наблюдаем изменение типа основных структурных единиц – от пирамид  $AsS_{3/2}$  к cagelike молекулам  $As_4S_4$  в форме парареальгара, а затем, при дальнейшем увеличении содержания As, к структурам  $As_4S_3$ . Наличие молекул  $As_4S_4$  в форме парареальгара (которая является фотоиндуцированной формой реальгара [134]) наиболее вероятно объясняется особенностями используемого нами метода синтеза, а именно присутствием источника света в виде плазмы в процессе формирования пленки.

Оптические свойства полученных нами плёнок As-S были исследованы в диапазоне длин волн 0.2-25 мкм, спектры пропускания представлены на рис. 3.41. Оптическая ширина запрещенной зоны вычислялась по методу Тауца [105], энергия Урбаха определена по методу Урбаха [141]. Спектры поглощения в области коротковолнового края поглощения были вычислены на основании спектров пропускания и отражения по методике, представленной в работах [142]. В таблице 3.13 показаны результаты вычислений.



Рисунок 3.41 Спектры пропускания плёнок AsS в диапазоне длин волн 0.2-3 мкм (а) и 2.5-25 мкм (б).

В области прозрачности (~ 0.8 – 20 мкм) наблюдается картина интерференции, присущая плёнкам данной системы в исследуемом диапазоне толщин [143]. Падение прозрачности образцов в области 15-25 мкм объясняется спадом уровня пропускания подложки. Спектры пропускания образца As<sub>52</sub>S<sub>48</sub> демонстрируют более низкий уровень пропускания в видимой и ближней ИК области, что связано с рассеянием света неровностями на обратной/тыльной стороне подложки. В среднем ИК диапазоне не наблюдается пиков поглощения - как собственного (S-S – 10.2 мкм [144], AsS – 16.6 мкм [144]), так и примесного (SH – 4 мкм, SO<sub>2</sub> – 6.68 мкм, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12.65 мкм, As-O – 9.5 мкм, и др. [144, 145]), наблюдаемые в объёмных стёклах, что, возможно, связано с относительно малыми толщинами наших плёнок и наличием интерференции на спектрах пропускания.

Увеличение содержания мышьяка в пленках изменяет доминирующие структурные единицы с  $AsS_{3/2}$  на  $As_4S_4$ , а затем на  $As_4S_3$  (что доказано в спектроскопии комбинационного рассеяния света) и приводит к ожидаемому красному смещению края коротковолнового поглощения. Вычисленные значения оптической ширины запрещённой зоны (таблица 3.13) хорошо согласуются с литературными данными для схожих систем, полученных другими методами [146, 101]. Энергия Урбаха колеблется в пределах 0.071-0.087 eV без заметной корреляции с макросоставом. Данный факт свидетельствует о наличии у всех образцов «хвостов» плотности состояний внутри щели подвижности, характерных для аморфной формы As-S [147].

#### Выводы к Главе 3.4.

- Изучено влияние мощности, подводимой в плазменный разряд, на стехиометрию, структуру и оптические свойства пленок системы As-S, полученных методом PECVD. Обнаружено различие макросостава полученных образцов в зависимости от мощности, подводимой в плазму. Увеличение мощности плазмы приводит к росту содержания мышьяка в пленке, что наиболее вероятно связано с увеличением температуры подложки в процессе роста пленки, способствуя формированию микро-/нано- кристаллических включений.
- 2. Показано, что используя PECVD метод, можно получать аморфные пленки As-S с содержанием мышьяка от 35 до 55 ат.%. Показана взаимосвязь между составом, структурой и оптическими свойствами. Изменение состава пленок от As<sub>35</sub>S<sub>65</sub> к As<sub>55</sub>S<sub>45</sub> сопровождается переходом основных структурных единиц от пирамид AsS<sub>3/2</sub> к cagelike ячейкам As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> и As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, что, в свою очередь, оказывает влияние на оптическую ширину запрещенной зоны, меняя её от 1.87 до 2.42 eV.

## Глава 4. МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ХСП As-Se-Te

В данной главе приводятся результаты по исследованию влияния лазерного и термического воздействия на оптические и структурные свойства пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As-Se-Te различного состава, полученных методом PECVD. Результаты, описанные в этой главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O2-O3] и [A16, A17, A19, A21].

На основании экспериментальных данных, приведённых в главе 3, по системе As-Se-Te (шероховатость поверхности, окно прозрачности, химическая и структурная стехиометрия, температура стеклования и др.) для модификации были получены образцы с тремя составами As<sub>40</sub>Se<sub>60-x</sub>Te<sub>x</sub> (x=10, 16 и 20%). На рисунке 4.1 приведены спектры пропускания данных образцов и длины волн, на которых планировалось проводить модификацию.



Рисунок 4.1. Спектры пропускания образцов до модификации и длины волн лазеров на которых проводилась модификация: (1) – непрерывный 473 нм, (2) – непрерывный 632.8 нм, (3) – непрерывный 785 нм, (4) – импульсный фемтосекундный 808 нм.

Выбор спектральных областей, на которых проводилось воздействие, был обусловлен возможностью инициировать различные механизмы модификации. В результате были задействованы все области в районе края поглощения (собственное поглощения, области Урбаха и WAT (область слабого поглощения). Расчеты зависимости коэффициентов поглощения и показателей преломления от длины волны, представленные на рисунке 4.2, требовали точного определения толщины плёнок.



Рисунок 4.2. Зависимость коэффициента поглощения и показателя преломления от длины волны.

Для точного определения толщины исследуемых плёнок применялась методика [148], позволяющая, используя микроинтерферометра МИИ-4М, получать значения толщин, с точностью порядка 20 нм.

В результате, исходя из зависимостей, изображенных на рисунке 4.2, можно сказать, что для модификации выбранных плёнок по всей глубине (толщина порядка 1 мкм) можно использовать лазеры с длиной волны 632.8, 785 и 805 нм. В случае лазера с длиной волны 473 нм всё излучение будет поглощаться в поверхностном слое глубиной порядка 10 нм и приводить к сильному термическому разогреву плёнки.

# 4.1. Модификация непрерывным лазером

# 4.1.1 Исследование эффекта фотопотемнения системы As-Se-Te

Один из наиболее изученных фотоиндуцированных эффектов, возникающих в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, является эффект фотопотемнения (ФП), заключающийся в увеличении оптического поглощения, в основном, из-за сдвига края поглощения в сторону более низких энергий после облучения светом.

Для исследования процессов фотопотемнения была проведена серия экспериментов по экспонированию лазерным излучением образцов As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> и As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub>.

На рисунке 4.3 представлено характерное изображение модифицированной области пленки As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> и эволюция спектра пропускания в зависимости от времени экспонирования.



Рисунок 4.3. Эволюция спектра пропускания (а) и микроскопическое изображение (б) образца As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> при экспонировании лазером на длине волны 785 нм.

Исследование зависимости эффекта фотопотемнения от плотности мощности и длины волны лазерного излучения позволило определить пороговые значения, при которых эффект ФП наблюдается. Показано, что для длины волны 473 нм плотность мощности излучения, при которой происходят регистрируемые изменения, составляет величину ~ 4 Вт/см<sup>2</sup>, а в случае модификации лазерным излучением  $\lambda$ =632.8 нм эффект фотопотемнения проявляется, если плотность мощности превышает 1.1 Вт/см<sup>2</sup>. Максимальный эффект наблюдался при использовании лазера с длиной волны 785 нм и плотностью мощности 0.68 Вт/см<sup>2</sup>.

Проведено исследование кинетики фотопотемнения с помощью изучения эволюции спектров пропускания в процессе экспонирования. Плотность мощности модифицирующего лазерного излучения, проходящего через апертуру диаметром 0.5 мм, составляло 0.68 Вт/см<sup>2</sup> на длине волны 785 нм. Частичное потемнение вокруг центральной области (рис. 4.3(б)) вызвано эффектом дифракции на краях диафрагмы. Доказательством равномерного распределения интенсивности лазерного излучения по поверхности плёнки служит однородное потемнение, наблюдаемое в центральной части

микроскопического изображения. Изменение спектров пропускания модифицированной области (центральная область на рисунке 4.3(б)) в зависимости от времени экспонирования представлено на рис. 4.3 (а).

Из спектральной зависимости коэффициента поглощения для данного образца известно, что характерная глубина, на которой излучение с длиной волны 785 нм спадает в *е* раз, составляет порядка 100 мкм, в то время как толщина плёнки составляет ~ 1 мкм. Учитывая данный факт, можно предположить, что оптическое воздействие осуществляется по всей глубине плёнки равномерно.

Из эволюции спектров пропускания образца с составом As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub>, представленных на рисунке 4.3(а), можно оценить характерные времена скорости фотопотемнения при постоянной плотности мощности лазерного излучения. Наиболее существенное изменение пропускания на краю поглощения (около 0.02 %) происходит при засветке в течение 2 минут. Дальнейшее экспонирование (до 15 минут) приводит к слабым изменениям в пределах погрешности эксперимента или вообще не регистрируются (> 15 мин., здесь не представлено).

Аналогичные по условиям эксперименты были проведены для образца с составом As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub>(рис. 4.4)



Рисунок 4.4. Эволюция спектра пропускания (а) и микроскопическое изображение (б) образца As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> при экспонировании лазером на длине волны 785 нм.

104

При использовании лазерного излучения с длиной волны 632.8 нм модифицированных областей зарегистрировано не было. При этом мощность излучения варьировалась от 15 мкВт до 10 мВт, а время экспонирования достигало 15 минут.

Наибольший эффект ФП наблюдался на длине волны лазерного излучения 785 нм (рис.4.4). Исследование кинетики фотопотемнения (рис. 4.4(а)) на образце  $As_{40}Se_{44}Te_{16}$  при использовании лазерного излучения на длине волны 785 нм проводилось аналогичным образом, как и для образца  $As_{37}Se_{53}Te_{10}$ . Результаты измерения кинетики двух образцов имеют схожий характер. Наблюдается область модификации, однородная по площади в пределах апертуры 0.5 мм. Экспонирование лазерным излучением мощностью 0.68  $BT/cm^2$  и длиной волны 785 нм (что соответствует характерной глубине проникновения порядка  $10^2$  мкм) стабильно ведёт к ФП на временном масштабе порядка 10 минут.

В таблице 4.1 приведены результаты вычисления оптической ширины запрещенной зоны и изменения показателя преломления (на длине волны 950 нм) исследуемых пленок после облучения их лазерным излучением длиной волны 785 нм. Плотность мощности излучения составляла 0.68 Вт/см<sup>2</sup>. Таблица 4.1. Оптическая ширина запрещенной зоны и изменения показатель преломления пленок до и после облучения их лазерным излучением длиной волны 785 нм.

Образец	As <sub>37</sub> Se	$e_{53}Te_{10}$	As <sub>40</sub> Se	$e_{44}Te_{16}$
Время	Изменение	Оптическая	Изменение	Оптическая
экспонирования,	показателя	ширина	показателя	ширина
МИН	преломления	запрещённой	преломления	запрещённой
	(λ=950 нм)	зоны, эВ	(λ=950 нм)	зоны, эВ
0	0	$1.514 \pm 0.003$	0	$1.361 \pm 0.003$
1	2.10-3	$1.513 \pm 0.003$	1.10-3	$1.359 \pm 0.003$
2	6·10 <sup>-3</sup>	$1.501 \pm 0.003$	5.10-3	$1.349 \pm 0.003$
6	9·10 <sup>-3</sup>	$1.497 \pm 0.003$	8·10 <sup>-3</sup>	$1.342 \pm 0.003$
10	1.1.10-2	$1.495 \pm 0.003$	1.1.10-2	$1.340 \pm 0.003$
15	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.493 \pm 0.003$	1.3.10-2	$1.339 \pm 0.003$

Из таблицы 4.1 видно, что динамика изменения показателя преломления (на длине волны 950 нм) при модификации лазером 785 нм хорошо согласуется с изменением ширины оптической запрещённой зоны. Для образцов As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> максимальные изменения показателя преломления составляют 1.2·10<sup>-2</sup> и 1.3·10<sup>-2</sup>, соответственно.

Данные значения хорошо согласуются с оценками изменения показателя преломления по правилу Мосса [149] и из расчетов по спектрам пропускания после модификации. Из данного правила следует следующая зависимость:

$$n_2 = n_1 \cdot \sqrt[4]{\frac{E_{g_1}}{E_{g_2}}}$$

где  $n_1$  и  $E_{g1}$  – показатель преломления и ОШЗЗ до воздействия,  $n_2$  и  $E_{g2}$  – после воздействия. Как видно из параметров аппроксиманта, разница между ОШЗЗ до воздействия и при бесконечном воздействии составляет 0.02 эВ. Из этого следует, что  $n_2 = n_1 \cdot (1 + 3.6 \cdot 10^{-3})$ .

# 4.1.2 Исследование влияния облучения непрерывным лазером на структуру и свойства пленок As-Se-Te

В данном разделе приводятся данные по исследованию модификации образца с составом As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> при непрерывном сканировании лазерным излучением по поверхности.

Модификация лазерным излучением была выполнена на установке Ntegra Spectra на длине волны He-Ne лазера 632.8 нм. Выбор данной длины волны обусловлен возможностью проведения модификации и исследования спектроскопии комбинационного рассеяния света без существенной перестройки оптической схемы системы требующей повторной калибровки. Выбор мощности излучения и времени воздействия на образец осуществлялся на основании исследований, приведённых в главе 4.1.1.

Модификация проводилась в режиме линейного пошагового сканирования вдоль поверхности пленки остросфокусированным лазерным излучением (использовался 100х объектив с NA=0.9). Шаг сканирования составлял порядка 0.3 мкм. В результате в области 60х60 мкм было сформировано 6 линий длиной порядка 50 мкм на расстоянии 10 мкм друг от друга. Использовались два режима воздействия: в одном случае изменялась

мощность воздействия (от 0.03 до 1.22 мВт) при постоянно скорости сканирования (~ 22 мкм/сек). Во втором случае использовались мощности воздействия 0.11 и 0.22 мВт и три скорости сканирования 0.2, 2 и 11 мкм/сек.

В таблице 4.2 представлены режимы и результаты модификации для образца As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub>.

аолица 4.2. Молификация поверхности образца As <sub>37</sub> Se <sub>53</sub>
---



Как можно видеть из представленных данных, модификация поверхности пленок происходит при всех режимах воздействия. Ширина канала практически во всех случаях составляла величину порядка 1 мкм. Небольшой разброс по ширине может быть связан с изменением положения

фокуса в процессе сканирования. Начиная с мощности лазера 0.22 мВт, наблюдается изменение глубины модифицированной области. При мощности лазера 1.22 мВт глубина сформированного канала составляет 516 нм, при 0.47 мВт – 320 нм, 0.22 мВт – 23 нм. Также при мощностях 1.22 и 0.47 мВт наблюдается вспучивание поверхности по обе стороны канала высотой 133 и 74 нм, соответственно. Уменьшение скорости сканирования (от 11 до 0.2 мКм/сек) и, как следствие, увеличение времени воздействия (при мощности 0.22 мВт) ведет к углублению канала в два раза (от 30 до 70 нм). Уменьшение скорости сканирования при мощностях менее 0.11 мВт не приводит к углублению канала.

Интерферограммы, полученные с использованием микроинтерферометра МИИ-4М, (таблица 4.2) фиксируют изменения профиля поверхности модифицированных областей.

Результаты атомно-силовой микроскопии, профиль и шероховатость поверхности (RMS) в области воздействия в зависимости от мощности лазера, приведена на рисунке 4.5.


Рисунок 4.5. Атомно силовая микроскопия пленки As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> (область 3x3 мкм) после воздействия лазером при различных мощностях. (а)- 0.03 мВт, (б) - 0.06 мВт, (в) - 0.11 мВт, (г) - 0.22 мВт, (д) - 0.47 мВт, (е) - 1.22 мВт.

Сравнительная спектроскопия КРС модифицированных и не модифицированных областей при мощностях лазерного воздействия 0.11 и 0.22 мВт и скорости сканирования ~ 22 мкм/сек представлена на рисунке 4.6.

109



Рисунок 4.6. Спектр КРС пленки As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> до и после лазерного воздействия (а), пример разложения спектра КРС на Гауссианы (б).

Детальный анализ КРС был проведен путем вычитания фона, связанного с наличием бозонного пика и разложением спектров на линии Гаусса (рис. 4.6). Результаты приведены в таблице 4.3.

Описание пика КРС	Положени е пика КРС	Исходная пленка		0.11 мВт		0.22 мВт	
	из литературн ых данных	положен ие пика, cm <sup>-1</sup>	площадь пика, пр.ед.	положен ие пика, ст <sup>-1</sup>	площадь пика, пр.ед.	положен ие пика, cm <sup>-1</sup>	площадь пика, пр.ед.
короткие, аморфные, искаженные цепочки Те	$\sim 154$ cm <sup>-1</sup> [86]	-	-	-	-	-	-
структурные единицы As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> в Te-обогащенных соединениях	~165 cm <sup>-1</sup> [117]	171.4	9.4	170	7	170	8
тригональные единицы AsTe <sub>3</sub>	~194 cm <sup>-1</sup> [122]	-	-	-	-	-	-
взаимодействие пирамид AsSe <sub>3</sub> и/или AsSe <sub>3-x</sub> Te <sub>x</sub>	~212 cm <sup>-1</sup> [118]	208	39	210	54	209	42
колебания As-Se в пирамидах AsSe <sub>3</sub>	~227 cm <sup>-1</sup> [123]	-	-	-	-	-	-
колебания As-Se в единицах AsSe <sub>3</sub> и/или колебания цепочек Se-Se	$\sim 241 \text{ cm}^{-1}$ [123]	240	43	241	20	239	27
колебания As-Se в единицах AsSe <sub>3</sub> и/или «деформированных» колец Se-Se	~257 cm <sup>-1</sup> [123]	-	-	-	-	-	-

Таблица 4.3. Характеризация КРС спектров модифицированных областей.

Обнаружено, что в области модификации пленки с составом As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> при воздействии лазерного излучения происходит перераспределение компонент сетки стекла. При мощности воздействия 0.11 мВт просиходит увеличение площади пика ~ 210 см<sup>-1</sup>, и уменьшение площадей пиков ~ 170 и 240 см<sup>-1</sup> что может свидетельствовать о том, что из пирамид типа AsSe<sub>3</sub> и AsTe<sub>3</sub> происходит формирование смешаных пирамид AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>.

Измерение фазового сдвига и оценка профиля показателя преломления (рис. 4.7) в области модификации проводились по методике, описанной в работе [150].



Рисунок 4.7. Распределение фазы (область 3х3 мкм) - (а) и показателя преломления - (б) в области канала в зависимости от времени экспозиции (1 – 0.017 сек, 2 – 0.1 сек, 3 – 1 сек).

Из рисунка 4.7 видно, что модифицированная область имеет больший показатель преломления, чем окружающая его пленка. Разница в показателе преломления достигает порядка  $\Delta n=0.01$ , что, в свою очередь, может говорить о перспективности данного метода модификации для формирования планарных волноводов в интегральной оптоэлектронике.

#### 4.2. Модификация фемтосекундным лазером

В данном разделе приводятся результаты модификации пленок системы As-Se-Te с помощью фемтосекундного лазера на длине волны 808 нм. Мощность излучения и скорость сканирования были подобраны таким образом, чтобы избежать распыления пленки.

Карты массива модифицированных областей и их микроскопические изображения приведены на рисунке 4.8.



Рисунок 4.8. Карты модифицированной области образца As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> в проходящем(а) и отраженном свете(б).

На пленку с составом  $As_{37}Se_{53}Te_{10}$  воздействовали излучением с мощностями от 0.24 до 4.9 мВт при скоростях линейного перемещения образца 31.25, 62.5 и 625 мкм/с. Самые протяженные реперные каналы, длиной 2 мм, были сделаны при мощности 4.9 мВт и минимальной скорости. Исследование методом оптической микроскопии в отраженном свете фиксировало появление на поверхности пленки протяженных областей при мощности лазерного воздействия более 2.9 мВт. При меньших мощностях протяженные области модификации наблюдались только в проходящем свете. При воздействии непрерывным излучением с мощностью 2 и 4 мВт так же наблюдалась модификация. В результате лазерного воздействия не наблюдалось областей распыления и прерывания линий, связанных с неточной настройкой положения плоскости образца, что в итоге приводило к его смещению из фокальной перетяжки при линейном перемещении, приводя к резкому снижению интенсивности воздействующего излучения на образец.

Для оценки изменения рельефа поверхности проведено исследование сформированных каналов методом АСМ (рис. 4.9).





Рисунок 4.9. Топография поверхности модифицированных областей (10х10 мкм): (a) – мощность 1 мВт, (б) – мощность 1.2 мВт.

Для всех случаев ширина каналов составила величину порядка 3-4 мкм. Для случаев, когда не происходило распыление пленки наблюдается изменение рельефа и, в некоторых случаях, повышение уровня канала над поверхностью пленки до 50 нм. Данный факт учитывался при расчете фазового сдвига и изменения показателя преломления в области канала.

Измерение фазы и расчет показателя преломления на длине волны 850 нм осуществлялся по методике, описанной в работе [150]. Ниже представлены данные о распределении показателя преломления в области канала (рис. 4.10).



Рисунок 4.10. Распределение показателя преломления в области канала для образца As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub>.

В некоторых случаях, согласно данным AFM, за счет интенсивных термических процессов в области воздействия лазера изменение оптических свойств сопровождалось вспучиванием или провалом пленки на величину порядка 50 – 100 нм. В областях, где было осуществлено минимальное воздействие, согласно фазовым измерениям на интерферометре Майкельсона обнаружено положительное изменение показателя преломления на величину порядка 10<sup>-2</sup>.

# 4.3. Термический отжиг пленок As-Se-Te

Известно, что одним из возможных эффектов, протекающих при оптической модификации пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, является локальный разогрев вследствие поглощения оптического излучения. Поэтому, в данной главе, изучено какие изменения структуры и оптических свойств происходят при термическом отжиге в вакууме. Для данных исследований были выбраны образцы с составами As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> и As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub>, ранее подвергнутые локальному лазерному воздействию.

Из экспериментов по исследованию теплового поведения плёнок As-Se-Te, проведённых в разделе 3.2.2, было обнаружено, что при температурах свыше 180 °C происходит потеря массы образцов с составом As<sub>50</sub>Se<sub>30</sub>Te<sub>20</sub>. В связи с этим, и исходя из литературных данных, отжиг при больших температурах не проводился. В таблице 4.4 представлены параметры трёх этапного отжига образцов с составами As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> и As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub>.

Таблица 4.4. Параметры термического отжига.

	Этап 1		Этап 2		Этап 3	
Образец	T <sub>an</sub> ,°C	t, час	T <sub>an</sub> ,°C	t, час	T <sub>an</sub> ,°C	t, час
$As_{37}Se_{53}Te_{10}$	160	2	160	2,5		
$As_{40}Se_{44}Te_{16}$	90	6	90	7	140	27

Известно, что термический отжиг может приводить к изменениям морфологии поверхности плёнок. На рисунках 4.11 и 4.12 представлены результаты АСМ исследования двух этапов отжига в вакууме.



RMS: 3.0±0.7 нм До отжига RMS: 2.9±0.7 нм Этап 1 RMS: 3.1 ±0.7 нм Этап 2

Рисунок 4.11. АСМ микроскопия поверхности образца As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> в зависимости от этапа отжига.



RMS: 2.9±0.7 нм

До отжига

RMS: 3.0±0.7 нм Этап 1 RMS: 3.6±0.7 нм Этап 2

Рисунок 4.12. АСМ микроскопия поверхности образца As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> в зависимости от этапа отжига.

Из ACM исследований можно заключить, что отжиг в данных температурных диапазонах не приводит к значительным изменениям морфологии поверхности плёнок. Уровень шероховатости изменяется незначительно и, в пределах погрешности измерений, остается постоянным.

Результаты исследования изменения структурных свойств плёнок, подвергнутых термическому отжигу, представлены на рисунке 4.13.



Рисунок 4.13. Спектры КРС образцов As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> (а) и As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> (б), подвергнутых термическому отжигу.

Анализ спектров КРС, проведённый по методике, описанной в главе 3.3, показал, что при увеличении времени и температуры отжига наблюдается увеличение содержания пирамид смешаного типа AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub> и уменьшение структурных единиц типа AsSe<sub>3</sub> и AsTe<sub>3</sub>.

Изменение спектров пропускания в зависимости от температуры и времени отжига представлено на рисунке 4.14.



Рисунок 4.14. Спектры пропускания образца As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> в области края поглощения до и после термического отжига при 90 °C и 140 °C.

В результате термического отжига в вакууме наблюдается смещение края поглощения в синюю область спектра. Данный эффект просветления известен для ряда халькогенидных стеклообразных полупроводников. Однако обнаружено, что отжиг данном интервале температур не приводит к полному исчезновению эффекта фотопотемнения, который был получен в предыдущей главе 4.1.

Анализируя данные, полученные для образцов с составами As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> и As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub>, можно сделать предположения об изменениях, возможных под воздействием лазерного излучения.

Использование непрерывного лазерного излучения на длинах волн, попадающих в область собственного и слабого поглощения плёнки, может приводить к эффекту фотопотемнения и фотопотемнению в сочетании с локальным разогревом. Нагрев плёнки в области воздействия, может достигать значений, близких к температурам стеклования и плавления.

Наблюдаемые нами эффекты фотопотемнения свойственны для халькогенидных систем, особенно хорошо они изучены для селенида мышьяка. Однако для системы As-Se-Te данное явление изучено не столь тщательно. При анализе эффекта фотопотемнения в тройных системах исследователи в основном опираются на свойства As-Se. В результате авторы работ по As-Se-Te предполагают, что наблюдаемые изменения в оптических свойствах вызваны гомополяризацией химических связей, а именно увеличение доли связей As-As, Se-Se и Te-Te над связями As-Se, As-Te, в результате чего изменяются параметры запрещенной зоны, что приводит к сдвигу края поглощения.

В результате структурных исследований наших образцов мы наблюдали эффекты связанные с перераспределением содержания основных структурных элементов между пирамидами AsSe<sub>3</sub>, AsTe<sub>3</sub> и AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>. Подобная перестройка химических связей ведёт к изменению поляризуемости материала, а следовательно, и к изменению диэлектрической проницаемости и показателя преломления. Однако при этом материал продолжает оставаться аморфным.

Эффект обратный фотопотемнению – фотопросветление, наблюдается в системе As-Se. Он приводит к сдвигу края поглощения в коротковолновую

область спектра, и связывается с гетерополяризацией химических связей. Данный эффект удалось зафиксировать в плёнке As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> (рис. 4.14) при увеличении температуры и времени отжига, однако подтвердить увеличение гетерополярных связей не удалось.

В комбинации с эффектом фотопотемнения может происходить локальный разогрев пленки вследствие поглощения лазерного излучения. Если разогрев плёнки в области воздействия достигает температур размягчения или плавления, то возможно как изменение структуры, так и перераспределение химических связей в плёнке, что также приведет к изменению оптических свойств образца.

В зависимости от длины волны и мощности лазерного излучения могут играть роль два механизма поглощения. В области прозрачности материала линейный механизм поглощения не играет существенной роли, однако могут работать многофотонные процессы. В реализованных экспериментах механизм двухфотонного поглощения наблюдался при модификации плёнок с помощью фемтосекундного лазера на длине волны 808 нм. В случае использования непрерывного остросфокусированного лазерного излучения наблюдался линейный механизм поглощения.

С целью проведения анализа нагрева образца за счет поглощения лазерного излучения, была приближенно определена температура в области пятна на поверхности изучаемого образца. Для этого решается уравнение теплопроводности. В данной работе для расчета температуры пятна использовалась следующая приближенная формула:

$$T(I,t) = \frac{AI\alpha}{\rho c} t \exp(-\alpha d),$$

где *A* – поглощательная способность материала, *I* – плотность мощности, α – коэффициент поглощения материала, *d* – толщина плёнки, ρ – плотность вещества, *c* – удельная теплоемкость, *t* – время облучения образца.

Можно выразить плотность мощности излучения через мощность лазера:

$$I = \frac{P}{\pi r^2},$$

120

где *P* – мощность излучения, *r* – радиус пятна на поверхности образца при фокусировании лазера. Для расчета радиуса пятна использовалась следующая формула:

$$r = \frac{1.22\lambda}{2NA}$$

где  $\lambda$  – длина волны, NA – числовая апертура объектива.

В результате формулу для расчета температуры можно переписать в зависимости от мощности лазера:

$$T(P,t) = \frac{4\mathrm{NA}^2 A P \alpha}{(1.22)^2 \lambda^2 \rho \mathrm{c} \pi} t \exp(-\alpha d),$$

Используя полученные ранее значений коэффициента поглощения для образцов с составами As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> и As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> и параметры воздействия (длина волны и мощность излучения) показано, что, в рамках экспериментов, описанных в главе 4.1.2, поглощаемой энергии может быть достаточно для нагрева плёнки до температуры плавления. При достижении этой температуры наблюдается изменение глубины рельефа плёнки As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub>.

### Выводы к Главе 4

- 1. Исследовано влияние непрерывного лазерного воздействия на оптические и структурные свойства пленок As<sub>40</sub>Se<sub>50-x</sub>Te<sub>x</sub> (x = 10, 16 и 20). Установлено:
  - наличие эффекта фотопотемнения, величина которого зависит от длины мощности лазерного волны. плотности излучения И времени воздействия на образец. Максимальный эффект фотопотемнения обнаружен на образце As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> после облучения лазером с длиной волны 785 нм, плотностью мощности 0.68 Вт/см<sup>2</sup> в течение 10 минут. Исследована временная (от 1 до 15 минут) зависимость эффекта фотопотемнения. Показано, ширина запрещенной что зоны уменьшается от 1.514 до 1.493 эВ, а положительное изменения показателя преломления (на длине волны 950 нм) составляют от 2.10-3 до 1.2·10<sup>-2</sup>. Уменьшение длины волны и плотности мощности излучения лазера снижает эффект фотопотемнения. Для образца As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> исследована временная (от 1 до 15 минут) зависимость эффекта фотопотемнения (на длине волны 785 нм и плотности мощности 0.68 Вт/см<sup>2</sup>). Обнаружено, что ширина запрещенной зоны падает от 1.361до 1.339 эВ, а положительное изменение показателя преломления (на длине волны 950 нм) составляет от 1·10<sup>-3</sup> до 1.3·10<sup>-2</sup>;
  - обнаружено, что существенное увеличение плотности мощности излучения приводит к структурным модификациям и изменению морфологии поверхности. При воздействии на образец As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> остросфокусированным (100х) лазерным излучением на длине волны 632.2 нм мощностью от 0.22 мВт до 1.22 мВт (время воздействия 0.017 сек) происходит распыление пленки на глубину от 30 до 500 нм. Рост мощности излучения от 0.03 до 0.22 мВт ведет к снижению шероховатости поверхности пленки от 3.00 до 2.22 нм. Увеличение времени экспозиции от 0.017 до 1 сек сфокусированного лазерного излучения при мощности 0.22 мВт обуславливает углубление канала от 30 до 70 нм. При мощности излучения 0.11 мВт рост времени

экспозиции не ведет к углублению канала, однако увеличивает ширину модифицированной области. Увеличение времени экспозиции от 0.017 до 1 секунды сопровождается ростом показателя преломления от 3.320 до 3.328;

- методом КРС показано, что модификация в области воздействия связана со структурными перестройками. Лазерное воздействие мощностью 0.11 мВт приводит к изменению пропорций между структурными элементами. В пленке наблюдается уменьшение содержания пирамид AsSe<sub>3</sub>, AsTe<sub>3</sub> и пропорциональное увеличение пирамид AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>.
- 2. При фемтосекундном лазерном воздействии длиной волны 808 нм мощностью выше 2.9 мВт на образец As<sub>40</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>10</sub>, как и в случае облучения непрерывным лазером, наблюдается формирование канала. Изменение мощности от 2.9 до 4.9 мВт приводит к углублению канала от 50 до 500 нм. При мощности менее 2.9 мВт обнаружено изменение показателя преломления по сечению канала от 3.301 до 3.310.
- 3. Исследовано влияние термического отжига на морфологию поверхности, структурные и оптические свойства пленок As<sub>37</sub>Se<sub>53</sub>Te<sub>10</sub> и As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub>. Обнаружено увеличение уровня шероховатости в пленке As<sub>40</sub>Se<sub>44</sub>Te<sub>16</sub> от 2.93 до 3.61 нм при росте температуры отжига до 140°C. Исследования методом КРС показывают изменение соотношения между структурными элементами в сторону увеличения содержания смешанных пирамид AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>. Обнаружено, что с ростом времени и температуры отжига наблюдается эффект просветления образца, заключающийся в смещении края поглощения в коротковолновую область.
- 4. Исследовано влияние термического отжига на результат лазерной модификации. Обнаружено, что отжиг при температурах близких к температурам стеклования не приводит к полному исчезновению эффекта фотопотемнения в модифицированных областях.

# Глава 5. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ХСП НА ОСНОВЕ As-S

В данной главе приводятся результаты исследования фотолюминесцентных свойств пленок As-S в зависимости от состава, структуры и внешнего воздействия. Результаты, описанные в этой главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O4-O5] и [A2, A3].

## 5.1. Механизмы фотолюминесценции плёнок As-S

В разделе приведены результаты исследования механизмов фотолюминесценции плёнок As-S, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, и её связи со структурными и оптическими свойствами. Условия получения, описанные в главе 2, были подобраны таким образом, чтобы могла сформироваться как аморфная пленка, так и пленка с кристаллическими включениями. В результате были получены пленки ХСП с составом As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> и As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>.

АСМ изображения поверхности пленок As-S показаны на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1. АСМ изображения тонких пленок As-S (область 10x10 мкм, вставка 1x1 мкм) с составами As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> (RMS = 2.1±0.7 нм) – (а) и As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> (RMS = 40±0.7 нм) – (б).

Пленка с составом  $As_{34}S_{66}$  (рис. 5.1(а)) демонстрирует поверхность с низким значением уровня шероховатости (RMS) ~ 2 нм. В сравнении, тонкие пленки  $As_2S_3$ , полученные в работе [128] методом термического испарения в вакууме, обладали шероховатостью поверхности порядка 10 нм. Полученное нами качество поверхности демонстрирует преимущество метода PECVD, что

важно с точки зрения формирования резких границ раздела в устройствах на основе различных гетероструктур.

Для формирования кристаллических включений в плёнке были изменены условия получения, а именно повышено давление паров мышьяка и подводимой мощности к плазменному разряду. В результате это привело к образованию неоднородных пленок с составом As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>, что сопровождалось увеличением шероховатости поверхности до 40 нм и формированием на поверхности крупных включений (до 0.5 мкм) (см. рис. 5.1(б)).

Структурные исследования полученных образцов были проведены методами рентгеновской дифракции (рис. 5.2) и спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 5.3).



Рисунок 5.2. Рентгенограммы образцов As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> и As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> (во вставке: – XRD спектр стёкол As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> из [151]).

Видно, что рентгенограммы образцов с составами  $As_{34}S_{66}$  и  $As_{53}S_{47}$  демонстрируют наличие аморфной фазы [151]. У образца  $As_{34}S_{66}$  отсутствуют явные пики, которые можно было бы отнести к кристаллическим фазам, что говорит об аморфной природе пленки. В случае образца  $As_{53}S_{47}$ , помимо аморфного ореола, наблюдается ряд узких пиков, указывающих на присутствие кристаллической фазы в аморфной матрице. Первичное сравнение с известными кристаллическими формами системы As-S, оксидами

и другими соединениями As или S из базы данных XRD PDF-2 Release 2009 и литературой [25,26, 152], не выявило однозначного соответствия. Однако, последующий анализ полученных рентгенограмм, для образца с составом As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>, с расчетными рентгенограммами из работы [153], показал, что основной кристаллической фазой в данной плёнке является диморфит As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Таким образом, в пленке существуют кристаллические включения As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> окруженные аморфной матрицей.



Рисунок 5.3 КРС спектры образцов с составом As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> и As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>.

В спектре комбинационного рассеяния (рис. 5.3) от пленки с составом  $As_{34}S_{66}$  выделяется интенсивный широкий максимум при 340 см<sup>-1</sup>, связанный с колебаниями бипирамидальных структурных единиц типа  $AsS_{3/2}$  [139]. В низкочастотной области возрастает интенсивность фона, вызванная наличием бозонного пика с максимумом на частотах менее 100 см<sup>-1</sup>, что является универсальной особенностью спектров КРС разупорядоченных материалов [152, 93], что так же подтверждает данные XRD об аморфности данной плёнки. Максимум низкой интенсивности с центром ~ 495 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям линейных фрагментов в цепочках серы -S-S- и кольцам S8 [139]. В низкочастотной области на фоне хвоста от бозонного пика можно выделить два максимума малой интенсивности на частотах 186 и 234 см<sup>-1</sup>, которые относятся к колебаниям связей As–As в структурах S<sub>2</sub>As–AsS<sub>2</sub> [139].

Спектр КРС образца с составом As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> имеет более сложный характер, количеством полос различной обладаюший большим интенсивности. Доминирующий вклад в спектр комбинационного рассеяния света даёт линия на частоте 273 см<sup>-1</sup>, которая рядом исследователей связывается как с колебаниями структуры парареальгара (у-As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), так и с колебаниями единиц As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> [46]. Пики комбинационного рассеяния, структурных наблюдаемые на частотах: 121, 145, 153, 173, 186, 200, 217 и 235 см<sup>-1</sup>, относятся к колебаниям структурных единиц As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> ( $\beta$ ,  $\gamma$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) и As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> [46]. Однако можно выделить комбинации линий, которые говорят о доминирующем вкладе As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Так, серия пиков на частотах 173, 200, 217 и 273 см<sup>-1</sup>, исходя из данных работы [154], можно связать с наличием кристаллической фазы диморфита в альфа форме ( $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>), о присутствии которой так же говорит пик на частоте 351 см<sup>-1</sup>.

В итоге, анализируя данные XRD и KPC и принимая во внимание литературные данные [153, 154], можно сказать, что в плёнке с составом As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> основной кристаллической фазой является диморфит в альфа форме (α-As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>) находящаяся в аморфной матрице. Плёнка с составом As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> является аморфной.

На основании измерений спектров пропускания (рис. 5.4) и отражения, были рассчитаны оптические свойства пленок As-S, такие как коэффициент поглощения, оптическая ширина запрещенной зоны и энергия Урбаха.



Рисунок 5.4. Спектры пропускания халькогенидных пленок As-S с составом: As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> и As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>.

Как видно из рисунка 5.4, изменение состава и наличие кристаллических включений не приводит к значительному изменению коэффициента пропускания пленок в длинноволновой области спектра. Однако приводит к заметному сдвигу края поглощения, что характерно для стеклообразных систем. На основании стандартной методики, описанной в работе [142], были вычислены спектры поглощения. Оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная используя метод Тауца [75], для образцов  $As_{34}S_{66}$  и  $As_{53}S_{47}$  равна  $E_g^{opt} = 2.45 \pm 0.02$  эВ и  $E_g^{opt} = 2.25 \pm 0.01$  эВ, соответственно. Стоит отметить, что полученные значения ОШЗЗ хорошо согласуются с литературными данными [155, 146].

Аморфные полупроводники обладают особенностью, связанной с наличием «хвостов» плотности состояний внутри запрещенной зоны, где поглощение подчиняется правилу Урбаха [141] и описывается энергией Урбаха (E<sub>U</sub>). Она показывает характерную глубину проникновения этих «хвостов» в запрещенную зону (щель подвижности). Для пленки  $As_{53}S_{47}$ расчет по правилу Урбаха дал энергию  $E_U = 0.11 \pm 0.02$  эВ, а в случае образца с составом  $As_{34}S_{66}$  область Урбаха на спектре поглощения не разрешалась. Исследования фотолюминесценции пленок  $As_{34}S_{66}$  и  $As_{53}S_{47}$  (рис. 5.5) при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм (2.62 эВ) показало, что образец  $As_{34}S_{66}$  не проявляет люминесцентные свойства, тогда как пленка с составом  $As_{53}S_{47}$  демонстрирует широкую фотолюминесценцию с максимумом приблизительно на 2.2 эВ.



Рисунок 5.5. Спектры фотолюминесценции образцов составом As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> (красная линия) и As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> (черная линия) при возбуждении лазером на длине волны 473 нм.

Понимание фотолюминесценции процессов, приводящих к В халькогенидных системах, представляет большой интерес с точки зрения их возможного применения в качестве активных материалов в интегральной оптике и медицине [24, 25]. Спектры фотолюминесценции в пленке As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> были получены с использованием лазерного возбуждения на трёх различных длинах волн: 473 нм, 632.8 нм и 785 нм (рис. 5.6). Мощность лазерного возбуждения подбиралась исходя двух факторов: отсутствие ИЗ модифицирующего воздействия и наличие оптимального сигнала ФЛ.



Рисунок 5.6. Спектры фотолюминесценции и поглощения пленки As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> как функции энергии фотонов. Стрелками отмечены энергии оптической ширины запрещенной зоны (Tauc gap) и область хвостов Урбаха.

На рисунке 5.6 показано, что низкоэнергетические плечи спектров ФЛ, полученные при возбуждении лазерами 473 нм и 632.8 нм, хорошо согласуются друг с другом. При возбуждении пленки PECVD As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> лазером 2.62 эΒ энергией (473 HM) наблюдаем с ΜЫ широкополосную фотолюминесценцию с максимумом при 2.2 эВ и FWHM (полной шириной на полувысоте) ~ 0.6 эВ. В случае лазерной накачки с энергией 1.96 эВ (632.8 нм) обнаружена ФЛ с максимумом 1.75 эВ (FWHM ~ 0.6 эВ). При возбуждении образцов с энергией лазера 1.58 эВ (785 нм) излучение ФЛ не наблюдается. Сравнение спектров фотолюминесценции и спектра поглощения пленки As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> (рис. 5.6) показало, что спектр ФЛ захватывает области спектрального поглощения: фундаментальную, Урбаха, WAT (слабого поглощения) и часть области прозрачности.

Фотолюминесценция в халькогенидных стеклообразных полупроводниках вызывается рядом причин, такими как наличие кристаллических оксидных или объемных кристаллических включений [156, 157], примесей переходных и редкоземельных металлов [158]. Стоит отметить и существование так называемой «горячей фотолюминесценции», которая

была изучена в [157, 159], и ФЛ при энергиях в половину ширины запрещённой зоны (0.8–1.4 эВ) [160]. Сравнение наших экспериментальных результатов с упомянутыми выше литературными данными частично объясняет причин наблюдаемого нами излучения фотолюминесценции в образце As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>.

Наличие фотолюминесценции в пленке As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> в широком спектральном диапазоне (~ 1 эВ) и сложный характер спектра свидетельствует о наличии вкладов нескольких механизмов в результирующую ФЛ. Коротковолновый край люминесценции находится в области межзонного поглощения (более 2.25 эВ) плёнки As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>, что может говорить о наличии межзонной составляющей излучательной рекомбинации, характерной для кристаллов. Однако это не единственный механизм фотолюминесценции, поскольку интенсивность основного излучения регистрируется на энергиях меньше ОШЗЗ (менее 2.2 эВ), то есть в областях Урбаха и WAT. Это может быть связано либо с излучательной рекомбинации через локализованные состояния вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны [28], либо с вкладом кристаллических микро-/нано включений. Отметим, что аналогичные спектры фотолюминесценции наблюдались в коллоидных растворах квантовых точек моносульфида мышьяка [161]. Основываясь вышеупомянутых на исследованиях структуры пленки As<sub>53</sub>S<sub>47</sub>, мы предполагаем, что ФЛ, наблюдаемая в наших экспериментах, вызвана излучательной межзонной рекомбинацией в кристаллических диморфитоподобных наноструктурах As-S. Большая ширина полосы  $\Phi Л$  (FWHM ~ 0.6 эВ) может быть объяснена как статистическим разбросом размеров данных микро/нано- кристаллических образований, так и наличием включений с различной структурой.

#### 5.2. Влияние лазерного облучения на фотолюминесценцию плёнок As-S

В данном разделе приводятся результаты исследований влияния лазерного облучения на структурные и фотолюминесцентные свойства пленок As-S в зависимости от состава. Использовались образцы, свойства которых были подробно описаны в главе 3.2.2. Все исходные пленки As-S были аморфными. Лазерное воздействие осуществлялось на длине волны 473 нм, которое было сфокусировано на образце 100х объективом с числовой апертурой 0.9.

Как говорилось ранее, важной особенностью системы As-S является то, что они склонны к фотоиндуцированным изменениям под действием света. В работах [134, 162-165] было показано что структурные перестройки в системе As-S зависят как от исходного элементного, так и структурного составов. Так в ряде работ предлагаются следующие механизмы превращений под воздействием света:

$$As_2S_3 + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3 + 6S$$
 (5.1) [162, 163],

 $5\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (realgar) +  $3O_2 \rightarrow 4As_4S_5$  (uzonite,  $\chi$ -phase) +  $2As_2O_3(5.2)$  [134, 164, 165],

As<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (uzonite,  $\chi$ -phase)  $\rightarrow \gamma$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (pararealgar) + S (5.3) [134, 164, 165].

Благодаря высвобождению атома серы (радикала) процесс может продолжаться посредством ряда циклических реакций, в которых сера снова реагирует с молекулой реальгара с образованием молекулы парареальгара, после чего образуется новый радикал серы для продолжения процесса:

$$S + \alpha - As_4S_4 \text{ (realgar)} \rightarrow As_4S_5 \text{ (uzonite , } \chi - \text{phase)}$$
 (5.4),

As<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (uzonite, 
$$\chi$$
-phase)  $\rightarrow \gamma$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (pararealgar) + S (5.5).

Однако подобного типа реакции, в основном, требуют продолжительного воздействия света от нескольких часов до нескольких суток.

В работе [166] показано, что в случае, когда плёнки As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> представляет собой двухфазную систему, то в процессе термического отжига могут происходить два вида фазовых превращений. Одни превращения происходят

между различными аморфными полиморфами, а другие – превращение аморфного состояния в кристаллическое. Также авторы [167] предполагают, что нагрев пленки может приводить к «переключению» гомополярных связей As-As на гетерополярные S-As-S, что в свою очередь объясняет появление кристаллической фазы типа реальгара.

Согласно работам [159], пленки As-S могут обладать фотолюминесцентными свойствами, которые связывают с наличием в аморфных пленках кристаллических микро- нановключений. Однако, проведенные нами исследования показали, что исходные пленки не обладали фотолюминесценцией в исследуемом диапазоне длин волн.

В наших исследованиях для модификации пленок использовалось непрерывное лазерное облучение. Авторы работы [4] утверждают, что максимальные эффекты от воздействия света наблюдаются на длинах волн близких к краю собственного поглощения. Используемая нами длина волны модифицирующего лазерного излучения 473 нм (2.62 eV) попадает в область собственного (фундаментального/межзонного) поглощения пленок As-S (данный факт подтверждается исследованиями, проведенными в главе 3.2.2), что должно приводить к максимальным фотоиндуцированным эффектам в материале.

Расчет и оценка температуры в области воздействия проводился согласно решению одномерного уравнения теплопроводности [168]. Данная модель является приближением, однако позволяет сделать вывод, что для мощностей лазерного излучения от 0.7 до 4 мВт нагрев в точке воздействия может достигать температур кристаллизации для полученных составов. С целью избежать возможное испарение пленки, нами была выбрана минимальная мощность лазерного излучения, при которой наблюдался эффект появления фотолюминесценции (0.7 мВт). Таким образом, при данных наблюдение параметрах (мощность волны) И длина возможно фотоиндуцированных и термических эффектов одновременно.

132

На рисунке 5.7 представлены спектры КРС и фотолюминесценции от модифицированных областей пленки после воздействия лазером. Спектры КРС до модификации представлены на рисунке 3.40.



Рисунок 5.7 Спектры КРС (а) и фотолюминесценции (б) пленок As-S после модификации в зависимости от состава (вставка - конфокальной микроскопия модифицированной области (5х5 мкм) образца As<sub>55</sub>S<sub>45</sub>).

После воздействия лазерным излучением на пленки мы обнаружили существенные изменения в спектрах КРС (рис. 5.7(а)). В то же время наблюдается уменьшение интенсивности сигнала, что, скорее всего, связано с изменением рельефа поверхности и увеличением рассеяния в областях, модифицированных лазерным излучением. Так же наблюдается увеличение уровня фона, обусловленное присутствием фотолюминесценции в области исследования спектров комбинационного рассеяния (рис. 5.7(б)).

Наибольшие изменения в спектре Рамана происходят в образце с составом  $As_{55}S_{45}$  (рис. 5.7(а)). Сужение полосы в области 280-420 см<sup>-1</sup> и рост интенсивности пиков на частотах 171, 202 и 272 см<sup>-1</sup>, исходя из данных главы 5.1 и работы [169], можно связать с формированием кристаллической фазы диморфита ( $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>). Т.е. происходит переход:

 $As_4S_3 \text{ (amorphous)} \rightarrow \alpha - As_4S_3 \text{ (dimorphite)}$  (5.6)

Лазерная модификация пленки As<sub>52</sub>S<sub>48</sub> привела к увеличению интенсивности полосы 273 см<sup>-1</sup>. С одной стороны, это может объясняться ростом доли парареальгара как продукта структурных перестроек реальгарпарареальгар. Однако ранее было выяснено, что блоки As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> существуют в наших пленках в форме паререалгара, поэтому это с меньшей вероятностью связано с такого рода перестройками. С другой стороны, образование кристаллических включений  $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (диморфита) возможно вследствие присутствия единиц As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> в пленке As<sub>52</sub>S<sub>48</sub> (как в As<sub>55</sub>S<sub>45</sub>). Это также может быть подтверждено изменением формы максимума в области 351 см<sup>-1</sup>.

Для остальных образцов наличие люминесцентного фона и падение интенсивности сигнала усложняет анализ каких-либо характерных(структурных) изменений, говорящих об изменении соотношения между структурными единицами или присутствии кристаллических фаз (типа орпимента, реальгара, парареальгара. диморфита или узонита). В спектрах Рамана мы не обнаружили линий, связанных с наличием оксидов мышьяка в области модификации, который согласно работам [170] может образовываться на поверхности пленок под воздействием света [159].

Как видно из рисунка 5.7 (б), наблюдаемая нами ФЛ в области модификации является довольно широкополосной (полуширина всех максимумов (FWHM) ~ 170 нм (0.4 eV)), однако положение максимума зависит от состава и структуры исходной плёнки. Так, для образца с составом  $As_{35}S_{65}$  максимум находится на длине волны 680 нм (1.8 eV). Изменение состава исходной плёнки в сторону увеличения содержания мышьяка ( $As_{44}S_{56}$ ) приводит к смещению максимума фотолюминесценции в синюю область на длину волны 652 нм (1.9 eV). Для образцов с составом  $As_{48}S_{52}$  и  $As_{52}S_{48}$  положение максимумов ФЛ слабо изменяется с составом и находится на длине волны 636 нм (1.95 eV), а в случае пленки с составом  $As_{55}S_{45}$  максимум ФЛ лежит в области 605 нм (2.05 eV).

Из литературы известно [157-159], что кристаллы сульфида мышьяка, такие как орпимент и реальгар, демонстрируют фотолюминесценцию с максимумом при энергиях ~ 1.5-1.6 эВ и ~ 1.7 эВ, соответственно. В вышеобозначенных работах авторы связывают природу данной ФЛ с излучательной рекомбинацией связанных экситонов на дефектах (дефектных экситонов). Мы предполагаем, что регистрируемый нами сигнал ФЛ имеет

134

схожую природу, что и в объёмных кристаллах. Сдвиг наблюдаемой нами ФЛ относительно объемных кристаллов может быть связан с тем, что в нашем случае кристаллическая фаза представлена в виде микро- и/или наноразмерных включений, что может вносить коррективы в энергетический спектр связанных экситонов.

Таким образом, исходя из представленных выше данных КРС и ФЛ модифицированных областей, можно предположить, что в аморфных пленках As-S под воздействием лазерного излучения формируются микро- или нанокристаллические включения, структура которых зависит от состава исходной пленки.

## Выводы к Главе 5

- 1. Показано что, используя PECVD метод синтеза, можно получать как аморфные пленки As-S, так полностью И пленки с микронанокристаллической структурой. Образцы с составом As<sub>34</sub>S<sub>66</sub> являются аморфными имеют низкие значения шероховатости И очень поверхности (RMS ~ 2 нм). Эти особенности делают их перспективными для создания различных интегральных элементов нанофотоники. As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> Напротив, пленки имеют кристаллические микронановключения и более высокие значения шероховатости (RMS ~ 40 нм). Кроме того, в пленках As<sub>53</sub>S<sub>47</sub> наблюдается интенсивная широкополосная фотолюминесценция (FWHM ~ 0.6 эВ и максимум при 2.2 эВ). Продемонстрировано, что образование кристаллических микронановключений диморфита в матрице аморфного материала приводит к возникновению фотолюминесценции.
- 2. Обнаружено, что фотоиндуцированные изменения под воздействием лазерного излучения приводят к появлению включений кристаллической фазы в изначально аморфных пленках As-S. Показано, что образование и структура микро/нано- кристаллических включений зависят от типа основных структурных единиц исходной пленки. Для пленки с составом As<sub>55</sub>S<sub>45</sub> обнаружено формирование кристаллической фазы диморфита (α-As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>). Формирование кристаллических включений в пленках приводит к появлению широкополосной люминесценции (FWHM ≈ 0.4 эВ). Положение максимума ФЛ зависит от тлуктуры и состава исходной пленки и изменяется в пределах от 1.8 до 2.05 эВ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- элементарных 1. Впервые методом PECVD, при использовании источников веществ (As, Te, Se, S), получены аморфные пленки ХСП As-Te, As-Se, As-S и As-Se-Te в широком диапазоне составов толщиной от 0.1 до 20 мкм. Изменение состава достигалось путем варьирования температур прекурсоров. В двойных системах содержание халькогенов получено в диапазоне Te – от 2 до 82 ат.%, Se – от 4 до 85 ат.% и S – от 45 до 65 ат.%. Тройная система As-Se-Te содержала As в диапазоне от 17 до 48 ат.%, Se – от 27 до 66 ат.% и Te – от 2 до 30 ат.%. Показано, что оптические свойства, такие как ширина запрещенной зоны и показатель преломления могут изменяться в большом диапазоне в зависимости от состава аморфных пленок: As-Te (Eg<sup>opt</sup>=0.82-1.31 эВ, n=3.15-3.25), As-Se  $(E_{g^{opt}} = 1.16 - 1.92 \text{ } B, n = 2.42 - 3.42), \text{ As-S} (E_{g^{opt}} = 1.87 - 2.42 \text{ } B), \text{ As-Se-Te}$  $(E_g^{opt} = 1.15 - 1.68 \text{ } 3B, n = 2.48 - 3.20).$
- 2. Продемонстрировано что структура, морфология поверхности и оптические свойства пленок As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te, полученных методом PECVD, существенно зависят от мощности И типа используемого газового разряда. По результатам спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции все пленки полученные при диффузном плазменном разряде были аморфными. В сравнении с другими методами пленки, полученные методом PECVD, обладают минимальной шероховатостью до ~ 2 нм в зависимости от состава. Увеличение мощности, подводимой к плазменному разряду, сопровождается переходом диффузного типа разряда в контрагированный, что приводит к изменению скорости роста, макросостава, увеличению шероховатости и появлению в аморфных пленках кристаллических микро/нано- включений. Согласно данным рентгеновской дифракции, в пленках As-Te наблюдается появление кристаллической фазы α-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Для пленок As-Se и As-S переход к контрагированному разряду приводит к уменьшению скорости

осаждения и увеличению содержания мышьяка. В случае As-Se-Te пленки оставались аморфными, однако наблюдается увеличение содержание Te.

- 3. Воздействие непрерывного или фемтосекундного лазерного излучения на пленки As-Se-Te приводит к изменению оптических свойств. В области воздействия увеличивается показатель преломления, и наблюдается смещение края поглощения в красную область спектра (эффект фотопотемнения). Обнаружено, что ширина запрещенной зоны падает от 1.361до 1.339 эВ, а изменение показателя преломления (на длине волны 950 нм) растет от 1·10<sup>-3</sup> до 1.3·10<sup>-2</sup>. Данные эффект вызван структурными перестройками, связанными с уменьшением содержания пирамид AsSe<sub>3</sub>, AsTe<sub>3</sub> и пропорциональное увеличение пирамид смешанного типа AsSe<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub>, в области воздействия.
- 4. Показано что кристаллические микро/нано- включения в пленке As-S могут быть сформированы как в процессе роста, так и при использовании локального лазерного воздействия на уже полученную аморфную пленку. Наличие микро/нано- кристаллических включений в аморфной пленке As-S приводит к появлению в них широкополосной (FWHM ≈ 0.4 эВ) фотолюминесценции при комнатной температуре в области длин волн от 500 до 750 нм. Положение максимума ФЛ зависит от структуры и состава исходной пленки и изменяется в пределах от 1.8 до 2.05 эВ.

# СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Nezdanov A. Design of composition, structure and optical properties of As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> (15<x<96) films by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Nezdanov, D. Usanov, M. Kudryashov, A. Markelov, V. Trushin, G. De Filpo, A. Mashin // Optical Materials. 2019. V. 94. C. 166–171.</li>
- A2. Nezhdanov A. Impact of composition and ex-situ laser irradiation on the structure and optical properties of As-S-based films synthesized by PECVD / A. Nezhdanov, D. Usanov, M. Kudryashov, A. Markelov, V. Trushin, G. De Filpo, A. Mashin // Optical Materials. 2019. V. 96. C. 109292.
- A3. Usanov D. Some insights into the mechanism of photoluminescence of As-S-based films synthesized by PECVD / D. Usanov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Markelov, V. Trushin, L. Mochalov, D. Gogova, A. Mashin // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. V. 513. P. 120–124.
- A4. Kudryashov M. A novel plasma-based method for synthesis of As-Se-Te films: Impact of plasma parameters on the structure, composition, and optical properties / M. Kudryashov, L. Mochalov, A. Nezdanov, R. Kornev, A. Logunov, D. Usanov, A. Mashin, G. De Filpo, D. Gogova // Superlattices and Microstructures. 2019. V. 128. P. 334–341.
- A5. Mochalov L. A novel method for synthesis of arsenic sulfide films employing conversion of arsenic monosulfide in a plasma discharge / L. Mochalov, A. Logunov, S. Zelentsov, M. Kudryashov, A. Nezhdanov, D. Gogova, A. Mashin // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 264–271.
- Mochalov L. Optical emission of two-dimensional arsenic sulfide prepared by plasma / L. Mochalov, A. Nezhdanov, A. Logunov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Vorotyntsev, D. Gogova, A. Mashin // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 114. P. 305–313.

- A7. Mochalov L. Infrared and Raman spectroscopy study of As–S chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / L. Mochalov, D. Dorosz, M. Kudryashov, A. Nezhdanov, D. Usanov, D. Gogova, S. Zelentsov, A. Boryakov, A. Mashin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 193. P. 258–263.
- Mochalov L. Investigation of the composition-structure-property relationship of As<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub> films prepared by plasma deposition / L. Mochalov, D. Dorosz, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, S. Zelentsov, D. Usanov, A. Logunov, A. Mashin, D. Gogova // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 191. P. 211–216.
- А9. Ромашкин А.В. Структурная модификация фемтосекундным лазерным излучением пленок халькогенидного стекла As50S50, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы / А.В. Ромашкин, А.А. Мурзанев, А.М. Киселев, А.И. Корытин, М.А. Кудряшов, А.В. Нежданов, Л.А. Мочалов, А.И. Машин, А.Н. Степанов // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. Вып. 5. С. 706–712.
- A10. Mochalov L. Structural and optical properties of arsenic sulfide films synthesized by a novel PECVD-based approach / L. Mochalov, M. Kudryashov, A. Logunov, S. Zelentsov, A. Nezhdanov, A. Mashin, D. Gogova, G. Chidichimo, G. De Filpo // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 111. P. 1104–1112.
- A11. Mochalov L. A new method for synthesis of As-Te chalcogenide films
  / L. Mochalov, A. Nezhdanov, D. Usanov, A. Markelov, V. Trushin, G. Chidichimo, G. De Filpo, D. Gogova, A. Mashin // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 111. P. 173–180.
- A12. Mochalov L. Influence of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Parameters on Characteristics of As-Te Chalcogenide Films / L. Mochalov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, A. Logunov, A. Strikovskiy, M.

Gushchin, G. Chidichimo, G. De Filpo, A. Mashin // Plasma Chem. Plasma Process. – 2017. – V. 37. – P. 1417–1429.

- Mochalov L. Synthesis and properties of As<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub> films prepared by plasma deposition via elemental As and Te / L. Mochalov, A.Nezhdanov, A. Strikovskiy, M. Gushin, G. Chidichimo, G. De Filpo, A. Mashin // Opt. Quant. Electron. 2017. V. 49. P.274.
- A14. Mochalov L.A. Thin phase tailoring of As-Te phase change materials /
  L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin // 19TH INTERNATIONAL
  CONFERENCE ON TRANSPARENT OPTICAL NETWORKS. 2017. –
  P. 8025046.
- A15. Mochalov L.A. Structural and optical study of As-Te chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // XIVth INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLECULAR SPECTROSCOPY. Wydawnictwo Naukowe "Akapit", Kraków. 2017. P. 88.
- A16. Mochalov L.A. Influence of stoichiometry on properties and femtosecond laser modification ability of As-Se-Te chalcogenide films / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // XIVth INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLECULAR SPECTROSCOPY. Wydawnictwo Naukowe "Akapit", Kraków, 2017. P. 257.
- A17. Nezhdanov A.V. Plasma Preparation of the Top-Quality Phase Change Materials Based on As-Se-Te Chalcogenide System / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, D.A. Usanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, A.I. Mashin // 20th International Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018. – P. Tu.P.9.
- A18. Nezhdanov A.V. Plasma Prepared Arsenic Sulfide Luminescent Quantum Dots / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, A.A. Logunov, M.A. Kudryashov, D.A. Usanov, I. Krivenkov, A.I. Mashin // 20th International

Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018. – P. Tu.P.10.

- A19. Nezhdanov A.V. Structure and optical properties of PECVD-prepared As-Se-Te chalcogenide films designed for the IR optical applications / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, D.A. Usanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, A.N. Stepanov, A.A. Murzanev, A.I. Korytin, A.V. Romashkin, D. Dorosz, A.I. Mashin // SPIE Photonics Europe. SPIE, Proceedings Volume 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications. 2018. P. 106833K.
- A20. Kudryashov M.A. Dependence of As-Se-Te films properties on the plasma parameters / M.A. Kudryashov, L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, R.A. Kornev, A.A. Logunov, A.I. Mashin // Advanced Photonics Congress. OSA The Optical Society (BGPP, IPR, NP, Networks, NOMA, Sensors, SOF, SPPCom). 2018. P. JTu2A.32.
- A21. Nezhdanov A.V. Thin phase tailoring and laser modification of As-Se-Te phase change materials / A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, D.A. Usanov, L.A. Mochalov, A.A. Logunov, A.I. Mashin // Advanced Photonics Congress. OSA The Optical Society (BGPP, IPR, NP, Networks, NOMA, Sensors, SOF, SPPCom). 2018. P. JTu2A.34.
- А22. Кривенков И.А. Фотолюминесцентные свойства пленок As-S при комнатной температуре / И.А. Кривенков, Д.А. Усанов, А.В. Нежданов, Л.А. Мочалов, М.А. Кудряшов, А.А. Логунов, А.И. Машин, А.В. Боряков // Труды XXII Международного симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника". Н. Новгород: изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2018. Т. 2. С. 670-671.
- A23. Nezhdanov A.V. Study of physical-chemical properties of As-S chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition/L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, D.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // 20th International

Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018. – P.268.

- О1. Разработка и создание новых материалов и базовых элементов для задач квантовой коммуникации и квантовой обработки информации на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников: отчет о НИР(промежуточный 2016 год): РНФ № 16-12-00038 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Лобанов А.С., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2016. – 32 с.
- О2. Разработка и создание новых материалов и базовых элементов для задач квантовой коммуникации и квантовой обработки информации на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников: отчет о НИР(промежуточный 2017 год): РНФ № 16-12-00038 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Лобанов А.С., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2017. – 75 с.
- ОЗ. Разработка и создание новых материалов и базовых элементов для задач квантовой коммуникации и квантовой обработки информации на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников: отчет о НИР(итоговый): РНФ № 16-12-00038 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Лобанов А.С., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2018. – 86 с.
- О4. Разработка физико-химических основ получения халькогенидных нанокластеров и квантовых точек, на основе моносульфида мышьяка в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы: отчет о НИР(промежуточный 2017 год): б.ч. гос. зад. Минобранауки № 3.6507.2017/8.9 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. Н.Н., 2018. 44 с.

О5. Разработка физико-химических основ получения халькогенидных нанокластеров и квантовых точек, на основе моносульфида мышьяка в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы: отчет о НИР(промежуточный 2018 год): б.ч. гос. зад. Минобранауки № 3.6507.2017/8.9 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2019. – 48 с.
## ЛИТЕРАТУРА

- Kolobov A. V. Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage / A.V. Kolobov, J. Tominaga// Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2003. – P. 677–680.
- Zakery A. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review / A. Zakery, S. Elliott // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – № 1–3 (330).
   – C. 1–12.
- Stronski A. Production of metallica patterns with the help of high resolution inorganic resists. In: Harman G, Mach P (eds) // Micrielectronic interconnections and assembly. NATO ASI series. High technology. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. – 1998. – P. 266–293
- Tanaka K. Photoinduced processes in chalcogenide glasses // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1996. – № 4 (1). – C. 567–571.
- Shimakawa K. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators / K. Shimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliott // Advances in Physics. – 1995. – № 6 (44). – C. 475–588.
- Eisenberg N.P. New micro-optical devices for the IR based on three-component amorphous chalcogenide photoresists / N.P.Eisenberg, M.Manevich, A.Arsh, M.Klebanov, V.Lyubinb // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – № 9–20 (352). – C. 1632–1636.
- Eisenberg N.P. Fabrication and testing of microlens arrays for the IR based on chalcogenide glassy resists / N.P. Eisenberg, M.Manevich, M.Klebanov, V.Lyubin, S.Shtutinab // J. Non. Cryst. Solids. – 1996. – T. 198–200. – C. 766– 768.
- Kim H.M. Binary phase spatial modulation using photoinduced anisotropy in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film / H.M. Kim, J.W. Jeong, C.H. Kwak, S.S. Lee // Applied Optics. – 1995. – № 26 (34). – C. 6008.

- Aggarwal I., Sanghera J. Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL / I. Aggarwal, J. Sanghera // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2002. № 3 (4). C. 665–678.
- Cornet J., Rossier D. Properties and structure of As-Te glasses: (I). Glassforming ability and related properties / J. Cornet, D. Rossier // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1973. – № 1 (12). – C. 61–84.
- 11. Adam J-L, Zhang X. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. Handbook. Woodhead Publishing, 2014.
- Nalivaiko V.I. Materials for optical information recording on the base of subnanostructured chalcogenide films // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – № 1–2 (575). – C. 113–115.
- Kolobov A. V. Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors / A.
   V. Kolobov, под ред. A. V. Kolobov // Wiley, 2003.
- 14. Efimov O. Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses / O.M. Efimov, L.B. Glebov, K.A. Richardson, E. Van Stryland, T. Cardinal, S.H. Park, M. Couzi, J.L. Brunéel // Optical Materials. 2001. № 3 (17). C. 379–386.
- 15. Northover and Pearson, U.S. Patent 3,117,013, 1964.
- 16. Dewald, Northover and Pearson, U.S. Patent 3,241,009. 1966.
- 17. Kaseman D.C. Tellurium Speciation, Connectivity, and Chemical Order in As<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub> Glasses: Results from Two-Dimensional 125 Te NMR Spectroscopy / D.C. Kaseman, I. Hung, K. Lee, K. Kovnir, Z. Gan, B. Aitken, S. Sen // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. № 5 (119). C. 2081–2088.
- Churbanov M.F. High-purity As-S-Se and As-Se-Te glasses and optical fibers / M.F. Churbanov, V.S. Shiryaev, A.I. Suchkov, A.A. Pushkin, V. V. Gerasimenko, R.M. Shaposhnikov, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, V. V. Koltashev, Y.N. Pyrkov, J. Lucas, J.L. Adam // Inorganic Materials. – 2007. – № 4 (43). – C. 441– 447.

- Krecmer P. Reversible Nanocontraction and Dilatation in a Solid Induced by Polarized Light // Science. – 1997. – № 5333 (277). – C. 1799–1802.
- Lyubin V.M. Photostructural changes in chalcogenide glasses // J Non Cryst Solids. – 1987. – № 97–98. – P. 47–54.
- 21. Pfeifer G. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens / Pfeifer G., Paesler M.A., Agarwal S.G. // J Non Cryst Solids. 1991. №130. P. 111–143
- 22. Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics под ред. А. Andriesh, M. Bertolotti, Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.
- 23. Frumar M. Photoinduced changes of structure and properties of amorphous binary and ternary chalcogenides / M. Frumar, Z. Cernosek, J. Jedelsky, B. Frumarova, T. Wagner // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2001. № 2 (3). C. 177–188.
- 24. Zhao W. Effect of size and processing method on the cytotoxicity of realgar nanoparticles in cancer cell lines / W. Zhao, X. Lu, Y. Yuan, C. Liu, B. Yang, H. Hong, G. Wang, F. Zeng // International journal of nanomedicine. 2011. № (6). C. 1569–1577.
- 25. Wang J. Fluorescent nanogel of arsenic sulfide nanoclusters // Angewandte Chemie International Edition. 2009. № 34 (48). C. 6282–6285.
- 26. Ito T. The crystal structure of realgar/ T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga // Acta Crystallogr. – 1952 – №5 (6). – C. 775–782.
- 27. Mullen D.J.E. Refinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / Mullen D.J.E., Nowacki W. // Zeitschrift fur Kristallographie New Crystal Structures. 1972. № 1–2 (136). C. 48–65.
- 28. Tanaka K. Have we understood the optical absorption edge in chalcogenide glasses? // Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. №431. C. 21–24.
- Donald L. Smith, Thin-Film Deposition: Principles and Practice // McGraw Hill, 1995.
- 30. Kim R.-Y. Structural properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films by metal organic chemical vapor deposition for phase change memory applications / Kim R.-Y.,

Kim H.-G., Yoon S.-G. // Applied Physics Letters. – 2006. – № 10 (89). – C. 102107.

- Rode A. Nonlinear As-S chalcogenide films for optical waveguide writing deposited by high-repetition-rate laser ablation / A. Rode, A.Zakery, M. Samoc, E.G. Gamaly and B.Luther-Davies // Appl. Surf. Sci. – 2002. – №197/198. – C. 481-485.
- 32. Mairaj A.K. Inverted deposition and high-velocity spinning to develop buried planar chalcogenide glass waveguides for highly nonlinear integrated optics / Mairaj A.K., Curry R.J., Hewak D.W. // Applied Physics Letters. – 2005. – № 9 (86). – C. 094102.
- 33. Mochalov L.A. Influence of the preparation technique on the optical properties and content of heterophase inclusions of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses / L.A. Mochalov, A.S. Lobanov, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin, M.A. Kudryashov, A. V. Strikovskiy, A.V. Kostrov, A. V. Vorotyntsev, V.M. Vorotyntsev // Optical Materials Express. 2016. № 11 (6). C. 3507.
- 34 Мочалов Л.А., Лобанов А.С., Стриковский А.В., Костров А.В., Степанов А.Н., Воротынцев В.М., Нежданов А.В., Машин А.И. Плазмохимический способ получения халькогенидных стекол As-S и устройство для его реализации // Патент России №2585479. 2016.
- 35. Jensen W.B. A Note on the Term «Chalcogen» // Journal of Chemical Education.
   1997. № 9 (74). C. 1063.
- 36. M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan, K.H. Jurgen Buschow and R.W. Cahn, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd, 2001.
- 37. Stephen R. Elliott, Chalcogenide Glasses, Volume 9 of Materials Science and Technology. VCH, 1991.
- 38. Hewak D.W. Chalcogenide glasses for photonics device applications / D.W. Hewak, D. Brady, R.J. Curry, G. Elliott, C.C. Huang, M. Hughes, K. Knight, A. Mairaj, M.N. Petrovich, R.E. Simpson, C. Sproat // Photonic Glasses and Glass-Ceramics. – 2010.

- 39. J.S. Sanghera and I. D. Aggarwal, Editors, Infrared Fiber Optics. CRC Press, LLC, Florida, 1998.
- 40. Kanamori T. Transmission loss characteristics of As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> and As<sub>38</sub>Ge<sub>5</sub>Se<sub>57</sub> glass unclad fibers / T. Kanamori, Y. Terunuma, S. Takahashi, T. Miyashita // Journal of Non-Crystalline Solids. 1985. № 2–3 (69). C. 231–242.
- 41. D.J. Brady, PhD Thesis, University of Southampton, Southampton, UK, 1999.
- 42. Wright A.C. Diffraction studies of glass structure // Journal of Non-Crystalline Solids. 1990. № 1–3 (123). C. 129–148.
- 43. Renninger A.L. Monte Carlo models of atomic arrangements in arsenic-selenium glasses / Renninger A.L., Rechtin M.D., Averbach B.L. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1974. – № 1 (16). – C. 1–14.
- 44. Lucovsky G. Average energy gaps in the binary glass-alloy systems: Ge1-xSex and As<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> // Physical Review B. 1977. № 12 (15). C. 5762–5768.
- 45. Sanghera J. S. Development and Infrared Applications of Chalcogenide Glass Optical Fibers / J. S. Sanghera, L. B. Shaw L.E.B. // Fiber and Integrated Optics. 2000. № 3 (19). C. 251–274.
- 46. Brady D.J. Minimum loss predictions and measurements in gallium lanthanum sulphide based glasses and fibre / D.J. Brady, T. Schweizer, J. Wang, D.W. Hewak // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. № 2–3 (242). C. 92–98.
- 47. P. Klocek, editor, Handbook of infrared optical materials, Marcel Dekker, New York, 1991.
- 48. Requejo-Isidro J. Self refractive non-linearities in chalcogenide based glasses /
  J. Requejo-Isidro, A.K. Mairaj, V. Pruneri, D.W. Hewak, M.C. Netti, J.J. Baumberg // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. № 3 (317). C. 241–246.
- 49. Rangel-Rojo R. Near-infrared optical nonlinearities in amorphous chalcogenides
  / R. Rangel-Rojo, T. Kosa, E. Hajto, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, A.K. Kar, B.S. Wherrett // Optics Communications. 1994. № 1–2 (109). C. 145–150.
- 50. A. K. Mairaj, Optical Wavguide and Lasers in Improved Gallium Lanthanum Sulphide Glass PhD thesis, University of Southampton, Southampton, UK, 2003.

- 51. Huang C.C. Electrical phase change of CVD-grown Ge-Sb-Te thin-film device
  / C.C. Huang, B. Gholipour, J.Y. Ou, K. Knight, D.W. Hewak // Electronics
  Letters. 2011. № 4 (47). C. 288.
- 52. Kim M.S. Preparation and observation of an artifact-free Ge<sub>2</sub>Sb <sub>2</sub>Te<sub>5</sub> TEM specimen by the small angle cleavage technique / Kim M.S., Kim H.G. // Materials Characterization. 2006. № 3 (56). C. 245–249.
- 53. Dresner J. Electronic processes in the photo-crystallization of vitreous selenium
  / Dresner J., Stringfellow G.B. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. –
  1968. № 2 (29) C. 303-311.
- 54. Sakai K. Photo-enhanced crystallization by laser irradiation and thermal annealing in amorphous GeSe<sub>2</sub> / Sakai, K., Maeda, K., Yokoyama, H., Ikari, T. //J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 320. – P. 223–230.
- 55. Mikla V.I. Laser-induced structural transformation of As<sub>x</sub>Se1<sub>-x</sub> thin amorphous films / Mikla, V.I., Mikhalko, I.P.J. // Non-Cryst. Solids. – 1995. – V. 180. – P. 236–243.
- 56. Brazhkin V.V. AsS: Bulk inorganic molecular-based chalcogenide glass / Brazhkin, V.V., Gavrilyuk, A.G., Lyapin, A.G., Timofeev, Yu.A., Katayama, Y., Kohara, S. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – P. 031912.
- 57. Murai R. Enhancement of femtosecond laser-induced nucleation of protein in a gel solution / Murai, R., Yoshikawa, H.Y., Takahashi, Y., Maruyama, M., Sugiyama, S., Sazaki, G., Adachi, H., Takano, K., Matsumura, H., Murakami, S., Inoue, T., Mori, Y. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 96. – P. 043702.
- Frumar M. Optically induced crystal-to-amorphous-state transition in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ Frumar, M., Firth, A.P., Owen, A.E. // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – V. 192– 193. – P. 447–450.
- Kozhuharova D. Changes in the physio-chemical and optical properties of chalcogenide thin films from the systems As-S and As-As-TI / D. Kozhuharova, L. Tichy, E. Cernoskova, P.J.S. Ewen, K. Petkov and R. Todorov. // Journal of Materials Science, – 2004. – № 39. – C. 961-968.

- DeNeufville J.P. Photostructural transformations in amorphous As2Se3 and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films / DeNeufville, J.P., Moss, S.C., Ovshinsky, S.R. // J. Non-Cryst. Solids. – 1974. – V. 13. – P. 191–223.
- Kasai M. Photodepression in As-S thin films / Kasai, M., Nakatsui, H., Hajimoto,
   Y. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 3209–3210.
- Tanaka K. Photoinduced elastic changes in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films / Tanaka, K., Kawakami, N., Odajima, A. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1981. – V.20. – P. L874– L876.
- 63. Lyubin V. Chalcogenide glassy photoresists: History of development, properties, and applications // Phys. Status Solidi (b). – 2009. – V. 246. – P. 1758–1767
- 64. Neufville J.P. Photostructural transformations in amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films / Neufville J.P. De, Moss S.C., Ovshinsky S.R. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1974. № 2 (13). C. 191–223.
- 65. Salminen O. Holographic recording and photocontraction of amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films by 488.0 nm and 514.5 nm laser light illumination / O. Salminen, N. Nordman, P. Riihola, A. Ozols // Optics Communications. 1995. № 4–6 (116). C. 310–315.
- 66. Hamanaka H. Reversible photo-induced volume changes in evaporated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>Ge<sub>1</sub> films / H. Hamanaka, K. Tanaka, A. Matsuda, S. Iizima // Solid State Communications. 1976. № 6 (19). C. 499–501.
- 67. Stuchlik M. Optomechanical effect in chalcogenide glasses / M. Stuchlik, P. Krecmer and S.R. Elliot. // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2001. №3. C. 361 366.
- Казакова Л.П., Обратимые фотоиндуцированные изменения в спектре локализованных состояний в плёнках AsSe / Казакова, Л.П., Цэндин, К.Д., Тагирджанов, М.А., Аверкиев, Н.С. // Физика и техника полупроводников. 2005. №39(8). С. 998-1001.
- 69. Naik R., Photo darkening in As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> thin films by 532 nm laser irradiation / Ramakanta Naik, C. Sripan, R. Ganesan // Optics & Laser Technology. – 2017. – Vol. 90. – p. 158-164.

- 70. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н. On the nature of recombination centres in vitreous arsenic selenide / J. non-cryst. Solids. 1972. №8-10. p.1004-1009
- 71. Street R.A., Mott N.F. States in the gap in glassy semiconductors / Phys.Rev.Lett // 1975. v.35 № 19. p.1293-1296.
- 72. Коломиец Б. Т. Electronic structure of amorphous semiconductors // J. Non-Cryst. Solids. – 1970. – № 40, – p. 289.
- 73. Street R.A. Photoluminescence in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / Street R.A., Searle T.M., Austin I.G. // J.Phys.C.:Solid.State Phys. – 1973. – v.6, N 10, – p.1830-1840.
- 74. Bishop S.G. Optical enhancement and excitation spectra of photpluminescence in chalcogenide glas-zes Amorphous and Liquid Semiconductors / Bishop S.G., Strom U., Guenzer C.S. // London, – 1974. – p. 963-968.
- 75. Tauc Mater. Absorbtion edge and internal electric fields in amorphous semiconductors // Res. Bull. – 1970. – № 5. – P. 721-729.
- 76. Fischer R., Vornholz D., Phys. Stat. Sol. 1975. № 68. P. 561.
- 77. Mott N. F. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors / Mott N. F., Davis E. A., Street R. A. // Phil. Mag. 1975. 32, p. 961.
- 78. Mott N. F., Street R. A.y Phil. Mag., -1977. V.36. P. 33.
- 79. Street R. A. Photoluminescencein amorphous selenium and its alloys / Street R.
  A., Searle T. M., Austin I. G // Int. Conf. on the Puysics of Semiconductors. –
  1974. P. 953.
- Bishop S. G. Photoluminescence Excitation Spectra in Chalcogenide Glasses / Bishop S. G., Mitchell D. L. // Phys. Rev. – 1973. – B 8. – P. 5696.
- Romashkin A.V. Structural Modification of PECVD As<sub>50</sub>S<sub>50</sub> Chalcogenide-Glass Films by Femtosecond Laser Radiation / A.V. Romashkin, A.A. Murzanev, A.M. Kiselev, A.I. Korytin, M.A. Kudryashov, A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, A.I. Mashin, A.N. Stepanov // Optics and Spectroscopy. 2018. Vol. 124. P. 741–747
- 82. Cuenca-Gotor V.P. Structural, Vibrational, and Electronic Study of α-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> under Compression / V.P. Cuenca-Gotor, J.A. Sans, J. Ibáñez, C. Popescu, O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, A. Leonardo, E. Sagasta, A. Suárez-Alcubilla,

I.G. Gurtubay, M. Mollar, A. Bergara, Structural // The Journal of Physical Chemistry C. -2016.  $-N_{2}$  34 (120). -C. 19340–19352.

- Brodsky M.H. Raman spectrum of amorphous Tellurium / M.H. Brodsky, R.J. Gambino, J.E. Smith Jr., Y. Yacoby // Phys. Status Solidi B. 1972. №52. P. 609.
- 84. Lannin J.S. Raman scattering properties of amorphous As and Sb // Phys. Rev.
  B. 1977. №15. P. 3863.
- 85. Nemanich J. Spectroscopic evidence for bonding coordination defects in amorphous As / J. Nemanich, G. Lucovsky, W. Pollard, J.D. Joannopoulos // Solid State Commun. – 1978. – № 26 – P. 137.
- 86. Tverjanovich A. Raman spectroscopy of glasses in the As-Te system / Tverjanovich A., Rodionov K., Bychkov E. // Journal of Solid State Chemistry. 2012. – №190. – C. 271–276.
- 87. Kovanda V. Structure of As-Se and As-P-Se glasses studied by Raman spectroscopy / V. Kovanda, M. Vlcek, H. Jain // J. Non-Cryst. Solids, 2003. № 88. P. 326–327.
- 88. Tanaka K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials /K. Tanaka, K. Shimakawa, New York, NY: Springer New York, 2011.
- 89. Tverjanovich A. Structure of As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> glass, influence thermal processing / Tverjanovich A., Yagodkina M., Strykanov V. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – № 1–2 (223). – C. 86–90.
- 90. Kudryashov M. A novel plasma-based method for synthesis of As-Se-Te films: Impact of plasma parameters on the structure, composition, and optical properties / M. Kudryashov, L. Mochalov, A. Nezdanov, R. Kornev, A. Logunov, D. Usanov, A. Mashin, G. De Filpo, D. Gogova // Superlattices and Microstructures. - 2019. - №128. - C. 334-341.
- 91. A.N. Nesmeianov, R. Gary, Vapor Pressure of the Chemical Elements Amsterdam, Elsevier, London; New York, 1963.

- 92. Девятых Г.Г. Высокочистые халькогены: монография / Г.Г. Девятых, М.Ф. Чурбанов // Н. Новгород: Изд-во Нижегород. гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. – 1997. – С. 243.
- 93. Mateleshko N. Spectral dimensions and free volume in As<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> glasses /, M. Veres, V. Mitsa, T. Melnichenko, I. Rosola // Phys. Chem. Sol. St. 2000. №1 (2). P. 241.
- 94. Martin A.J. Model for Brillouin Scattering in Amorphous Solids / Martin A.J., Brenig W. // Physica status solidi (b). – 1974. – № 1 (64). – C. 163–172.
- 95. Němec P. Structure, thermally and optically induced effects in amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition / P. Němec, J. Jedelský, M. Frumar, M. Štábl, M. Vlček // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2004. № 7 (65). C. 1253–1258.
- 96. Mori T. Raman scattering in amorphous As-Se films / T. Mori, S. Onari, T. Arai
  // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. №19 (6). P. 1027–1031.
- 97. Ystenes M. Ab initio quantum mechanical calculations of energy, geometry, vibrational frequencies and IR intensities of tetraphosphorus tetrasulphide, α-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(D2d), and vibrational analysis of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> and As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> / Ystenes M., Menzel F., Brockner W. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 1994. № 2 (50). C. 225–231.
- M. Hrdlic<sup>\*</sup>ka, Structure and Optical Properties of Se–S System // MSc Thesis, Univ. Pardubice. 2002 (in Czech).
- 99. Chauhan R. Photoinduced effect in Te-As-Se thin films for photonic applications / R. Chauhan, A.K. Srivastava, A. Tripathi, M. Mishra, K.K. Srivastava // Proc. SPIE 8173, Photonics 2010: Tenth International Conference on Fiber Optics and Photonics 8173. – 2011. – P. 81731.
- 100. Marquez E. Calculation of the thickness and optical constants of amorphous arsenic sulphide films from their transmission spectra / E. Márquez, J. Ramírez-Malo, P. Villares, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen, A.E. Owen // Journal of Physics D: Applied Physics. 1992. № 3 (25). C. 535–541.

- 101. Márquez E. Optical characterization of wedge-shaped thin films of amorphous arsenic trisulphide based only on their shrunk transmission spectra / E. Márquez, J.B. Ramírez-malo, P. Villares, R. Jiménez-Garay, R. Swanepoel // Thin Solid Films. 1995. № 1–2 (254). C. 83–91.
- 102. Moharram A.H. Optical characterization of vapour-deposited amorphous As<sub>25</sub>S<sub>65</sub>Ag<sub>10</sub> films // Applied Surface Science. 1999. № 1 (143). C. 39–44.
- 103. Huang C.H. Calculation of the absorption coefficients of optical materials by measuring the transmissivities and refractive indices / C.H. Huang, G. Zhang, Z.Q. Chen, X.J. Huang, H.Y. Shen // Optics & Laser Technology. 2002. № 3 (34). C. 209–211.
- 104. Kuzyutkina Yu. S. Features of the Nonlinear Optical Response in Chalcogenide Glasses Near the Edge of the Fundamental Absorption Band, Saratov State university, PhD Thesis. 2015.
- 105. Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum, London, 1974.
- 106. Pétursson J. Optical absorption in As-Se glasses / J. Pétursson, J.M. Marshall,
  A.E. Owen // Phil. Mag. B. 1991. №63 (1). P. 15–31.
- 107. Kitahara T. Change of Composition Ratio in Amorphous Arsenic Selenide Films Caused by Heat-Annealing and Photo-Irradiation / Kitahara T., Arai T. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1979. – № 8 (18). – C. 1635–1636.
- 108. Moharram A.H. Photo-induced changes in arsenic selenide films / A.H. Moharram, S.A. Mansour, F. Al-Marzouki, A.A. Hendi, M. Rashad // Materials Science-Poland. – 2013. – № 1 (31). – C. 139–145.
- Mochalov L. Behavior of Carbon-Containing Impurities in the Process of Plasma-Chemical Distillation of Sulfur / L. Mochalov, R. Kornev, A. Logunov, M. Kudryashov, A. Mashin, A. Vorotyntsev, V. Vorotyntsev // Plasma Chem. Plasma Process. – 2018. – V. 38. – P. 587–598.
- 110. Zou Y. Effect of annealing conditions on the physio-chemical properties of spin-coated As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> chalcogenide glass films / Y. Zou, H. Lin, O. Ogbuu, L. Li, S. Danto, S. Novak, J. Novak, J.D. Musgraves, K. Richardson, J. Hu // Opt. Mater. Express. – 2012. – V. 2. – P. 1723–1732.

- 111. Nguyen V. Structural investigation of chalcogenide and chalcohalide glasses using Raman spectroscopy / V.Q. Nguyen, J.S. Sanghera, J.A. Freitas, I.D. Aggarwal, I.K. Lloyd // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. № 2–3 (248). C. 103–114.
- 112. Nezhdanov A. Structure and Optical Properties of PECVD-Prepared As-Se-Te Chalcogenide Films Designed for the IR Optical Applications / A. Nezhdanov, L. Mochalov, D. Usanov, M. Kudryashov, A. Logunov, A. Stepanov, A. Murzanev, A. Korytin, A. Romashkin, D. Dorosz, A. Mashin // Proceed. SPIE 10683 (Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications). 2018. P. 106833K.
- 113. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983. Vol. 16. P. 1214–1222.
- 114. Ganjoo A. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors / Ganjoo A., Golovchak R. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008. Vol. 10. P. 1328–1332.
- 115. Fábián M. Study of As-Se-Te glasses by neutron-, X-ray diffraction and optical spectroscopic methods / M. Fábián, E. Sváb, V. Pamukchieva, A. Szekeres, P. Petrik, S. Vogel, U. Ruett // J. Non-Cryst. Solid. 2012. Vol. 358. P. 860–868.
- 116. Vigreux-Bercovici C. Waveguides based on Te<sub>2</sub>As<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> thick films for spatial interferometry / C. Vigreux-Bercovici, V. Ranieri, L. Labadie, J.-E. Broquin, P. Kern, A. Pradel // J. of Non-Cryst. Solid. – 2006. – V. 352. – P. 2416-2419.
- 117. Алекберов Р.И. Комбинационное рассеяние света в халькогенидных стеклообразных полупроводниках As-Se-S и As-Se-Te / Р.И. Алекберов, С.И. Мехтиева, Г.А. Исаева, А.И. Исаев // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Вып. 6. – С. 823–826
- 118. Li W. Role of S-Se ratio in chemical bonding of As-S-Se glasses investigated by Raman, X-ray photoelectron, and extended X-ray absorption fine structure spectroscopies / W. Li, S. Seal, C. Rivero, C. Lopez, K. Richardson, A. Pope, A. Schulte, S. Myneni, H. Jain, K. Antoine, A.C. Miller // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 053503-11.

- 119. Jóvári P. The structure of As<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>Te<sub>2</sub> infrared optical glass / P. Jóvári, B. Bureau,
  I. Kaban, V. Nazabal, B. Beuneu, U. Rütte // J. Alloys Compd. 2009. Vol.
  488. P. 39–43.
- 120. Nguyen V. Structural investigation of chalcogenide and chalcohalide glasses using Raman spectroscopy / V.Q. Nguyen, J.S. Sanghera, J.A. Freitas, I.D. Aggarwal, I.K. Lloyd // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. № 2–3 (248). C. 103–114.
- 121. Hilton A.R. Optical properties of chalcogenide glasses // J. Non-Cryst. Solid. –
   1970. Vol. 2. P. 28–39.
- 122. Churbanov M.F. Effect of oxygen impurity on the optical transmission of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glass / M.F. Churbanov, V.S. Shiryaev, S.V. Smetanin, V.G. Pimenov, E.A. Zaitseva, E.B. Kryukova, V.G. Plotnichenko // Inorg. Mater. 2001. Vol. 37. P. 1389–1396.
- 123. Moynihan C.T. Intrinsic and impurity infrared absorption in As2Se3 glass / C.T. Moynihan, P.B. Macedo, M.S. Maklad, R.K. Mohr, R.E. Howard // J. Non-Cryst. Solid. – 1975. – Vol. 17. – P. 369–385.
- 124. Bunn Cory Bunker. Handbook of Mineralogy. Gardners Books, 2014. 188 p.
- 125. Lezal D. The characterization of the infrared absorption spectra of the vitreous, cubic and monoclinic modification of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Lezal D., Konak K. // J. of Non-Cryst. Solid. – 1995. – Vol. 192–193. – P. 187–190.
- 126. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Л.: Изд. Ленинградского ун-та, 1972. С. 247.
- 127. Brandová D. Thermo-structural characterization of (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>-(As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub> glasses for infrared optics / Brandová, D., Svoboda, R. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102. P. 382–396.
- 128. Moldovan A. Characterization of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin surface films using SEM and AFM methods / A. Moldovan, M. Enachescu, A.A. Popescu, M. Mihailescu, C. Negutu, L. Baschir, G.C. Vasile, D. Savastru, M.S. Iovu, V.I. Verlan, O.T. Bordian, I.M. Vasile, N.N. Puscas // U.P.B. Sci. Bull. 2014. Series A 76 (2). P. 215–222.

- 129. Daniel M.F. The structure of vapour-deposited arsenic sulphides / M.F. Daniel,
  A.J. Leadbetter, A.C. Wright, R.N. Sinclair // Journal of Non-Crystalline Solids.
   1979. № 1–3 (32). C. 271–293.
- 130. Cheng H. Structure comparison of Orpiment and Realgar by Raman spectroscopy / Cheng H., Zhou Y., Frost R.L. // Spectroscopy Letters. – 2017. – № 1 (50). – C. 23–29.
- 131. Cyvin S.J. Molecular Vibration Analysis of the Cage-Like Molecules β-P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, As<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, and As<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> / S.J. Cyvin, B.N. Cyvin, H. Motz, C. Wibbelmann // Zeitschrift Fur Naturforsch. Sect. A J. Phys. Sci. – 1983.
- 132. Bonazzi P. Light-induced variations in realgar and beta -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>; X-ray diffraction and Raman studies / P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi, M. Muniz-Miranda, G. Sbrana // American Mineralogist. 1996. №81. P. 874– 880.
- 133. Bindi L. From ancient pigments to modern optoelectronic applications of arsenic sulfides: bonazziite, the natural analogue of β-As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> from Khaidarkan deposit, Kyrgyzstan / L. Bindi, G. Pratesi, M. Muniz-Miranda, M. Zoppi, L. Chelazzi, G.O. Lepore, S. Menchetti // Mineralogical Magazine. – 2015. – № 1 (79). – C. 121–131.
- 134. Douglass D.L. The light-induced alteration of realgar to pararealgar / Douglass D.L., Chichang Shing, Ge Wang // American Mineralogist. 1992. № 11–12 (77). C. 1266–1274.
- 135. Trentelman K. Characterization of Pararealgar and Other Light-Induced Transformation Products from Realgar by Raman Microspectroscopy / Trentelman K., Stodulski L., Pavlosky M. // Analytical Chemistry. – 1996. – № 10 (68). – C. 1755–1761.
- 136. Chattopadhyay T. Effect of temperature and pressure on the raman spectrum of As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> / T. Chattopadhyay, C. Carlone, A. Jayaraman, H.G. v Schnering // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1982. – № 3 (43). – C. 277–284.
- 137. Marquez-Zavalía F. Duranusite, product of realgar alteration, Mina Capillitas, Argentina / Marquez-Zavalía F., Craig J.R., Solberg T.N. // Canadian Mineralogist. – 1999. – №37 (5). – P. 1255-1259.

- 138. Chen P. Intermediate phase, network demixing, boson and floppy modes, and compositional trends in glass transition temperatures of binary As<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> system / P. Chen, C. Holbrook, P. Boolchand, D.G. Georgiev, K.A. Jackson, M. Micoulaut // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2008. № 22 (78). P. 224208.
- 139. Mori T. Vibrational properties and network topology of amorphous As-S systems / Mori T., Matsuishi K., Arai T. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1984. № 2–3 (65). C. 269–283.
- 140. Sen S. Observation of a Pressure-Induced First-Order Polyamorphic Transition in a Chalcogenide Glass at Ambient Temperature / S. Sen, S. Gaudio, B.G. Aitken, C.E. Lesher // Physical Review Letters. – 2006. – № 2 (97). – C. 025504.
- 141. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // Physical Review. 1953. № 5 (92). C. 1324–1324.
- 142. Usanov D. Some insights into the mechanism of photoluminescence of As-S-based films synthesized by PECVD / D. Usanov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Markelov, V. Trushin, L. Mochalov, D. Gogova, A. Mashin // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. V. 513. C. 120–124.
- 143. Knittel Z. Optics of Thin Films // John Wiley & Sons Ltd. 1976.
- 144. Paiuk A.P. Mid-IR impurity absorption in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses doped with transition metals // Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2012. – № 2 (15). – C. 152–155.
- 145. Churbanov M.F. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics / M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. № 11–13 (357). C. 2352–2357.
- 146. Prince. Electrical and optical properties of solution phase deposited As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> chalcogenide thin films: A comparative study with thermally deposited films / Prince, R. Singh, M. Zulfequar, A. Kumar, P.K. Dwivedi // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – №476. – C. 46–51.

- 147. The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors, 1st Edition, Arun Madan and Melvin P. Shaw, ISBN: 9780124649606 Academic Press INC.
- 148. Мешалкин А.Ю. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4 / А.Ю. Мешалкин, И.С. Андриеш, В.Г. Абашкин, А.М. Присакар, Г.М. Тридух, Е.А. Акимова, М.А. Енаки // Электронная обработка материалов. – 2012. – Т. 48.№6. – С. 114– 118.
- 149. Ravindra N.M. Energy gap-refractive index relations in semiconductors An overview / Ravindra N.M., Ganapathy P., Choi J.// Infrared Phys. Technol. 2007. V. 50. P. 21–29.
- 150. Takeda M. Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computerbased topography and interferometry / Takeda M., Ina H., Kobayashi S. // J. Opt. Soc. Am. – 1982. – Vol. 72. – P. 156-160.
- 151. Shpotyuk O. Coordination disordering in near-stoichiometric arsenic sulfide glass / O. Shpotyuk, S. Kozyukhin, Y. Shpotyuk, P. Demchenko, V. Mitsa, M. Veres // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – V.402. – C. 236–243.
- 152. Bujňáková Z. Arsenic sulfide nanoparticles prepared by milling: properties, free-volume characterization, and anti-cancer effects / Z. Bujňáková, P. Baláž, P. Makreski, G. Jovanovski, M. Čaplovičová, Ľ. Čaplovič, O. Shpotyuk, A. Ingram, T.C. Lee, J.J. Cheng, J. Sedlák, E. Turianicová, A. Zorkovská // Journal of Materials Science. 2015. № 4 (50). C. 1973–1985.
- 153. Whitfield H.J. // J Chem. Soc. A. 1972. P. 1800
- 154. Ewen, Peter John Spence, Raman spectra and structure of glasses in the arsenicsulphur and arsenic-selenium systems. 1979.
- 155. Yamaguchi M. The relationship between optical gap and chemical composition in chalcogenide glasses // Philos. Mag. B. – 1989. – №5 1 (6). – P. 651–663.
- 156. Mitsa V. Investigation of atmospheric corrosion by photon energy dependent luminescence and Raman spectroscopy in aged and freshly fractured g-,c-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with photosensitive realgar inclusions // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – №453. – C. 23–27.

- 157. Murayama K. Radiative recombination in crystalline As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ K. Murayama,
  M.A. Bosch // Phys. Rev. B. 1981. 23 (12). P. 6810–6812
- 158. Bishop S.G. Comparison of optically induced localized states in chalcogenide glasses and their crystalline counterparts / S.G. Bishop, B. V. Shanabrook, U. Strom, P.C. Taylor // Le Journal de Physique Colloques. – 1981. – № C4 (42). – 383-386.
- 159. Mitsa V.M. The room temperature visible photoluminescence in g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Ge-based glasses / V.M. Mitsa, R.M. Holomb, G. Lovas, G. Rudyko, M. Ivanda, E.G. Gule, I.V. Fekeshgazi // Sci. Bull. Uzhgorod Univ. Ser. Fiz. – 2013. - № 34. – P. 54–58.
- 160. Tanaka K. Excitation-energy-dependent photoluminescence in glassy As-S and crystalline As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Physica status solidi (b). 2013. № 5 (250). C. 988–993.
- 161. Wu J.S. Fluorescent realgar quantum dots: new life for an old drug / J.Z. Wu, G. Chen, Y.B. Shao, J. Liu, Y.C. Sun, H.S. Lin, P.C. Ho // Nano. 2016. № 11 (01). P. 1650005.
- 162. E. W. FitzHugh, in Artists Pigments Handb. Their Hist. Charact. Vol 3, National Gallery Of Art, Washington. – 1997. – P. 47–79.
- 163. Daniels V. The Occurrence and Alteration of Realgar on Ancient Egyptian Papyri / V. Daniels, B. Leach // Stud. Conserv. – 2004. – P. 73-84.
- 164. Kyono A. Light-induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-ray diffraction study and X-ray photoelectron spectroscopy // Am. Mineral. – 2005. – № 90. – P. 1563–1570.
- 165. Pagliai M. Structural and Vibrational Properties of Arsenic Sulfides: Alacranite (As<sub>8</sub>S<sub>9</sub>) / M. Pagliai, P. Bonazzi, L. Bindi, M. Muniz-Miranda, G. Cardini // J. Phys. Chem. A. 2011. № 115. P. 4558–4562.
- 166. Wang R.P. Annealing induced phase transformations in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films
  / R.P. Wang, S.J. Madden, C.J. Zha, A. V. Rode, B. Luther-Davies // J. Appl.
  Phys. 2006. № 100. P. 063524.

- 167. Kolobov A.V. On the mechanism of photostructural changes in As-based vitreous chalcogenides microscopic, dynamic and electronic aspects / A. V. Kolobov, G.J. Adriaenssens // Philos. Mag. B. 1994. №69. P. 21–30.
- 168. Martinson L.K., Malov Y.I. Differential equations in mathematical physics, Bauman Moscow State Technical University, Moscow. – 2002. – P. 368.
- 169. Ewen, Peter John Spence, Raman spectra and structure of glasses in the arsenicsulphur and arsenic-selenium systems. 1979.
- 170. Quagliano L.G. Detection of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arsenic oxide on GaAs surface by Raman scattering // Applied Surface Science. 2000. № 4 (153). C. 240–244.