



Foto- és ionindukált változások amorf kalkogenid rétegekben

doktori (PhD) értekezés tézisei

Iván István

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2007

Bevezetés

Az amorf kalkogenidek az elemi kalkogénekkal együtt az amorf Si és Ge mellett a szervesetlen nemkristályos szilárd félvezető anyagok egyik legfontosabb csoportját képezik. Fizikai tulajdonságaik a kémiai összetétel függvényében széles határok között változnak. Emellett lényeges jellemzőjük, hogy külső behatásokra (hő, fény, elektromos tér, nagy energiájú ionizáló sugárzás) különféle, néha csak a kalkogenidekre jellemző szerkezeti átalakulásokra hajlamosak.

A szerkezeti átalakulásokhoz kapcsolódóan változnak az elektromos és optikai tulajdonságaik. Ennek köszönhetően számos alkalmazásra találtak az információs technológiák és az optoelektronika területén. E jelenségek fizikája tehát nem csak az alapkutatás szempontjából érdekes, hanem gyakorlati jelentőséggel is bír. A technológiai fejlődés, az egyre növekvő miniatürizáció újabb és újabb igényeket támaszt az alkalmazandó anyagokkal szemben, megköveteli az anyagok, illetve a belőlük felépülő vékonyrétegek és nanoszerkezetek tulajdonságainak egyre szélesebb körű és mélyebb ismeretét.

Célkitűzés

A szakirodalomban számos publikáció foglalkozott az amorf kalkogenid vékonyrétegek és üvegek különböző nagyenergiájú részecskékkel, de különösen fényrel történő besugárzása nyomán megfigyelhető szerkezeti átalakulásokkal és optikai effektusokkal, ugyanakkor az ionok hatásával kapcsolatban csak alig néhány publikáció volt található.

Ezért célul tűztük ki a közepes energiájú H^+ és D^+ ionok amorf Se, AsSe és As_2S_3 rétegek szerkezetére illetve optikai tulajdonságaira kifejtett hatásának vizsgálatát és összehasonlítását a fény okozta effektusokkal.

Célul tűztük ki továbbá egy nemrég felfedezett jelenség, az egyes amorf kalkogenid multirétegekben fény hatására lejátszódó interdiffúzió és az ahhoz kapcsolódó optikai változások illetve térfogat-növekedés vizsgálatát, ezen belül:

- új összetételű multirétegek kifejlesztését valamint a már ismert multirétegtípusok tulajdonságainak javítását a bennük lejátszódó fotoindukált folyamatok mélyebb megismerése és a multirétegek előállítási technológiájának tökéletesítése által;
- a fotoindukált interdiffúzió mechanizmusának megértése érdekében magas nyomású és fotolumineszcencia mérések elvégzését, valamint egy elméleti modell kidolgozását;
- könnyű ionokkal történő besugárzás hatásának kísérleti vizsgálatát a multirétegek szerkezetére és optikai tulajdonságaira.

Eredmények

- I. 40-180 keV energiájú H^+ és D^+ ionok és $h\omega \geq E_g$ fotonenergiájú fény, termikus párologtatással előállított amorf Se, AsSe és As_2S_3 rétegek szerkezetére és optikai tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgáltam és hasonlítottam össze látható-infravörös transzmissziós spektroszkópiai, egyes kiválasztott hullámhosszakon történő transzmisszió, Raman-szórás és röntgendiffrakciós mérések segítségével.
 1. Megállapítottam, hogy az ionbesugárzás hatása ezen rétegek optikai tulajdonságaira – transzmittanciájára, optikai elnyelési élére és törésmutató-diszperziójára – minőségileg hasonló a fény jól ismert hatásához. Mind az ionok, mind a fény a rétegek törésmutatójának növekedését és sötétedését (azaz az elnyelési él tartományában mért transzmittancia csökkenését), az elnyelési él kisebb energiák felé történő eltolódását okozza. Ezen változások, a réteg hőtani előéletétől függően részben vagy egészben reverzibilisek [1,2].
 2. A törésmutató-diszperzió Wemple-DiDomenico-analízise és Raman-spektroszkópia segítségével kísérletileg igazoltuk, hogy az ionok által As_2S_3 rétegekben okozott szerkezeti átalakulások – a rövid és a középtávú rendet tekintve - azonosak az ismert fotoindukált szerkezeti átalakulásokkal [2].
 3. Röntgendiffrakciós és optikai mérések segítségével megmutattam, hogy a szelén rétegek esetében a fényhez hasonlóan az ionbesugárzásnak is van kristálynövekedést segítő hatása is [3].
- II. Tanulmányoztam a termikus párologtatással előállított amorf kalkogénid multirétegekben fény és ionbesugárzás hatására történő kölcsönös diffúzió, az azzal összefüggő nagy energiák felé történő optikai elnyelési él-eltolódás és térfogatváltozás mechanizmusainak egyes kérdéseit, valamint ezek összefüggését az összetevő anyagok szerkezetével és optikai tulajdonságaival.
 1. Kifejlesztettünk két új összetételű (Te/As_2S_3 és $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$) multiréteget, melyek a fotoindukált interdiffúzió révén létrejövő transzmittancia, törésmutató és térfogatváltozás elvén működve amplitúdó-fázis típusú optikai információrögzítő-közegként alkalmazhatók, és a korábbiaknál nagyobb és gyorsabb optikai változásokat mutatnak [4,5,11].
 2. Megállapítottuk, hogy a Se/As_2S_3 és $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$ multirétegekben a nyomás növekedése lelassítja a fotoindukált interdiffúziót. Egy általunk kifejlesztett új módszer, interdiffúzióval kapcsolatos optikai világosodás kinetikájának nyomásfüggésének mérése segítségével meghatároztuk a fotoindukált interdiffúzió aktivációs térfogatát. Ennek viszonylag magas értékéből (a Se/As_2S_3 esetében 0,48 a $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$ esetében pedig 0,41 átlagos atomi térfogat) arra következtettünk, hogy fotoindukált diffúzió ezekben a multirétegekben

- nagy valószínűséggel vakancia típusú ponthibák keltése és mozgása révén valósul meg [6].
3. Megállapítottuk, hogy a fotoindukált interdiffúzió a $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$ multirétegek fotolumineszcencia-intenzitásának növekedéséhez vezet. A spektrumok elemzéséből arra a következtetésre jutottunk, hogy a fotoindukált interdiffúzió a kezdeti szakaszban a szelén rétegben intenzívebb. Továbbá megállapítottuk, hogy sem a szelénréteg vastagságának változtatása, sem az interdiffúzió nem okoz energia-eltolódást a multiréteg fotolumineszcencia-spektrumában. Ez a lumineszcencia-centrumok sajátosságaival, a töltéshordozók nagyfokú lokalizációjával magyarázható, ami a méretkorlátozás kvantummechanikai hatásának hiányát eredményezi a lumineszcencia esetében [7,8].
 4. Kidolgoztam a fotoindukált interdiffúzió hőcsúcs modelljét. Ennek segítségével, kis fényintenzitások esetére, sikerült minőségileg jól visszaadnom a fotoindukált interdiffúzió makroszkopikus paramétereinek kísérletek során tapasztalt viselkedését, például a kölcsönös diffúziós együttható hőmérsékletfüggését, illetve a kölcsönös diffúziós együttható $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$ -beli értékére is jó becslést adtam. Magyarázatot adtam a fotolumineszcencia-kísérletek során tapasztalt, a diffúzió kezdeti szakaszára jellemző aszimmetriára is. A modell szerint ez azzal függ össze, hogy a multiréteg egy birétegén belül a fényelnyelés inhomogén, vagyis a keskenyebb tiltott sávú rétegben a fény erősen elnyelődik, míg a szélesebb tiltott sávú rétegben sokkal kevésbé. A diffúzió előrehaladtával az elnyelés inhomogenitása csökken [9].
 5. Kísérleti vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$ és $\text{As}_{0,2}\text{Se}_{0,8}/\text{As}_{0,2}\text{S}_{0,8}$ multirétegekben az ionbesugárzás (180 keV-es D^+ ionok) hatására történő kölcsönös diffúzió az ionos keverés modelljei közül a hőcsúcs modellel írható le leginkább. Megmutattam, hogy az ionok és a fény hatására fellépő interdiffúzió és az ezekkel összefüggő optikai és térfogatváltozás sok tekintetben hasonló. Ez a megfigyelés, és különösen az optikai világosodás kinetikájának hőmérsékletfüggésének hasonlósága, alátámasztja az előző alpontban említett modell alapállítását, hogy a vizsgált multirétegekben fotoindukált diffúzió hőcsúcs jelenséggént írható le [10].

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. **Ivan I.**, Szegedi S., Daroczi L., Szabo I. A., Kokenyesi S., Deuteron irradiation induced changes in amorphous AsSe films, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* **229**, pp. 240-245 (2005).

2. **Ivan I.**, Veres M., Pocsik I., Kokenyesi S., Structural and optical changes in As₂S₃ thin films induced by light ion irradiation, *Physica Status Solidi (a)* **201**, pp. 3193-3199 (2004).
3. **Ivan I.**, Kokenyesi S., Csik A., Ion irradiation induced crystallisation in amorphous selenium films (előkészületben)
4. **Ivan I.**, Kikineshi A., Stimulated interdiffusion and expansion in amorphous chalcogenide multilayers, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **4**, pp. 743-746 (2002).
5. Kokenyesi S., **Ivan I.**, Malyovanik M., Messaddeq S. H., Messaddeq Y., Ribeiro S. J. L., Optical recording in Se(Te)/As₂S₃ multilayers, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B* **47**, pp. 211-214, (2006).
6. **Ivan I.**, Erdélyi G., Kokenyesi S., Beke D. L., Effect of pressure on photo-induced interdiffusion in amorphous chalcogenide nanomultilayers, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, pp. 1591-1594 (2006).
7. Adarsh K. V., Sangunni K. S., Kokenyesi S., **Ivan I.**, Shipljak M., Enhancement of photoluminescence intensity by photoinduced interdiffusion in nanolayered a-Se/As₂S₃ films, *Journal of Applied Physics* **97**, pp. 044314-(1-5) (2005).
8. Adarsh K. V., Sangunni K. S., Kokenyesi S., **Ivan I.**, Shipljak M., Luminescence in amorphous chalcogenide multilayers, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B* **47**, pp. 198-202 (2006).
9. **Ivan I.**, Szabo I. A., Kokenyesi S., Nonlinear photo-diffusion in amorphous chalcogenide multilayers, *Defect and Diffusion Forum* **237-240**, pp. 1210-1215 (2005).
10. **Ivan I.**, Beke D. L., Kokenyesi S., Szabo I. A., Csik A., Light and ion induced interdiffusion in amorphous chalcogenide nanomultilayers, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **7**, pp. 1831-1836 (2005).

Az értekezés témakörében megjelent szabadalmak

11. Патент 75535 Україна, МПК G 03G 5/00. Матеріал для амплітудно-фазового оптичного запису: Шипляк М. М., **Іван С. Я.**, Мальованик М. М., Кикинеші О. О., Беке Д., Сабо І. (2006).

Egyéb közlemények

12. Malyovanik M.M., **Ivan S. Ya.**, Cheresnya V., Kikineshi A., Optical recording in amorphous multilayer structures, *Journal of Scientific and Applied Photography* **47**, pp. 36-41 (2002).
13. Malyovanik M., **Ivan S.**, Csik A., Langer G., Beke D. L., Kokenyesi S., Laser-induced optical changes in amorphous multilayers, *Journal of Applied Physics* **93**, pp. 139-142 (2003).

14. Malyovanik M., **Ivan I.**, Kikineshi A., Mojzes I., Shplyak M., Szabo I., Torok J.: Photo-induced transformations in metal-chalcogenide composite layers, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5**, pp. 1199-1202 (2003).
15. Malyovanik M., Shplyak M., Cheresnya V., Remeta T., **Ivan S.**, Kikineshi A., Influence of interdiffusion on the optical and electrical parameters of amorphous chalcogenide multilayers, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5**, pp. 397-400 (2003).
16. Malyovanik M., Kikineshi A., Messaddeq S. H., Messaddeq Y., **Ivan I.**, Ribeiro S. J. L., Photo-induced transformations in chalcogenide composite layers, *Journal of Non-Crystalline Solids* **348**, pp. 144-148 (2004).
17. Szabó I. A., Cserhádi C., **Iván I.**, Kökényesi S., Mojzes I., Surface pattern formation during interdiffusion and surface reaction in the Au/GaAs system, *Defect and Diffusion Forum* **237-240**, pp. 891-896 (2005).
18. Kökényesi S., **Iván I.**, Takács E., Pálincás J., Biri S., Valek A., Multipurpose 14.5 GHz ion source: Special features and application for surface modification, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research* **233**, pp. 222-226 (2005).
19. Malyovanik M., Shplyak M., Cheresnya V., **Ivan I.**, Kokenyesi S., Csik A., Stimulated transformations in nanolayered composites with $\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **7**, pp. 1451-1456 (2005).
20. Mátéfi-Tempfli S., Mátéfi-Tempfli M., Piraux L., Juhász Z., Biri S., Fekete É., **Iván I.**, Gáll L. F., Sulik B., Víkor Gy., Pálincás J., Stolterfoht N.: Guided transmission of slow Ne^{6+} ions through the nanochannels of highly ordered anodic alumina, *Nanotechnology* **17**, pp. 3915-3919 (2006).