

DOI: 10.35681/1560-9189.2024.26.2.316668

УДК 539.219.1; 004.08

**В. М. Рубіш^{1,2}, М. М. Поп^{1,2}, В. В. Петров¹, Л. І. Макар¹,
А. А. Крючин¹, Т. І. Ясінко¹, В. В. Рубіш³, О. А. Микайло²,
Д. І. Кайнц², С. О. Костюкевич⁴**

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України
вул. М. Шпака, 2, 03113 Київ, Україна
email: center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет
вул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Україна

³Інститут електронної фізики НАН України
вул. Університетська, 21, 88000 Ужгород, Україна

⁴Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
Проспект Науки, 41, 03028 Київ, Україна

Лазерно-індуковані зміни оптичних властивостей аморфних плівок системи Ge-Se

Досліджено вплив лазерного випромінювання з $\lambda = 530$ і 650 нм на спектри пропускання аморфних плівок $GeSe_x$. Розраховано значення ширини псевдозабороненої E_g та показника заломлення плівок. Виявлено два види фотоіндукованих ефектів у плівках — фотопросвітлення ($GeSe_5$, $GeSe_3$, $GeSe_2$) і фотопотемніння ($GeSe_{15}$). Встановлено, що рівень змін оптичних параметрів плівок $GeSe_5$ і $GeSe_{15}$ при їхньому лазерному опроміненні набагато вищий, ніж плівок інших складів ($GeSe_8$, $GeSe_4$, $GeSe_3$, $GeSe_2$, Ge_2Se_3). Виявлено деякі відмінності в результатах досліджень плівок при їхньому опроміненні зеленим і червоним лазерами, пов'язані з фотопластичним ефектом, який проявляється в них при за світці світлом з області краю власного поглинання.

Ключові слова: аморфні плівки, оптичні характеристики та параметри, фото індуковані ефекти.

Вступ

Для запису мікрорельєфних структур у неорганічних фоторезистах на базі халькогенідних напівпровідників можна застосовувати як структурні перетворення, так і переходи «аморфна фаза ↔ кристалічна фаза» [1–5]. При цьому відмі-

© В. М. Рубіш, М. М. Поп, В. В. Петров, Л. І. Макар, А. А. Крючин,
Т. І. Ясінко, В. В. Рубіш, О. А. Микайло, Д. І. Кайнц, С. О. Костюкевич

тимо, що більш детально досліджено неорганічні фоторезисти на базі структурних перетворень, які відбуваються в халькогенідних аморфних плівках під дією лазерного випромінювання. Опромінення плівок призводить не тільки до зміни їхньої структури, а й до зміни фізичних (насамперед, оптичних) і хімічних (розчинність у селективних протравлювачах) властивостей. Однак, необхідно зазначити, що більшість досліджених халькогенідних фоторезистів, на яких проводився запис інформації, містять у своєму складі токсичний миш'як (аморфні плівки систем As-S, As-Se, As-S-Se, As-Sb-S). Більш екологічно прийнятними та перспективними для оптичного запису можуть бути фоторезисти на базі плівок халькогенідів германію, фотоіндуковані ефекти в яких досліджено значно меншою мірою [4, 6–10] ніж у халькогенідах миш'яку.

Інтерес до більш глибокого вивчення впливу лазерного випромінювання на оптичні характеристики та параметри аморфних плівок халькогенідів Ge викликаний ще і тим фактом, що на неорганічних резистах GeSe_x здійснений запис мікро- та нанорозмірних рельєфних структур з висотою елементів ~ 100 нм і шириною 390–740 нм [4, 11]. При цьому наголосимо, що запис рельєфних структур був здійснений на відпалених шарах селенідів германію.

У даній роботі наведено результати досліджень впливу випромінювання червоного та зеленого лазерів на спектри пропускання і оптичні параметри аморфних плівок системи германій-селен.

Методика експерименту

Тонкі плівки GeSe_x товщиною ~ 1 мкм одержували методом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на холодні скляні підкладки. Дослідження спектрів пропускання проводили в області 500–1100 нм при кімнатній температурі із використанням дифракційного монохроматора МДР-23. Спектральне розділення складало не більше 10^{-3} еВ. Засвітку плівок здійснювали розфокусованим випромінюванням напівпровідникових лазерів з $\lambda = 530$ і 650 нм потужністю 100 мВт.

Результати та їхнє обговорення

На рис. 1 наведено типові для всіх досліджуваних матеріалів спектри пропускання номінально чистих (криві 1) та опромінених (криві 2–4) ($\lambda = 530$ і 650 нм) аморфних плівок $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$ і $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$.

Залежно від хімічного складу при лазерній засвітці плівок їхні спектри пропускання зміщуються як у короткохвильову (фотопроросвітлення плівок), так і у довгохвильову (фотопотемніння плівок) ділянку спектра. Відповідно, зростають або зменшуються ширини псевдозабороненої зони E_g та показники заломлення n плівок. Слід відмітити, що під дією лазерного випромінювання з $\lambda = 530$ і 650 нм спектри пропускання плівок системи Sb-Se зсуваються тільки у довгохвильову ділянку спектра [12, 13].

Величина E_g визначалася зі співвідношення Тауца [14]:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 h\nu. \quad (1)$$

Тут $\alpha(h\nu)$ — коефіцієнт поглинання, $h\nu$ — енергія фотона, B — константа, яка характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Значення E_g плівок визначалися шляхом екстраполяції залежностей $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha(h\nu) = 0$ (рис. 2).

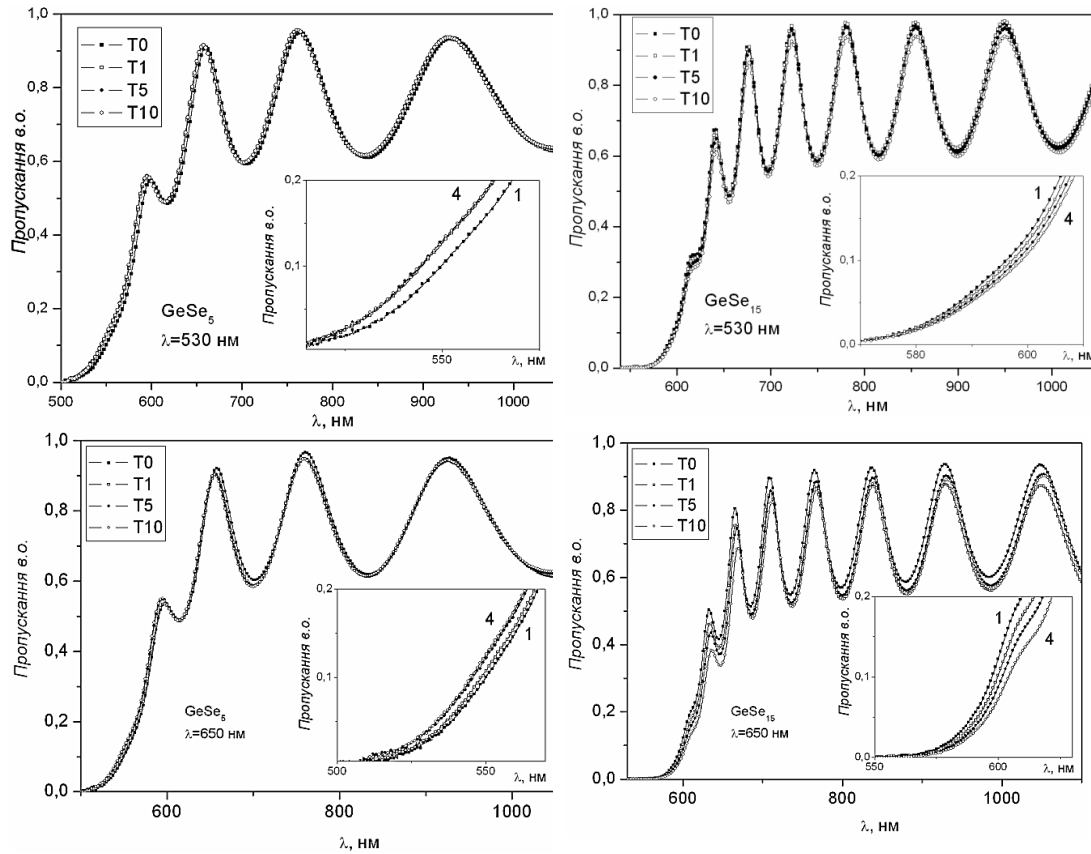


Рис. 1. Спектри пропускання плівок GeSe_5 і GeSe_{15} залежно від часу експонування. Час експонування, хв.: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 10

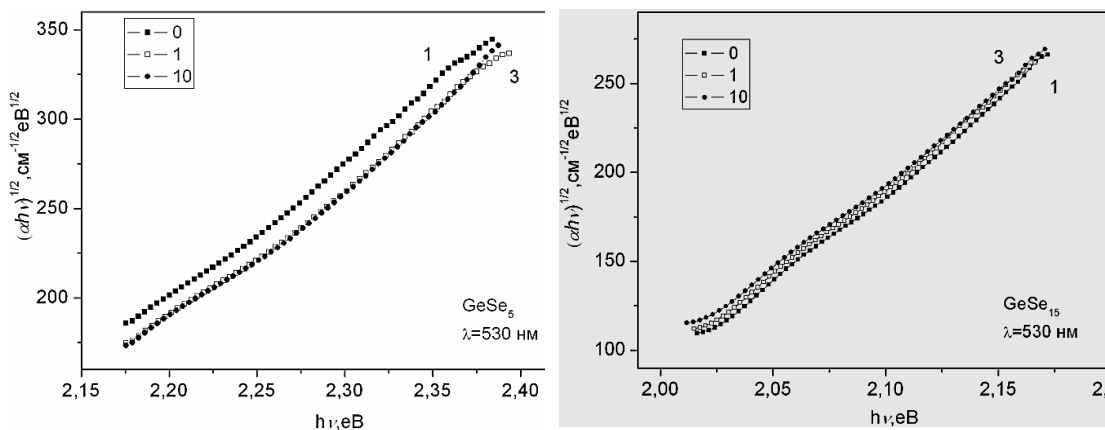


Рис. 2. Залежність краю поглинання $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$ від енергії фотонів для неопромінених (1) і опромінених 1 (2) та 10 (3) хв. плівок GeSe_5 та GeSe_{15}

Показники заломлення плівок n визначалися зі спектрів пропускання на $\lambda = 1$ мкм за методикою, наведеною в [15]:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (2)$$

де

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}. \quad (3)$$

У цих виразах s — показник заломлення підкладки; T_M та T_m — інтерференційні максимуми та мінімуми спектрів пропускання в області довжин хвиль, де відсутня дисперсія показника заломлення.

Значення E_g і n номінально чистих та опромінених плівок системи Ge-Se деяких складів наведені в табл. 1 і 2 та на рис. 3. Для плівок GeSe₄, GeSe₃ і Ge₂Se₃ значення E_g рівні 1,969, 2,032 і 1,568 еВ відповідно. Зазначимо, що розраховані в даній роботі значення E_g плівок GeSe₃, GeSe₂ і Ge₂Se₃ дещо відрізняються від значень E_g , наведених у [6] (відповідно, 2,044, 2,073 і 1,452 еВ) і значень E_g плівок GeSe₃ і GeSe₂, наведених у [4] (відповідно, 1,958 і 1,938 еВ). Дещо відрізняються значення E_g і для плівок GeSe₁₅, які наведені в табл. 2 та на рис. 3 (1,943 та 1,911 еВ).

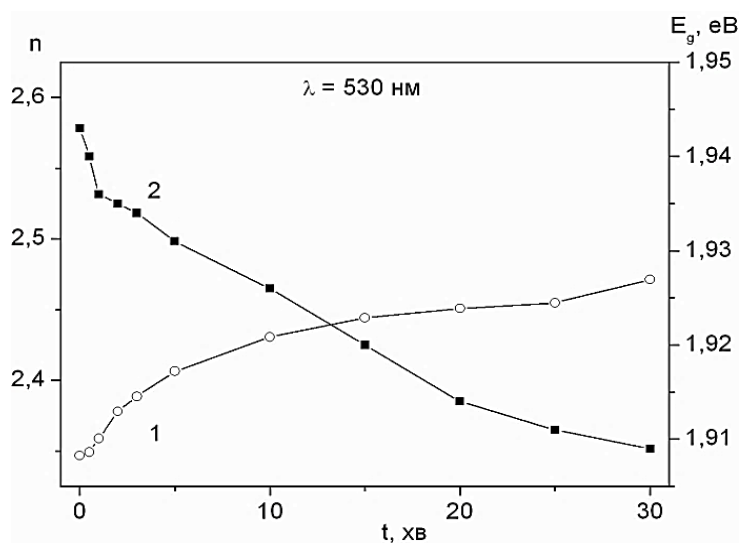
Таблиця 1. Залежність E_g та n плівок GeSe₈ та GeSe₅ від часу експонування ($\lambda = 530$ нм)

Склад	Параметр	Час експонування, хв				
		0	1	3	5	10
GeSe ₈	E_g , еВ	1,956	1,951	1,956	1,957	1,958
	n	2,439	2,359	2,343	2,378	2,396
GeSe ₅	E_g , еВ	1,994	2,014	2,015	2,017	2,020
	n	2,401	2,385	2,375	2,374	2,372

Таблиця 2. Залежність E_g та n плівок системи германій-селен від часу експонування ($\lambda = 650$ нм)

Склад	Параметр	Час експонування, хв.			
		0	1	5	10
GeSe ₁₅	E_g , еВ	1,911	1,905	1,898	1,886
	n	2,453	2,496	2,545	2,573
GeSe ₈	E_g , еВ	1,950	1,953	1,956	1,957
	n	2,438	2,435	2,433	2,430
GeSe ₅	E_g , еВ	1,995	1,996	1,997	2,000
	n	2,411	2,409	2,400	2,397
GeSe ₂	E_g , еВ	1,953	1,944	1,940	1,939
	n	2,366	2,391	2,398	2,400

При аналізі результатів досліджень виявлено відмінності і в значеннях показника заломлення n плівок GeSe_x однакових складів, наведених у даній роботі та роботах [4, 6, 7, 11]. Така різниця у значеннях величин E_g та n плівок GeSe_x обумовлена, на нашу думку, відмінностями в умовах одержання та дослідження плівок.

Рис. 3. Залежності n (1) та E_g (2) плівки GeSe_{15} від часу експонування

При експонуванні плівок GeSe_{15} випромінюванням як зеленого, так і червоного лазерів відбувається зсув їхніх спектрів пропускання у довгохвильову ділянку спектра (рис. 1) (проходить фотопотемніння плівок). Ширина псевдозабороненої зони при цьому зменшується, а показник заломлення n зростає. За таких же умов експонування плівок GeSe_5 їхні спектри пропускання зсуваються у короткохвильову ділянку спектра (фотопросвітлення плівок). E_g при цьому зростає, а n — зменшується.

Для плівок системи Ge-Se інших складів значення E_g і n , визначені зі спектрів пропускання при різних λ (530 і 650 нм), дещо відрізняються. Для плівки GeSe_8 на залежностях E_g і n від часу їхнього експонування ($\lambda = 530$ нм) виявлені осциляції. При малих часах засвітки (до 1 хв.) проходить фотопотемніння плівок. При збільшенні часу експонування плівка GeSe_8 просвітлюється. Однак, рівень змін оптичних параметрів плівки вказаного складу дуже низький (табл. 1). При експонуванні плівки GeSe_8 випромінюванням червоного лазера відбувається зсув спектрів пропускання у короткохвильову ділянку спектра (плівка просвітлюється). Для плівок інших складів спектри слабо зсуваються у довгохвильову область. При цьому максимальний зсув (ΔE) краю поглинання на рівні пропускання 0,2 за однакових умов експонування спостерігається для плівки GeSe_{15} , а мінімальний — для плівки Ge_2Se_3 (рис. 4). Для плівок GeSe_4 та GeSe_3 на залежностях n і E_g від часу експонування виявлені осциляції (фотопотемніння – фотопросвітлення). Виявлені відмінності в поведінці оптичних параметрів плівок різних складів при їхньому опроміненні зеленим і червоним лазером, ймовірно, пов'язані з фотопластичним ефектом, який проявляється в плівках при їхній засвітці лазерним випромінюванням з області краю фундаментального поглинання ($\lambda = 650$ нм) [16, 17].

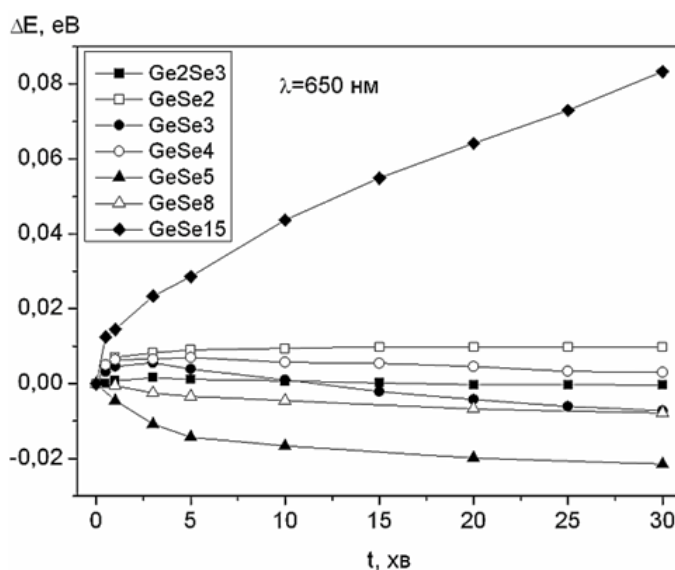


Рис. 4. Зсув краю поглинання на рівні пропусканні 0,2 % залежно від часу експонування плівок системи Ge-Se

Висновки

Дослідження оптичних характеристик аморфних плівок системи Ge-Se показали, що в них можна реалізувати два види ефектів — фотопросвітлення та фотопотемніння. При фотопросвітленні плівок їхня ширина псевдозабороненої зони E_g зростає, а показник заломлення n зменшується. При фотопотемненні E_g зменшується, а n — зростає. Найвищий рівень змін оптичних параметрів плівок при їхній засвітці як зеленим, так і червоним лазером, виявлений для плівок GeSe₁₅, а найнижчий — для плівок Ge₂Se₃. Відмінності в результатах досліджень плівок при їхньому опроміненні зеленим і червоним лазерами пов'язані з фотопластичним ефектом, який проявляється в них при засвітці світлом з області краю власного поглинання.

1. Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М. Неорганічна фотолітографія. Київ: ІМФ НАНУ, 2007. 197 с.
2. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Киев: Академ-периодика, 2007. 283 с.
3. Петров В.В., Крючин А.А., Рубіш В.М. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств. Київ: Наук. думка, 2012. 336 с.
4. Петров В.В., Крючин А.А., Куницький Ю.А., Рубіш В.М., Лапчук А.С., Костюкевич С.О. Методи нанолітографії. Київ: Наук. думка, 2015. 262 с.
5. Коротун А.В., Коваль А.О., Крючин А.А., Рубіш В.М., Петров В.В., Тітов І.М. Нанофотонні технології. Сучасний стан і перспективи. Ужгород: ФОП Сабов А.М., 2019. 482 с.
6. Slesckx E., Tichy L., Nagels P., Callaerts R. Thermally and photo-induced irreversible changes in the optical properties of amorphous Ge_xSe_{100-x} films. *J. Non-Cryst Solids*. 1996. Vol. 198–200. P. 723–727.
7. Мар'ян В.М., Горват Г.Т., Поп М.М., Гера Е.В., Рубіш В.М. Фотостимульовані зміни оптичних властивостей тонких плівок сульфідів германію та миш'яку. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9, № 3. С. 524–528.

8. Rubish V.M., Gera E.V., Durcot M.O., Pop M.M., Kostyukevich S.O., Kudryavtsev A.A., Mykulanynets-Meshko O.S., Rigan M.Yu. Photo- and thermally-induced changes in the optical properties of Ge-S-Se amorphous films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2013. Vol. 16, N 4. P. 349–353.
9. Гера Е.В., Микуланинець-Мешко О.С. Вплив лазерного випромінювання на оптичні характеристики аморфних плівок GeSe₁₅ та GeSe₅. *Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції*. Київ: ІПРІ НАН України, 2014. С. 34–36.
10. Микуланинець-Мешко О.С., Перевузнник В.П. Фотоіндуковані ефекти в плівках системи германій-селен. *Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції*. Київ: ІПРІ НАН України, 2016. С. 39–41.
11. Индутный И.З., Луканюк М.В., Минько В.И., Шепелявый П.Е., Гера Э.В., Рубиш В.М., Крючин А.А., Бородин Ю.А. Оптическая запись микро- и наноразмерных рельефных структур на неорганических резистах Ge-Se. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 2013. Т. 15, № 4. С. 3–12. <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2013.15.4.103416>.
12. Горват Ю.А., Штець П.П. Фото- і термоіндуковані ефекти в аморфних плівках Sb_xSe_{100-x}. *Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції*. Київ: ІПРІ НАН України, 2014. С. 42–45.
13. Штець П.П., Ясінко Т.І. Вплив лазерного випромінювання ($\lambda=630$ нм) на спектри пропускання та оптичні характеристики аморфних плівок системи Sb-Se. *Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції*. Київ: ІПРІ НАН України, 2016. С. 41–43.
14. Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films. *J. of Optoelectronics and Advanced Mat.* 2002. Vol. 4, No. 3. P. 611–629.
15. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983. Vol. 16. P. 1214–1222.
16. Trunov M.L. Polarization-dependent laser-induced giant mass transport in glassy semiconductors. *JETP Lett.* 2007. Vol. 86, No. 5. P. 313–316.
17. Yannopoulos S.N., Trunov M.L. Photoplastics effects in chalcogenide glasses: A review. *Phys. Stat. Solidi (b)*. 2009. Vol. 246, No. 8. P.1773–1785.

Надійшла до редакції 09.10.2024