



*Foto- és ionindukált változások amorf kalkogenid rétegekben*

doktori (PhD) értekezés

**Iván István**

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Kar  
Debrecen, 2007

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK *fizika tudományok* doktori iskola *szilárdtestfizika és anyagtudomány* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2007. ....

Iván István

Tanúsítom, hogy *Iván István* doktorjelölt 2002 - 2007 között a fent megnevezett doktori iskola *szilárdtestfizika és anyagtudomány* programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2007. ....

Dr. Kökényesi Sándor  
témavezető

## Tartalomjegyzék

|          |  |    |
|----------|--|----|
| I.       | Bevezetés.....   | 1  |
| II.      | Bevezető ismeretek .....   | 3  |
| II.1.    | Az amorf kalkogenid félvezetők szerkezeti sajátosságai.....  | 3  |
| II.2.    | Az amorf kalkogenid félvezetők sáv szerkezete és optikai tulajdonságai .....                       | 7  |
| III.     | Irodalmi összefoglaló .....  | 11 |
| III.1.   | Indukált szerkezeti változások amorf kalkogenid félvezetőkben .....                                | 11 |
| III.1.1. | <i>Fotoindukált szerkezeti változások</i> .....  | 11 |
| III.1.2. | <i>Nagyenergiás sugárzás által indukált szerkezeti változások</i> .....                            | 18 |
| III.2.   | Fotoindukált folyamatok amorf kalkogenid multirétegekben.....                                      | 19 |
| IV.      | A minták előállításához és vizsgálatához használt eszközök és módszerek.....                       | 22 |
| IV.1.    | A mintákészítés .....  | 22 |
| IV.2.    | Ion- és lézerbesugárzás.....   | 22 |
| IV.3.    | Optikai mérések.....   | 23 |
| IV.4.    | Optikai mérések magas nyomáson .....   | 24 |
| IV.5.    | Raman-spektroszkópiai mérések .....  | 24 |
| IV.6.    | Fotolumineszcencia mérések.....  | 24 |
| IV.7.    | Röntgendiffrakciós mérések.....  | 25 |
| IV.8.    | Atomi-erő mikroszkópos mérések.....  | 25 |
| V.       | Ionbesugárzás hatása homogén amorf kalkogenid rétegek szerkezetére és optikai tulajdonságaira..... | 26 |
| V.1.     | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> és AsSe rétegeken végzett vizsgálatok.....                          | 26 |
| V.2.     | Amorf Se rétegeken végzett vizsgálatok .....   | 37 |
| V.3.     | A fény és ionbesugárzás okozta szerkezeti változások mechanizmusa .....                            | 40 |
| VI.      | Lézer- és ionbesugárzás okozta diffúzió amorf kalkogenid multirétegekben .....                     | 42 |
| VI.1.    | Az amorf kalkogenid multirétegek, mint optikai adattárolásra alkalmas közegek .....                | 42 |
| VI.2.    | A fotoindukált diffúzió mechanizmusa .....   | 45 |
| VI.1.1.  | <i>A hidrosztatikai nyomás hatása</i> .....  | 45 |
| VI.1.2.  | <i>Fotolumineszcencia mérések</i> .....  | 50 |
| VI.1.3.  | <i>A fotoindukált diffúzió hőcsúcs modellje</i> .....  | 53 |
| VI.1.4.  | <i>Fény és ionbesugárzás okozta hatások összehasonlító vizsgálata multirétegeken</i> .....         | 58 |
| VII.     | Összefoglalás .....  | 62 |
| VIII.    | Summary .....  | 65 |
|          | Betűszavak .....   | 70 |
|          | Köszönetnyilvánítás .....  | 71 |
|          | Irodalomjegyzék.....   | 72 |

## I. Bevezetés

Az amorf anyagok kutatása hosszú ideje a szilárdtestfizika és az anyagtudomány egyik legdinamikusabban fejlődő területe. Ezen anyagok számos olyan, a kristályos anyagokétól eltérő tulajdonsággal rendelkeznek, amelyek a speciális alkalmazási lehetőségek széles tárházát biztosítják számukra. Más esetekben a kristályos anyagok hasonló tulajdonságokkal rendelkező amorf anyagokkal való kiváltása jelenthet számottevő technológiai és anyagi előnyt. Ugyanakkor, az amorf anyagok tulajdonságainak és a bennük zajló fizikai folyamatok megértése az alapkutatás számára is komoly kihívást jelent. Ezen belül is különösen nagy figyelmet szentelnek az utóbbi időben a vékonyrétegek és a különböző nanoszerkezetek kutatásának.

Kalkogenideknek a kalkogén elemek - a kén, a szelén és a tellúr - más elemekkel alkotott vegyületeit és ötvözeit nevezik. 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, nagy energiájú ionizáló sugárzás, elektromos tér) különféle szerkezeti változásokra hajlamosak. Ezek lehetnek reverzibilisek és irreverzibilisek, történhetnek az amorf állapoton belül vagy az amorf és a kristályos állapot között mindkét irányban. Ezen jelenségek egy része általánosan jellemző az amorf félvezetőkre és szigetelőkre, míg mások kizárólag ebben az anyagcsoportban figyelhetők meg és a kalkogenidek sajátos atomi és elektronszerkezetével vannak kapcsolatban.

Ilyen különleges, csak az amorf kalkogenidekre jellemző jelenség például a fotoindukált optikai elnyelési él-eltolódás és az Ovshinsky által felfedezett különleges elektromos kapcsolási jelenség [1,2]. Ezek lehetőséget nyújtanak az ilyen anyagok alkalmazására az optikai és elektromos információátvitel és az optoelektronika néhány más területén.

Ezen jelenségek többsége már jó ideje ismert és sokat kutatott, mindazonáltal számos részlete még nem eléggé ismert. A jelenségek okai és pontos mechanizmusa is vitatott, ami további kutatásokat tesz szükségessé ezen a területen. Ugyanakkor, az utóbbi időben néhány új jelenséget is felfedeztek, mint például a vektorális, azaz polarizációfüggő fotoindukált jelenségek [3-5], a nagymértékű fotoindukált térfogatváltozás (giant photo-induced volume change) [6]. Ezek közé sorolható a Kőkényesi és mtsai által az amorf kalkogenid multirétegekben a közelmúltban felfedezett fotoindukált interdiffúzió és annak kísérőjelenségei is [7,8]. A doktori munkám egyik tervezett irányvonala ezen jelenségkör egyes eddig feltáratlan kérdéseinek vizsgálata volt. Ezen belül célul tűztük ki:

- Olyan új összetételű multirétegek kifejlesztését, amelyek a szóban forgó felhasználás szempontjából előnyösebb tulajdonságokkal rendelkeznek, 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.

A doktori munkám másik irányvonala a fénnel és könnyű ionokkal történő besugárzás „modell típusú” ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AsSe}$ ,  $\text{Se}$ ) amorf kalkogenid anyagok tulajdonságaira gyakorolt hatásának kísérleti vizsgálata volt, különös tekintettel a szerkezet és az optikai tulajdonságainak változására. Ez a téma azért volt érdekes, mert irodalomban volt egy utalás arra nézve, hogy  $\text{He}^+$  ionokkal történő besugárzás  $\text{As}_2\text{S}_3$  rétegekben a törésmutató megnövekedéséhez vezet (ily módon hullámvezetők állíthatók elő) [9], de még nem folytak részletesebb kutatások. Az egyéb nagyenergiás sugárzás, főleg az elektronok hatásának már részletesebb irodalma van, vélhetően azért mert ezeket az anyagokat már hosszabb ideje használják elektronrezisztívként a mikroelektronikai technológiában.

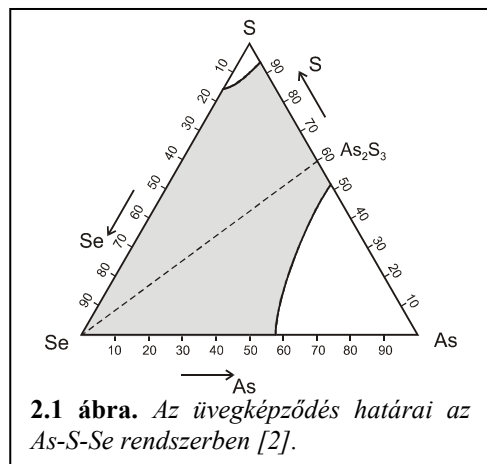
A dolgozat 6 fő fejezetből áll. A Bevezetés utáni második fejezetben a kalkogenid üvegek szerkezetével és optikai tulajdonságaival kapcsolatos alapvető ismereteket foglaltam össze. Az ezt követő fejezet a dolgozat tárgykörének irodalmi előzményeit ismerteti. A negyedik fejezet a mintakészítés és a mérési módszerek illetve az azokhoz használt berendezések leírását tartalmazza. Ezt követi a lézer- és ionbesugárzás által homogén amorf  $\text{Se}$ ,  $\text{AsSe}$  és  $\text{As}_2\text{S}_3$  rétegekben indukált változásokkal, illetve amorf kalkogenid multirétegekben indukált interdiffúzióval kapcsolatos saját eredmények ismertetése az ötödik és a hatodik fejezetekben.

## II. Bevezető ismeretek

Ebben a fejezetben a dolgozat megértéséhez szükséges, a kalkogenid üvegek atomi szerkezetével, elektron-sávszerkezetével és optikai tulajdonságaival kapcsolatos, alapvető ismereteket foglalom össze. Forrásul nagyjából a témakör klasszikus összefoglaló művei szolgáltak [2,10-12].

### II.1. Az amorf kalkogenid félvezetők szerkezeti sajátosságai

Az amorf kalkogenideket az összetételük mellett az különbözteti meg a nemkristályos szilárd félvezetők egyéb csoportjaitól, hogy nem csak amorf vékonyréteg, hanem, olvadékból történő lehűtéssel, tömbi üveg alakjában is előállíthatók. Az 2.1 ábrán például az As-S-Se háromalkotós rendszer üvegeképződési tartománya [13] látható.



A kalkogenid üvegek szerkezete és számos fizikai tulajdonságuk sokban hasonlít a megfelelő oxidüvegek tulajdonságaira. Ugyanakkor, a kén, a szelén és a tellúr elektronegativitása jóval kisebb az oxigénénél [14]. Emiatt a kötések kevésbé lesznek ionosak és az energiájuk is kisebb, mint a megfelelő oxigén-kötéseké, ami kisebb lágyulási hőmérsékletet ( $T_g$ ) eredményez.

Szerkezetük – még a kalkogenid üvegek között mégoly tipikusnak számító és sokat vizsgált rendszer estében is, mint az As-S-Se – csak meglehetősen nagy vonalakban ismert és jelenleg is intenzív kutatások tárgyát képezi. Mindez a szerkezeti kutatásokban használt diffrakciós és spektroszkópiai módszerek korlátainak tudható be. Nemkristályos anyagok esetében a röntgen és neutrodiffrakciós valamint röntgenspektroszkópiai (XANES, EXAFS) mérésekből kinyerhető pátkorrelációs függvény már nemstöchiometrikus kétalkotós anyagok esetében sem hordoz elég információt a még a közeli rend (az első koordinációs szféra) elemeinek egyértelmű meghatározására sem. A szelén és a stöchiometrikus binér vegyületek esetében ugyan némileg jobb a helyzet, és a kristályos állapottal való összevetési lehetőség is sokat segít, ugyanakkor már itt is nagy jelentősége van a Raman- és infravörös (IR) spektroszkópiának és más szerkezetérzékeny tulajdonságok vizsgálatának is.

Mielőtt áttérnék a doktori munkám szempontjából is fontos szelén, arzén szulfidok és szelenidek szerkezetének részletesebb tárgyalására, fontos megemlíteni, hogy a kalkogenid üvegek szerkezete és tulajdonságai sokkal kevésbé érzékenyek az előállítás körülményeire és a hőkezelés hatásaira, mint más nemkristályos félvezetők [10,11]. A különböző módszerekkel előállított

vékonyrétegek tulajdonságai is nagyrészt megegyeznek a tömbi üvegek tulajdonságaival (pl. hasonló  $T_g$ -vel rendelkeznek). Különösen igaz ez a jól kihőkeztelt üvegek és rétegek esetében. Mindez valószínűleg azzal függ össze, hogy szilárd állapotban is az olvadákéhoz hasonló szerkezetük van (tehát üvegek).

A szelén a periodikus rendszer hatodik oszlopában található. A külső elektronpályák hibridizációja kicsi, aminek következtében csak két p-elektron vesz részt a kovalens kötések kialakításában. Az elemi szelénben ez gyűrűs molekulák és hosszú polimerláncok kialakulásához vezet. A másik két p-elektron úgynevezett nemkötő vagy „magányos párt” (lone pair) alkot. A nemkötő elektronpárok szerepe igen jelentős a szelén és a kalkogénid üvegek félvezető tulajdonságainak alakításában, mivel ezen elektronállapotok alkotják a legtöbb kalkogénid üveg vegyérték sávjának tetejét. Ez a kötésszerkezet jellemző a kénre és a tellúrra is, azzal a különbséggel, hogy a tellúr nem alkot gyűrűs molekulákat. Bár formálisan az oxigén is a kalkogén csoportba tartozik, az oxidokra teljesen más kötésszerkezet jellemző, a tulajdonságaik is mások.

A szelénnek több kristályos és nemkristályos allotróp módosulata létezik. Termodinamikailag stabil módosulata a  $Se_n$  spirálos polimer láncokból álló trigonális Se. Hőkezelés hatására minden más módosulata trigonális szeléné alakul.

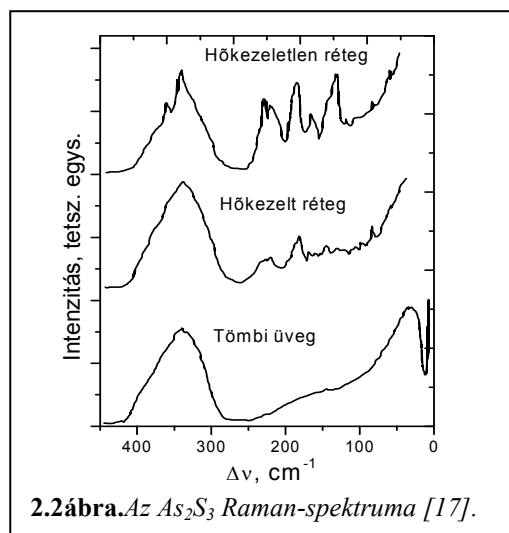
Míg a kristályos módosulatok szerkezete jól ismert, addig a nemkristályos módosulatok pontos klasszifikációja és leírása még ma is hiányzik. A nemkristályos módosulatok közül a legismertebb és a legnagyobb gyakorlati jelentőséggel bír az üvegállapotú szelén. Ezt az olvadék gyors hűtésével állítják elő, de a különböző vákuumos rétegleválasztási technikákkal előállított amorf rétegek is az üveges szelénre jellemző tulajdonságokkal rendelkeznek.

A tellúr a vegyértékelektronok részleges delokalizációja, azaz a kötések részben fémes jellege miatt csak kivételesen gyors hűtéssel ( $\sim 10^{10}$  K/s) vagy rétegleválasztással állítható elő nemkristályos formában. Az üvegszerű kénnek 230-250 K-es lágyulási hőmérséklete miatt szintén nincs gyakorlati jelentősége [2].

A kétalkotós rendszerek közül az As-S(Se) és Ge-S(Se) üvegek szerkezetéről található a legtöbb információ az irodalomban. Ezek közül is a sztöchiometrikus  $As_2X_3$  és  $GeX_2$  (ahol az X a kalkogént jelenti) összetételeket vizsgálták a legintenzívebben [11]. Az arzén kalkogénidjeinek szerkezete jól jellemezhető egy teljesen kötött rendezetlen kovalens rácsmodell segítségével, amelyben az arzén hármas, a kalkogén pedig kettes koordinációs számmal rendelkezik. A Raman-spektrumok (lásd pl. az  $As_2S_3$  esetében a 2.2 ábrát) azt mutatják, hogy az  $As_2X_3$  üvegek fő szerkezeti elemei az  $AsX_{3/2}$  piramis alakú molekulák, amelyek a kalkogén atomok által kötődnek egymáshoz. Az  $As_2S_3$  Raman-spektrumában  $340\text{ cm}^{-1}$ , az  $As_2Se_3$  esetében pedig  $227\text{ cm}^{-1}$  körül található széles sávot az  $AsX_{3/2}$  rezgéseinek tulajdonítják. A tömbi  $As_2S_3$  spektrumában  $50\text{ cm}^{-1}$  környékén megfigyelhető még az úgynevezett bozon csúcs, amely az üvegekre általánosan jellemző, és a középtávú renddel van kapcsolatban [15].

A tömbi  $As_2S_3$  minták viszonylag magas kémiai rendezettséggel bírnak, mivel a heteropoláris kötések energetikailag lényegesen kedvezőbbek a

homopolárisoknál. A párologtatással előállított rétegekben azonban az  $\text{As}_2\text{S}_3$  gőzfázisára jellemző  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{S}_n$ ,  $\text{As}_4\text{S}_6$  molekulák és származékaik is megtalálhatók. A rétegek Raman-spektrumaiban  $100\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  tartományban megjelenő csúcsok ezek rezgéseinek tulajdoníthatók [16,17]. Ezen csúcsok a fő csúcshoz viszonyított intenzitása jelentősen függ a réteg előállításának körülményeitől [18,19]. Azonban, mint a 2.2 ábrán is látható, a lágyulási hőmérséklet közelében történő néhány órás hőkezelés hatására ezek intenzitása



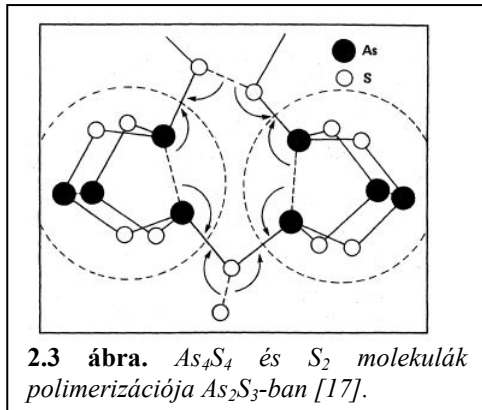
2.2.ábra. Az  $\text{As}_2\text{S}_3$  Raman-spektruma [17].

jelentősen csökken, amit a szerkezet hőkezelés közben történő polimerizációjával magyaráznak (lásd 2.3 ábra) [17]. Ezzel szemben az  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -ről és az As-Se rendszerről az általános vélemény, hogy kémiai szempontból kevésbé rendezett, mivel a homo- és heteropoláris kötések energiái alig különböznek [2,11].  $\text{As}_2\text{Se}_3$  rétegekben különböző szerzők 10-től 35%-ig becsülik a homopoláris kötések hányadát az [10]. Az arzén szelenidek esetében ráadásul a Raman-spektrumokból is kevésbé megbízható következtésekre lehet jutni, mert az As-Se és az As-As kötések rezgései átlapolnak.

A kalkogénben gazdag nemsztöchiometrikus As-S üvegekről azt tartják, hogy az  $\text{AsX}_{3/2}$  „piramisok” több kalkogén atomot tartalmazó láncok segítségével kapcsolódnak egymáshoz. Ahogy az As koncentrációja nő, a „piramisok” egymáshoz viszonyított orientációjának szabadsága csökken és az üveg szerkezeti térhálójának rigiditása nő, egy folyamatos átmenetet alkotva a tiszta kalkogén kvázi-egydimenziós térhálójától az  $\text{As}_2\text{X}_3$  kvázi-kétdimenziós réteges szerkezetéig (ebben a tekintetben az  $\text{As}_2\text{X}_3$  üvegek szerkezete kis térrészekben hasonlóságot mutat az  $\text{As}_2\text{X}_3$  réteges kristályok szerkezetével). Ez a tendencia jól nyomon követhető az  $\text{As}_y\text{X}_{1-y}$  üvegek lágyulási hőmérsékletének az összetétel függvényében történő változásán, amely az  $0 \leq y \leq 0,4$  tartományban az  $y$  növekedésével monotonon nő,  $y=0,4$ -nél eléri maximális értékét, majd csökken [2]. Ezzel párhuzamosan az üvegek röntgen- és elektron-diffrakciós képein az  $1,2\text{-}1,4\text{ \AA}^{-1}$  hullámszám-tartományban megjelenik egy csúcs, amely intenzitása a  $T_g$ -hez hasonló koncentrációfüggést mutat [10,20]. Ezen csúcs megjelenését a rendezetlenség által torzított réteges szerkezettel hozzák összefüggésbe, bár ez bizonyosan nem állítható. Az As többlettel rendelkező üvegek az üvegesedési tartomány határának közelsége miatt fázisszeparációra hajlamosak.

Az As-S-Se háromalkotós üvegek szerkezetéről sajnálatosan kevés információval rendelkezünk. XANES és EXAFS mérések [21] arra utalnak, hogy a kémiai rendezettség a szeléndús üvegekben kisebb, mint a kéndúsakban. A szelén

kénnel való helyettesítése növeli a kötéstávolságok szórását. Vegyület és kristályképződést nem tapasztaltak a rendszerben [13].



„lógó” kötések (dangling bonds) jelennek meg, az intersticiális atom fogalma pedig a hosszú távú rend hiányában értelmét veszti. A lógó kötések jelenlétét tetraedrikus amorf félvezetőkben sikerült igazolni elektron spin rezonancia (ESR) segítségével. Azonban már a kalkogenid félvezető üvegek 1950-es években történt felfedezése után nem sokkal kiderült, hogy ezek az anyagok, kevés kivételtől eltekintve, nem adnak ESR jelet, tehát nem tartalmaznak szabad spineket. Arra is nem kevésbé fajsúlyos bizonyítékok voltak, hogy az elektronok Fermi szintje a tiltott sáv közepén helyezkedik el, annak ellenére, hogy ezek az anyagok nem intrinsic félvezetők, tehát a Fermi szintet a körülötte lévő nagy állapotsűrűség határozza meg, amelyet valamilyen hibáknak kell tulajdonítani. Az első kísérletet ennek az ellentmondásnak a feloldására Anderson tette. Ő azt feltételezte, hogy az üvegekben a kötő elektronpályák száma nagyobb az elektronok számánál, és minden kötő elektronpálya vagy üres, vagy két ellentétes spinű elektron tölti be. Feltételezte, hogy ez energetikailag előnyös a rendszer számára: az elektronok Coulomb-taszításának az energiáját ellensúlyozza az erős kételektronos kötés energiája (beleértve a rácsdeformáció energiáját is). Ezen modell némileg módosított változatában Street és Mott feltételezte, hogy a „többlet” elektronpályák a szabad (lógó) kötésekben vannak, amelyeknek három töltésállapota lehetséges [10,11]: semleges állapotban ( $D^0$ ), ha két elektron tölti be, akkor negatív ( $D^-$ ), ha egy sem, akkor pedig pozitív töltéssel rendelkeznek ( $D^+$ ). Továbbá feltételezték, hogy a  $D^-$  egy alukoordinált a  $D^+$  pedig egy túlkoordinált atomnak felel meg, valamint, hogy a  $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$  reakció energianyereséggel jár, tehát az alapállapotban az összes hiba töltött, a semleges hibák pedig a gerjesztett állapotoknak felelnek meg. Tiszta szelénben a  $D^-$  egy  $C_1^-$  a  $D^+$  pedig egy  $C_3^+$  atomnak felel meg, ahol a C a kalkogenidet, az alsó index a koordinációs számot, a felső index pedig a töltést jelöli. Az ilyen módosult vegyértékű párok (Valence Alteration Pairs – VAP) kialakulása  $C_2^0$  atomokból csak kevés energiabefektetéssel jár, mivel a kötések száma közben nem változik, ezért jelentős koncentrációban lehetnek jelen a szelénben [22]. A töltésállapotok megváltozása a topológiai viszonyok, tehát az

Az eddigiekben a kalkogenid üvegek szerkezetét teljesen kötött (kvázi tökéletes) térhálóként jellemeztük, mindössze azt jegyezvén meg, hogy a homopoláris és heteropoláris kötések aránya egyes esetekben eltérhet a kémiai összetétel által indokolttól. Felmerül a kérdés, hogy milyen más hibák és mekkora mennyiségben fordulhatnak elő ezekben az anyagokban. Ismeretes, hogy az amorf félvezetőkben a vakancia fogalma kristályokban megszokottól eltérő új értelmet nyer, úgynevezett

amorf térháló torzulásának megváltozásával is jár, ezért a  $D^-$ ,  $D^+$  és  $D^0$  állapotoknak különböző energia is felel meg, és megint más a közvetlenül szomszédos hibákból álló IVAP-ok (Intimate VAP) energiája. A VAP-oknak és IVAP-oknak – mint a mozgékonyági résben megjelenő lokalizált elektronállapotoknak – fontos szerepe van a kalkogénid üvegek elektron-sávszerkezetében is, amelyről a következő pontban esik szó.

## II.2. Az amorf kalkogénid félvezetők sávszerkezete és optikai tulajdonságai

A kristályok elektron-sávszerkezetmodellje a szilárdtestfizika legfontosabb eszközei közé tartozik. A kristályos félvezetők elektromos, fotoelektromos és optikai tulajdonságainak értelmezése nagyrészt ezen alapszik. Ez az elmélet alapjaiban számos olyan fogalomra támaszkodik – periodikus potenciáltér, Brillouen zóna, Bloch-tétel – amelyek a nemkristályos anyagokban értelmüket veszítik. Ezért már a nemkristályos félvezetők kutatásának kezdeti szakaszában felmerült az a kérdés, hogy a sávmélet milyen mértékben és milyen változtatásokkal alkalmazható a nemkristályos anyagokra, mik a hosszú távú rend hiányának a következményei. Ioffe, Weaire, Thorpe, Mott, Anderson és mások munkái nyomán az az általános vélemény alakult ki, hogy a szilárdtestek sávszerkezetmodellje, bár csak nagy vonalakban, de alkalmazható a nemkristályos rendszerekre is, mivel a megengedett energiasávok kialakulásáért és az anyagok félvezető tulajdonságaiért nagyrészt a közeli rend felelős, a hosszú távú rend hiányának legfontosabb következményei pedig a következők:

- A kristályos anyagokkal ellentétben, az elektronok energiája nem kvantálható a  $\mathbf{k}$  hullámszámvektor szerint;
- Az elektronok hullámfüggvénye nem Bloch-függvény és nem terjed ki a test teljes térfogatára, hanem az amplitúdója a távolsággal exponenciálisan lecseng;
- A rendezetlenség következtében a sávok szélein lokalizált elektronállapotok jönnek létre, amelyek hullámfüggvényei térben nem fednek át. Ezek az állapotok úgynevezett „band tailt” alkotva benyúlnak a tiltott sávba. A sáv közepén, ahol a hullámfüggvények átlapolnak, delokalizált állapotok jönnek létre, amelyeket egy éles határ választ el a lokalizált állapotoktól, amit mozgékonyági határnak neveznek. Mindeközben az  $N(E)$  állapotsűrűség folytonos függvénynek tekintendő. A lokalizált és delokalizált állapotokban az elektronok vezetésére a következő állítás írható fel:

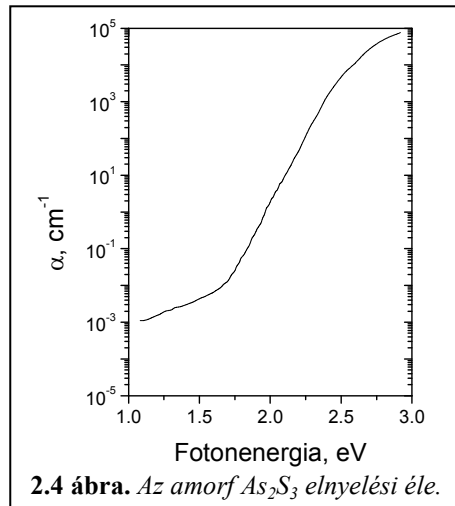
$$\begin{aligned} \langle \sigma_E \rangle &= 0, E < E_c, T = 0K \\ \langle \sigma_E \rangle &\neq 0, E > E_c \end{aligned} \quad (2.1)$$

A vegyérték és a vezetési sáv mozgékonyági határai közötti rést a mozgékonyági résnek nevezik és a kristályos anyagok tiltott sávjának a megfelelője.

Ezen elképzelések alapján több különböző modellt is kidolgoztak a nemkristályos anyagok sávszerkezetére, amelyek a „band tailek” kiterjedtségében és a tiltott sávban található szerkezeti hibáktól eredő energianívókban térnek el egymástól. A nemkristályos félvezetők legtöbb tulajdonsága minőségileg jól értelmezhető ezen sávszerkezet modellek keretében. Ugyanakkor, ezek a modellek nem adnak lehetőséget a mennyiségi tárgyalásra és néhány fontos jelenség minőségi értelmezése sem teljesen megnyugtató. Ilyen például az optikai elnyelés kérdése is.

A nemkristályos és a kristályos anyagok optikai tulajdonságai sok tekintetben hasonlóak. Többek között ez a hasonlóság szolgált a nemkristályos félvezetők sávmélettének kidolgozásának egyik alapjául. A spektrum egy jelentős tartományában, ami a kalkogenid üvegek esetében az infravörös tartományba esik, nem nyelik el a fényt [2]. Az alacsonyenergiás oldalról ezt az átérésztési ablakot a fononok elnyelése, nagyenergiás oldalról pedig az úgynevezett elnyelési él határolja, ami az anyag  $\alpha$  abszorbanációjának egy szűk spektrumtartományon belüli több nagyságrenddel történő megnövekedését jelenti a vegyérték sávból a vezetési sávba és az exciton állapotokba történő átmenetek következtében.

A 2.4 ábrán az amorf  $As_2S_3$  elnyelési éle látható. Alakját tekintve a legtöbb nemkristályos félvezető elnyelési éle nagyon hasonló. Ezen belül három tartományt szokás megkülönböztetni.  $10^3$ - $10^4$   $cm^{-1}$  abszorbanciaérték felett egy



$$\alpha = \frac{B(\hbar\omega - E_g)^n}{(\hbar\omega)^m} \quad (2.2)$$

törvényszerűséggel leírható tartomány figyelhető meg. Ez egy exponenciális szakaszban folytatódik, amelyet az

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_e}{\sigma}\right) \quad (2.3)$$

függvénnyel szoktak jellemezni. A fenti képletekben  $\hbar\omega$  a foton energiáját, a  $B$ ,  $E_g$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $\alpha_0$   $E_e$  és  $\sigma$  pedig illesztési paramétereket jelölnek. A harmadik,  $\alpha = 10^{-1} cm^{-1}$  alatt kezdődő szakaszt nem mindig tekintik az elnyelési él részének, mivel itt az elnyelést jelentősen befolyásolják az anyagban található szennyeződések, szerkezeti hibák. Gyakran ez a szakasz is exponenciális függvénnyel írható le, amint azt az  $As_2S_3$  esetében is láthatjuk a 2.4 ábrán.

A nemkristályos félvezetők elnyelési élének, ezen belül is főképpen a kristályokéra leginkább hasonlító, hatványfüggvénnyel jellemezhető (2.2 képlet) felső szakaszának leírására számos elméleti próbálkozás történt [10,11]. Valamennyi elmélet a kristályos anyagokra kidolgozott alapokra épít, különböző

módszerekkel és mértékben véve figyelembe a hosszú távú rend hiányának következményeit (a hullámfüggvények lokalizáltságát, a kiválasztási szabályok sérülését), különböző feltételezéseket tettek az állapotsűrűség-eloszlásról és az átmenetek valószínűségéről a kezdeti és végállapot lokalizáltságának függvényében. Annak ellenére, hogy az említett elméletek többé-kevésbé jól vissza tudták adni az elnyelési él alakját ebben a tartományban, valamennyi ugyanazokkal a hiányosságokkal küzd. Egyrészt, az állapotsűrűségek és az átmenetek valószínűségének energiafüggésére vonatkozó feltételezések nem kellően megalapozottak. A sávmélet, sajnos, részben az atomi szerkezettel kapcsolatos hiányos információk miatt, részben módszertani okokból jelenleg nem tud ezekre a kérdésekre választ adni, és kísérletileg sem lehet ezt a három jellemzőt egymástól függetlenül megmérni. Másrészt, még a különböző  $n$  és  $m$  (2.2 formula) értékekhez vezető elméletek között sem lehet egyértelműen választani, mivel sok esetben a mérési eredmények a különböző hatványkitevőjű függvényekkel egyformán jól illeszthetők [23].

Kristályos anyagok esetében, az elnyelési él egy a 2.2 –hez hasonló hatványfüggvénnyel történő illesztésének segítségével, a kiválasztási szabályokat figyelembe véve, meg lehet határozni a tiltott sáv szélességét. Az optikai tulajdonságok hasonlósága miatt, a 2.2 képletben szereplő  $E_g$ -t nemkristályos anyagok esetében is optikai vagy pszeudo tiltott sáv-szélességnek szokták nevezni (az optikai vagy pszeudo jelzőt gyakran elhagyják). A nemkristályos félvezetők, a fogalom eredeti értelmezését tekintve, nem rendelkeznek valódi tiltott sávval, a tiltott sáv szerepét az elektromos tulajdonságok tekintetében a mozgékonyági rés veszi át. Ugyanakkor, a mozgékonyági rés szerepe az optikai elnyelési folyamatokban nem tisztázott, a különböző elméletek eltérő összefüggéseket állítanak fel a mozgékonyági rés és az  $E_g$  között [10,12], ezért elméleti szempontból az  $E_g$  nem pontosan definiált fogalom. Leggyakrabban a Tauc féle optikai tiltott sáv-szélesség használatos, amelyet az elnyelési élet  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  koordinátákban ábrázolván, majd az adatok megfelelő szakaszára az

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B(\hbar\omega - E_g) \quad (2.4)$$

egyenletű egyenest illesztvén kapunk meg (tehát a 2.2 formulában  $n=2$ ,  $m=1$  értékeket véve). A mérések gyakran az elnyelési él egy kisebb szakaszáról adnak csak információt. Ilyen esetekben az  $E_g$ -t sokszor azzal a fotonenergiával azonosítják, amelynél  $\alpha=10^3$  vagy  $\alpha=10^4$ .

A 2.2 képlettel leírható tartományt exponenciális vagy Urbach élnek is szokták nevezni. Elsőként Urbach tapasztalt ilyet alkáli halogenid kristályoknál, később több kristályos félvezetőnél is megfigyeltek hasonlót [10]. Kristályoknál az  $E_c$  egybeesik a tiltott sáv szélességével. Az Urbach él természete kristályos félvezetőknél sem teljesen tisztázott, több magyarázat is szóba jöhet. Az egyik elképzelés szerint a fononokkal történő kölcsönhatás következtében az excitonok elnyelési vonalának alakja változik meg ilyen formán. Egy másik elmélet szerint az Urbach él az atomi rezgések és a szennyező atomok elektromos terével hozható

kapcsolatba, amely hatására az elektronállapotok hullámfüggvényei benyúlnak a tiltott sávba (Franz-Keldysh effektus). Egy harmadik elmélet szerint az elektromos terek az exciton elnyelésre gyakorolt hatása áll a jelenség hátterében. Mind a fononok, mind a szennyező atomok terének hatására vannak kísérleti bizonyítékok. A legvalószínűbb, hogy egyszerre több hatás is érvényesül, és ezek járuléka az egyes anyagoknál eltérő lehet.

A nemkristályos félvezetők esetében az említetteken kívül még az a lehetőség is fennáll, hogy az Urbach él a „band tail”-ek közötti átmenetekkel függ össze. Ezt támasztja alá, hogy minden nemkristályos anyag exponenciális éllel rendelkezik, függetlenül attól, hogy kristályos állapotban ez jellemző rá vagy sem. Mott azonban kevésbé tartja valószínűnek ezt a magyarázatot. Számos kalkogenid üveg  $\sigma$ -ja ugyanis nagyon hasonló, ami a „band tail”-ek Mott szerint valószínűtlen mértékű hasonlóságát feltételezné [10].

A számos megválaszolatlan kérdés ellenére annyi bizonyos, hogy a rendezetlenség befolyásolja az  $E_g$ -t.

### III. Irodalmi összefoglaló

#### III.1. Indukált szerkezeti változások amorf kalkogenid félvezetőkben

Már a kutatások korai szakaszában észrevették, hogy fény hatására az amorf kalkogenidekben szerkezeti változások mehetnek végbe, amelyek a mechanikai, optikai, elektromos, stb tulajdonságok változásában is megnyilvánulnak. Az anyag összetételétől és tulajdonságaitól, a fény hullámhosszától, intenzitásától, valamint a külső hőmérséklettől függően ez lehet kristályosodás vagy történhet az amorf halmazállapoton belül is. Az amorf állapoton belül történő átalakulásnak külön érdekessége, hogy egy magasabb szabadenergiájú végállapotba történik és az eredeti állapot egy magasabb hőmérsékleten végzett hőkezeléssel visszaállítható. Ebben a fejezetben az ilyen típusú szerkezeti változásokkal kapcsolatos irodalmat tekintem át.

##### III.1.1. Fotoindukált szerkezeti változások

A kalkogenid üvegek és a fény kölcsönhatása jelentősen különbözik attól, ami a kristályos félvezetőkben, többek között az üvegekkel azonos összetételű kristályos kalkogenid félvezetőkben is tapasztalható. Kristályos félvezetőkben a fény csak az elektronrendszer állapotát, viselkedését képes befolyásolni – fotovezetést, fotoelektromotoros erő kialakulását váltva ki. A kalkogenid üvegekben, az említett, a félvezetőkre általánosan jellemző fotoelektromos hatások mellett, amelyek jellemzői szintén eltérnek a kristályos megfelelőik adott jellemzőitől, a fény az atomi rendszerre is jelentős befolyást gyakorol, amely a következő, csak a kalkogenid üvegekre jellemző, egyedülálló jelenségekben, jelenségcsoportokban nyilvánul meg.

A tiltott sávhoz közeli fotonenergiájú fény elnyelésének következtében maradandó – a megvilágítás megszűnése után is hosszú ideig (normál körülmények között évekig) megmaradó – változásokat szenved az üvegek elnyelési éle [24], törésmutatója [25], térfogata [20], mikroeménysége, különböző oldószerekben való oldékonysága, rugalmas állandói [14] stb.

A felsorolt jelenségek egy amorf-amorf fotoindukált szerkezeti átalakulás\* manifesztációi. Ugyanakkor bizonyos kalkogenid üvegekben fotoindukált kristályosodás [26,27] és amorfizáció† is [3] fellép.

---

\* A fotoindukált szerkezeti átalakulások (photo-induced structural transformations) fogalom több különböző jelentéstartalommal is előfordul az irodalomban. Én itt és a továbbiakban az amorf-amorf típusú szerkezeti átalakulásokat értem alatta.

† Megkülönböztetendő az újraírható CD és DVD lemezekben használatos kalkogenid és más anyagokban is ismert kristályos-amorf amorf-kristályos átalakulásoktól, amelyet a fény hőhatása idéz elő és az olvadákfázison át történnek. Itt tényleges fotohatásról, szilárd fázisú átalakulásokról van szó.

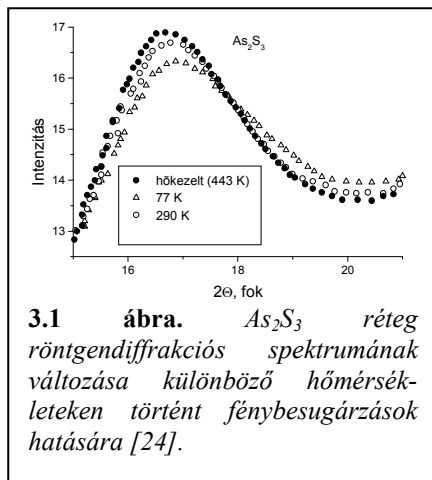
Az elnyelt fény jelentős befolyást gyakorol az atomi mozgásfolyamatokra is: több nagyságrenddel csökken az üvegek viszkozitása [28,29], illetve felgyorsul egyes atomok (pl. Ag, Cu) atomok diffúziója [30].

A legnagyobb figyelmet az optikai tulajdonságok, a térfogat, az oldékonyság fotoindukált változásának illetve az ezüst fotoindukált diffúziójának tanulmányozására fordították, mivel ezeknek volt a legnagyobb jelentőségük a kalkogenid üvegek alkalmazása szempontjából az információtárolásban, a fotolitográfiában és az optoelektronika egyéb területein. E kutatási területekről számos áttekintő cikk is született [1,3,30-32].

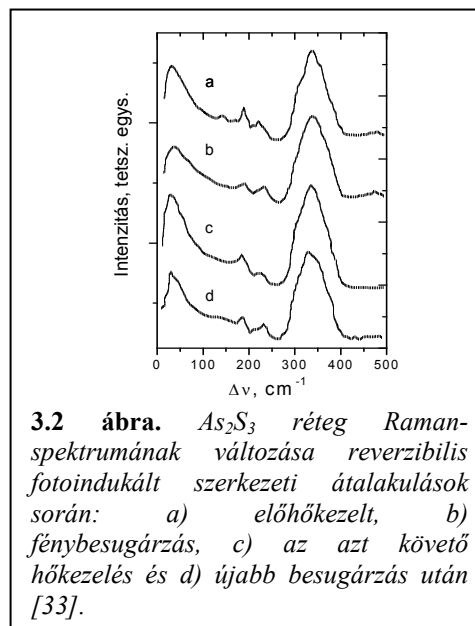
A fotoindukált szerkezeti átalakulások lehetnek reverzibilisek vagy irreverzibilisek. A reverzibilis szerkezeti átalakulások a  $T_g$ -hez közeli hőmérsékleten előhőkezelt vékonyrétegekben illetve tömbi mintákban figyelhetők meg, és jellemzően egy-két órás ilyen hőkezelés hatására „törlődnek”. Újabb megvilágítással az átalakulások ismételten kiválthatók, majd hőkezeléssel ismét törölhetők, és ez a ciklus tetszőleges alkalommal megismételhető. Ezen átalakulások jellemzői nem függenek a minta előállítási módjától, csak a minta anyagi összetételétől, a megvilágítás jellemzőitől és a termodinamikai paramétereiktől. Ezzel ellentétben a hőkezeletlen mintákban tapasztalható átalakulások meghatározó mértékben függenek a minta előállításának módjától is. Ez esetben a megvilágítás utáni hőkezelés nem a kiinduló, hanem a hőkezelt üvegnek megfelelő állapotot állítja vissza. Tehát ezek az átalakulások irreverzibilisek, az ezt követő megvilágítások és hőkezelések során már reverzibilis átalakulások történnek. Ilyen értelemben a reverzibilis folyamatok hívebben tükrözik a fényelnyelés által kiváltott szerkezeti átalakulások alapvető sajátosságait, mint az irreverzibilisek, bár az irreverzibilis folyamatok tanulmányozásából is fontos következtetések vonhatók le a szerkezet és a makroszkópikus tulajdonságok összefüggéseinek tekintetében.

A reverzibilis fotoindukált szerkezeti átalakulások során a közeli rend átlagos paramétereit tekintve az üveg szerkezete csak rendkívül kis mértékben vagy egyáltalán nem változik. A jelen felfogás szerint [3,32] a szerkezeti változások főképpen a középtávú rendet érintik. Az ilyen szerkezeti átalakulások közvetlen mérése, kimutatása legtöbbször komoly nehézségekbe ütközik. Lényegében a reverzibilis szerkezeti átalakulásokat eddig négy módszerrel sikerült kimutatni. Elsőként Tanaka [24] észlelte, hogy megvilágítás hatására az általa vizsgált  $As_2S_3$  rétegek, az előző fejezetben említett ún. FSDP röntgendiffrakciós csúcsa kis mértékben megváltozik, ez a változás  $170\text{ °C}$ -on történő hőkezelés után eltűnik, és ez tetszőleges alkalommal előidézhető megvilágítás és hőkezelés alkalmazásával (3.1 ábra). Azt is kimutatták, hogy a makroszkópikus paraméterekhez hasonlóan, a diffrakciós csúcs változásának nagysága annál nagyobb, minél alacsonyabb hőmérsékleten történik a megvilágítás. Ezzel ugyan bizonyították a szerkezeti változások bekövetkeztének tényét, azonban azok jellegére nem tudtak következtetni, mivel az FSDP csúcs pontos eredete nem ismert. Frumar és mtsai [33]  $As_2S_3$  rétegek Raman-spektrumában a  $187$  és  $231\text{ cm}^{-1}$ -es csúcsok változásait figyelték meg (3.2 ábra). A  $231\text{ cm}^{-1}$ -es csúcsot az As-As kötések rezgéseivel

azonosítva, annak intenzitásnövekedéséből arra következtettek, hogy megvilágítás hatására növekszik az As-As kötések száma. Más kutatók [34] is hasonló következtetéseket vontak le IR-spektroszkópiai vizsgálatokból. Mikla [19] tömbi minták Raman-spektrumában a bozon csúcs ( $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ ) változását figyelte meg, ami szintén a középtávú rend megváltozására utal. Az FSDP-hez hasonlóan azonban a bozon csúcs által hordozott szerkezeti információ sem ismert. Egyébként a Frumar és mtsai által mért Raman-spektrumokban is megfigyelhető a bozon csúcs változása, azonban ők erre nem figyeltek fel, vagy nem tulajdonítottak neki jelentőséget. EXAFS segítségével is többen vizsgálták a problémát Se,  $\text{As}_2\text{S}_3$  és más összetételű tömbi, por és vékonyréteg mintákban. Elsősorban az általános rendezetlenség (a kötéhosszak és szögek szórásának) megvilágítás hatására történő néhány százalékos növekedését sikerült kimutatni [32]. Yang és mtsai [35] az S híd-kötések szögének kismértékű növekedését és a szomszédos  $\text{AsS}_{3/2}$  „piramisok” egymáshoz viszonyított kis elfordulását is észlelték.



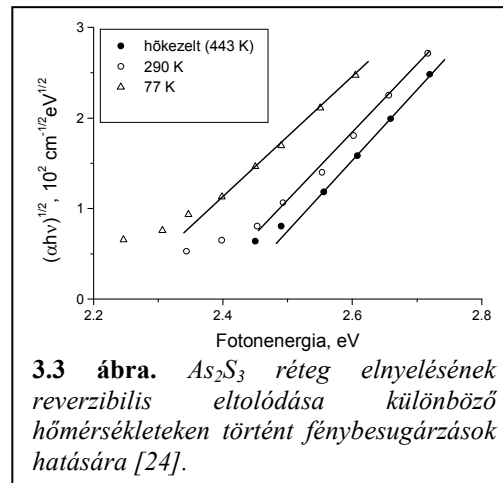
**3.1 ábra.**  $\text{As}_2\text{S}_3$  réteg röntgendiffrakciós spektrumának változása különböző hőmérsékleteken történt fénybesugárzások hatására [24].



**3.2 ábra.**  $\text{As}_2\text{S}_3$  réteg Raman-spektrumának változása reverzibilis fotoindukált szerkezeti átalakulások során: a) előhőkezelt, b) fénybesugárzás, c) az azt követő hőkezelés és d) újabb besugárzás után [33].

Összegezve, a direkt szerkezetvizsgálatok egyértelműen bebizonyították, hogy a makroszkópikus paraméterek reverzibilis változása mögött a középtávú rend szintjén zajló fotoindukált szerkezeti átalakulások állnak, azonban ezek természetére vonatkozóan számos kérdést nyitva hagytak. Hasonló eredményhez vezettek a hőkezeletlen minták vizsgálatai is. Ezeknél ugyan jelentősebb szerkezeti változásokat mutattak ki a rövidtávú rend szintjén is, ez azonban az instabil kémiai szerkezet fény hatására történő polimerizációjával hozható kapcsolatba, amely az előző fejezetben említett hőkezelés hatására történő polimerizációs folyamathoz hasonló, és elfedi a szerkezeti átalakulások reverzibilis részét.

A szerkezetvizsgálati módszerek korlátai miatt a fotoindukált szerkezeti átalakulások vizsgálatában fontos szerephez jutottak az az indirekt módszerek – elsősorban a makroszkópikus paraméterek változásainak mérése. Különösen fontos az optikai elnyelés változásainak mérése. Megfelelő hullámhosszú fényrel megvilágítva az anyagi összetételtől és egyéb körülményektől függően az egyes kalkogénid vékonyrétegek elnyelési élé  $\Delta E = 0,01-0,25$  eV-al tolódik el a kisebb energiák irányába, mint ahogy



azt a 3.3 ábra is illusztrálja, amelyen egy 1  $\mu m$  vastag  $As_2S_3$  réteg elnyelési élének eltolódása látható. Az elnyelési él ilyen eltolódását fotoindukált sötétedésnek (photodarkening), míg az ellenkező irányba való eltolódást világosodásnak (photobleaching) nevezik. Mindeközben jelentősen megváltozik a réteg egy adott hullámhosszon mért áteresztési együtthatója is. Ennek a kezdeti áteresztéshez viszonyított értékét valamint az optikai tiltott sáv szélességének változását is gyakran használják az elnyelés változásának jellemzésére. Mivel ezen optikai jellemzők mérése viszonylag egyszerűen roncsolásmentesen és a többi makroszkópikus illetve mikroszkópikus tulajdonsághoz képest nagy pontossággal kivitelezhető a legkülönbözőbb körülmények között, a kutatók a fotoindukált szerkezeti átalakulásokkal kapcsolatos legfontosabb törvényszerűségekre az optikai elnyelés változásából következtettek, illetve a fotoindukált szerkezeti változásokat tárgyaló modellek [3,31,32] is leginkább a sötétedés megértésére törekedtek.

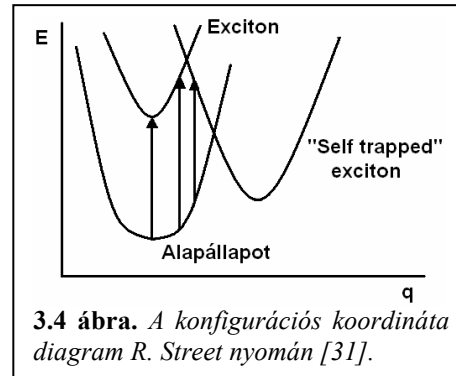
Többek között megállapították, hogy a fotoindukált sötétedés mértéke a következőktől függ:

- Az elnyelt fotonok energiájától – az egy elnyelt foton által kiváltott sötétedés mértéke a foton energiájának csökkenésével a  $\hbar\omega \leq E_g$  tartományban exponenciálisan csökken az elnyelési él menetét követve. Az  $\hbar\omega \geq E_g$  tartományban ez a függés anyagonként eltérő lehet.  $As_2S_3$ -nál egy plató figyelhető meg ebben a tartományban, míg a Se estében  $E_g$ -nél maximuma van [24,31]. Sajnos a sötétedés spektrális függése csak kevés anyag esetében ismert;
- A fény intenzitásától – a sötétedés kinetikáját és mértékét tekintve is bonyolult intenzitásfüggéssel bír, amelynek jellegét sok más körülmény is befolyásolja [36];
- A fény polarizációs állapotától – ha a megvilágításra használt fény poláros, dichroizmus illetve kettőtörés alakul ki a fény hatására [3];

- A minta vastagságától – a minta vastagságának és a fény behatolási mélységének aránya lényeges befolyással van a sötétedés mértékére és kinetikájára [37];
- A hidrosztatikai nyomástól – a nyomás növekedésével a  $\Delta E$  elnyelési éltolódás kezdetben nő, majd további nyomásnövekedés hatására csökken [32];
- A minta hőmérsékletétől – a felsoroltak közül erről tudunk a legtöbbet. Minél magasabb hőmérsékleten történik a megvilágítás, annál kisebb sötétedést eredményez (3.3 ábra). A  $T_g$  közelében ( $T \geq T_g - 30$ ) már egyáltalán nem vagy csak nagyon kis mértékű átmeneti fotoindukált sötétedés hozható létre, ami rövid időn belül törlődik. Ez nem csak a megvilágítás hőmérsékletén mért sötétedésre igaz. A különbség egy része akkor is megmarad, ha a különböző hőmérsékleten megvilágított minták elnyelését azonos hőmérsékleten hasonlítjuk össze. Ezért, ha egy  $T_1$  hőmérsékleten telítésig megvilágított mintát egy  $T_2 > T_1$  hőmérsékleten ugyanazzal a fényerővel világítunk meg, az világosodik. Ezt a jelenséget foto-termo-indukált világosodásnak nevezik. A világosodás addig zajlik, míg a minta áteresztése el nem éri azt az értéket, amit akkor is kaptunk volna, ha a mintát rögtön a  $T_2$  hőmérsékleten világítottuk volna meg [24].

A fotoindukált szerkezeti átalakulások és a hozzá kapcsolódó fent felsorolt jelenségek magyarázatára számos elképzelés, empirikus modell született az elmúlt 30 évben. Szinte valamennyi modell megegyezik abban, hogy fotoindukált szerkezeti átalakulások során egy foton elnyelődésének következtében az üveg szerkezete (rövid és/vagy középtávú rend) bizonyos valószínűséggel lokálisan megváltozik, egy újabb metastabil állapotba megy át, amely megváltozott szerkezetet az alapállapottól eltérő atomi és kötéstávolságok, kötési energiák illetve elektronállapot eloszás jellemez. Ennek következtében megváltoznak az üveg makroszkópikus paraméterei. Mivel a kalkogén atomok csak két kovalens kötéssel rendelkeznek, a kalkogénid üvegekben sok közel azonos szabadenergiájú lokális konfiguráció hozható létre. Ezek nem ül magas potenciálgátakkal vannak az alapállapottól elválasztva, amelyen viszonylag kis energia (írásnál egy látható foton, törlésnél néhány fonon energiája) közlésével átbillenthetők egyik vagy másik irányba. A kristályos alapállapot közelében nincsenek ilyen metastabil állapotok. Ezzel nagy általánosságban meg is van válaszolva az az alapvető kérdés hogy a fotoindukált szerkezeti változások miért csak a kalkogénidekben pontosabban csak az amorf kalkogénidekben figyelhetők meg. Az 1980-as években ezeket a gondolatokat több kutató is matematikai formába öntötte a fotoindukált szerkezeti változások konfigurációs koordináta modelljeiben. Ezekben a modellekben az üveget alkotó atomok azon kis csoportját, amelyben egy foton elnyelése következtében szerkezeti átalakulások történnek egy kvázimolekuláris egységként fogták fel, elhanyagolva a környező atomok hatásait. Ez a megközelítés összhangban van a kalkogénid üvegek egyik szerkezeti modelljével, a klasztermodellel [11]. A továbbiakban feltételezik, hogy ezen kvázimolekuláris egységek szabadenergiája egy az atomok molekulán belüli elhelyezkedését

valamilyen pontosan nem meghatározott módon jellemző konfigurációs koordináta függvényében egy két potenciálgödrös függvénnyel jellemezhető. A foton elnyelésekor egy gerjesztett állapot jön létre, amely egy energiaminimummal rendelkező állapot. Abban, hogy ez az energiaminimum hol helyezkedik el, illetve a legerjesztődés során pontosan milyen módon jut a kvázimolekula az alapállapot metastabil minimumába a vélemények már eltérnek, csak abban



**3.4 ábra.** A konfigurációs koordináta diagram R. Street nyomán [31].

egyeznek meg, hogy az optikai átmenetek a Franck-Condon elvnek megfelelően történnek. A 3.4 ábrán a konfigurációs diagram R. Street által javasolt változata szerepel. A konfigurációs diagram konkrét alakjától függetlenül, a kvázimolekulák sokaságára felírva a tételes egyensúly egyenleteit, valamennyi kezdeti feltételezésből, kis különbséggel ugyanarra a következtetésekre jutottak. Általánosságban és formai szempontokból a konfigurációs koordináta modellek minőségileg jól tükrözik a fotoindukált szerkezeti változások számos fentebb ismertetett sajátosságát, így például a hőmérsékletfüggését és hőkezelés illetve a magasabb hőmérsékleten történő megvilágítás hatására történő „törlés” jelenségét. Ezen következtetések azonban nagyon általános jellegűek voltak, a fotoindukált szerkezeti átalakulások mikroszkopikus mechanizmusának kérdése továbbra is nyitott maradt.

Ezek után jelentős erőfeszítések irányultak olyan, a direkt szerkezetvizsgálati módszerekkel mért szerkezeti változásokkal összhangban lévő mikroszkopikus mechanizmusok keresésére, amelyek a mennyiségi oldalról is legalább megközelítőleg magyarázatot tudnak adni a makroszkopikus tulajdonságok, főképpen a sötétedés és a térfogatnövekedés változásának mértékére. Számos elképzelés született, a következőkben néhány elfogadottabb, gyakrabban idézett modell főbb pontjait foglalom össze.

Az egyik, elsőként K. Tanaka által felvetett [24] elképzelés abból indul ki, hogy a kalkogénid üvegek vegyértéksávjának tetejét a kalkogén atomok „lone pair” elektronállapotai alkotják. Ezek a „lone pair” elektronok nagyrészt van der Waals, kisebb részben kovalens kölcsönhatás révén kölcsönhatnak a második koordinációs szférájukba tartozó atomokkal. A foton elnyelésekor itt egy lyuk keletkezik, az elektron pedig a vezetési sáv alját képező nemkötő állapotba gerjesztődik. A gerjesztett állapotban ezért ezen atomok között taszító erő lép fel, amely következtében azok eltávolodnak egymástól és bizonyos valószínűséggel olyan metastabil helyzetet vesznek fel, amely az elektron non-radiatív legerjesztődését követően is megmarad. Később S. R. Elliott is foglalkozott ezzel a lehetőséggel [31]. Többek között becslést adott a várható térfogatváltozás mértékére. Ez szelén esetében 0,53%,  $As_2S_3$  esetében pedig 0,63% tágulást eredményezett, ami egy kettes faktoron belül megközelítette a kísérleti tapasztalatokat. Sajnos egyéb

paraméterek változására, többek között az él-eltolódásra nem tudott sem ő, sem más becslést adni. Sok kutató azért valószínűsítette ezt a lehetőséget, mivel ilyen módon magyarázatot lehetett adni arra, miért nem észleltek a számottevő változásokat az üvegek kötésszerkezetében.

Egy másik elképzelés szerint a foton elnyelése egy kovalens kötés felszakadásához vezet. Ezt követően a felszakadt kötés nem létesül újra, más kötések jönnek létre a szomszédos atomokkal és/vagy szabad kötések maradnak. Így például, Frumar és mtsai azt  $As_2S_3$ -on végzett Raman-spektroszkópiai méréseikből arra következtettek, hogy a fény egyes As-S kötések felszakadását okozza, amelyek helyét As-As és S-S kötések veszik át. Street azt feltételezte, hogy szelénben a fény ún. „self trapped” excitonokat kelt, ami nem más, mint a második fejezetben említett ( $C_1^-$ ,  $C_3^+$ ) hibapárból álló VAP. Elliott ebben az esetben is megpróbált becslést adni a várható térfogatváltozásra és az elnyelési él eltolódására is, a „self trapped” exciton modellt kiterjesztette az  $As_2S(Se)_3$  üvegekre is. Azt találta, hogy az  $As_2S_3$  esetében, hogy körülbelül 2-7%-os (attól függően, hogy milyen konkrét szerkezeti hibák létrejöttét valószínűsíti), a Se esetében 13%-os, az  $As_2Se_3$  esetében pedig akár 55%-os hibakoncentráció is szükségeltethetik a megfigyelt térfogatváltozások illetve éleltolódások mértékének magyarázatához, feltéve, hogy a kezdeti állapot teljesen hibamentes. Ez jóval több, mint amennyit a kísérleti adatok valószínűsítenek. Raman- és IR-spektroszkópiai mérések alapján mintegy 1%-ra becsülték a reverzibilis fotoindukált szerkezeti átalakulások során létrejövő homopoláris kötések számát. A fotoindukált  $D^+D^-$  hibapárok koncentrációját, alacsony hőmérsékleten végzett ESR-mérésekből még kevesebbre,  $10^{18}$ - $10^{19}$  / $cm^3$ -re becsülték, ami mindössze 0,01-0,1 %-nak felel meg. Ráadásul kétséges, hogy mi történik ezekkel a hibapárokkal magasabb hőmérsékleten, mivel az egyetlen információt adó ESR-jel 200 K körül teljesen eltűnik. Ugyanakkor az sem elhanyagolható, hogy a kiinduló szerkezet is tartalmaz hibákat. Különösen igaz ez az  $As_2Se_3$ -ra, amelyben, mivel a homo és heteropoláris kötési energiák között nagyon kicsi a különbség, a homopoláris kötések koncentrációja kihőkeztelt állapotban is elérheti a néhány százalékot. Elliott abban látta a becslések pontatlanságának legfőbb okát, hogy azok nem vették figyelembe a közvetlenül nem kötött atomok közötti másodlagos kötések változását.

Összességében, a fent leírtakból az vált világossá, hogy a fotoindukált szerkezeti átalakulások molekuláris szinten történő megértéséhez az üveg szerkezetének, a szerkezeti változásoknak valamint a szerkezet és a makroszkopikus tulajdonságok kapcsolatának lényegesen pontosabb ismerete szükséges. Egyes kutatók úgy próbálták ezt a problémát áthidalni, hogy nem foglalkoztak a szerkezetváltozás részleteivel. Malinovsky és Zhdanov [38] valamint Phillips [39] szinte egyidejűleg tettek javaslatot egy olyan modellre, amely a fotoindukált szerkezeti átalakulásokat az üvegnek a foton elnyelődését követő gyors lokális felmelegedésével és lehűlésével hozta kapcsolatba. Malinovsky és mtsai szerint a kalkogenid üvegek különleges tulajdonságai, főképpen a különösen nagy elektron-fonon kölcsönhatás folytán a már egy 2-3 eV-es foton energiája is elég ahhoz, hogy néhány tíz pikoszekundumra egy 3-6 Å sugarú térfogatban az anyagot

néhány száz fokkal, akár a  $T_g$  fölé is fölmelegítse, azáltal hogy a foton által felgerjesztett elektron energiája nagyon gyorsan fononoknak adódik át, amelyek rövid ideig ebbe a kis térrészbe lokalizálódnak [40]. A modell tulajdonképpen arra a jól ismert tényre épít, hogy az üveg szerkezete és paraméterei függenek a „hőtani történetétől”, azaz, hogy milyen hőmérsékleten és mennyi ideig hőkezeltek és milyen sebességgel hűtötték le. Malinovsky és mtsai számos közvetett kísérleti bizonyítékot hoztak fel az elmélet igazolására, több kísérleti tapasztalatra, többek között a térfogatváltozásra is jó becslést adott a modelltől kiindulva [41] és – bár kissé másból kiindulva – ugyanezt tették a [42] szerzői is. A [43,44] szerzői  $As_2S_3$  esetében kísérletileg bebizonyították, hogy a magas hőmérsékleten történő gyors lehűtésnek és a lézerbesugárzásnak azonos következményei vannak az elnyelési él és a Raman-spektrum változásait tekintve. Mindent összevetve, az elmélet többségében nagyon jó kvalitatív és kvantitatív egyezést mutat a kísérleti eredményekkel, mindössze az az elvi kérdés merül fel, hogy az üvegesedés makroszkópikus elmélete mennyire vihető át a néhány Å-ös méretekkkel jellemezhető mikroszkópikus világba.

### III.1.2. Nagyenergiás sugárzás által indukált szerkezeti változások

Nem csak a látható fény, hanem a különböző fajtájú nagyenergiás sugárzások ( $\gamma$ , elektronok, ionok) is okozhatnak maradandó változásokat a kalkogenid üvegek elektromos, optikai és egyéb tulajdonságaiban. Megnyilvánulásukat tekintve ezek nemegyszer hasonlóak a fény okozta változásokhoz, bár ezen jelenségekkel kapcsolatos ismereteink még eléggé hiányosak.

Az említett sugárzástípusok közül a  $\gamma$ -sugárzás hatásáról tudunk a legtöbbet, ami nagyrészt Shpotyuk és mtsai munkáinak köszönhető, amelyekben  $^{60}Co$  forrással besugárzott  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  és más üvegek valamint vékonyrétegek infravörös spektrumaiban, optikai és mechanikai tulajdonságaiban bekövetkezett változásairól közölnek részletes eredményeket [45,46].

A  $\gamma$ -sugárzás hatásának egyik legnyilvánvalóbb manifesztációja a minták elnyelési élének eltolódása volt a kisebb energiák felé, amely előhőkezelt mintákban reverzibilis volt, míg a nem előhőkezelt esetében egy irreverzibilis komponens is tartalmazott. Vékonyrétegekben a reverzibilis sötétítés, az irreverzibilishez képest nagyon csekély mértékű volt, jóval csekélyebb, mint a fotoindukált sötétítés esetében. Ez megmutatkozott az infravörös spektroszkópiai mérésekben is – a szerkezeti változások kisebbek voltak a módszer érzékenységhatáránál, csak a tömbi minták esetében sikerült értékelhető eredményt kapni. A fotoindukált szerkezeti változások viszont jól mérhetőek voltak ezzel a módszerrel hasonló vastagságú vékonyrétegekben [34,45]. Ugyanakkor a mikrokeménység tekintetében nem állt fenn ez az aránytalanság, ami arra utal, hogy mégis csak történnek reverzibilis szerkezeti átalakulások a  $\gamma$ -sugárzás hatására, csak némileg más jellegűek, mint a fény hatására. Tömbi mintákban sikerült ugyan a szerkezeti változások jellegére következtetni, azokban viszont a fotoindukált szerkezeti átalakulások mérése jelent problémát, mivel az  $\hbar\omega \geq E_g$  fotonenergiájú fényvel

idézhető elő hatékonyan, ami szinte teljesen elnyelődve a felső rétegében, a tömbi minta egészének infravörös spektrumában csak alig mérhető változásokat okoz.

Az elektronok esetében 10-30 keV-es és 2 MeV-es energiájú nyalábokkal  $\text{As}_2\text{S}_3$  vékonyréteg illetve tömbi mintákon végzett kísérleteket során is hasonló elnyelési él-eltolódást tapasztaltak [47-49]. Ezenkívül megfigyelték az elektrobesugárzásnak a törésmutatóra, mikrokeménységre és különböző oldószerekben való oldhatóságra gyakorolt hatásait is [1]. Az utóbbinak köszönhetően egyes kalkogenidok elektronrezisztként alkalmazásra is találtak. A felsorolt effektusok mértéküket tekintve is hasonlóak a megfelelő fotoindukált jelenségekhez. Ennek ellenpéldája az elektronbesugárzás okozta térfogatváltozás, amely bizonyos körülmények között a fotoindukált térfogatváltozás többszöröse, akár 10-20 %-os is lehet [50,51]. A jelentős térfogatnövekedést mindkét cikk szerzői a kalkogenidok gyenge elektron-vezetésével és különböző lokális feltöltődési folyamatokkal magyarázták.

Az ion-besugárzás hatásával kapcsolatban csak annyit tudunk, hogy  $\text{Ge}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ ,  $\text{GeSe}$  üvegek illetve  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AsSe}$  és  $\text{As}_3\text{Se}_2$  rétegek optikai elnyelési éle 1 MeV-es  $\text{Kr}^{2+}$ , 60 MeV-es  $\text{C}^{5+}$  illetve néhány száz keV energiájú  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^+$  és  $\text{O}^+$  ionokkal történő besugárzás hatására a kisebb energiák felé tolódik el [52-54].

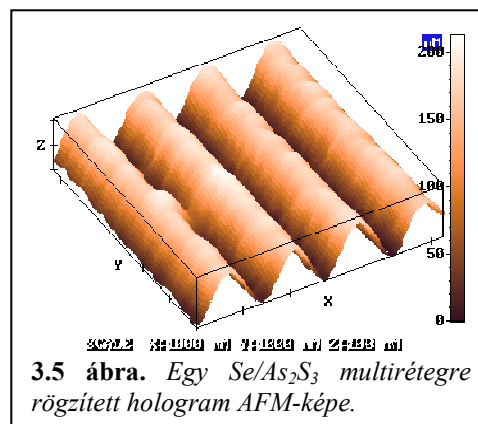
### III.2. Fotoindukált folyamatok amorf kalkogenid multirétegekben

Az 1960-as évek végé 1970-es években, a molekulásugaras epitaxia (MBE) kifejlesztésével egy új korszak vette kezdetét a félvezetők kutatásában. Az MBE lehetővé tette olyan kristályos félvezető rétegszerkezetek előállítását, amelyekben kísérletileg megfigyelhetők és tanulmányozhatók voltak az elektronok mozgásának méretkorlátozásával kapcsolatos kvantumeffektusok – amelyek hamarosan intenzív alap és alkalmazott kutatás tárgyává váltak [55]. Később a kutatásokat kiterjesztették az amorf, főleg amorf Si alapú (a-Si:H, a-SiN:H), multirétegekre is. Ezekben is sikerült kimutatni a kvantumeffektusoknak az optikai tiltott sávra és a lumineszcenciára gyakorolt hatását [56,57].

Az amorf kalkogenid multirétegekkel kapcsolatban az 1990-es években jelentek meg az első közlemények. Ezek többségükben az alkalmazott fizika, az anyagtudomány, anyagmérnökség témakörébe tartozó problémákkal foglalkoztak -  $\text{Se}/\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ,  $\text{Se}/\text{CdS}(\text{Se})$ ,  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x/\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}/\text{Se}_y\text{Te}_{100-y}$  típusú multirétegek elektromos és elektrofotográfiai tulajdonságait vizsgálták új, pl. az infravörös tartományban is használható elektrofotográfiai elven működő információrögzítő közegek kifejlesztése céljából [58,59]. A kutatások a multirétegek hő- és fényhatással szembeni stabilitásának vizsgálatára is kiterjedtek [60,61], mivel feltételezni lehetett, hogy a rétegek határain magasabb hőmérsékleten diffúzió indulhat meg, az arra hajlamos Se és  $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$  rétegek bekrisztályosodhatnak, a fény hatására pedig fotoindukált szerkezeti átalakulások történhetnek, amely jelenségek az elektromos tulajdonságok degradálódásához, megváltozásához vezethetnek.

Az elektromos és elektrofotográfiai tulajdonságok valamint a hőhatással szembeni stabilitás tekintetében a kísérletek nagyrészt igazolták az előzetes várakozásokat, a fény hatása viszont egyes multirétegek esetében meglepő volt. A [8] szerzői a He-Ne lézerrel történő besugárzás hatását vizsgálva  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x/\text{As}_2\text{S}_3$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) multirétegeken és kisszögű röntgendiffrakciós méréseik során azt tapasztalták, hogy a hőkezeléshez hasonlóan a lézerbesugárzás is interdiffúzióhoz vezet a rétegek között. Ugyanakkor a minta optikai tulajdonságai is megváltoztak – az elnyelési él nagyobb energiák felé tolódott el, a törésmutatója pedig csökkent. Ez is meglepő volt, mivel fény hatására a kalkogenid üvegek elnyelési él rendszerint a kisebb energiák felé tolódik el, a törésmutatója pedig növekszik. Hasonló éleltolódás volt megfigyelhető hőkezelés hatására is, a későbbiekben ugyanezeket a jelenségeket megfigyelték  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  és  $\text{As}_{0,06}\text{Se}_{0,94}/\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  multirétegekben is, ami arra engedett következtetni, hogy az elnyelési él nagyobb energiák felé történő eltolódása az interdiffúzió következménye. Itt szükséges megjegyezni, hogy a  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  esetében a rendhagyó elnyelési él-eltolódást már korábban is megfigyelték [62,63], azonban az általuk készített minták nem voltak elég jó minőségűek a fotoindukált diffúzió megfigyeléséhez, bár felemerült, hogy ez lehet a jelenség magyarázata [63].

Ezt követően az erre irányuló kutatásoknak Kökényesi és mtsai munkái adtak további lendületet, amelyekben az amorf kalkogenid, de különösen a  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  multirétegekben megfigyelhető fotoindukált interdiffúzióval kapcsolatos jelenségek optikai adattárolásra való felhasználásának lehetőségeiről számoltak be [7,64]. A  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  azzal emelkedett ki, hogy a két anyag rétegvastagságának megfelelő megválasztása az optikai paraméterek



változásán túl az interdiffúzió következtében mintegy 5 %-os térfogatnövekedést is megfigyeltek benne, ami 5-10-szer nagyobb, mint a homogén rétegekben tapasztalt térfogatváltozás. Ez rendkívül alkalmassá teszi fázis-hologramok rögzítésére és diffraktív optikai elemek előállítására. A 3.5 ábrán egy ilyen hologram felületének atomi-erő mikroszkóppal (AFM) készített képe látható [65].

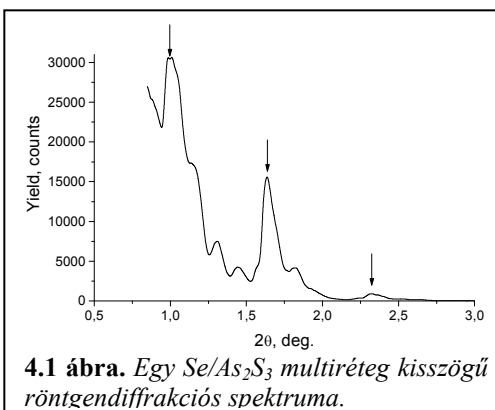
Ezzel párhuzamosan a jelenségek hátterének megértésére is történtek erőfeszítések. Többek között kiderült, hogy a lézerbesugárzás hatásának a multirétegek optikai tulajdonságaira három összetevője van: az egyes rétegekben végbemenő fotoindukált szerkezeti változások, amelyek sötétedéssel, azaz az elnyelési él kisebb energiák felé való eltolódásával járnak (csak a besugárzás kezdeti szakaszában és csak kis lézerintenzitások mellett figyelhető jól meg meg); a fotoindukált interdiffúzió, amely az elnyelési él ellentétes irányú eltolódásához, azaz világosodáshoz vezet; nagy intenzitásoknál a minta felmelegedése is az

interdiffúzió felgyorsulásához vezet. A második és a harmadik összetevő a úgy különböztethető meg, hogy a valódi fotoindukált diffúzió esetében a keveredés sebessége egyenesen arányos a beeső fényintenzitással, míg a harmadik komponens esetében ez a függés exponenciális [66,67].

## IV. A minták előállításához és vizsgálatához használt eszközök és módszerek

### IV.1. A mintákészítés

A vizsgálatokhoz használt rétegeket és multirétegeket vákuumpárolgatással állítottam elő, amely a Se és az As-S(Se) típusú üvegek tekintetében a legelterjedtebb módszer. Kiinduló anyagnak 99,999 %-os tisztaságú Se-t és ugyanilyen tisztaságú elemekből készített üvegeket használtam, amelyet az Ungvári Nemzeti Egyetem Szilárdtestelektronikai Tanszékén állítottak elő. Kezdetben a vékonyréteggészítést is ott végeztem egy ukrán-magyar Tét projekt keretében egy BYII-4 típusú vákuumpárolgató berendezésen. Később a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizikai Tanszékén is megépítettünk egy hasonló berendezés, a minták másik része ezen készült. A párolgatás váltóárammal fűtött tantál csónakokból történt  $1-3 \cdot 10^{-5}$  mbar vákuum mellett, a kondenzációs sebesség 1-10 nm/s volt. A felfűtés idejére a csónakokat árnyékolók takarták. Hordozóként Corning 7059 típusú speciálisan polírozott üveget és Si egykristálylapkákat használtam. A multirétegek készítésekor a párolgatás két elkülönített térrészben két csónakból történt, miközben a hordozók egy forgó tárcsa szállította körbe, ezáltal felváltva haladtak el a két csónak fölött. Az ungvári berendezésben a tárcsa mozgatása egy stabilizált fordulatszámú motorral történt. A debreceni berendezésben, az előállított multirétegek minőségének javítása érdekében továbbfejlesztettem ezt a belső elrendezést – a két térrész elszigetelését tökéletesítettem, az árnyékolók és a tárcsa mozgatását számítógéppel vezérelt léptetőmotorokkal oldottam meg. Ennek következtében élesebb határfelületű rétegeket sikerült készítenem – a minták kisszögű röntgendiffrakciós spektrumain jól megfigyelhető volt a második és harmad rendű csúcs is (4.1 ábra), szemben a korábbi mintákkal, amelyeknél rendszerint csak az első rendű csúcs volt megfigyelhető. A számítógépes rendszer további előnye volt, hogy egy párolgatás során akár négy különböző birétegvastagságú mintát is lehetett készíteni.



4.1 ábra. Egy Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> multiréteg kisszögű röntgendiffrakciós spektruma.

### IV.2. Ion- és lézerbesugárzás

A minták H<sup>+</sup> és D<sup>+</sup> ionokkal történő besugárzását a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizikai Tanszékének 200 kV-os lineáris gyorsítóján végeztem. A gyorsító főbb elemei a következők: rádiófrekvenciás ionforrás, kivonóoptika, gyorsítócső,

60°-os eltérítómágnes, kvadrupol lencse; részletesebb leírás a [68] munkában található. A lencsét követően a nyaláb egy diafragmán keresztül lépett be a kísérleti kamrába, a diafragma után egy folyamatosan forgó rézhálón haladt át, amely, egy kalibrálást követően, lehetővé tette a nyalábarám folyamatos monitorozását egy töltésintegrátor és számláló segítségével.

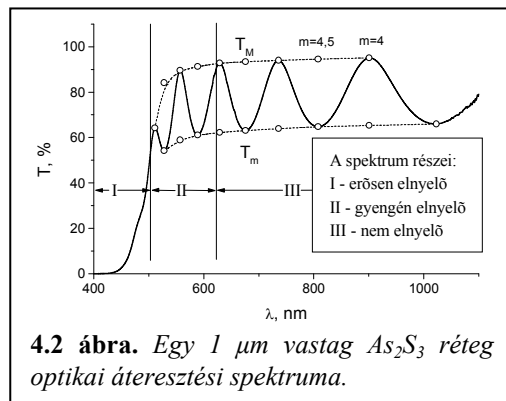
A minták lézeres besugárzására He-Ne ( $\lambda=633$  nm), Ar<sup>+</sup>-ion ( $\lambda=514$  nm) és szilárdtestlézereket ( $\lambda=532$  nm) használtam, amelyek nyalábintenzitását fókuszálással és semleges szűrőkkel szabályoztuk a céloknak megfelelően.

### IV.3. Optikai mérések

Munkám során többféle optikai jellegű mérést is végeztem. Ezek közül a legtöbb információt az átérésztési spektrumok (4.2 ábra) szolgáltatták, amelyeket a DE Alkalmazott Kémiai Tanszékének HP 8453 spektrofotométerén mértem és Swanepoel módszerével [69] értékeltem ki. Ennek lényege, hogy a szubsztrát  $s$  törésmutatóját ismerve a spektrum interferencia minimum ( $T_M$ ) és maximum ( $T_m$ ) értékeiből kiszámítható a réteg törésmutató-diszperziója és vastagsága<sup>‡</sup>, a interferenciától mentes tartományából pedig a réteg  $\alpha(\lambda)$  abszorpciós spektruma.

Első lépésként a (4.1) és (4.2) képletek segítségével az  $n^*$  és  $d^*$  értékeket számoljuk ki.

$$n^* = \left( N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right)^{1/2}, \text{ ahol } N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (4.1)$$



$$d^* = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (4.2)$$

$$2nd = m\lambda \quad (4.3)$$

Az  $n^*(\lambda)$  megadja a diszperziót a  $d^*$ -ok átlaga pedig a rétegvastagságot első közelítésben. Ezután a (4.3) képletből, kerekítve, meghatározzuk az egyes extrémumok  $m$  rendjét, amely egész vagy féltre végződő szám. Ezt

követően az  $m$ -értékek ismeretében az  $n$  helyére az  $n^*$ -ot véve a (4.3)-ból a  $d$ -re egy sor értéket kapunk, amelyek átlaga 0,2-0,5 %-os relatív hibával megadja a

<sup>‡</sup> A számításhoz a spektrum nem és kevésbé elnyelő szakaszát kell használni. Ha a minimum illetve maximumértékekre kvadratikus interpolációval borítófüggvényeket illesztünk (4.2 ábra), a  $T_M$  és  $T_m$  értéke a borítófüggvények értékével helyettesíthetők, azonban, hogy az  $m$ -re egész vagy félegész kapjunk, célszerű, hogy a kettő közül az egyik valós extrémum legyen.

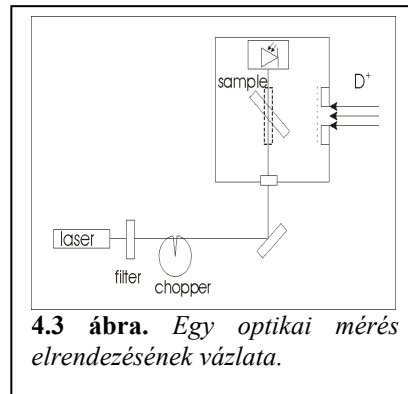
rétegvastagságot. Ezt visszahelyettesítve a (4.3)-ba, megkapjuk a törésmutató-diszperziót.

Az  $\alpha(\lambda)$ -t a következő képlet adja meg:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \frac{(n+1)^3(n+s^2)}{16n^2s} T(\lambda). \quad (4.4)$$

Az optikai mérések másik típusa az volt, mikor egy adott hullámhosszon (jellemzően valamelyik lézer hullámhosszán) a rétegek által áteresztett vagy visszavert fény intenzitásának időbeli változását vizsgáltam a réteget érő különböző külső tényezők (ion-, lézerbesugárzás, hőkezelés) hatása közben. Az

ehhez használt berendezések meglehetősen szokványosak, egyszerűek voltak – lézer(ek)ből, lencséből, tükrökből, színsemleges szűrőkből, nyalábmegszakítóból, fotodiódá(k)ból, kemencéből, cseppfolyós nitrogénes kriosztátból, Peltier-hűtőelemből, kiszolgáló és mérőegységekből álltak az adott mérés szükségletei szerint. Egy ilyen, az ion- és a lézerbesugárzás hatásának összehasonlító méréséhez használt elrendezés vázlatát a 4.3 ábrán látható.



**4.3 ábra.** Egy optikai mérés elrendezésének vázlatát.

#### IV.4. Optikai mérések magas nyomáson

A magas nyomású optikai méréseknél a DE Szilárdtestfizikai Tanszékének háromlépcsős gázkompresszorát és 1 cm<sup>3</sup> térfogatú két-zafírablakos magasnyomású kamráját használtuk, amely köré egy optikai mérőrendszert (lásd fentebb) építettünk. A munkagáz 99,999 %-os nitrogén volt.

#### IV.5. Raman-spektroszkópiai mérések

A Raman-spektroszkópiai mérések az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetének Leica DM/LM mikroszkóppal összekapcsolt Renishaw 1000 típusú Raman-spektrométeren történtek, amely a visszaszórt fény detektálását teszi lehetővé. A gerjesztéshez egy 785 nm-es hullámhosszú szilárdtestlézer szolgált.

#### IV.6. Fotolumineszcencia mérések

A fotolumineszcencia spektrumok Bangalorban, az Indiai Tudományos Intézet Fizika Osztályának MIDAC gyártmányú Fourier-transzformációs spektrométeren voltak felvéve. Gerjesztésül egy 0,1 W/cm<sup>2</sup> teljesítménysűrűségű Ar<sup>+</sup> ion lézernyaláb ( $\lambda=514$  nm) szolgált. A mintákat egy optikai ablakkal rendelkező cseppfolyós He kriosztát segítségével hűtöttük le a méréshez szükséges 4 K-re.

## IV.7. Röntgendiffrakciós mérések

A röntgendiffrakciós mérések MTA Atommagkutató Intézete és a DE Szilárdtestfizikai Tanszék laboratóriumában, egy Siemens  $\text{CuK}_\alpha$  röntgensóból és egy  $\theta$ - $2\theta$  goniométerből álló berendezésen történtek. A röntgendiffrakciót főképpen multirétegek kisszögű röntgendiffrakciós spektrumainak mérésére használtuk, amelyből következtetni tudtunk azok periodicitására, a határfelületek élességére, meg tudtuk állapítani a birétegvastagságukat, a spektrumok hőkezelés vagy besugárzások hatására történő változásából pedig az interdiffúziós együtthatót is.

Nevezetesen, a  $\Lambda$  birétegvastagságot a módosított Bragg-egyenlet adja meg:

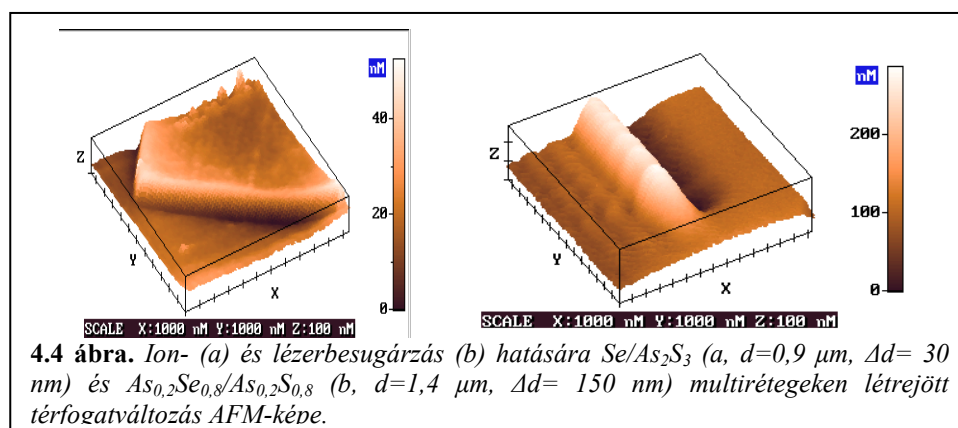
$$\sin^2 \theta = \left[ \frac{n\lambda}{2\Lambda} \right]^2 + 2\delta, \quad (4.5)$$

ahol  $\theta$  a csúcsok helyzetéhez tartozó szög,  $n$  a reflexió rendje,  $\lambda$  a röntgensugárzás hullámhossza,  $1-\delta$  pedig a szuperrács átlagos törésmutatójának valós része [70]. Az interdiffúziós együttható pedig az első rendű kisszögű csúcs intenzitáscsökkenésének sebességéből számolható ki:

$$\check{D} = -\frac{\Lambda^2}{8\pi^2} \frac{d}{dt} \left[ \ln \left( \frac{I(t)}{I_0} \right) \right]. \quad (4.6)$$

## IV.8. Atomi-erő mikroszkópos mérések

A minták felületének illetve a lézer- és ionbesugárzás okozta vastagságváltozás vizsgálatára a DE Szilárdtestfizikai Tanszék NT-MDT SP47-es atomi-erő mikroszkópját (AFM) használtam. A mérések többnyire kontakt üzemmódban történtek. A vastagságváltozás vizsgálatához a rétegeket egy a felületükre helyezett  $40 \times 40 \mu\text{m}$ -es lyukméretű hálón keresztül sugároztam be. A besugárzott rész sarkainak vizsgálatával így megállapítható volt a vastagságváltozás előjele és nagysága is (4.4 ábra).



## V. Ionbesugárzás hatása homogén amorf kalkogénid rétegek szerkezetére és optikai tulajdonságaira

A doktori munkám során vizsgált kérdések egyike az volt, hogy milyen optikai és szerkezeti változásokat okoz a közepes energiájú  $H^+$  és  $D^+$  ionokkal történő besugárzás homogén amorf kalkogénid rétegekben. Kísérleteink során kimutattuk, hogy az optikai paraméterek ion-besugárzás okozta változásai nagyon hasonlóak a fotoindukált változásokhoz. Az  $As_2S_3$  rétegek esetében Raman-spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk azt is, hogy az optikai változások hasonlósága a szerkezeti átalakulások hasonlóságával is párosul. A következőkben ezen kísérletek eredményeit mutatom be.

$As_2S_3$ ,  $AsSe$  és  $Se$  rétegeken végeztünk ilyen méréseket. Az  $As_2S_3$  és  $AsSe$  rétegekre nagyon hasonló eredményeket kaptunk [71,72], elsőként ezekre térek ki. A  $Se$  rétegek viselkedése némileg eltérő volt, ezért ezt később külön tárgyalom.

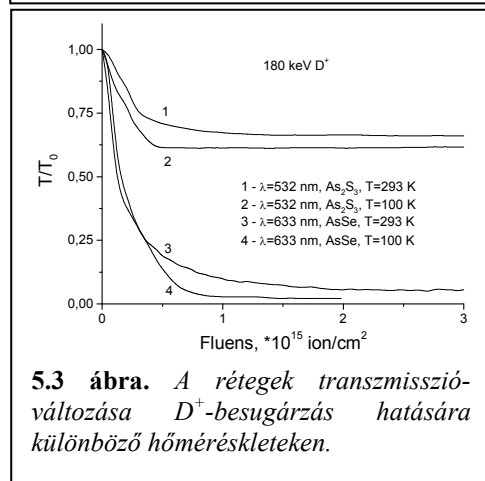
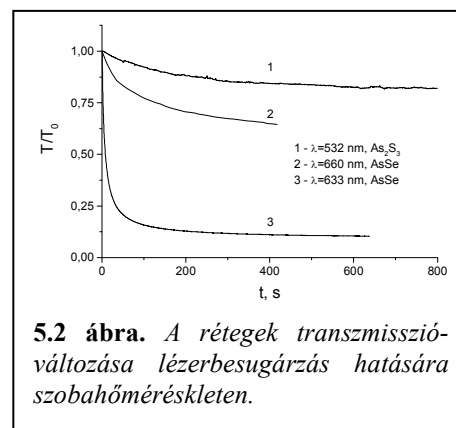
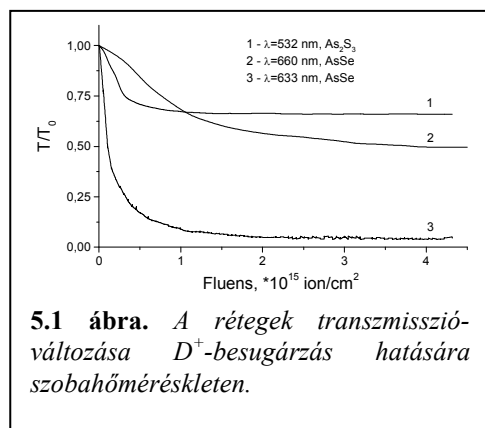
### V.1. $As_2S_3$ és $AsSe$ rétegeken végzett vizsgálatok

Kísérleteink során elsőként azt vizsgáltuk, hogyan változik az  $AsSe$  illetve  $As_2S_3$  rétegek átteresztése  $H^+$  és  $D^+$  ionokkal történő besugárzás hatására. Ennek érdekében, az előző fejezetben már ismertetett kísérleti elrendezésben (4.3 ábra), az ionbesugárzás közben a rétegeket a hordozón keresztül lézernyalábbal világítottuk meg, amely a rétegen áthaladva egy  $Si$  fotodiódára esett. Az  $AsSe$ -hez egy 633 nm hullámhosszúságú He-Ne lézert, az  $As_2S_3$ -hoz pedig egy 532 nm hullámhosszú félvezető lézert használtunk. A lézerek intenzitását semleges szűrőkkel csökkentettük olyan mértékűre, amely már nem okozott fotoindukált sötétedést a mérésekhez szükséges idő alatt. A méréseket 1  $\mu m$  vastag rétegeken végeztük, amelyek (anyagoként) egyazon párologtatás során készültek, így minden tekintetben egyformák voltak. Az ionok energiája 180 keV a nyalábáram sűrűsége pedig 100-200 nA/cm<sup>2</sup> ( $6,25 \cdot 10^{11}$ - $1,25 \cdot 10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup>s) volt.

Számos mérést hajtottunk végre változatos körülmények mellett: hőkezeletlen illetve hőkezelt mintákon, szobahőmérsékleten illetve úgy, hogy a mintatartót folyékony nitrogénnel hűtöttük (a mintán mérve kb. 100 K). Egyes mintákat többször is besugároztunk illetve hőkezeltünk egymást követően. Mindkét anyag esetében sötétedést tapasztaltunk a besugárzás hatására. Az  $AsSe$  rétegek esetében ez szabad szemmel is jól megfigyelhető volt. Ez a mérés során az átteresztés monoton csökkenésében jelentkezett, amely néhányszor  $10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>-es fluens követően elért egy telítési értéket. Az 5. 1 ábrán egy-egy ilyen tipikus átteresztéscsökkenést mutató görbe látható. Az átteresztéscsökkenést a megszokott módon, a kezdeti értékhez viszonyítva ábrázoltam. Az  $AsSe$  esetében 660 nm-es hullámhosszon is végeztünk méréseket egy kis lézerciódá segítségével, amelyet a kamrán belül helyeztünk el [73]. Az összehasonlítás kedvéért egy ilyen mérés eredményét is feltüntettem az ábrán. Ebből az összehasonlításból az látszik, hogy a transzmissziócsökkenés mértéke és annak gyorsasága, kinetikája (ami pl. a telítési érték felének eléréséhez szükséges fluens, vagy, fény esetében, besugárzási idő,

illetve elnyelt energia értékével jellemezhető) annak is függvénye, hogy milyen hullámhosszon végezzük a mérést. Ezutóbbi azonban nem meglepő, ugyanez figyelhető meg a fényel stimulált sötétedés esetében is (5. 2 ábra).

Összességében, ezen kísérletsorozat során két fontos megfigyelést tettünk. Az egyik az volt, hogy az általunk változtatott körülmények csak kis befolyással voltak a jelenség lefolyását, kinetikáját illetve mértékét illetően. A  $H^+$  és  $D^+$ -os besugárzások szinte teljesen azonos eredményt hoztak. A minta lehűtése is csak minimális eltérést okozott a sötétedési kinetikákban (5. 3 ábra). Az AsSe esetében az előhőkezelt mintáknál az áteresztéscsökkenés mértéke mintegy 30 %-kal kisebb volt mint a nem hőkezeltéknél, míg az  $As_2S_3$  esetében az előhőkezelésnek sem volt jelentősebb hatása. A másik fontos megfigyelésünk az volt, hogy a  $T_g$ -hez közeli hőmérsékleteken végzett 0,5-1 órás hőkezelés hatására a rétegek áteresztése részben (a nem előhőkezelt mintáknál, az első besugárzást követően) vagy egészen (az előhőkezelt mintáknál) visszaáll az eredeti, besugárzást megelőző értékre. Ezt követően az újabb besugárzás újra előidézi a sötétedést, tehát a fotoindukált sötétedéshez hasonlóan ez is egy reverzibilis folyamat.



Már a legelső ion-besugárzásos kísérleteink eredményei láttán felvetődött a gondolat, hogy az ionbesugárzás által kiváltott optikai változások, és esetleg az azok háttérben álló szerkezeti átalakulások valamiféle hasonlóságot mutatnak a fotoindukált sötétedéssel illetve az azt kiváltó szerkezeti átalakulásokkal. Ezért, az ion-besugárzásos mérésekkel párhuzamosan valamennyi esetben megmértük a fotoindukált sötétedés kinetikáját is. Mindehhez csak annyit kellett tennünk, hogy a transzmisszió mérésére szolgáló

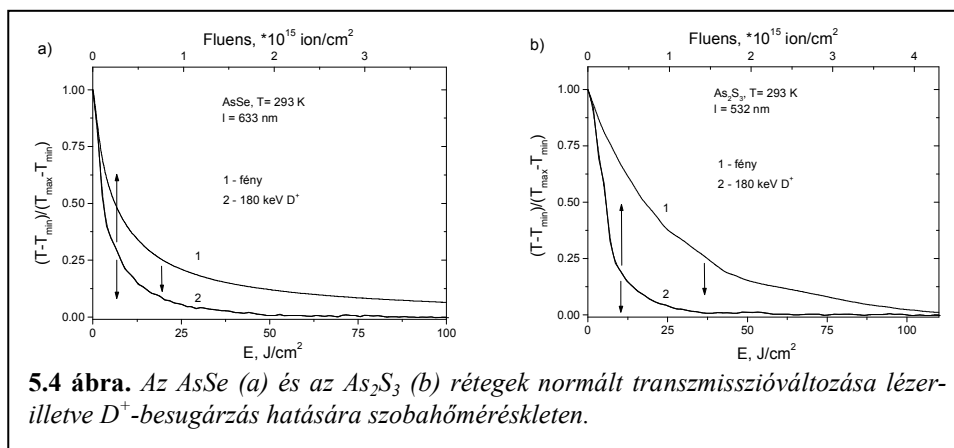
lézerek útjából eltávolítottuk az intenzitáscsökkentő szűrőket. Az elvégzett mérések megerősítették ezt a feltételezést. Bár az ion és fény okozta áteresztéscsökkenés mértéke különbözött, a mérési körülmények és a minta termikus előtörténetének hatása hasonló volt. A részletesebb elemzés során az is kiderült, hogy az azonos körülmények között mért sötétedési kinetikák, az alacsony hőmérsékleten mért görbék kivételével, elég jól összekálázódnak az  $(I-I_{min})/(I_{max}-I_{min}) = f(E)$  koordináarendszerben (3.4 ábra), ahol  $E$  a fény vagy az ionok által egységnyi felületű rétegben leadott/elnyelt energiát jelenti. Az  $E$ -t az ionok esetében a széleskörűen alkalmazott SRIM/TRIM programcsomag segítségével számoltam ki, úgy hogy az egy ion által leadott  $\Delta E$  energiát (ezt adta meg a SRIM) felszoroztam az  $1 \text{ cm}^2$  felületre az adott pillanatra beesett ionok számával, azaz a  $\Phi$  fluenssel

$$E = \Delta E \Phi . \quad (5.1)$$

A fény esetében pedig a

$$E \approx (1 - R)I_0 t \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos 45^\circ}\right) \quad (5.2)$$

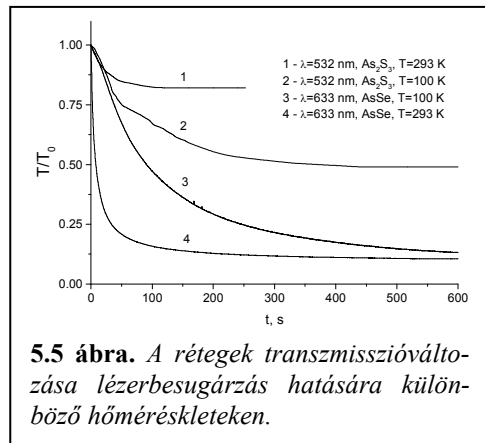
képletet<sup>§</sup> alkalmaztam, ahol  $I_0$  a beeső fény átlagos teljesítménysűrűsége,  $t$  az eltelt idő,  $d$  a rétegvastagság  $R$  a réteg reflexió,  $\alpha$  pedig az abszorpciós együtthatója.



**5.4 ábra.** Az  $AsSe$  (a) és az  $As_2S_3$  (b) rétegek normált transzmisszióváltozása lézer- illetve  $D^+$ -besugárzás hatására szobahőmérsékleten.

<sup>§</sup> A képlet csak megközelítőleg pontos, mivel nem veszi figyelembe az  $\alpha$  és  $R$  változását a besugárzás közben.

Fentebb említettem, hogy alacsony hőmérsékleten mért kinetikák eltértek egymástól a fény és az ionbesugárzás esetében. Az ionbesugárzás esetében az alacsony hőmérsékleten mért kinetika alig tért el a szobahőmérsékleten mérttől (5.3



átalakulást. Mivel az ionok, sőt az általuk kilökött másodlagos ionok, elektronok is relatíve nagy energiájúak, az elektronállapotok sűrűségeloszlásának ilyen kis mértékű megváltozása semmilyen hatást nem gyakorol az optikai változások háttérében álló folyamatokra, azok mind alacsony mind szobahőmérsékleten közel egyforma, a maximálisához közeli hatékonysággal zajlanak. Hasonlóképpen az irodalomban is ismert, hogy minél nagyobb fotonenergiájú gerjesztőfényt használunk, a fotoindukált sötétedés kinetikájának időállandója annál kevésbé függ a hőmérséklettől, továbbá, hogy a különböző fotonenergiákhoz tartozó időállandók annál kevésbé különböznek, minél magasabb a hőmérséklet [36]. Esetünkben már szobahőmérsékleten közel vannak a fény illetve az ion-besugárzás okozta sötétedés kinetikáinak időállandói.

Érdeemes megemlíteni, hogy a fotoindukált transzmisszióváltozásra vonatkozó mérési adataink jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal.

Az eddig bemutatott eredmények egy adott hullámhosszon mért sötétedésre vonatkoztak. Egy másik kísérletsorozatban a törésmutató és az optikai tiltott sáv változásának meghatározásának céljából a rétegek áteresztési spektrumait mértük különböző dózisu besugárzásokat követően. Ezen minták vastagsága is  $1 \mu\text{m}$  volt. A besugárzások két különböző módon történtek a  $2,9 \cdot 10^{14}$ - $2 \cdot 10^{16}$  ion/ $\text{cm}^2$  fluenstartományban  $\text{D}^+$  és  $\text{H}^+$  ionokkal, szobahőmérsékleten. Az ionáramsűrűség ebben a kísérletsorozatban is  $100$ - $200$  nA/ $\text{cm}^2$  volt.

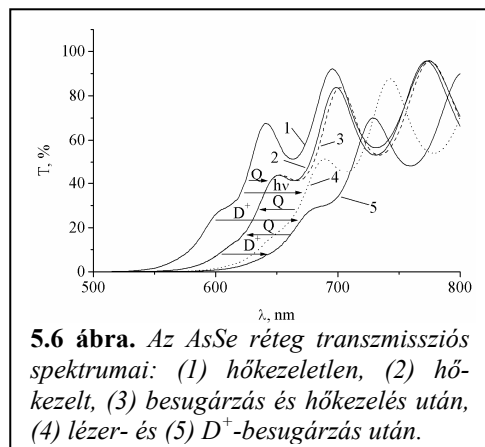
Az egyik mintasorozatot (a továbbiakban A sorozat)  $180$  keV-es ionokkal sugároztuk be. A minták síkja merőleges volt az ionnyaláb irányára. Így az ionok, amelyek behatolási mélysége SRIM/TRIM számítások szerint mindkét anyagban kb.  $1,5$ - $1,7 \mu\text{m}$ , átrepültek a rétegen és a hordozóban fékeződtek le.

Az irodalomból ismert volt néhány próbálkozás  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  illetve  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  rétegek  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$  keverékplazmákból történő kémiai leválasztásos előállítására [74]. Azt tapasztalták, hogy az ilyen módon előállított néhány atomi

százalék hidrogént is tartalmazó rétegek optikai tiltott sávja elég jelentősen, akár 0,2 eV-al is szélesebb lehet a párologtatással előállított rétegekénél. Ebből kiindulva célszerűnek tartottuk megvizsgálni, hogy a rétegben lefékeződő és az oda beépülő H és D atomok befolyásolják-e a besugárzott réteg optikai tulajdonságait, és ha igen, akkor ez miben nyilvánul meg. Ehhez egy másik mintasorozatot (a továbbiakban B sorozat) 110 keV energiájú  $D^+$  és  $H^+$  ionokkal implantáltunk különböző szögek alatt (a minta merőlegese és a nyaláb közötti szög  $0^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$ , és  $70^\circ$  volt). Az utóbbinak az volt a célja, hogy a mintát megközelítőleg homogén módon töltsük föl a lefékeződött atomokkal, mivel az optikai tulajdonságok így számolhatók nagy pontossággal az előző fejezetben leírt módszerrel.

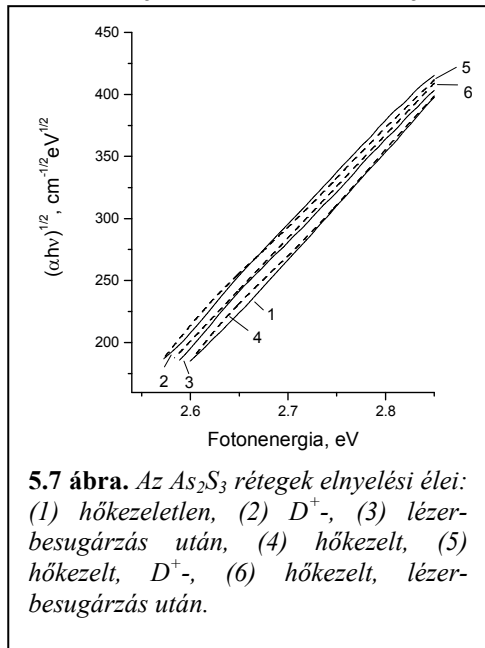
Mindkét esetben elvégeztük a kísérleteket hőkezeletlen és előhőkezelt mintákon is. A  $H^+$ -al és a  $D^+$ -al besugárzott rétegek paraméterei a mérési pontosságon belül megegyeztek, ezért a továbbiakban az eredmények bemutatásánál főképpen  $D^+$ -os besugárzásokra szorítokozok. Úgyszintén, az AsSe és az  $As_2S_3$  rétegek esetében kapott eredmények hasonló jellege miatt, egyes ábrákon csak az egyik vagy másik anyagra vonatkozó eredményeket mutatom be.

Foglalkozunk először az A mintasorozattal. Az egy hullámhosszon végzett mérésekhez hasonlóan itt is azt tapasztaltuk, hogy az ionbesugárzás okozta optikai változások a hőkezeletlen mintákban részben az előhőkezelt mintákban pedig teljesen reverzibilisek, illetve egyéb tekintetben is hasonlóak a fény hatására történő optikai változásokhoz, azoktól csak nagyságukat tekintve térnek el. Ezt illusztrálja a 5.6 ábra, amelyen egy hőkezeletlen AsSe réteg áteresztési spektruma látható deuteronokkal történő besugárzás előtt, után, egy egyórás  $170^\circ C$ -os hőkezelés és egy ismételt besugárzás, illetve egy He-Ne lézerrel történt besugárzás után. Látszik, hogy a spektrum a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el, a fény hatására kisebb, az ionok hatására pedig valamivel nagyobb mértékben. A hőkezelést követően a fényvel és a  $D^+$  ionokkal besugárzott réteg spektruma ugyanazon helyzetbe tér vissza, a következő besugárzások pedig már csak kisebb mértékű, de teljesen reverzibilis eltolódást váltanak ki.

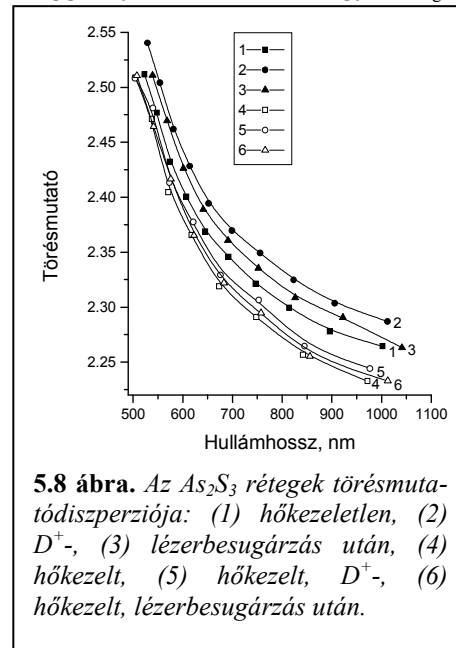


A 5.7 ábrán az  $As_2S_3$  réteg elnyelési élének eltolódása látható fény illetve  $D^+$  besugárzást követően Tauc féle ábrázolásban. Az adatok minden esetben jól illeszkedtek a 2.4 formulával leírható egyenesre, ami azt mutatja, hogy az elektronállapotok eloszlásának jellege nem változott, csak az optikai tiltott sáv lett kisebb (lásd 5.2 táblázat). A rétegek törésmutatója mind a fényvel mind az ionokkal történő besugárzás hatására növekedett a teljes vizsgált (az áteresztési spektrum interferenciáiból számolható) hullámhossztartományban (5.8 ábra).

Az 5.9 ábra az  $E_g$  és egy tetszőlegesen kiválasztott hullámhosszon mért törésmutatójának változását mutatja a fluens függvényében. Látszik, hogy az  $E_g$  és



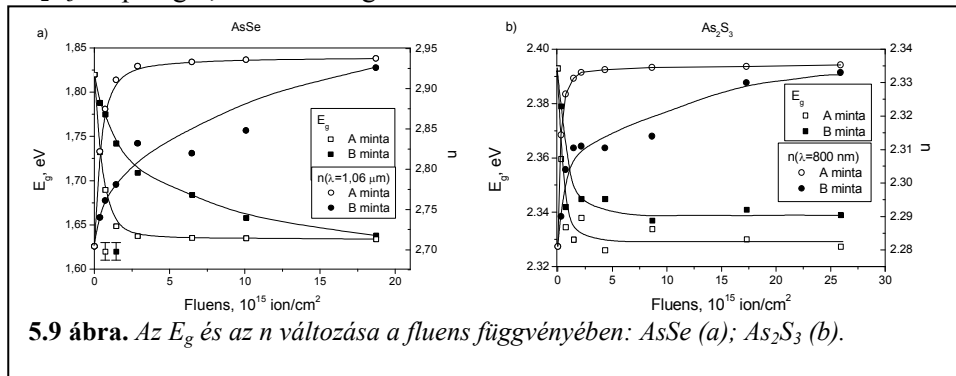
**5.7 ábra.** Az  $As_2S_3$  rétegek elnyelési élei: (1) hőkezeletlen, (2)  $D^+$ , (3) lézerbesugárzás után, (4) hőkezelt, (5) hőkezelt,  $D^+$ , (6) hőkezelt, lézerbesugárzás után.



**5.8 ábra.** Az  $As_2S_3$  rétegek törésmutatódiszperziója: (1) hőkezeletlen, (2)  $D^+$ , (3) lézerbesugárzás után, (4) hőkezelt, (5) hőkezelt,  $D^+$ , (6) hőkezelt, lézerbesugárzás után.

az  $n$  változása jól korrelál egymással. A változások telítődése itt is néhányszor  $10^{15}$   $\text{ion}/\text{cm}^2$ -es fluensnél következik be.

A besugárzás hatására a minta vastagsága is megváltozik, amint azt néhány AFM-mérés kapcsán tapasztaltuk. Hasonlóan a jól ismert fotoindukált térfogatváltozáshoz, az ionok hatására is tágulás tapasztalható. A térfogatváltozások mértéke is hasonló,  $4 \cdot 10^{15}$   $\text{ion}/\text{cm}^2$ -es  $D^+$ -os besugárzás hatására AsSe-en 0,8 %-os,  $As_2S_3$ -on pedig 0,6 %-os térfogatnövekedést mértem.



**5.9 ábra.** Az  $E_g$  és az  $n$  változása a fluens függvényében: AsSe (a);  $As_2S_3$  (b).

Ez annyiban érdekes, hogy a térfogat növekedése a Klausius-Mosotti összefüggés értelmében a törésmutató csökkenésével kell hogy járjon és fordítva. Ez így is szokott lenni – ion és egyéb részecske-besugárzás hatására oxidüvegek és egyéb nemkristályos anyagok térfogata rendszerint csökken a törésmutatója pedig növekszik, a kristályoknál pedig fordítva [20,75]. Mi ellenben azt kaptuk, hogy az

ionbesugárzás hatására mind a törésmutató mind a térfogat növekszik. A [9] cikk szerzői hasonló viselkedést tapasztaltak 113 keV-es  $\text{He}^+$  ionokkal besugárzott ( $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>)  $\text{As}_2\text{S}_3$  esetében, bár a törésmutatóváltozást nem mérték meg, csak a besugárzott keskeny csík hullámvezetéséből következtettek annak előjelére. Ez a viselkedés elég ritka és a kalkogenid üvegek, pontosabban az azokban tapasztalható fotoindukált szerkezeti átalakulások egyik jellemző tulajdonsága, így egy lényeges momentumnak tekinthető a fény és az ionbesugárzás okozta változások természetének valamint mechanizmusának hasonlóságának megítélése tekintetében.

Wemple és DiDomenico kimutatta, hogy sok kovalens és ionos kötés szerkezetű anyag törésmutató diszperziója  $n(h\nu)$  az elnyelési élük közelében jól leírható egy egyoszillátoros modell segítségével [76,77]

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_0^2 - (h\nu)^2}{E_0 E_d}, \quad (5.3)$$

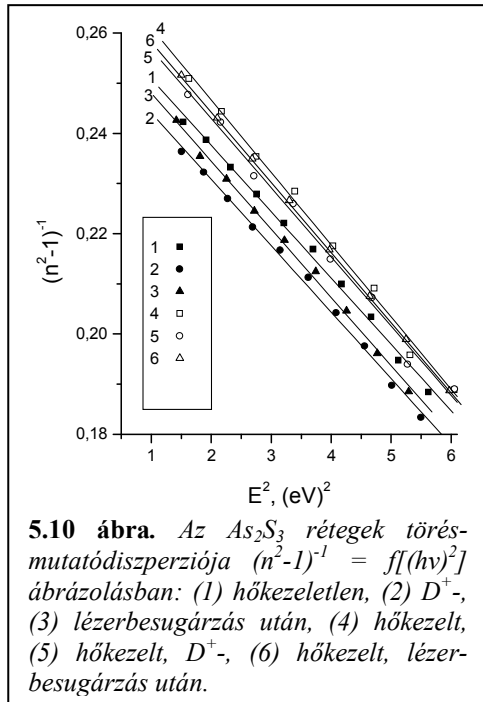
ahol  $E_0$  az effektív oszcillátorenergia ( $E_0 \approx 2E_g$ ),  $E_d$  pedig az un. diszperziós energia, amely az anyag kötéstípusával és szerkezetével hozható kapcsolatba

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e, \quad (5.4)$$

ahol  $N_c$  a kation koordinációs száma,  $Z_a$  az anion formális vegyértéke,  $N_e$  az egy anionra jutó vegyértékelektronok száma,  $\beta$  pedig egy állandó, amely értéke kovalens anyagok esetében 0,37. Kísérletileg az  $E_0$  és  $E_d$  úgy határozhatók meg, hogy az  $(n^2 - 1)^{-1}$ -t a  $(h\nu)^2$  függvényében ábrázoljuk. Az adatokra illesztett egyenes irántangense így az  $1/E_0 E_d$ -t, az ordinátatengellyel való metszéspontja pedig az  $E_0/E_d$ -t adja.

A kalkogenid félvezetők esetében az  $E_d$  különösen érzékeny a szerkezeti különbségekre, azon belül a molekulaközi kölcsönhatások intenzitására és a középtávú rendre, olyannyira, hogy a kémiai szempontból indokolt  $N_c = 2$  helyett a kristályos Te esetében az  $N_c = 4$ , a Se esetében az  $N_c = 3,3$  effektív koordinációs szám elégíti ki a (5.4) összefüggést. A kristályos  $\text{As}_2\text{S}_3$  esetében az  $N_c$  értéke 3,6-nak adódik a kémiailag indokolt 3 helyett. Az effektív  $N_c$  magas értékét a szomszédos láncokban, rétegekben lévő, az adott atomokkal kovalens kötést nem alkotó, a második koordinációs szférához tartozó szomszédos atomokkal való relatíve erős intermolekuláris kölcsönhatás okozza, mivel ezek az atomok nem sokkal vannak nagyobb távolságra az első szomszédoknál. Üvegállapotban az intermolekuláris kölcsönhatás gyengülése miatt, illetve a rövid és középtávú rend megváltozása miatt az effektív koordinációs szám drasztikusan lecsökken a  $N_c(\text{Te}) = 2,2$ ,  $N_c(\text{Se}) = 2,1$ ,  $N_c(\text{As}_2\text{S}_3) = 3,2$  értékekre [77].

Az  $N_c$  ilyen fokú érzékenysége a szerkezeti változásokra alkalmassá teszi a Wemple-DiDomenico módszert az olyan kismértékű szerkezeti változások nyomon követésére is mint a különböző külső behatások által indukált szerkezeti változások a kalkogenid üvegekben [78-80].



úgy az előhőkezelt, mint a hőkezeletlen mintákban, míg a hőkezelés hatására csökkent az effektív koordinációs szám. Korábban, a [78-80] szerzői is hasonló eredményre jutottak a fotoindukált változások tekintetében. Érdemes megemlíteni, hogy a tömbi  $As_2S_3$  üvegre jellemző  $N_c=3,2$ -nél mintegy 0,8-0,9-el kisebb értékeket kaptunk, amely immár kevesebb volt a névleges háromnál is. Ez azzal magyarázható, hogy a vékonyréteg szerkezete más mint a tömbi üveg szerkezete, kémiai és topológiai is rendezetlenebb, inhomogénebb, jobban klaszterekre tagolt, gyengébb intermolekuláris kölcsönhatás jellemzi. A hőkezeletlen minta első hőkezelése során, mint az a következőkben a Raman-spektrumok elemzéséből is kiderül, bonyolult és sokrétű szerkezeti átalakulások történnek, amit nehéz egyetlen paraméter, az  $N_c$  változása alapján rekonstruálni, a besugárzások hatására történő  $N_c$ -növekedés azonban az intermolekuláris kölcsönhatások növekedésére utal. Ez összhangban van azzal, hogy a fotoindukált szerkezeti átalakulásokat jellemzően mikrokeménység-növekedés kíséri [1]. Egy alkalommal mi is végeztünk mikrokeménység-mérést egy  $As_2S_3$ -rétegen, ami 30 %-os mikrokeménység-növekedést jelzett  $D^+$ -al besugárzott területen.

Hogy többet tudjunk meg a rétegekben végbemenő stimulált szerkezeti átalakulásokról megmértük azok Raman-spektrumait a fény és ionbesugárzás előtt és azt követően is. Az 5.11a ábrán a hőkezeletlen  $As_2S_3$  rétegek spektrumai láthatóak. Az 5.11b ábrán ugyanezen rétegek spektrumai láthatók, amelyeket azok hőkezelése illetve másodszori és harmadszori besugárzását és hőkezelését követve vettünk fel. Összehasonlításképpen egy tömbi  $As_2S_3$  üveg azonos módon mért

Az általunk vizsgált minták közül csak az  $As_2S_3$  volt alkalmas ilyen vizsgálatokra. Az  $AsSe$  rétegek átérésztési spektrumaiban az általunk használt spektrofotométer mérésstartományában nem volt a paraméterek kellően pontos meghatározásához elegendő számú interferencia maximum illetve minimum. Az  $As_2S_3$  esetében viszont sikerült kimutatnom az  $N_c$  változását mind a fény mind az ionbesugárzás következtében.

Az 5.10 ábrán a diszperziós görbék láthatók  $(n^2-1)^{-1} = f[(hv)^2]$  ábrázolásban. Az egyes minták  $E_0$ ,  $E_d$  és  $N_c$  értékei az 5.1 táblázatban foglaltam össze. Ugyanitt feltüntettem a minták Tauc féle optikai tiltott sáv szélességét ( $E_g$ ) is. Látszik, hogy az egyes pontok jól illeszkednek az egyenesekre. Mind a fényvel mind az ionokkal történő besugárzás az  $N_c$  növekedéséhez vezetett

spektrumát is feltüntettem. A besugárzások 180 keV-es  $H^+$  és  $D^+$  ionokkal történtek, a fluens  $4 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> volt. Az optikai mérésekhez használt mintáktól eltérően ezen minták egykristály Si hordozóra készültek. Az üveggel ellentétben a Si visszaverte a gerjesztő lézer fényét, ezzel megduplázva a gerjesztés hatékonyságát. További előnye volt az üveg hordozóval szemben, hogy csak egy jól meghatározott Raman-csúcsot adott, amely jól elkülönült az  $As_2S_3$  csúcsaitól. A reverzibilis fotoindukált szerkezeti átalakulások kimutatása még így is csak vastagabb mintákon sikerült. A rendelkezésre álló maximális ionenergia (180 keV) és az ahhoz tartozó behatolási mélység ( $\sim 1,7 \pm 0,2 \mu m$ ) miatt azonban a túlságosan vastag réteg sem lett volna célszerű. Az 5.11 ábrán egy  $3 \mu m$  vastag réteg spektruma látható, amelyen mind a fény mind az ionbesugárzás indukált reverzibilis hatások jól észrevehetők és összehasonlíthatók. A reverzibilis fotoindukált hatásokat kivéve az  $1 \mu m$ -rétegek Raman-spektrumaiban is megfigyelhetők voltak az ábrákon látható változások.

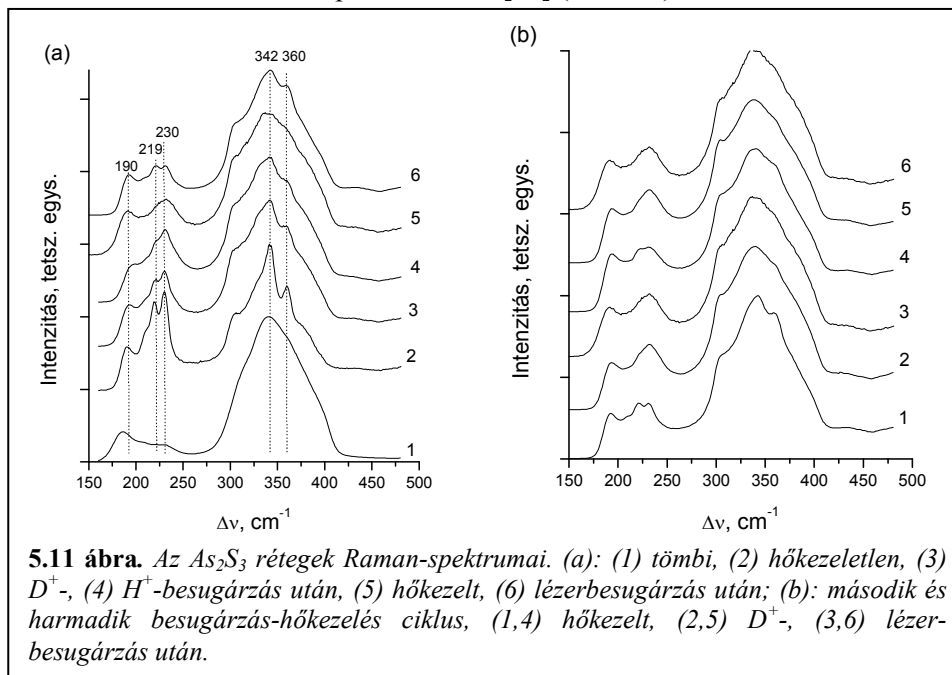
**5.1 Táblázat.** Az optikai tiltott sáv ( $E_g$ ) és a Wemple-DiDomenico paraméterek változása  $As_2S_3$  és  $AsSe$  rétegekben ion- és lézer-besugárzás hatására

| Minta                           | $E_g$ , eV | $E_0$ , eV | $E_d$ , eV | $N_c$ |
|---------------------------------|------------|------------|------------|-------|
| $As_2S_3$                       |            |            |            |       |
| Hőkezeletlen                    | 2,39       | 4,43       | 16,63      | 2,41  |
| $D^+$ -besugárzott              | 2,35       | 4,41       | 17,13      | 2,48  |
| Fénnyel besugárzott             | 2,36       | 4,39       | 16,77      | 2,43  |
| Hőkezelt                        | 2,39       | 4,37       | 15,87      | 2,30  |
| Előhőkezelt, $D^+$ -besugárzott | 2,33       | 4,36       | 16,03      | 2,32  |
| Előhőkezelt, fénnel besugárzott | 2,36       | 4,36       | 15,96      | 2,31  |
| $AsSe$                          |            |            |            |       |
| Hőkezeletlen                    | 1,82       | -          | -          | -     |
| $D^+$ -besugárzott              | 1,63       | -          | -          | -     |
| Fénnyel besugárzott             | 1,67       | -          | -          | -     |
| Hőkezelt                        | 1,76       | -          | -          | -     |
| Előhőkezelt, $D^+$ -besugárzott | 1,63       | -          | -          | -     |
| Előhőkezelt, fénnel besugárzott | 1,68       | -          | -          | -     |

A spektrumokból mindenekelőtt jól látszik, hogy a rétegek szerkezete, különösen a hőkezeletlené, elég jelentősen különbözik a tömbi anyagétól. A hőkezeletlen réteg spektruma a tömbi  $As_2S_3$  széles sávjaira szuperponálódott viszonylag éles csúcsokból áll. Ezek olyan, az  $As_2S_3$  gőzében jelen lévő, arzénben és kénben gazdag klaszterek ( $As_n$ ,  $As_4S_4$ ,  $S_n$  gyűrű és láncszerű klaszterek)

jelenlétét jelzik, amelyek nem tudtak polimerizálódni a réteg kondenzációja során [16]. Ezek az éles csúcsok a hőkezelés vagy megvilágítás hatására eltűnnek (5.11a ábra 5 és 6 görbe). Mint ahogy arra korábban kitértem, ez jól ismert az irodalomban is [16,81]. A hőkezelt és a megvilágított minta spektruma már közelebb áll a tömbi mintáéhoz, de még mindig nem azonos azzal, és egymástól is különbözik. Hasonló változások figyelhetők meg az ionbesugárzás hatására is (5.11a ábra 3 és 4 görbe). A 290 és 410  $\text{cm}^{-1}$  közötti széles csúcsokhoz viszonyítva gyengülnek a 219, 190 és 230  $\text{cm}^{-1}$ -nél található csúcsok, az utóbbi kettő el is tolódik 193 illetve 231  $\text{cm}^{-1}$ -re és ki is szélesedik. A 342 és 360  $\text{cm}^{-1}$ -es csúcsok szintén gyengülnek és kiszélesednek. A végeredmény nagyon hasonló a fényel megvilágított minta spektrumához, azzal a különbséggel, hogy a kiinduló spektrumhoz képest a változások kisebbek, de ez érthető, mivel az ionok, a fényel ellentétben nem a teljes vastagságában módosították a réteget. Érdekes, hogy a protonok nagyobb mértékű változást okoztak, mint a deuteronok. Az 1  $\mu\text{m}$  vastag réteg esetében ez nem volt tapasztalható, ami arra utal, hogy a protonok a deuteronoknál mélyebbre hatoltak a mintában.

A fényel és az ionokkal történő besugárzás okozta hatások hasonlósága volt megfigyelhető a hőkezelt minták Raman-spektrumain is (5.11b ábra). Mindkettő hatására a 231  $\text{cm}^{-1}$ -es csúcs intenzitáscsökkenése és kiszélesedése, valamint a 189  $\text{cm}^{-1}$ -es csúcs erősödése volt tapasztalható. A besugárzást követő hőkezelés hatására éppen ellenkezőleg, a 231  $\text{cm}^{-1}$ -es csúcs megerősödött, a 189  $\text{cm}^{-1}$ -es pedig csökkent. Kiemelendő, hogy a változás reverzibilis volt mind a fény- mind az ionbesugárzás esetében, az újabb besugárzáskor ismét ugyanaz a változás játszódott le. Ez összhangban van Frumar és mtsai korábbi reverzibilis fotoindukált szerkezeti átalakulásokra vonatkozó tapasztalataival [33] (3.2 ábra).



A [17,33] szerint a  $231\text{ cm}^{-1}$ -es csúcs a hibás homopoláris As-As kötések rezgéseivel azonosítható. Az amorf arzén infravörös elnyelési spektrumában is találtak egy erős vonalat  $230\text{ cm}^{-1}$ -nél, amit az  $\text{As}_4$  egység rezgéseinek tulajdonítottak. A  $189\text{ cm}^{-1}$  vonal a homopoláris S-S kötések rezgéseire köthető [82], bár a  $\beta$ - és para-realgár,  $\text{As}_4\text{S}_4$  kritályos polimorfjainak Raman-spektrumában is található két intenzív csúcs  $187$  és  $231\text{ cm}^{-1}$ -nél [83].

Ez arra utal, hogy az előhőkezelt mintákban a besugárzások hatására As-As és S-S kötések, arzénben és kénben gazdag klaszterek jönnek létre az As-S kötések felszakadásával. A lágylási hőmérsékletéhez közeli hőmérsékleteken végzett hőkezelés során az atomok mozgékonyasága megnő, teret adva a szerkezeti átrendeződéseknek. Ekkor ezek a kötések, mivel energetikailag kedvezőtlenek, spontán felbomlanak, energetikailag kedvezőbb heteropoláris kötések hozva létre a környezetükben lévő atomokkal. A hőkezeletlen minták esetében is valami hasonló történik. A helyzet annyiban bonyolultabb, hogy itt először (vagy párhuzamosan) egy fordított folyamat is végbemegy. Azon homopoláris kötések illetve azokat tartalmazó klaszterek, amelyek a kondenzáció során beépültek a rétegbe, de az adott körülmények között termodinamikailag kedvezőtlenek, felbomlanak, miközben más helyeken és konfigurációkban más homopoláris kötések és/vagy azokat tartalmazó klaszterek jönnek létre. Ezt követően a további ciklusok során már a fent leírt folyamatok zajlanak. Összességében a besugárzás hatására a minta kémiaiailag rendezetlenebb lesz.

Mindeközben a besugárzás hatására nő a topológiai rendezetlenség is, ami csúcsok kiszélesedéséből látszik. Mindkét folyamat járhat olyan jellegű optikai változásokkal, amilyeneket tapasztaltunk. A mérési eredmények alapján sajnos nem lehet eldönteni, hogy kémiai vagy a topológiai rendezetlenség járul ehhez hozzá nagyobb mértékben.

Mindaddig az A mintasorozaton végzett mérések eredményeivel foglalkoztunk. A két mintasorozaton kapott eredmények csak csekély mértékben tértek el egymástól. Az egyetlen lényeges eltérés az  $E_g$  és az  $n$  változásának kinetikájában volt tapasztalható (5.9 ábra). Ahogy az ábrákon is látható, a B minta paraméterei kissé „lassabban” változtak. Az AsSe esetében a kinetika el sem érte teljesen a telítési értéket. Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy az A sorozat esetében nagyobb volt az egy ion által leadott energia, másrészt azzal, hogy az ionok legnagyobb része nem hatolt be a minta teljes vastagságába. A hatás adott fluens mellett a felülethez közel volt a legnagyobb, míg a felülettől befelé haladva csökkent, hasonlóan ahhoz, ahogy a fény esetében történik.

A B mintasorozat tekintetében azonban fontosabb, hogy tiltott sáv szélességének csökkenése monoton jellegű. A vizsgált fluens-tartományban nem tapasztalható az  $E_g$  növekedése, ami a hidrogén/deutérium a réteg szerkezetébe való beépülésére utalna, holott  $2 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>-nél a réteg H/D tartalma eléri a 0,5 atomi %-ot. Sőt, mint azt korábban említettem, az ionbesugárzás okozta sötétedés reverzibilis volt. A Raman-spektrumokban sem észleltünk a hidrogén vagy deutérium illetve a besugárzott anyag atomjai között létrejött kötésekre utaló csúcsokat. Egyetlen módon sikerült csak észlelnünk a D atomok jelenlétét a

besugárzott mintákban – a  ${}^2\text{H(d, p)}{}^3\text{H}$  magreakció segítségével. Egy korábban  $2 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> fluenssel 70 keV-es  $\text{D}^+$ -al besugárzott mintát ismételtén nagyobb energiájú  $\text{D}^+$ -kal besugározva, a besugárzás közben sikerült az említett reakció végtermékeit detektálnunk egy záróréteges Si detektor segítségével. Egy 1 óras 160 °C-os hőkezelést követően már nem voltak D atomok a mintában, míg a szobahőmérsékleten tárolt mintában még néhány hét elteltével is sikerült kimutatni azokat. Mindebből arra a következtetésre jutottunk, hogy a H/D atomok nem vagy csak csekély mértékben épülnek be a besugárzott üveg szerkezetébe, hőkezelés hatására pedig kidiffundálnak.

## V.2. Amorf Se rétegeken végzett vizsgálatok

Az  $\text{As}_2\text{S}_3$  és az AsSe mellett amorf Se rétegeken is végeztünk méréseket. Az első kettőhöz hasonlóan az amorf Se is gyakran vizsgált „modell-anyag” a különböző külső tényezők által indukált szerkezeti átalakulások szempontjából, tulajdonságai azonban némileg eltérnek az előbbiektől. Az  $\text{As}_2\text{S}_3$  és az AsSe kvázi-réteges szerkezetű, rendkívül stabil, nehezen kristályosodó üvegek [2]. A Se viszont kvázi-egydimenziós polimerláncokból álló szerkezettel rendelkezik, lágyulási hőmérséklete nagyon közel van a szobahőmérséklethez és viszonylag magas kristályosodási hajlammal bír. A  $h\nu \geq E_g$  fotonenergiájú fény képes felerősíteni ezt a kristályosodási hajlamot, így a fény amorf Se-re gyakorolt hatását sajátos kettősség jellemzi: rövidebb megvilágítás hatására az AsSe-ben és az  $\text{As}_2\text{S}_3$ -ban ismert sötétedéssel járó, reverzibilis szerkezeti átalakulás figyelhető meg, amely hosszabb besugárzást követően kristályosodásba „csap át”. Ennélfogva, bár szerkezete egyszerűbb, mivel csak egy típusú atomokból épül fel, a fény sokkal komplexebb hatást vált ki, mint az  $\text{As}_2\text{S}_3$ -ban vagy az AsSe-ben.

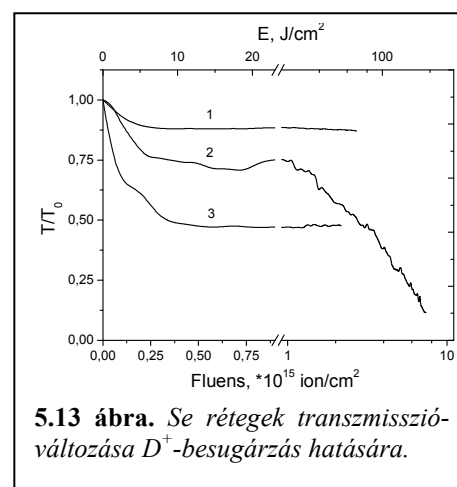
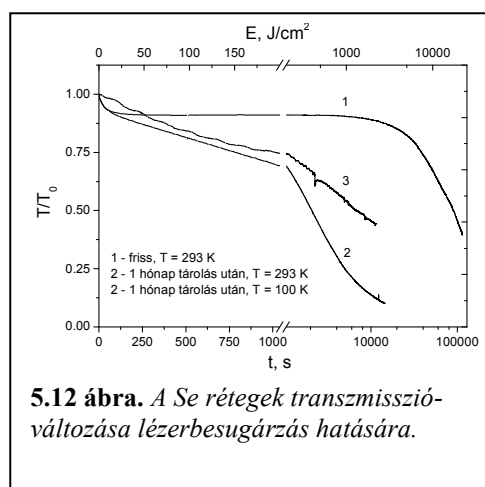
A kísérletekhez itt is 1  $\mu\text{m}$  vastagságú rétegeket használtunk. A besugárzás 180 keV energiájú  $\text{D}^+$  ionokkal történt az AsSe és  $\text{As}_2\text{S}_3$  esetében már ismert paraméterekkel és körülmények között a 4.3 ábrán látható elrendezésben. A lézerbesugárzáshoz egy 5 mW-os He-Ne lézert használtunk.

Az 5.12 ábrán a Se réteg 633 nm-en mért áteresztésének változása látható lézerral történő besugárzás során az idő függvényében. Az 5.13 ábrán ugyanezen réteg áteresztésének  $\text{D}^+$ -besugárzás során mért változása látható a fluens függvényében. A felső vízszintes tengelyen feltüntettem az 5.1 illetve 5.2 képletek segítségével számolt, a besugárzás során elnyelt energiát is. Mindkét ábrán három-három görbe található. Az első kettő szobahőmérsékleten volt mérve, a harmadik pedig 100 K-en. Az egyes számmal jelletteket 2 illetve 3 nappal, a kettessel és hármassal jelletteket pedig egy hónappal a réteg előállítását és szobahőmérsékleten történő tárolását követően mértem.

A lézerral besugárzott minták esetében az áteresztésváltozás kinetikája jellegét tekintve azonos az irodalomból ismert korábbi mérések eredményével [84]. Az áteresztés csökkenésnek két szakasza van. Az első, 0-tól mintegy 20-50 J/cm<sup>2</sup>-ig terjedő szakaszban a reverzibilis szerkezeti átalakulásoknak köszönhetően egy kb. 10%-os áteresztéscsökkenés figyelhető meg. Ezt követően egy további lassú sötétedés figyelhető meg, ami a réteg kristályosodásának tulajdonítható, amint ezt a

besugárzást követően elvégzett röntgendiffrakciós mérések is bizonyítják (5.14 ábra). Míg a friss minta esetében a szerkezeti átalakulás és a kristályosodás időben is jól kettéválik, addig az 1 hónapot szobahőmérsékleten tárolt minta esetében jóval gyorsabb a kristályosodás, a két folyamat nehezebben különíthető el. Ez azzal magyarázható, hogy, mivel a Se  $T_g$ -je csak alig magasabb a szobahőmérsékletnél, tárolás során a mintában már lezajlott a nukleáció és a kristálynövekedés kezdeti szakasza. A röntgenspektrumon is látszik, hogy a tárolást követően a minta már nem teljes mértékben amorf, 23,5 foknál egy diffúz csúcs látszik. Ezek után a fény hatására a meglévő apró kristályszemcsék már viszonylag gyorsan tudnak növekedni. A friss mintában először ez a nukleáció zajlik le, miközben a réteg áteresztése változatlan marad. Adott körülmények között ez mintegy  $1000 \text{ J/cm}^2$ -nek megfelelő időt vett igénybe (lásd 1 görbe konstans szakasza, 5.12 ábra), ami kielégítő egyezést mutat a [65,85] adataival.

Hasonló eredményt kaptunk a  $D^+$ -al besugárzott mintákon is (5.13 ábra). Az amorf-amorf típusú szerkezeti átalakulásoknak tulajdonítható szakasz ebben az

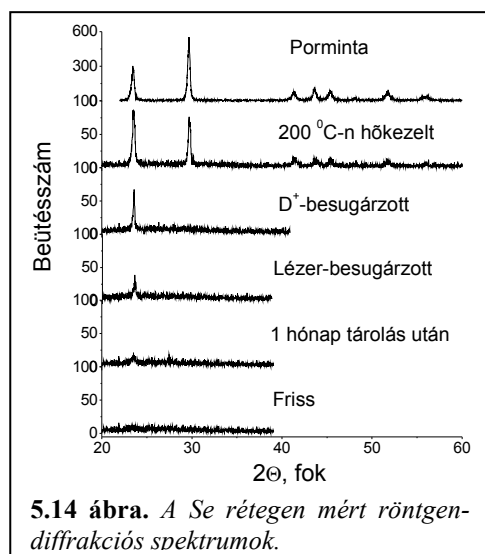


esetben már  $10\text{-}20 \text{ J/cm}^2$  után véget ér. Ez a változás, csakúgy mint a fény esetében, reverzibilis, a besugárzást követően, szobahőmérsékleten, a minta áteresztése gyorsan visszaáll a kezdeti értékre, a vákuumkamrából való kivételekor már nem látható optikai kontraszt a besugárzott és a nem besugárzott rész között. Az AsSe-hez és az  $\text{As}_2\text{S}_3$ -hoz hasonlóan az ionokkal történő besugárzás nagyobb maximális sötétedést okoz, mint a lézerbesugárzás ( $(\Delta T/T_0)_{laser} = 0,9$ ,  $(\Delta T/T_0)_{ion} = 0,25$ , szobahőmérsékleten).  $T = 100 \text{ K}$ -en a  $D^+$ -besugárzás által okozott transzmisszióváltozás mintegy kétszer akkora, mint szobahőmérsékleten, ami azzal magyarázható, hogy szobahőmérsékleten intenzív visszafelé ható szerkezeti relaxáció  $100 \text{ K}$ -en már elhanyagolható. Valószínűleg ugyanez igaz a fotoindukált sötétedés esetére is, az azonban az AsSe-nél és az  $\text{As}_2\text{S}_3$ -nál már tárgyalt okok miatt jelentősen lelassul és így nem különíthető el a kristályosodással kapcsolatos sötétedéstől.

A kristályosodási szakasz is megfigyelhető volt ebben az esetben is az 1 hónapig szobahőmérsékleten tárolt mintán (lásd 2. görbe, 5.13 ábra). Ennek tényét a röntgendiffrakciós vizsgálat is megerősítette (5.14 ábra). Az elnyelt energiákat nézve az is kiderül, hogy az ionbesugárzás sokkal hatékonyabban stimulálja a kristályosodást mint a fény, ugyanakkora kristályos hányad eléréséhez mintegy 5-10-szer kevesebb energia szükséges mint a fény esetében. A kristályosodás kezdetekor ez a különbség még kisebb, majd annak előrehaladtával egyre nő. Ez abból adódik, hogy az ionok a besugárzás során végig közel konstans energialeadással bírnak a réteg teljes vastagságában, míg az adott hullámhosszú fény egy nagyságrenddel erősebben nyelődik el a kristályos Se-ben mint az amorfban. Mivel a kristályosodás nagy valószínűséggel a hordozó-réteg határon kezdődik [86] és a fény is a hordozó felől érkezik, a folyamat előrehaladtával egyre kevesebb fény éri azon amorf részeket, ahol a kristályosodás történik.

A friss mintán illetve a 100 K-en végzett mérés esetében a kísérletileg elérhető fluenstartományban azonban nem tapasztaltunk kristályosodást.

Az 5.14 ábrán egy 200 °C-os 5 perces hőkezeléssel bekristályosított minta röntgendiffrakciós spektruma is látható. Feltűnő, hogy a lézerrel illetve D<sup>+</sup>-al besugárzott minták spektrumaiban csak egy csúcs látható 23,5 foknál, szemben a hőkezelt minta spektrumával, amelyben 29,7 foknál is látható egy intenzív csúcs a vizsgált tartományban. A Se fotoindukált kristályosodásával kapcsolatban ez egy ismert jelenség [26,87-89]. Azzal függ össze, hogy a keletkező kristályok *c* szimmetriatengelye párhuzamos a hordozó síkjával illetve párhuzamos a lézerfény polarizációs síkjával. Az, hogy miért alakul ki ez a preferált növekedési irány, nem pontosan ismert. A [26] szerzői szerint azzal magyarázható, hogy mivel az  $\alpha(E \perp c) > \alpha(E \parallel c)$  a trigonális Se esetében (a röntgendiffrakciós spektrumokból megállapítható, hogy ez képződik), a polarizációra merőleges *c* tengellyel rendelkező nucleusok több fényt nyelnek el, mint amelyek *c* tengelye párhuzamos a fény polarizációjára. A fényelnyelés következtében a nucleusok és kis környezetük felmelegsznek és ez a növekedésük felgyorsulásához vezet. Egyéb elképzelések szerint a preferált növekedési irány bizonyos speciális, a Se atom lone-pair elektronjait érintő



5.14 ábra. A Se rétegen mért röntgendiffrakciós spektrumok.

elektronfolyamatokkal van összefüggésben [89]. Az eredményeink több okból is cáfolni látszanak ezeket az elképzeléseket. Egyrészt, esetünkben sem a fény terjedési iránya sem a polarizációs síkja nem volt merőleges a rétegre. Amennyiben az említett elképzelések helytállóak lennének, leginkább a réteg síkjával valamilyen

szöveget bezáró c tengelyű krisztallitok növekedése lenne preferált, és ebben az esetben mindenképpen kellene egy a 23,5 fokos csúcseval összemérhető intenzitású csúcst észlelnünk 29,7 foknál is. Másodsorban ugyanaz a preferált orientáció figyelhető meg az ionokkal besugárzott réteg esetében is. Az ionok anyagban történő fékeződése is elektrongerjesztési illetve ionizációs folyamatokkal jár, azonban ezek nem korlátozódnak a lone-pair elektronokra illetve nem függenek a lone-pair pályák térbeli orientációjától. Ha mégis létezik valamilyen irányfüggő kölcsönhatás, pl. az ionok fékeződésének, energialeadásának a kristálytani orientációtól való függése, akkor is csak a nyalábiránnyal párhuzamos illetve merőleges síkok képzelhetők el preferáltként, tehát, csakúgy, mint a lézer esetében, a krisztallitok c tengelye mindenképpen 45 fokot kellene hogy bezárjon a réteg síkjával.

Az eredmények láttán sokkal valószínűbb, hogy a réteg síkja egy preferált sík, és a rétegben jelen lévő, vagy a kristályosodás során keletkező mechanikai feszültségek játszanak kulcsszerepet a kristályosodásban. Ezt támasztja alá az is, hogy az 1 hónapig tárolt minta spektrumában is csak az az egy csúc látható, amely a besugárzások következtében majd intenzívebbé válik. Ugyanazon minta spektrumában egy év elteltével (az ábrán nincs feltüntetve) már látszanak a további csúcsok is, ugyanúgy mint a 200 °C-os hőkezelést követően. De a csúcsarányok még így is eltérnek a pormintán mért csúcsarányoktól, tehát a hőkezelés vagy hosszabb tárolás során bekristályosodott rétegben is valamennyire preferált az említett orientáció. Az is bizonyos, hogy a kristályosodás során nagy feszültségek keletkeznek a rétegben, amelyek nem megfelelő hőkezelési mód esetén akár a réteg hordozóról való leválását is előidézhetik. A kalkogenid üvegekben ismert jelenség, hogy a fény hatással van a rétegekben jelen lévő mechanikai feszültségekre és hogy ez a hatás polarizációfüggő is lehet [4]. Ez esetleg megmagyarázhatja a fotoindukált kristályosodás polarizációfüggését is.

### **V.3. A fény és ionbesugárzás okozta szerkezeti változások mechanizmusa**

A fejezet megelőző két részében a különféle szerkezeti, optikai és egyéb jellegű vizsgálatok eredményei kerültek bemutatásra, amelyeket három, a kalkogenid üvegekben tapasztalható amorf-amorf típusú szerkezeti átalakulások tekintetében modell-anyagnak tekinthető mintákon végeztünk a közepes energiájú könnyű ionokkal történő besugárzás hatásainak feltárása, illetve a fotoindukált szerkezeti változásokkal való összehasonlításának érdekében. Csaknem valamennyi mérés eredményéből arra a megállapításra jutottunk, hogy a fény és az ionbesugárzás hatása az adott makroszkópikus vagy mikroszkópikus jellemző változását tekintve hasonló. Külön érdemes kiemelni az  $As_2S_3$  rétegeken mért, direkt szerkezeti információt adó, Raman-spektrumok változásának, illetve a Se rétegeken mért röntgendiffrakciós spektrumok változásainak hasonlóságát a fényel és az ionokkal besugárzott minták esetében.

Mindezek ismeretében felmerül a kérdés, hogy vajon van-e hasonlóság azon mechanizmusok között, ahogyan a fény és az ionbesugárzás előidézi ezeket a

nagyon hasonló jellegű szerkezeti változásokat, és ha igen, akkor pontosan miben rejlik, mire terjed ki?

Az ionok a szilárdtestekben kétféle módon adják le energiájukat – az atomokkal való rugalmas ütközések és az elektronrendszer gerjesztése révén. Esetünkben a rugalmas ütközések, a körülményektől függően, az ionok teljes energialeadásának mintegy 0,5-1,5 %-át tették ki. A rugalmas ütközések során leadott energia egyenesen arányos az ion tömegével, tehát, amennyiben a szerkezeti átalakulások és az azt kísérő jelenségek ennek lennének tulajdoníthatók, a deuteronok kétszer hatékonyabban okoznának szerkezeti átalakulásokat mint a protonok. A kísérletek azonban nem ezt támasztották alá – a megfigyelt jelenségek közel azonos módon folytak le a  $H^+$  és a  $D^+$  ionokkal történt besugárzások során. Ebből következően a megfigyelt jelenségek döntő részben az elektronrendszer gerjesztésével hozhatók kapcsolatba<sup>\*\*</sup>. Ezutóbbi hasonló a látható fény által kiváltott elektronfolyamatokhoz, azzal a különbséggel, hogy az ionok nem csak a vezetési sáv tetején lévő elektronokat gerjesztik, illetve az ionok jóval nagyobb energiát közölnek az elektronokkal, mint a látható fény fotonjai. Eddig a pontig valamennyi sugárzásforma (elektron, ion,  $\gamma$ ) hatása többé-kevésbé hasonló. Ezt követően ezek az elektronok más elektronokkal illetve az atomi ráccsal kölcsönhatva legerjesztődnek. Eközben az üveg atomi szerkezetében a fotoindukált szerkezeti átalakulásokhoz hasonló átalakulások mennek végbe. Azt, hogy ezen szerkezeti változások keletkezésének módja pontosan milyen a meglévő információk alapján sajnos nem lehet megállapítani, sőt, azt sem, hogy ez eltér-e a fotoindukált szerkezeti átalakulások létrejöttének mechanizmusától. A fotoindukált szerkezeti átalakulásokra kidolgozott modellek sem használhatók, mivel azok abból indulnak ki, hogy a gerjesztés kis energiával, a legfelső betöltött állapotból a legalsó üres vagy exciton állapotba történik. Egyedül a Malinovsky és Zhdanov által javasolt lokális felmelegedés modell alkalmas az ion illetve más nagy energiájú sugárzás okozta változások tárgyalására is, mivel az gyakorlatilag egy hőcsúcs modell, amit gyakran alkalmaznak az ionok és egyéb nagyenergiás sugárzás és a szilárdtestek kölcsönhatásának leírására [90].

---

<sup>\*\*</sup> Ezt feltételezést erősíti a fény- és ion- besugárzás okozta sötétedés  $(I-I_{min})/(I_{max}-I_{min}) = f(E)$  koordinátarendszerben történő összeskálázódása is.

## VI. Lézer- és ionbesugárzás okozta diffúzió amorf kalkogenid multirétegekben

A másik témakör, amellyel a doktori munkám során foglalkoztam az amorf kalkogenid multirétegekben lejátszódó fotoindukált diffúzió és annak a multiréteg különböző tulajdonságainak megváltozásában megnyilvánuló hatása volt. Ezirányú munkámnak két fő célja volt: az amorf kalkogenid multirétegek tulajdonságainak, fotoindukált diffúziójának és az azt kísérő jelenségkörnek a minél teljesebb megértése, illetve, ezen keresztül az amorf kalkogenid multirétegek, mint optikai írásra, adattárolásra alkalmas közegek paramétereinek a javítása.

A következőkben az ezzel kapcsolatos eredményeimet mutatom be. Először a multirétegekkel, mint adatrögzítésre alkalmas közegekkel foglalkozom. Ezt követően fotoindukált diffúzió mechanizmusára térek ki. Ezen belül a fotodiffúzió nyomásfüggésével kapcsolatos kísérleti eredményeket és fotodiffúzió általam kidolgozott elméleti modelljét ismertetem, majd az interdiffúzió a fotolumineszcenciára gyakorolt hatásával valamint a lézer- és ionbesugárzás által kiváltott diffúziós keveredéssel foglalkozom egy-egy alfejezetben.

### VI.1. Az amorf kalkogenid multirétegek, mint optikai adatrögzítésre alkalmas közegek

Az amorf kalkogenid multirétegek potenciális alkalmazási területei a holografikus információrögzítéshez, felületi reliefek direkt írásához illetve az optoelektronika egyéb területeihez köthetők. Két, az interdiffúzióhoz kapcsolódó jelenség – a fotoindukált világosodás és viszonylag nagy térfogatváltozás – folytán minőségileg különálló csoportot képeznek a hasonló alkalmazási területtel rendelkező As-S(Se) típusú amorf kalkogenid rétegek osztályában. Alkalmazásuk szempontjából lényeges előnyt jelent a minél nagyobb elérhető áteresztés illetve térfogatváltozás. Munkánk egyik fontos céljával ezen paraméterek javítását tűztük ki. Ezt új összetételű multirétegek kifejlesztésével és korábban vizsgált multirétegek közül a legjobbnak bizonyuló Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> multiréteg továbbfejlesztésével kívántuk elérni.

Mivel addig csak két multiréteg típus, a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és a Se<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/As<sub>0,06</sub>Se<sub>0,94</sub> ( $x = 0,2; 0,4$ ) esetében sikerült a fotoindukált interdiffúzió és kísérőjelenségeinek a kimutatása, és összességében is csak kevés multiréteget vizsgáltak korábban, a multirétegek összetételének, paramétereinek és a kívánt tulajdonságok közötti kapcsolatról nagyon kevés információ állt rendelkezésre. Ennek tükrében, tekintve, hogy a kalkogenid üvegek kémiai összetételének széles spektrumából elvileg bármelyik szóbajöhetett (maximum háromkomponensű üvegekben gondolkodtunk), a multiréteget alkotó rétegpárok anyagainak kiválasztása jelentette a legnehezebb feladatot. Ennek elősegítésére kidolgoztam egy hierarchikus feltételrendszert arra nézve, hogy a rétegpárok anyagainak milyen követelményeknek kell megfelelniük [91].

A legfontosabb biztosítani kívánt tulajdonság az volt, hogy a multirétegekben fény hatására kölcsönös diffúzió történjen. Ennek érdekében a szóbjöhethő anyagokat olyan párokra korlátoztuk, amelyek üvegállapotban korlátlanul oldhatók egymásban. Másként fogalmazva, olyan összetételeket kerestünk, amelyek, a kettejük között elképzelhető szilárd oldattal együtt, egy üvegeképződési tartományon belül található. A feltételnek megfelelő anyagpárok kiválasztása az üvegeképződési állapotábrák [2,13] segítségével történt (pl. 2.1 ábra).

A második feltétel az volt, hogy az optikai tulajdonságok és a sűrűség minél nagyobb mértékben változzon a keveredés hatására, tehát ezen tulajdonságok az  $A_xB_{1-x}$  összetétel függvényében minél inkább a lineáristól eltérő viselkedést mutassanak. Az optikai tulajdonságok esetében sajnos a legtöbb kalkogenid rendszerről nem állt rendelkezésre ilyen jellegű részletes információ, ezért ezen elvárást arra szűkítettük, hogy az A és B anyag  $E_g$ -je minél nagyobb mértékben térjen el egymástól. A sűrűség esetében a tömbi üvegek adataiból indultunk ki [92]. Ez alapján határoztuk meg a két réteg vastagságának szükséges arányát is.

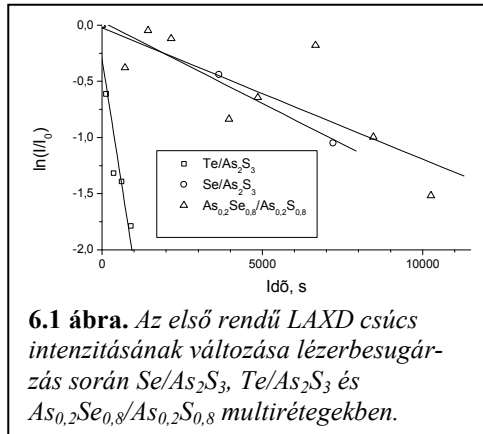
Mindezeket túl természetesen csak olyan anyagok jöhettek szóba, amelyekből termikus párologtatással jó minőségű, a kiinduló anyag összetételét megőrző rétegeket lehet készíteni, illetve a szükséges vastagságarányok olyanok, hogy maximálisan  $\lambda = 10-15$  nm birétegvastagság mellett (nagyobb  $\lambda$ -nál a keveredési idő már nagyon megnő [65,93]) mindkét réteg szükséges vastagsága legalább 1,5-2 nm.

Ezt követően a rendelkezésre álló irodalmi adatok alapján megpróbáltunk olyan anyagpárokat keresni, amelyek megfelelnek a leírt feltételeknek. Az ismertetett módszer segítségével végül két ígéretes anyagpárt találtunk. Az egyik az  $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$  volt, amely az összes feltételnek megfelelt,  $d(As_{0,2}Se_{0,8}):d(As_{0,2}S_{0,8})=0,7:1$  vastagságarány mellett 10,6 %-os térfogatnövekedés volt várható. A másik a  $Te/As_2S_3$  volt, amely a  $Se/As_2S_3$  analógiaként elég jó jelöltnek tűnt, bár az elemzés nem jósolt térfogatváltozást. Itt érdemes megemlíteni, hogy a térfogatváltozásra ( $\geq 2\%$ ), tehát a Vegard szabálytól való eltérésre vonatkozó feltétel nagyon kevés anyagpár esetében volt prognosztizálható az ismert tömbi sűrűségadatok alapján. Valamennyi közül ez a feltétel szűkítette le leginkább a szóbjöhethő anyagpárok körét.

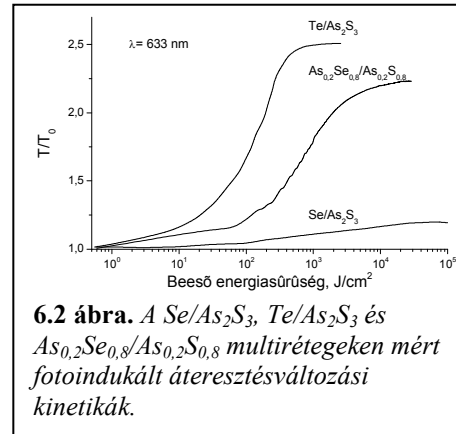
Ezek után feltevéseinket kísérletileg is ellenőriztük [91,94]. Mind a két kiválasztott anyagpárból készítettünk néhány sorozat multiréteges mintát 4-7 nanométeres birétegvastagságokkal és különböző birétegen belüli vastagságarányokkal. A mintákat lézeres besugárzásoknak és hőkezeléseknek vetettük alá, miközben mértük a kisszögű röntgendiffrakciós spektrumaik, optikai áteresztésük és spektrumaik, a törésmutató valamint a vastagság változását. Néhány tipikus mérési eredmény a 4.4 b, 6.1, 6.2, 6.12 ábrákon látható. Az összehasonlítás kedvéért ugyanitt feltüntettem egy tipikus  $Se/As_2S_3$  mintára vonatkozó adatokat. A főbb paramétereket a 6.1 táblázatban foglaltam össze.

Mint az adatokból is látszik, a kiválasztott anyagpárok nagyrészt igazolták a velük kapcsolatos elvárásokat. Mindkét esetben észleltünk fotoindukált diffúziót. Az  $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$  esetében az interdiffúziós együtthatók körülbelül azonos

nagyságrendbe estek a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-jével, a Te/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> esetében viszont kb. három nagyságrenddel nagyobb volt hasonló megvilágítás mellett. A korábbi Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és Se<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/As<sub>0,06</sub>Se<sub>0,94</sub> típusú multirétegekkel összehasonlítva az optikai áteresztés-változás tekintetében is sikerült javulást elérni. A Te/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> esetében ez, a nagyobb diffúziós együtthatóknak köszönhetően, együtt járt a fotografiai érzékenység (Az optikai áteresztés 10% -al történő megváltozásához szükséges expozíció reciproka [95]) mintegy másfél nagyságrendnyi javulásával is.



**6.1 ábra.** Az első rendű LAXD csúcs intenzitásának változása lézerbesugárzás során Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Te/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> multirétegekben.



**6.2 ábra.** A Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Te/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> multirétegeken mért fotoindukált áteresztésváltozások kinetikáinak.

Az általunk legfontosabbnak tekintett térfogatváltozás kérdésében is pozitív eredmény született, a kísérletek során az As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> típusú mintánál 9,4 %-os térfogatnövekedést tapasztaltunk (4.4 b ábra), ami nem sokkal maradt el a várttól, illetve mintegy kétszerese a korábban Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-nál tapasztaltaknak. A Te/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-nál nem tapasztaltunk térfogatváltozást, ami szintén egybehangzott az előzetes várakozásokkal. Nem meglepő, de említésre méltó, hogy a térfogatváltozás mértéke erősen függött a két anyag birétegen belüli vastagságarányától. Ugyanez igaz volt természetesen az E<sub>g</sub>-re is, de gyakorlati szempontból ez kisebb jelentőséggel bír, mivel csak egy adott hullámhosszon mért áteresztés-változás mértéke a fontos, ami a hullámhossz illetve az összvastagság kiválasztásával könnyen beállítható a szükséges értékre.

**6.1 Táblázat.** A vizsgált multirétegekben mért fotoindukált diffúziós együttható ( $\bar{D}$ ), optikai tiltott sáv- ( $\Delta E_g$ ), törésmutató- ( $\Delta n$ ) és térfogatváltozás ( $\Delta V$ ).

|   | $\bar{D}$ , m <sup>2</sup> /s<br>P≈0,1 W/cm <sup>2</sup> ,<br>λ=633 nm | $\Delta E_g$ , eV | $\Delta n$ | $\Delta V$ , %             |
|---|--|-------------------|------------|----------------------------|
| Se/As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                                       | $7,2 \cdot 10^{-23}$   | 0,07              | 0,04       | 14 (jelen munka)<br>5 [93] |
| Te/As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                                       | $3,5 \cdot 10^{-20}$   | 0,23              | -          | -                          |
| As <sub>0,2</sub> Se <sub>0,8</sub> /As <sub>0,2</sub> S <sub>0,8</sub> | $4,19 \cdot 10^{-23}$  | 0,05              | 0,015      | 9,4                        |

Összefoglalva, sikerült kifejlesztenünk két új összetételű multiréteget, amelyekben fény hatására interdiffúzió, ennek következtében pedig a homogén

kalkogenid rétegekkel ellentétes irányú, a nagyobb energiák felé történő, a korábban ismert multirétegeknél nagyobb és gyorsabb optikai elnyelési él-eltolódás (világosodás) illetve akár 9,4%-ig terjedő térfogatnövekedés (az  $\text{As}_{0,2}\text{Se}_{0,8}/\text{As}_{0,2}\text{S}_{0,8}$  esetében) megy végbe. Ezeket szabadalmaztattuk is, mint fotoindukált interdiffúzió révén létrejövő transzmittancia törésmutató és térfogatváltozás elvén működő amplitúdó-fázis típusú optikai információörögzítő-közegeket [96].

Az  $\text{As}_{0,2}\text{Se}_{0,8}/\text{As}_{0,2}\text{S}_{0,8}$  a  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  mellett további, a következőkben ismertetett, a fotoindukált interdiffúzió mechanizmusának feltárására irányuló kísérleti vizsgálatok tárgyát is képezte. A  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  mellett, amelyről már jelentős tapasztalatokkal rendelkezünk, az tette érdekessé ezt az új multiréteget, hogy a  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$ -hoz nagyon hasonló tulajdonságokkal rendelkezett, ugyanakkor bizonyos szempontból egyszerűbb rendszernek tekinthető, mivel mindkét komponense ugyanannyi atomi százalék arzént tartalmaz.

A  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  paramétereinek javítása tekintetében is jó eredményeket értem el a munkám során – a fotoindukált térfogatnövekedés mértékét a korábbi 5 %-ról [93] 14%-ra sikerült növelnem (lásd 6.11 ábra). Ezt a multiréteg öszvastagságának csökkentésével (5  $\mu\text{m}$ -ről 0,9  $\mu\text{m}$ -re) és 632 nm-es helyett 532 nm-es hullámhosszú lézer alkalmazásával értem el. Valószínűleg közrejátszott továbbá a IV.1-ben ismertetett technológiai fejlesztések nyomán bekövetkezett határfelület-élesség javulása is. Meg kell ugyanakkor említeni, hogy a tömbi üvegek sűrűségadatai alapján nem volt várható 4-5%-nál nagyobb mértékű térfogatnövekedés a  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  rendszerben (ez volt az új anyagpárok keresésének egyik oka). Mindez azt mutatja, hogy a közrejátszó folyamatokat és azok kapcsolatait még nem értjük kellő mélységben és, hogy az előállítás technológiájának és az összetétel és a paraméterek megválasztásának is lehetnek még tartalékai.

## VI.2. A fotoindukált diffúzió mechanizmusa

### VI.1.1. A hidrosztatikai nyomás hatása

Legtöbb anyagban az atomi transzport folyamatok, a diffúzió, magas hidrosztatikai nyomáson lelassulnak. Ez a hatás a diffúzió  $\Delta V$  aktivációs térfogatával jellemezhető [97]. A termikusan aktivált diffúzió hőmérsékletfüggését leíró Arrhenius törvényből kiindulva

$$D(T) = D_0 \exp(-\Delta H/kT), \quad (6.1)$$

ahol  $D$  a diffúziós együttható,  $D_0$  egy preexponenciális tényező,  $\Delta H$  a diffúzió aktivációs entalpiája,  $k$  a Boltzmann állandó,  $T$  pedig a hőmérséklet, felhasználva a

$$\Delta V = \partial \Delta G / \partial p; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E + p\Delta V - T\Delta S \quad (6.2)$$

alapvető termodinamikai összefüggéseket, ahol  $\Delta G$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta S$  a diffúzió aktivációs szabad energiája, energiája és entrópiája, könnyen levezethető a következő összefüggés, amely alapján a  $\Delta V$  kísérletileg meghatározható a diffúziós együttható nyomásfüggéséből:

$$\Delta V = -kT \left. \frac{\partial \ln D}{\partial p} \right|_T + kT \left. \frac{\partial \ln D_0}{\partial p} \right|_T. \quad (6.3)$$

A preexponenciális faktor nyomásfüggését kifejező második tag általában elhanyagolhatóan kicsi. Kristályokban, ahol a diffúzió ponthibák közvetítésével történik, a  $\Delta V$  ezen ponthibák keletkezésével ( $V_f$ ) és migrációjával ( $V_m$ ) kapcsolatos térfogatváltozások összegét adja meg:

$$\Delta V = V_f + V_m. \quad (6.4)$$

Értékét az átlagos atomi térfogat ( $\Omega$ ) törtrészében szokták megadni. Termikus vakanciák által közvetített diffúzió esetén a  $\Delta V$  értéke  $0,5 \Omega$  és  $1 \Omega$  között szokott lenni. Becslések szerint a migrációval kapcsolatos tag  $V_m \sim 0,1 \Omega$ , ezért ezt rendszerint el szokták hanyagolni [97].

Kristályoknál az aktivációs térfogat meghatározása az egyik legfontosabb és leghatékonyabb eszköz, amelynek segítségével információ nyerhető a diffúzió mechanizmusáról. Például, ha a  $\Delta V$  értéke magas ( $0,5 - 1 \Omega$ ), az szilárd bizonyítéknak tekintendő arra nézve, hogy a diffúzió termikusan gerjesztett vakanciák révén történik.

Amorf rendszerekben nem ennyire egyértelmű a helyzet. A diffúzió nyomásfüggésére irányuló mérések azt mutatták, hogy a  $\Delta V$  értéke  $-0,4$  és  $1 \Omega$  között változhat. Fémüvegek esetében mind kicsi (közel nulla) mind nagy  $\Delta V$ -re volt példa [98]. A magas aktivációs térfogatot annak jeleként értékelték, hogy a diffúzió vakancia típusú hibák keltése révén történik. A kis  $\Delta V$ -ből pedig egy kollektív diffúziós mechanizmusra következtettek, amelyben a ponthibák nem játszanak közvetítő szerepet [99]. Amorf Si/Ge multirétegekben negatív aktivációs térfogatot tapasztaltak, azaz a magas nyomás felgyorsította a diffúziót [100], amit a szerzők azzal magyaráztak, hogy a diffúzió a lógó kötések mozgása révén történik.

Mi  $\text{As}_{0,15}\text{S}_{0,23}\text{Se}_{0,62}$  és  $\text{As}_{0,2}\text{S}_{0,3}\text{Se}_{0,5}$  átlagos összetételű Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és  $\text{As}_{0,2}\text{Se}_{0,8}/\text{As}_{0,2}\text{S}_{0,8}$  multirétegekben vizsgáltuk a fotoindukált interdiffúzió nyomásfüggését a  $0-0,9$  GPa tartományban [101]. A birétegvastagság  $6-6,5$  nm, a multirétegek összvastagsága pedig  $2,7 \mu\text{m}$  volt.

Méréseink során egyben egy mérés technikai újítást is bevezettünk. Multirétegekben az interdiffúzió tanulmányozására általában a kisszögű röntgendiffrakciót (LAXD) használják. A módszer azon alapszik, hogy az  $n$  rendű kisszögű csúcs intenzitása a multiréteg összetétel-profiljának  $n$  rendű Fourier-együtthatójának négyzetével arányos [70]. Ennek köszönhetően a  $\check{D}$  interdiffúziós együttható a közvetlenül kiszámolható az elsőrendű LAXD csúcs csökkenésének

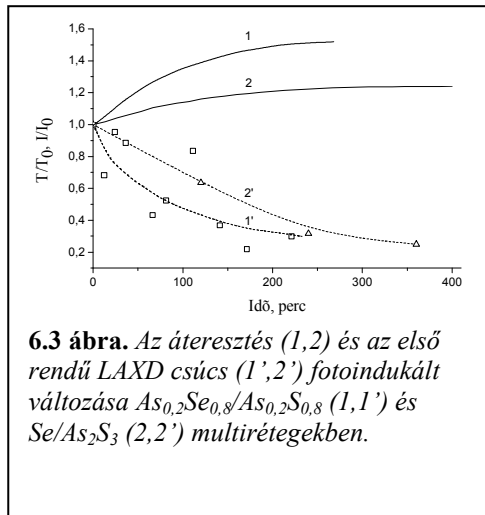
kinetikájából a 4.6 képlet segítségével. A mérés általában úgy történik, hogy többször megméri a multiréteg LAXD spektrumát a hőkezelés során, amihez meg kell a hőkezelést szakítani, ha az magas nyomáson történik, akkor természetesen a magas nyomású kezelést is. Ez rendkívül munkaigényes dolog. A mintát minden egyes mérést követően ki kell venni a goniométerből, ami viszonylag nagy szórást eredményez a LAXD adatokban, ezért egy pontos méréshez sok mérési pontot kell felvenni. Ráadásul, a LAXD méréshez elég nagy felületen kell mintát lézerbesugárzásnak alávetni, ami csak hosszú besugárzási idővel volt megoldható. Ezen kísérleti nehézségek leküzdése érdekében felhasználtuk a vizsgált multirétegek azon tulajdonságát, hogy az interdiffúziót optikai világosodás kíséri, aminek a kinetikája jól korrelál az elsőrendű LAXD csúcs intenzitásának csökkenésével, amint azt egyes atmoszféra-nyomáson kapott kísérleti eredményeink is bizonyítják (6.3 ábra). Ezáltal lehetővé vált, hogy a szokásos LAXD helyett a multiréteg átérésztésének változását használjuk a magas nyomás fotoindukált interdiffúzióra gyakorolt hatásának nyomon követésére.

Ez a világosodási kinetika viszonylag egyszerűen mérhető volt akár *in situ* módon is a rendelkezésünkre álló két optikai ablakos magas nyomású kamrában. A besugárzás illetve a mérés csak kis mintafelületet érintett, ami egy mintán több különböző nyomáson történő mérés elvégzését is lehetővé tette a berendezés megbontása nélkül. Ugyanez lehetővé tette fókuszált, nagy intenzitású lézerfény használatát is, lerövidítve ezzel a mérési időt.

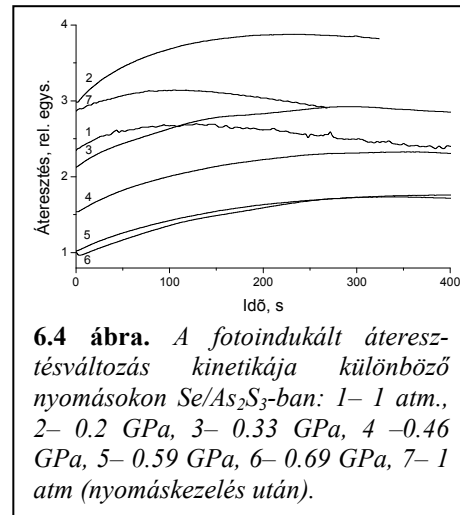
A 6.4 ábrán egy ilyen, Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mintán végzett mérés eredménye látható – a magas nyomású kamrán átmenő fény intenzitásának változása a minta világosodása következtében különböző nyomásértékek mellett. Hasonló jellegű eredményeket kaptunk az As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> multirétegeken is. A mérések sorrendje a következő volt. Először atmoszféra-nyomáson vettük fel a világosodási kinetikát, majd a nyomást a maximális értékre növeltük. Ezt követően ismét megmértük a transzmisszióváltozás kinetikáját, majd néhány lépésben ismét 1 atmoszférára csökkentettük a nyomást, miközben minden nyomásérték mellett megismételtük a mérést. Minden mérést követően a mintát a kamrával együtt, az erre szolgáló mozgató asztalka segítségével, egy új helyzetbe toltuk el a lézernyalábhoz képest.

A 6.4 ábrán látható, hogy a különböző nyomáson mért görbék vertikálisan el vannak tolódva egymáshoz képest – minél nagyobb a nyomás, annál kisebb a kezdeti átmenő fényintenzitás is. Ez annak tulajdonítható, hogy a nyomás növekedésével a kalkogenid üvegek elnyelési éle a kisebb fotonenergiák felé tolódik [102,103], aminek következtében megnő a rétegek abszorpciója. Kis mértékben a rétegek törésmutatója is megnövekszik a nyomás növelésével [103], ez azonban sokkal kisebb hatással van az átmenő fény intenzitására, mint az elnyelés változása, ezért elhanyagolható.

Az említett tendencia alól az egyetlen kivétel, hogy az atmoszféra-nyomáson felvett görbék a 0,2 GPa nyomáson mért görbe alatt helyezkednek el. Kiegészítő méréseink során bebizonyosodott, hogy ez a magas nyomású kamra fényátérésztési tulajdonságainak a 0 – 0,2 GPa nyomástartományban való megváltozásával van kapcsolatban. Ezt a kiértékelés során figyelembe is vettük.



**6.3 ábra.** Az áteresztés (1,2) és az első rendű LAXD csúcs (1',2') fotoindukált változása  $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$  (1,1') és  $Se/As_2S_3$  (2,2') multirétegekben.



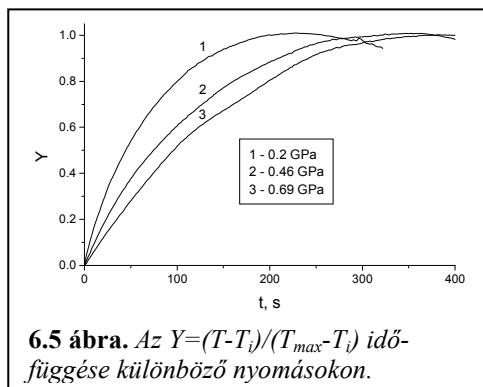
**6.4 ábra.** A fotoindukált áteresztésváltozás kinetikája különböző nyomásokon  $Se/As_2S_3$ -ban: 1– 1 atm., 2– 0.2 GPa, 3– 0.33 GPa, 4 –0.46 GPa, 5– 0.59 GPa, 6– 0.69 GPa, 7– 1 atm (nyomáskezelés után).

A legfontosabb megfigyelés azonban az volt, hogy a világosodás sebessége csökken a nyomás növekedésével (6.5 ábra). Ez azt jelenti, hogy a magas nyomás lelassítja a diffúziós folyamatokat, ellentétben az amorf Si/Ge esetével, amely szerkezetét és tulajdonságait tekintve a legközelebb áll az amorf kalkogenidekhez az eddig vizsgált amorf anyagok közül. Az is érdekes, hogy az atmoszférayomáson a magas nyomás kezelés előtt és után mért világosodási kinetikák (6.4 ábra 1 és 7 görbék) különböznek egymástól. Ez arra utal, hogy a magas nyomás valamiféle maradandó denzifikációt vagy relaxációt okozott a mintában.

A  $\Delta V$  meghatározására egy a korábban a Si/Ge multirétegek esetében is alkalmazotthoz [100] hasonló eljárást használtunk. Az áteresztésváltozás összehasonlítása érdekében bevezettünk egy normált mennyiséget:

$$Y = (T - T_i) / (T_{max} - T_i), \quad (6.5)$$

ahol  $T_i$  és  $T_{max}$  az áteresztés kezdeti illetve a maximális értéke. Ezt követően bevezettünk egy új időváltozót



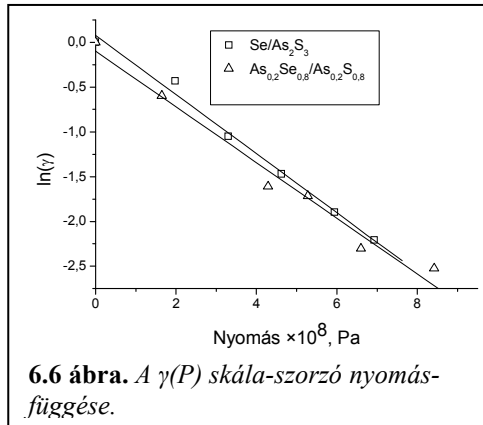
**6.5 ábra.** Az  $Y=(T-T_i)/(T_{max}-T_i)$  időfüggése különböző nyomásokon.

$$s = \gamma(P)\beta(N(P))t, \quad (6.6)$$

ahol  $t$  az idő,  $\gamma(P)$  egy skálaszorzó, ami csak a nyomás függvénye, a  $\beta(N(P))$  tényező pedig azt a már fentebb említett körülményt veszi figyelembe, hogy különböző nyomásoknál eltérő  $N(P)$  számú foton nyelődik el a mintában egységnyi idő alatt, az atomi ugrások száma pedig feltételezhetően az  $N$ -nel arányos [104]. A  $\beta$  értékét a különböző

nyomásokon (csökkentett fényintenzitással) mért áteresztésének arányaiból határoztuk meg. (Természetesen, ha a diffúzió nem fény, hanem hőkezelés hatására történt volna, a  $\beta$ -ra nem lett volna szükség. Ez azonban az adott körülmények között nem volt megvalósítható és a mérés célja sem ez volt.) Majd, az  $Y=Y(t)$  függvényeket ábrázolva (6.5 ábra) meghatároztuk a  $\gamma(P)$  skála-szorzó azon értékét, amelyek mellett a különböző nyomáshoz tartozó  $Y=Y(t)$  kinetikák egyazon görbévé skálázódtak.

Végezetül a  $\gamma=\gamma(P)$  –re egyenest illesztve (6.6 ábra) a



**6.6 ábra.** A  $\gamma(P)$  skála-szorzó nyomás-függése.

$$\Delta V = -kT \left| \frac{\partial \ln(\gamma)}{\partial p} \right|_T \quad (6.7)$$

képlet segítségével meghatároztuk az aktivációs térfogatok értékét, amely a  $\text{Se/As}_2\text{S}_3$  esetében  $\Delta V(\text{Se/As}_2\text{S}_3) = (1.33 \pm 0.06) \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = 0.48 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ -nak, a  $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}/\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$  esetében pedig  $\Delta V(\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}/\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}) = (1.26 \pm 0.09) \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = 0.41 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$ -nak adódott. Az  $\text{\AA}^3$  értékét a multirétegek átlagos összetételére vonatkozó irodalmi

sűrűségadatok [92] alapján határoztuk meg. A két aktivációs térfogat alig különbözik egymástól, ami érthető, hiszen a két multiréteg átlagos összetétele is nagyon hasonló volt (lásd fentebb).

A fentebb elmondottak alapján a kapott eredmény úgy értelmezhető, hogy a vizsgált multirétegekben a fotoindukált interdiffúzió valószínűleg vakanciaszerű ponthibák keltése és mozgása révén történik, bár ez ezen a ponton nem jelenthető ki teljes határozottsággal, elsősorban azért, mert az eredmények értékelési szempontjai az amorf anyagok esetében még nem annyira kiforrottak, mint a kristályoknál. Másodsorban, az eredmények értékelésekor figyelembe kell venni, hogy a diffúzió esetünkben az elnyelt fotonok hatására történik, amelyek lokálisan gerjesztenek egy kisebb atomcsoportot, szemben a hagyományos, hőkezelés által termikusan kiváltott diffúzióval, ahol a kiváltó hatás egyszerre érvényesül a minta teljes térfogatában. Ennek jelentősége az eredmények értelmezése szempontjából szintén nem ismert. Azt is hozzá kell tenni, hogy esetünkben a keveredés nem ideális, közben megváltozik a rendszer térfogata, legalábbis atmoszféra nyomáson. A térfogatváltozás pontos szerkezeti magyarázata, illetve hogy magas nyomáson is megtörténik-e, nem ismert. Ugyanakkor az is igaz, hogy a térfogatváltozás maximálisan is csak  $0,05 - 0,15 \text{ \AA}^3$ -at tesz ki, tehát a mért  $0,41 - 0,48 \text{ \AA}^3$  legnagyobbbrészt mégis csak diffúziós aktivációs térfogat.

### VI.1.2. **Fotolumineszcencia mérések**

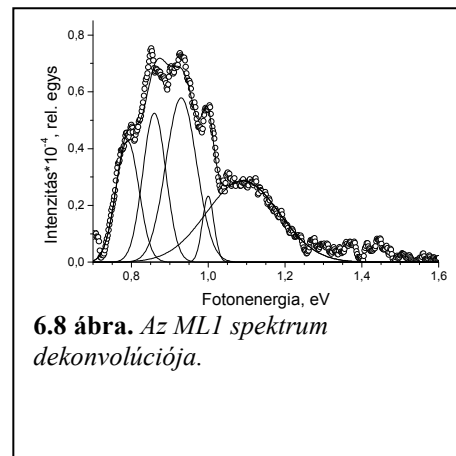
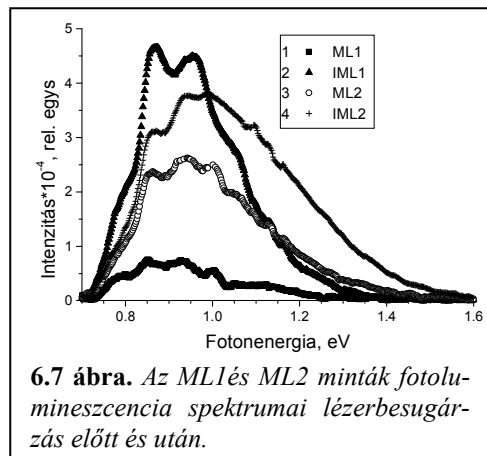
Az előbbi következtetést továbbgondolva természetesen felmerül a kérdés, hogy milyen ponthibák közvetíthetik a diffúziót. Mint ahogy arról már a harmadik fejezetben is említést tettem, a kalkogenid üvegekben a jelenleg elfogadott álláspont szerint a  $D^+$  és  $D^-$  hibákból álló VAP és IVAP típusú hibapárok az uralkodó ponthibák. Bizonyos elméletek szerint [3,105] ezeknek meghatározó szerepük van a fotoindukált szerkezeti átalakulások illetve a fotoindukált folyékonyság jelenségek létrejöttében is. Ebből kiindulva lehetséges, hogy az interdiffúzióban is szerepet játszanak, amennyiben az valóban ponthibák közvetítésével történik.

Mivel a VAP és IVAP típusú ponthibáknak, mint rekombinációs centrumoknak, fontos szerepe van a kalkogenid üvegek fotolumineszcenciájában is, azt reméltük, hogy a multirétegeken végzett fotolumineszcencia mérések valamelyest rávilágítanak a diffúzióval kapcsolatos kérdésekre, azon túl, hogy a kalkogenid multirétegek fotolumineszcenciája önmagában is érdekes, alig vizsgált terület. Amorf szilícium és germánium tartalmú multirétegek (pl. a-Ge:H/a-Si:H, a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H [56,57]) lumineszcenciájával kapcsolatban számos vizsgálat történt, amelyek során, a kristályos szuperrácsokhoz hasonlóan, sikerült kimutatni a méretkorlátozás kvantummechanikai hatását a lumineszcenciára – nevezetesen a lumineszcencia csúcsok magasabb energiák felé történő eltolódását. Az amorf kalkogenidek tekintetében mindössze egy munka számol be ilyen irányú vizsgálatokról As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/As<sub>2</sub>S<sub>8</sub> multirétegeken – negatív eredménnyel [106].

A vizsgálatok tárgyául a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-at választottuk, mivel, az általunk vizsgált multirétegek közül, erről rendelkezünk a legtöbb ismerettel. A mérések két különböző mintán történtek. Az ML1 minta egy birétege 4-5 nm az ML2 mintáé pedig 1-2 nm Se-t tartalmazott. Az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> rétegek vastagsága mindkét mintánál 11-12 nm volt. A birétegek száma mindkét mintában 100 volt. A mérés 4 K hőmérsékleten történt. Miután megmértük fotolumineszcencia spektrumaikat, a fotoindukált interdiffúzió előidézése érdekében, a mintákat szobahőmérsékleten  $\lambda=532$  nm hullámhosszú szilárdtestlézerral sugároztuk be 40 percig, 1 W/cm<sup>2</sup> teljesítménysűrűséggel, majd ismét felvettük a fotolumineszcencia spektrumokat. A mért lumineszcenciaspektrumok a 6.7 ábrán láthatók [107]. 77 K-en is végeztünk méréseket, azonban egyik mintánál sem tapasztaltunk mérhető fotolumineszcenciát, ami kompetitív nonradiatív rekombinációs mechanizmus létezésére utal.

A 6.7 ábrán látható, hogy a multirétegek a 0,7-1,5 eV-os spektrumtartományban mutattak fotolumineszcenciát. Ugyanebben a tartományban észlelhető az amorf Se és As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fotolumineszcenciája is egy 0,85, 0,86 és 0,95 eV-es [108], illetve 0,79, 0,85, 0,92, 1 és 1,1 eV-es [109] Gauss-csúcsokra bontható széles sáv formájában. A multirétegek spektrumainak dekonvolúcióját elvégezve azt kaptuk, hogy a multirétegek spektrumai is öt csúcsra bonthatók, ahogy az a 6.8 ábrán az ML1 példáján látható. Az egyes csúcsok paraméterei a 6.2 táblázatban találhatóak. A csúcsok energiáit a Se és az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> csúcsaival összehasonlítva világos, hogy mindkét anyag lumineszcenciája hozzájárul a multiréteg spektrumához. A csúcsok azonban átfednek, az egyes anyagok járulékaik nem különíthetők el egymástól, bár 1 eV felett valószínűleg már az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dominál. Ez jelentősen

megnehezíti az eredmények értelmezését az olyan korábban vizsgált multirétegekkel összehasonlítva, mint például az amorf Ge:H/Si:H, ahol a Ge és a Si csúcsai különböző energiáknál jelentkeztek [110].



Az ML1 és az ML2 mintára jellemző csúcsok pozícióját összehasonlítva azt látjuk, hogy a Se réteg vastagságának változása nem okoz eltolódást a lumineszcencia csúcsok pozíciójában. Ez egybehangzik a [106] szerzőinek már említett,  $\text{As}_2\text{Se}_3/\text{As}_2\text{S}_8$  multirétegeken végzett megfigyeléseivel. A lumineszcenciacsúcsok eltolódásának hiánya valószínűleg a rekombináló töltéshordozók nagyfokú lokalizációjának köszönhető. Ez részben az amorf Si alapú multirétegekben is megfigyelhető volt – a lumineszcenciacsúcsok eltolódásának mértéke ( $\approx 0,1$  eV) jóval kisebb volt mint az optikai tiltott sáv változásának mértéke ( $\approx 0,5$  eV) [56]. Ez azzal magyarázható, hogy a lumineszcencia a mélyebben fekvő, lokalizált, míg az abszorpció az energiasávok közötti delokalizált vagy kevésbé lokalizált átmenetek révén történik. Minél inkább delokalizált egy állapot, minél nagyobb térbeli kiterjedtségű a hullámfüggvénye, annál nagyobb hatással van az energiájára a rétegvastagság a kvantumgödör-effektus révén. Valószínű, hogy a kalkogenidekben azok az állapotok, amelyek között a radiatív átmenetek történnek, olyannyira lokalizáltak, hogy a rétegvastagság csökkenésének hatása már nem kimutatható. Általában a kalkogenidekben az elektronállapotok erősebben lokalizáltak, mint az amorf szilíciumban. Ez igaz a sávszéli állapotokra is. Ez magyarázhatja azt a megfigyelést, hogy az optikai tiltott sáv is kisebb mértékben tolódik el a kalkogenid (0,05-0,1 eV [67]), mint az amorf Si alapú multirétegekben, holott az optikai tiltott sáv-szélességeik kalkogenidekéhez hasonló nagyságúak (1,7-2 eV).

A diffúzióval kapcsolatban két fontos megfigyelés tehető a spektrumokban. Az egyik, hogy a lézerbesugárzás hatására mindkét minta fotolumineszcenciájának intenzitása megnő. Hasonlóképpen, a Se réteg vastagságának csökkenése is a fotolumineszcencia intenzitásának növekedését váltja ki – az ML2 minta, a spektrum alatti területeket tekintve, mintegy 4,5-szer intenzívebb lumineszcenciát mutat, mint az ML1 minta. Ugyanakkor a lézerbesugárzás hatására az ML1 minta lumineszcenciája erősödik jobban relatív értelemben. Ez arra utal, hogy az

interdiffúzió következtében megnövekedett azon ponthibák száma, amelyeken a radiatív rekombináció történik. A szelénre, a többi kalkogénid üveghez viszonyítva lényegesen gyengébb fotolumiscencia jellemző, ami kalkogén és/vagy nem kalkogén ötvözőelemek hozzáadásának hatására 5-10-szer intenzívebbé válik annak következtében, hogy a  $Se_n$  láncok lerövidülnek, az anyagban több saját illetve az ötvöző atomokhoz köthető ponthiba lesz [108,111,112]. Az ML2 mintában, mivel a Se réteg nagyon vékony, már kezdetben is rövidebbek a  $Se_n$  láncok illetve több a ponthiba, ezért intenzívebb lumineszcenciát mutat, ez viszont relative már kisebb mértékben tud növekedni az interdiffúzió következtében mint az ML1 lumineszcenciája.

**6.2 Táblázat.** A fotolumineszcencia-spektrumok dekonvolúciós paraméterei

|  | 1. csúcs | 2. csúcs | 3. csúcs | 4. csúcs | 5. csúcs |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| A csúcsok pozíciója, eV                                  |          |          |          |          |          |
| ML1  | 0,79     | 0,86     | 0,93     | 1        | 1,09     |
| IML1   | 0,79     | 0,86     | 0,94     | 1,06     | 1,13     |
| ML2  | 0,79     | 0,86     | 0,94     | 1        | 1,08     |
| IML2   | 0,79     | 0,86     | 0,94     | 1,03     | 1,12     |
| A csúcsok magassága $\cdot 10^{-4}$ , tetszőleges egység |          |          |          |          |          |
| ML1  | 0,43     | 0,52     | 0,64     | 0,25     | 0,29     |
| IML1   | 1,72     | 2,86     | 4,23     | 1,38     | 0,89     |
| ML2  | 0,56     | 1,65     | 1,04     | 1,01     | 1,15     |
| IML2   | 0,64     | 1,33     | 1,65     | 1,55     | 1,81     |
| A csúcsok félértékszélessége, eV                         |          |          |          |          |          |
| ML1  | 0,06     | 0,05     | 0,08     | 0,03     | 0,19     |
| IML1   | 0,06     | 0,05     | 0,11     | 0,1      | 0,19     |
| ML2  | 0,06     | 0,05     | 0,07     | 0,14     | 0,31     |
| IML2   | 0,06     | 0,05     | 0,12     | 0,21     | 0,35     |
| Csúcsterület $\cdot 10^{-5}$ , tetszőleges egység        |          |          |          |          |          |
| ML1  | 0,36     | 0,31     | 0,65     | 0,09     | 0,68     |
| IML1   | 1        | 2        | 6        | 2        | 2        |
| ML2  | 0,43     | 1        | 0,94     | 2        | 5        |
| IML2   | 0,47     | 0,87     | 2        | 4        | 8        |

Érdekes, hogy az ML1 - IML1 viszonylatában leginkább a 0,86 és a 0,94 eV-es csúcsok erősödtek, míg az ML2 – IML2 összehasonlításban a spektrum nagyenergiás oldalán volt számottevőbb az emelkedés. Értelemszerűen az ML1 – ML2 viszonylatban is a kisenergiás oldalon erősebb az emelkedés. Ez arra utal, hogy a diffúzió a kezdeti szakaszban a Se rétegben okoz nagyobb változásokat, ott intenzívebb, ami összhangban van a következő alpontban kifejtett modell következtetéseivel.

### VI.1.3. A fotoindukált diffúzió hőcsúcs modellje

A fentebb leírt kísérletek részben rávilágítottak az amorf kalkogenid rétegekben megfigyelt fotoindukált interdiffúzió mechanizmusával kapcsolatos egyes kérdésekre, arra engedtek következtetni, hogy a diffúzió nagy valószínűséggel vakanciaszerű ponthibák révén történhet. Ugyanakkor, az a kérdés, hogy a fényelnyelés mi módon segíti elő a diffúziót, nyitott maradt.

Már a kalkogenid multirétegekkel kapcsolatos korábbi munkákban is az az elképzelés kezdett kialakulni, hogy a fotoindukált interdiffúzió a kalkogenid üvegekben jól ismert fotoindukált viszkozitáscsökkenéssel hozható kapcsolatba. Ezutóbbi jelenség abban nyilvánul meg, hogy  $h\nu \geq E_g$  energiájú fény elnyelése következtében az üveg viszkózussá válik, mintha csak felmelegítették volna [28,29]. Az utóbbi időben egyre terjed az a vélemény, hogy ennek valamennyi, a kalkogenid üvegekben tapasztalható, fotoindukált jelenségben nagy szerepe van [113,114]. A szelénben és a magas Se-tartalmú üvegekben különösen erősen nyilvánul meg a viszkozitáscsökkenés, még 77 K-en is tapasztalható [114]. Ez megmagyarázná, hogy általában olyan multirétegekben tapasztaltunk effektív fotoindukált interdiffúziót, amelyekben az egyik réteg magas Se-tartalmú volt. Egyes szerzők arra is rámutattak, hogy ponthibaképződésekkel is kapcsolatban lehet [105,113], ami szintén egybevág a mi, a fentebb leírt mérési eredményekből levont következtetéseinkkel. A jelenség pontos oka még vitatott. Az egyik lehetséges magyarázatot a korábban már ismertetett Malinovsky és mtsai nevéhez köthető lokális felmelegedés vagy más néven hőcsúcs modell adja meg. Ahogy az előzőekben szintén említettem, ez a modell a nagyenergiájú és részecskesugárzás szilárd anyagokra kifejtett hatásával kapcsolatban is széleskörűen alkalmazott, keretein belül jól értelmezhető a fény és az ionbesugárzás okozta hatások általunk kimutatott hasonlósága is a kalkogenid rétegekben. Dienes és Vineyard munkáikban egy egyszerű, a klasszikus termodinamika fogalmaira épülő matematikai formalizmust is megadtak, amelynek segítségével a lokális felmelegedésnek a termikusan aktivált folyamatok sebességére gyakorolt hatása első közelítésben megbecsülhető [90,115]. Ezt módosítva kidolgoztam egy modellt [104], amely segítségével, a termikus interdiffúziós együttható ismeretében sikerült megbecsülnöm a fotodiffúziós együttható várható értékét. A következőkben ezt a modellszámítást illetve annak eredményeit ismertetem.

A modell alapötlete tehát, hogy a foton elnyelését követően az anyag valamely nagyon kis lokális környezetében hirtelen  $q \approx h\nu$  hőenergia szabadul fel, amely a klasszikus hőterjedési törvényeknek megfelelően terjed a közegben. Ekkor a hőcsúcs középpontjától  $r$  távolságra a hőmérséklet időbeni változása a következő kinetikát követi [90]:

$$T(r,t) = \frac{qC_0^{1/2}}{(4\pi K_0 t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{C_0 r^2}{4K_0 t}\right) + T_0, \quad (6.8)$$

ahol  $K_0$  a hővezetés,  $C_0$  az egységnyi térfogat fajhője,  $T_0$  a kezdeti hőmérséklet (azaz a minta egészének átlaghőmérséklete). Vineyard szerint a hőcsúcs fölgyorsítja a termikusan aktivált folyamatokat, mint pl. a diffúzió. Minden hőcsúcs  $\Delta n$  extra atomi ugrást okoz a  $\Delta n_0$  atomi ugráson fölül, ami a minta  $T_0$  hőmérsékleten amúgy is történne. Föltételezve, hogy az egységnyi  $\Delta t$  idő alatt egységnyi  $\Delta V$  térfogatban történő atomi ugrások száma a

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (6.9)$$

képlettel leírható módon függ a hőmérséklettől, ahol  $\nu_0$  a próbálkozások gyakorisága,  $Q$  pedig az aktivációs energia, a  $\Delta n$  és a  $\Delta n_0$  a következő integrálokkal számolható ki

$$\Delta n = \int_{\Delta V} 4\pi r^2 dr \int_{\Delta t} \left[ \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT(r,t)}\right) - \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT_0}\right) \right] dt \quad (6.11)$$

$$\Delta n_0 = \int_{\Delta V} dV \int_{\Delta t} \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT_0}\right) dt = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT_0}\right) \Delta V \Delta t. \quad (6.12)$$

Ezek után, figyelembe véve, hogy a  $D_T$  (a  $T$  index a hőhatásra utal) diffúzióviskozitás

$$D_T = fa^2\nu = fa^2\nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT_0}\right), \quad (6.13)$$

ahol  $f$  egy a diffúzió atomi mechanizmusától függő alaktényező,  $a$  pedig az átlagos atomi ugrástávolság, a hőcsúcs hatását figyelembe vevő átlagos, effektív diffúziós együttható a következőképpen írható fel:

$$D_{eff} = \frac{fa^2\Delta n_0 + fa^2\Delta np}{\Delta V\Delta t} = D_T + \frac{fa^2\Delta np}{\Delta V\Delta t}, \quad (6.14)$$

ahol  $p$  annak a valószínűsége, hogy a  $\Delta V$  térfogatban  $\Delta t$  idő alatt elnyelődik egy foton, azaz keletkezik egy hőcsúcs.  $m$ -el jelölve az az egységnyi térfogatban egységnyi idő alatt elnyelődő fotonok számát,  $p$ -re fölírhatjuk

$$p = m\Delta V\Delta t. \quad (6.15)$$

Mivel az elnyelés valószínűsége változik az összetétellel,  $m$  összetétfüggő lesz. A számolást elegendő egy birétegre elvégezni. Egy A/B multiréteg egy biréteget véve, az azon belül elnyelődő fotonok száma  $M$ :

$$\int_0^{\Lambda} m(c(x)) dx = M, \quad (6.16)$$

ahol  $\Lambda$  a birétegvastagság,  $c(x)$  pedig az A atomok koncentrációja az  $x$  síkban<sup>††</sup>. Az (5.15) egyenletet az (5.14)-be helyettesítve kapjuk, hogy

$$D_{eff}(c) = D_T + fa^2 \Delta n m(c) = D_T + D_I(c), \quad (6.17)$$

ahol  $D_T$  a  $T_0$  hőmérsékletre jellemző termoindukált diffúzió,  $D_I$  pedig a fotoindukált diffúzió járuléka.

Ha a fény intenzitása elég kicsi ahhoz, hogy az egyes hőcsúcsok ne fedjenek át térben és időben, akkor minden egyes hőcsúccsal külön számolhatunk. Ebben az esetben a (6.11) egyenletben az integrálás határai, mind az időre mind a térre nézve, formálisan kiterjeszthetők végtelenre. Így egy változócsere segítségével a következőket kapjuk:

$$\Delta n = \frac{\sqrt{5/3} v_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT_0}\right) q^{5/3} Q}{5\pi C_0^{2/3} K_0 T_0^{8/3}} F\left(\frac{Q}{kT_0}\right), \quad (6.18)$$

ahol

$$F\left(\frac{Q}{kT_0}\right) = \int_0^{Q/kT_0} \left[ \frac{Q}{kT_0} \frac{1}{y} - 1 \right]^{2/3} [\exp(y) - 1] \frac{dy}{y^2} \quad (6.19)$$

egy numerikusan kiszámolható integrál.

A (6.18)-at a (6.17)-be behelyettesítve és figyelembe véve, hogy  $D_0 = fa^2 v_0$  a következő képletet kapjuk

$$D_{eff}(c, T_0) = D_T + \frac{\sqrt{5/3} D_T q^{5/3} Q}{5\pi C_0^{2/3} K_0 T_0^{8/3}} F\left(\frac{Q}{kT_0}\right) m(c), \quad (6.20)$$

<sup>††</sup> Többkomponensű rendszerben a  $c$  helyett az egyes atomok  $c_1, c_2, \dots, c_{i-1}$  koncentrációi értendők, ahol  $i$  a rendszer komponenseinek száma ( $i > 2$ ).

amely az effektív diffúziós együtthatót adja meg a minta  $T_0$  hőmérsékletének és az összetétel függvényében. Ennek segítségével, figyelembe véve az  $m$  és az  $\alpha$  abszorpciós együttható összefüggését

$$m(c) \approx \frac{\alpha(c)}{q} P_0 \quad (6.21)$$

és annak hőmérsékletfüggését

$$\alpha(c, T_0) = \alpha_0(c) \exp \left[ - \frac{\gamma(c) [E_0(c) - q - \beta(c) T_0]}{k T_0} \right], \quad (6.22)$$

ahol  $P_0$  a mintára eső fényintenzitás<sup>\*\*</sup>, már ki tudjuk számolni a fotoindukált diffúziós együtthatót, amit meg is tettünk a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> esetére. A többi multiréteg esetében sajnos nem állt rendelkezésre minden szükséges adat.

Mivel az egyes atomok diffúzitása a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ban sem ismert, az egyszerűség kedvéért feltételeztem, hogy a rendszer kvázi-kétkomponensűként viselkedik (azaz  $c_{As}/c_S = \text{const} \neq f(x)$ ), az egyes komponensek diffúziós együtthatói pedig koncentrációfüggetlenek és egyenlők az interdiffúziós együtthatóval, amelynek hőmérsékletfüggése korábbi kísérletekből [65] ismert volt ( $D_0 = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 1,15 \text{ eV}$ ). Mivel kísérleti tapasztalatok szerint a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> elnyelési élét alapvetően a szelénben történő elnyelés határozza meg [67], számításaimban az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $\alpha$ -ját nullának vettem, és feltételeztem, hogy az  $\alpha$  Se-koncentráció lineáris függvénye (ezutóbbiról tudjuk, hogy nem igaz, különben nem lenne transzmisszióváltozás a keveredés következtében, ugyanakkor a lineáristól való eltérés kicsi [2,92], ezért első közelítésben ez elhanyagolható). Ezek után a kapott  $D_{eff}(c)$ -t behelyettesíttem Fick második törvényébe

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff}(c) \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right), \quad (6.23)$$

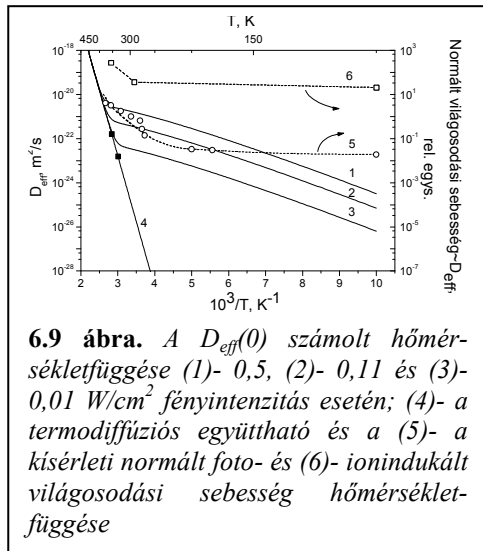
majd a birétegvastagságot  $\Lambda = 7 \text{ nm}$ -nek, a fotonenergiát  $h\nu = 2 \text{ eV}$ -nek, a  $P_0$ -t pedig  $0,11 \text{ W/cm}^2$ -nek véve (ilyen paraméterek esetére volt elérhető kísérleti adat [65]), a véges elemek módszerével numerikusan megoldottam az egyenletet. Majd a  $c(x,t)$ -ből a

$$\check{D} = - \frac{\Lambda^2}{8\pi^2} \frac{d}{dt} \left[ \ln \left( \frac{I(t)}{I_0} \right) \right], \quad (6.24)$$

---

<sup>\*\*</sup> A fényintenzitás elnyelés következtében történő változását a birétegen belül elhanyagoltuk.

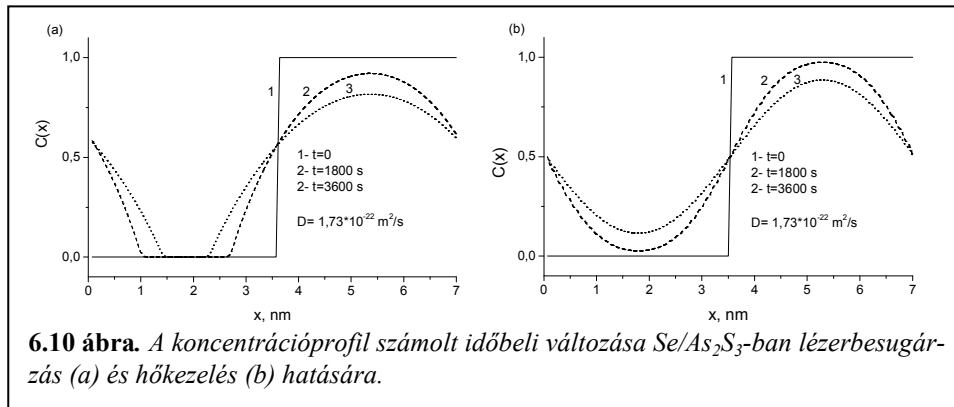
képlet segítségével, ahol  $I$  és  $I_0$  a  $c(x,t)$  első rendű Fourier-együtthatójának illetve annak kezdeti értékének négyzete, meghatároztam az interdiffúziós együtthatót. A számolt érték  $D = 1,73 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ -nak adódott, ami nagyságrendileg jól egyezik a kísérletileg meghatározott  $7,2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ -vel [65].



**6.9 ábra.** A  $D_{\text{eff}}(0)$  számolt hőmérsékletfüggése (1)- 0,5, (2)- 0,11 és (3)- 0,01  $\text{W}/\text{cm}^2$  fényintenzitás esetén; (4)- a termodiffúziós együttható és a (5)- a kísérleti normált foto- és (6)- ionindukált világosodási sebesség hőmérsékletfüggése

Érdekes kérdés még a fotodiffúzió hőmérsékletfüggése. A  $D_{\text{eff}}(0)$  6.9 ábrán látható hőmérsékletfüggését (1-3 görbék) első közelítésben tekinthetjük az erre vonatkozó előrejelzésének. Hogy ez mennyire fedti a valóságot az a kísérleti adatokkal való összevetésből derülhetne ki. Sajnos azonban a fotodiffúziós együttható hőmérsékletfüggésére vonatkozó adatok nem álltak a rendelkezésünkre. Ennek legfőbb oka, hogy egy ilyen mérés megfelelő pontosságú kivitelezése számos mérés technikai problémát vet fel. A nyomásfüggéssel foglalkozó részben azonban már láttuk, hogy a diffúziós együttható relatív változására az optikai

transzmisszió kinetikájának változásából is vissza lehet következtetni, amely viszont sokkal könnyebben megmérhető, amit meg is tettünk egy tipikus paraméterekkel rendelkező  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  minta esetében. Az így, a világosodás sebességére kapott hőmérsékletfüggést (lásd 6.9 ábra, 5 görbe) megfelelően normalva és összevetve a modellszámítás előrejelzésével (2 görbe), kijelenthető, hogy az nagy vonalakban helyes – minőségileg jól érzékelteti a termo- és fotoindukált diffúziós együtthatók viszonyának alakulását a hőmérséklet változásával a  $T > 150 \text{ K}$  hőmérséklettartományban. A  $T < 150 \text{ K}$ -nél megfigyelhető eltérés nem meglepő, mivel a modell nem veszi figyelembe az anyag különböző tulajdonságainak hőmérsékletfüggését.



**6.10 ábra.** A koncentrácioprofil számolt időbeli változása  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$ -ban lézerbesugárzás (a) és hőkezelés (b) hatására.

A modellezés során megfigyeltem még egy érdekességet: a fényelnyelés birétegen belüli aszimmetriája ahhoz vezet, hogy a fotoindukált diffúzió koncentrációfüggő, a diffúziós profil pedig aszimmetrikus lesz (6.10 ábra), még akkor is, ha a termoindukált diffúzió egyébként független a koncentrációtól (ahogy ezt a modellben feltételeztük). A modell idealizálásaitól elvonatkoztatva a valóságban ez azt jelentheti, hogy a foto és a termoindukált diffúzió során a koncentrációprofilok eltérően változhatnak. Ez a feltételezés további vizsgálatok tárgya lehet.

#### **VI.1.4. Fény és ionbesugárzás okozta hatások összehasonlító vizsgálata multirétegeken**

Az V. fejezetben bemutattam, hogy a fényel és a könnyű ionokkal történő besugárzás okozta szerkezeti változások a „modell típusú” kalkogenid rétegekben sok tekintetben hasonlóak. Célszerűnek tartottuk egy ilyen összehasonlító vizsgálat elvégzését a multirétegek esetében is.

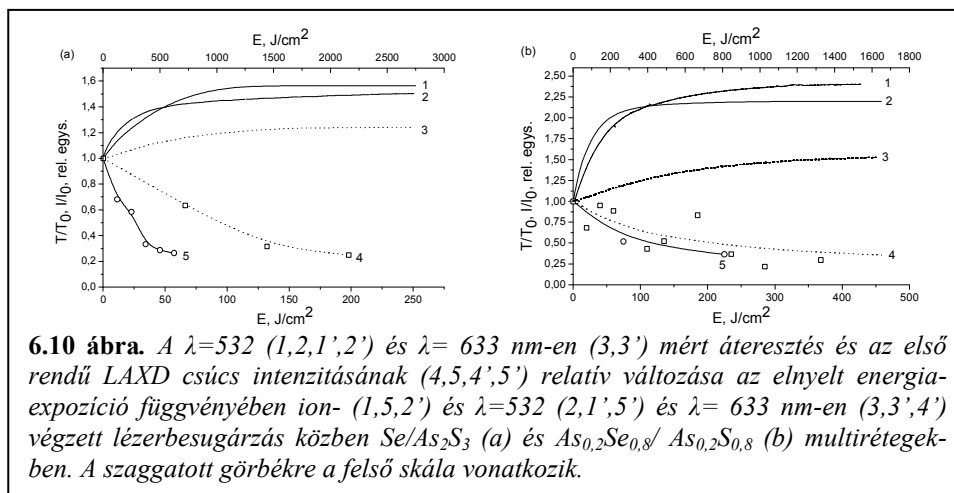
A kísérletek során a multirétegek ion és lézerbesugárzás hatására történő keveredésének kinetikáját vizsgáltuk az első rendű kisszögű röntgendiffrakciós csúcs, illetve közvetett módon az optikai áteresztés és a rétegvastagság változásának követésével [116]. A mérések Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> mintákon történtek. A kísérleti elrendezés megegyezett azzal, amit az egyszerű (homogén) rétegek esetében is használtunk. A birétegek vastagsága 6-6,5 nm volt, oly módon, hogy egy 4 nm-es szűkebb és egy 2,5 nm-es szélesebb tiltott sávú réteget tartalmazott. Az ionbesugárzások 180 keV-es D<sup>+</sup> ionokkal 3,6·10<sup>14</sup>-1,6·10<sup>16</sup> ion/cm<sup>2</sup> fluenssel történtek kb. 240 nA/cm<sup>2</sup> áramsűrűség mellett. A lézerbesugárzás 633 és 532 nm-en egy 5 mW-os He-Ne és egy 17 mW-os szilárdtestlézerrel történt. A minták összvastagsága 0,9 μm volt, kivéve a He-Ne lézeres kísérletekhez használt mintákat. Ezutóbbiak vastagsága 2,7 μm volt, hogy kellően nagy elnyelést biztosítson a mérés hullámhosszán.

Az ionbesugárzás hatására mindkét multirétegben a keveredés jelei - az elnyelési él magasabb energiák felé való eltolódása, azaz világosodás és térfogatnövekedés, ezzel párhuzamosan az első rendű kisszögű röntgendiffrakciós csúcs csökkenése - voltak tapasztalhatók.

A 6.11 és 6.12 ábrákon a multirétegek fentebb nevezett paramétereinek változását ábrázoltam az ion illetve lézernyaláb által egységnyi felületű multirétegben leadott energia függvényében. Ezutóbbi az 5.1 és 5.2 képletek segítségével határoztam meg. Az optikai áteresztés változása mintegy 100-150 J/cm<sup>2</sup> energiaexpozíciónak megfelelő fluenstartományban telítést mutat. Az 532 nm-en mért ionbesugárzás által okozott maximális áteresztésváltozás mértéke megközelítőleg azonos a lézerbesugárzás által kiváltható maximális áteresztésváltozás mértékével. A telítés eléréséhez szükséges energiaexpozíció nagysága is megközelítőleg megegyezik a lézerbesugárzás esetén szükséges expozícióval, a két folyamat kinetikáját jellemző görbék is hasonló pályát futnak be. Mint azt már a VI.2.1-ben is említettem, az áteresztésváltozás és az első rendű kisszögű röntgendiffrakciós csúcs változásának kinetikái korrelálnak egymással. Ez

itt is jól megfigyelhető mind a lézer- mind az ionbesugárzás hatására bekövetkező keveredés esetében. Ugyanakkor az is látható, hogy fotoindukált diffúzió kinetikája erősen függ a fény fotonenergiájától. A 633 nm-es hullámhosszú fényrel történő besugárzás hatására a keveredés sokkal kevésbé effektív, mint az 533 nm-es lézerrel illetve az ionokkal történő besugárzás esetében, az áteresztés változása csak mintegy 1500- 2500 J/cm<sup>2</sup>-es expozíciónál következik be, a minta összetételétől függően. Az előző fejezetben ismertetett modellből kiindulva ez az egyes rétegek elnyelési képességei között fennálló különbségekkel magyarázható. A 633 nm-es hullámhosszúságú fény alig nyelődik el a szélesebb E<sub>g</sub>-vel rendelkező rétegekben, a két anyag közötti határretegben is csak kevésbé, amely így kevésbé hatékony a keveredés kiváltásának tekintetében, mint a rövidebb hullámhosszú fény, amelynél ez az aszimmetria kisebb mértékű. Az ionok fékeződése a két anyagban nem különbözik jelentősen, ezért hatását tekintve az ionbesugárzás, értelemszerűen, a rövidebb hullámhosszú fényhez áll közelebb, amint az a kísérleti eredményekben is megmutatkozik.

Érdekes, hogy az ion-besugárzás okozta vastagságváltozás azonos energiaexpozíciónál kisebb volt, mint amit a lézerbesugárzás ( $\lambda = 532$  nm) okozott (6.12 ábra), bár az összehasonlítás nem egyértelmű, mivel a vastagságváltozás az adott fluenstartományban nem mutat telítést.



A fémekből és a mikroelektronikai iparban használatos félvezetőkből készült multirétegekben az ionbesugárzás okozta keveredés témakörét, technológiai jelentősége miatt, korábban elég széleskörűen vizsgálták az 1980-90-es években. A tapasztalat azt mutatta, hogy az ilyen keveredésnek három formája létezik, amelyeket gyakorlatban az eltérő hőmérséklet és fluxusfüggésük alapján lehet megkülönböztetni [117,118]. Első a ballisztikus keveredés, amely az atomoknak az ionokkal illetve a nagy energiájú kiütött atomokkal való ütközései következtében történő elmozdulásaival kapcsolatos. Ez valamilyen, általában elenyésző mértékben mindig jelen van, jellegzetessége, hogy nem függ a minta hőmérsékletétől. Az ionok által okozott keveredés másik fajtája, a radiation enhanced diffusion (RED),

az ionok által keltett ponthibák diffúziójával kapcsolatos. A RED általában az olvadáspont ( $T_m$ ) 0,6-szeresénél magasabb hőmérsékleteken játszik fontos szerepet, mivel ebben a tartományban nő meg a ponthibák diffúziós hossza. Kisebb hőmérsékleteken a közeli ponthibák gyorsan annihilálódnak. Exponenciális hőmérsékletfüggés jellemzi. A harmadik a már említett hőcsúcs mechanizmusos keveredés, amelynek az a legfontosabb ismérve, hogy a keveredés térben és időben többé-kevésbé elszigetelt hőcsúcsokban történik. A hőcsúcs létrejötte, térbeli és időbeli kiterjedtsége számos paramétertől függ. A hőcsúcsos keveredés a ballisztikus keveredést elfedve a  $0 < T < 0,6T_m$  hőmérséklettartományban lehet meghatározó. Általában kismértékű hőmérsékletfüggés jellemzi. A leírására több modellt is kidolgoztak, az egyik legelterjedtebb a dolgozatban már korábban ismertetett Vineyard féle modell [90].

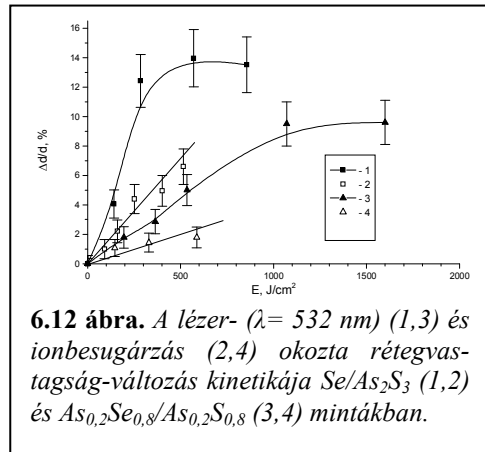
Az ionbesugárzás okozta keveredés mértékéül a  $Dt/\varphi F_d$  mennyiséget szokás használni, ahol  $D$  a diffúziós együttható,  $t$  a besugárzási idő,  $\varphi$  a fluens, az  $F_d$  pedig az egy ion fékeződésekor egységnyi mélységben az atomrácson leadott energia. A  $D$  helyére a 4.6-os képletet behelyettesítve azt kapjuk, hogy

$$\frac{Dt}{\varphi F_d} = \frac{\ln(I/I_0)\Lambda^2}{8\pi^2\phi F_d}. \quad (6.25)$$

Az általunk vizsgált multirétegek esetében ennek értéke  $\approx 8600 \text{ \AA}^5/\text{eV}$ -nek illetve  $\approx 30 \text{ \AA}^5/\text{eV}$ -nek adódik, attól függően, hogy a keveredésben az  $F_d$ -be csak a rácson közvetlen ütközések révén átadott energiát (ami adott körülmények között a teljes fékeződésnek csak mintegy 0,3 %-a) vagy az elektronrendszer és az elektronfonon kölcsönhatás révén közölt energiát is beszámítjuk. A második érték körülbelül megegyezik a más anyagokban mért értékekkel [119,120], az első érték

azonban kiugróan magas. Ez határozottan megerősíti azt, az egyszerű kalkogenid rétegek vizsgálata kapcsán már megfogalmazott feltételezésünket, hogy az általunk vizsgált ion – amorf kalkogenid kölcsönhatásokban ez az utóbbi, közvetett járulék játssza a fő szerepet.

A keveredés mértéke sokkal nagyobb mint amit a ballisztikus modell előrevetít, ennél fogva a másik két mechanizmusnak vagy azok egyikének kell az ionbesugárzás kiváltotta keveredés mögött állnia, azonban, hogy melyik milyen arányban, nem egyszerű



**6.12 ábra.** A lézer- ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) (1,3) és ionbesugárzás (2,4) okozta rétegvastagság-változás kinetikája  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  (1,2) és  $\text{As}_{0,2}\text{Se}_{0,8}/\text{As}_{0,2}\text{S}_{0,8}$  (3,4) mintákban.

megbecsülni. 100 és 355 K között megmértük az ionbesugárzás okozta világosodás kinetikáját különböző hőmérsékleteken. Ebből az effektív diffúziós együtthatóra

visszakövetkeztetve a 6.9 ábrán látható hőmérsékletfüggést kaptuk (6 görbe). 100 és 290 K között csak kevésbé változik a  $D_{eff}$ , ami a hőcsúcs mechanizmusra utal [118]. A 290-355 K szakaszon már erőteljesebb növekedés figyelhető meg, majd még magasabb hőmérsékleten valószínűleg a termoindukált diffúzió válik meghatározóvá.

Jellegét tekintve ion- és fotoindukált interdiffúzió hőmérsékletfüggése hasonló (lásd 6.9 ábra 6 és 5 görbe) és az előző alpontban ismertetett modell előrejelzéseivel (6.9 ábra 1-3 görbe) is kielégítő a hasonlóság. Mivel az ionindukált interdiffúzióról fentebb megállapítottuk, hogy nagy valószínűséggel a hőcsúcs mechanizmussal történik, ez a hasonlóság a fotoindukált interdiffúzió hőcsúcs modelljét támogató bizonyítékként értékelhető. Az, hogy a 100-290 K tartományban a mérési adatok kevésbé követik a modell előrejelzését, mint a fotoindukált diffúzió esetében, valószínűleg azzal függ össze, hogy az ionbesugárzás keltette hőcsúcsok nagyobb méretűek és energiájúak, ezért a minta hőmérséklete kevésbé befolyásolja a hőcsúcs különböző paramétereit.

## VII. Összefoglalás

Munkám során a fény és ion-besugárzás hatására amorf kalkogenid rétegekben és multirétegekben bekövetkező szerkezeti átalakulások illetve interdiffúzió, valamint az ezekhez kapcsolódó optikai változások tanulmányozásával foglalkoztam.

Elsőként vizsgáltam részletesen és szisztematikusan a közepes energiájú könnyű ionok (40-180 keV  $H^+$  és  $D^+$ ) hatását amorf Se illetve egyszerű binér, „modell típusú” amorf kalkogenid rétegek, az AsSe és  $As_2S_3$  optikai tulajdonságaira [71,72]. Megállapítottam, hogy azok hatása minőségileg hasonló ugyanezen rétegek  $\hbar\omega \geq E_g$  fotonenergiájú fényrel történő besugárzása során tapasztalt, az irodalomban jól ismert fotoindukált szerkezeti átalakulásokhoz kapcsolódó optikai változásokhoz – az elnyelési él a kisebb energiák felé tolódik el, a törésmutató növekszik (5.6-5.9 ábrák). Ezek, csakúgy mint a fotoindukált változások, az üveg lágyulási hőmérséklete közelében történő hőkezeléssel teljes egészében vagy részben visszafordíthatók, attól függően, hogy a réteg előhőkezelt vagy sem.

Az említett optikai változások az ion-besugárzás hatására történő amorf-amorf típusú szerkezeti átalakulások következményei. Az  $As_2S_3$  esetében a törésmutatódiszperzió Wemple-DiDomenico-analízise és Raman-spektroszkópia segítségével azt is bebizonyítottuk, hogy a rövid és a középtávú rendet tekintve ezek azonosak a fotoindukált szerkezeti átalakulásokkal (5.10 és 5.11 ábrák, 5.2 táblázat).

Az amorf szelén esetében, amely erős kristályosodási hajlammal bír, az amorf-amorf típusú szerkezeti átalakulások indukálása mellett, az ion-besugárzásnak, csakúgy mint a fénynek, kristálynövekedést segítő hatása is van, amint ezt röntgendiffrakciós méréseink egyértelműen bizonyítják. Ezen spektrumokból az is kiderült, hogy a besugárzás csak bizonyos orientációjú kristálymagok növekedését segítik elő – a bekristályosodott réteg texturált lesz (5.14 ábra). A fény esetében ezt már korábban is megfigyelték és polarizációfüggő effektusnak hitték, de a mi megfigyelésünk cáfolja ezt az elképzelést. Bizonyos mértékű texturáltságot a termikusan kristályosított rétegben is megfigyeltünk, ami arra utal, hogy a preferált kristálynövekedési irány inkább a rétegben jelenlévő vagy a kristálynövekedés során felépülő feszültségterekkel kapcsolatos.

Mindez – a fény és az ionok illetve egyéb nagyenergiás sugárzás hatásának hasonlósága – jól magyarázható az ion-besugárzás szilárdtestekkel való kölcsönhatásának elméletében jól ismert – a fotoindukált szerkezeti átalakulásokra Phillips [39] illetve Malinovsky és mtsai által adaptált[40,41] – hőcsúcs modell keretében.

Kifejlesztettünk két új összetételű ( $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$  és  $Te/As_2S_3$ ) multiréteget, amelyekben fény hatására interdiffúzió, ennek következtében pedig a homogén kalkogenid rétegekkel ellentétes irányú, a nagyobb energiák felé történő, optikai elnyelési él-eltolódás illetve térfogatnövekedés (az  $As_{0,2}Se_{0,8}/As_{0,2}S_{0,8}$  esetében) figyelhető meg [91,94]. Ezeket szabadalmaztattuk is, mint fotoindukált

interdiffúzió révén létrejövő transzmittancia, törésmutató és térfogatváltozás elvén működő amplitúdó-fázis típusú optikai információörögzítő-közegeket [96].

Paramétereiket (kölsönös diffúziós együttható, tréfogat- illetve optikai tiltott sáv-változás) tekintve az új multirétegek nem maradnak el, sőt némelyek jobbak, a korábban ismert Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és Se<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/As<sub>0,06</sub>Se<sub>0,94</sub> paramétereinél (6.1 táblázat, 6.1 és 6.2 ábrák). A Te/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a nagymértékű E<sub>g</sub> illetve áteresztésváltozással és a nagy diffúziós együtthatójával tűnik ki különösen, az As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub>-ben pedig figyelemreméltó 9,4 %-os térfogatváltozás volt megfigyelhető (4.4 (b) ábra).

A Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> paramétereinek javítása tekintetében is jó eredményeket értem el a munkám során – a fotoindukált térfogatnövekedés mértékét a korábbi 5 %-ról [93] 14%-ra sikerült növelnem (lásd 6.12 ábra). Ezt a multiréteg öszvastagságának csökkentésével (5 μm-ről 0,9 μm-re) és 632 nm-es helyett 532 nm-es hullámhosszú lézer alkalmazásával értem el.

Kísérleteket végeztünk a hidrosztatikai nyomásnak a fotoindukált interdiffúzióra gyakorolt hatásának feltárására a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> multirétegekben [101]. Megállapítottuk, hogy a nyomás növekedése lelassítja a diffúziós folyamatokat. Kidolgoztunk egy módszert az interdiffúzió aktivációs térfogatának a interdiffúzióval kapcsolatos optikai világosodás kinetikájának nyomásfüggéséből történő meghatározására. Ennek segítségével meghatároztuk az interdiffúzió aktivációs térfogatát, amely mindkét vizsgált multiréteg esetében viszonylag nagy volt: a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> esetében 0,48 Ω, az As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> estében pedig 0,41 Ω, ahol Ω a multiréteg átlagos összetételének megfelelő atomi térfogat. Ebből arra következtetésre jutottunk, hogy a fotoindukált diffúzió a vizsgált multirétegekben valószínűleg vakanciaszerű ponthibák keltése és mozgása révén valósul meg.

Megmértük két különböző szelénréteg-vastagsággal rendelkező Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> multiréteg fotolumineszcenciaspektrumát illetve annak változását a fotoindukált interdiffúzió következtében [107]. Megállapítottuk, hogy a szelénréteg vastagságának változtatása nem okozott eltolódást a multiréteg fotolumineszcenciaspektrumában. Ez azt jelenti, hogy azon elektronállapotok enegiája, amelyek közötti elektronátmenet révén a fotolumineszcencia megvalósul, nem tolódik el a méretkorlátozás következtében, mint az amorf szilícium illetve germánium alapú multirétegek esetében. A fotolumineszcencia intenzitása viszont változott, mind a szelénréteg vastagságával, mind az interdiffúzió következtében (6.7 ábra). A spektrumok elmzéséből arra a következtetésre jutottunk, hogy a fotoindukált interdiffúzió a kezdeti szakaszában a szelén rétegben az intenzívebb.

Felhasználva Malinovsky és mtsai elméletét [40,41], miszerint a kalkogenid üvegekben a foton elnyelését követő elektron-fonon kölcsönhatások – a keltett fononok lokalizációja következtében – úgy is jellemzhetők, mint egy rövid idejű lokális felemlegedés, azaz – a nagy-energiás sugárzás szilárdtestekkel való kölcsönhatásának elméletének termiológiájával élve – hőcsúcs, Dienes és Vineyard hőcsúcs modellje [90,115] módosításával és továbbfejlesztésével kidolgoztam a fotoindukált interdiffúzió hőcsúcs modelljét [104]. Ennek segítségével, kis fényintenzitások esetére, sikerült minőségileg jól visszaadnom a fotoindukált

interdiffúzió makroszkópikus paramétereinek kísérletek során tapasztalt viselkedését, például a kölcsönös diffúziós együttható hőmérsékletfüggését (6.8 ábra), illetve a kölcsönös diffúziós együttható Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-beli értékére is jó becslést adtam. Sikertült magyarázatot adni a diffúzió kezdeti szakaszára jellemző, a fotolumineszcencia-kísérletek során tapasztalt aszimmetriára is. Ez, a modell szerint, azzal függ össze, hogy a multiréteget alkotó két anyag optikai tiltott sávja jelentősen különbözik. Ennek következtében a multiréteg egy birétegén belül a fényelnyelés erősen inhomogén lesz – a keskenyebb tiltott sávú rétegben a fény erősen elnyelődik, míg a szélesebb tiltott sávú rétegben sokkal kevésbé vagy alig. Ezért, mivel a keskenyebb tiltott sávú rétegben egy időegység sokkal több hőcsúcs keletkezik, itt a diffúzió is intenzívebb lesz, mint a szélesebb tiltott sávú rétegben. Ez azonban csak a folyamat kezdeti szakaszában van így, a későbbiekben az elnyelés inhomogenitása csökken a diffúzió következtében.

Végül, de nem utolsósorban, az ion-besugárzás (180 keV-es D<sup>+</sup> ionok) hatását is vizsgáltuk Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>/As<sub>0,2</sub>S<sub>0,8</sub> multirétegekben [116]. Azokban, a kisszögű röntgendiffrakciós mérések tanulsága szerint az ion-besugárzás hatására is interdiffúzió, keveredés volt megfigyelhető, amelyről a [117-120] munkákban lefektetett kritériumok alapján megállapítottam, hogy hőcsúcs mechanizmussal történik. Az interdiffúziót ebben az esetben is az optikai elnyelési él nagyobb energiák felé történő eltolódása, azaz világosodás és térfogatnövekedés is kísérte (6.11 és 6.12 ábrák). A világosodás kinetikája illetve annak hőmérsékletfüggése hasonló volt a fotoindukált világosodás kinetikájához illetve annak hőmérsékletfüggéséhez (6.9 ábra), ami egy újabb érvet szolgáltatott a fotoindukált interdiffúzió hőcsúcs modellje mellett.

## VIII. Summary

Amorphous chalcogenides together with elemental chalcogens, beside of the amorphous silicon and germanium, constitute one of the most important groups of the solid inorganic semiconductor materials. Depending on the composition, their physical properties vary in a wide range. They have an important property to undergo various specific, peculiar only to chalcogenides, structural transformations under the action of external influences (temperature, light, electric field, high-energy ionizing irradiation).

These structural transformations are accompanied by the change of their electric and optical properties. Therefore, they have found several applications in information technology and optoelectronics. Thus, the physics of these phenomena is important not only for the fundamental science, but it has also practical significance. The technological progress and the continually growing miniaturization raise new and new demands towards the materials to be used, requires more and more deep knowledge of the properties of these materials and thin films and nanostructures made of them.

In this work I have dealt with two main topics. The investigation of medium-energy light ion induced structural and optical changes in amorphous Se, AsSe and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films has been one of them. The motivation was that the effect of ion irradiation on structure and properties of chalcogenides glasses was barely known in comparison with the effect of other irradiation types, such as light, electron and  $\gamma$ -irradiation.

The other topic has been the experimental and theoretical study of photo- and ion irradiation induced effects in amorphous chalcogenide multilayers. Recently, it has been discovered that in some amorphous chalcogenide multilayers, such as Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Se<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>/As<sub>0.06</sub>Se<sub>0.94</sub> ( $x = 0.2; 0.4$ ), due to the nanometer-scale compositional modulation, a new type of photo-induced phenomena, the photo-induced interdiffusion, becomes important. It completely alters the character of photo-induced changes from photodarkening to photobleaching and in Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> it also leads to an order of magnitude larger volume expansion than in homogeneous chalcogenide layers ( $\geq 5\%$ ) that makes these multilayers promising media for optical recording [7]. At the same time the understanding of these phenomena is rather poor. Our aim was to extend the investigations towards multilayers of other composition and the experimental and theoretical study of the mechanism of the photo-induced interdiffusion.

### Experimental methods

Both the homogeneous films and the multilayers were prepared by thermal evaporation from Ta boats onto borosilicate sheet glass and silicon wafer substrates. In the case of multilayers the component materials have been evaporated from separate sources and the substrates have been exposed cyclically to the vapors of the components using a computer controlled substrate moving system. The residual pressure in the vacuum system usually was  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar. The typical thickness of the

films and total thickness of the multilayers was in the 0.8-1.5  $\mu\text{m}$  range, the exact value depending on the actual experimental needs. The modulation period, i.e. the bilayer thickness of the multilayers was in the 4-14 nm range.

The samples were irradiated with  $\text{H}^+$  and  $\text{D}^+$  ions (40-180 keV) and He-Ne ( $\lambda=632\text{ nm}$ )  $\text{Ar}^+$ -ion ( $\lambda=514\text{ nm}$ ) and solid state lasers ( $\lambda=532\text{ nm}$ ).

The effect of the irradiation on different properties has been studied by a number of experimental methods.

In the case of homogeneous thin films the investigations have been focused mostly on the change of the optical properties – the optical absorption edge and the refractive index dispersion. These parameters were obtained from spectrophotometric measurements of the transmission spectra of the samples in the 180-1100 nm range. The information got from the spectra was completed by *in situ* measurement of the kinetics of change of the transmitted light intensity at some selected wavelengths (for a typical layout see Fig. 4.3).

In order to reveal the character of structural changes induced by the ion and laser irradiation and to supplement the information supplied by the optical measurements the thin films were also subjected to investigations by structural characterization methods, such as Raman spectroscopy (785 nm excitation,  $180^\circ$  geometry) and x-ray diffractometry ( $\text{Cu K}_\alpha$  radiation,  $\theta$ - $2\theta$  geometry).

The x-ray diffractometry, namely the low angle x-ray diffraction (LAXD) measurements, and the optical methods have played a crucial role in the characterization of the multilayer samples, too. The LAXD has been used for the measurement of the composition modulation period, i.e. the bilayer thickness (see formula 4.5) and the coefficient of the interdiffusion (formula 4.6) from the angle position and the time decay of the first order peak respectively. In the case of multilayers the optical measurements except of the aforementioned methods involved also low temperature photoluminescence spectroscopy (4 K, excitation:  $\lambda=514\text{ nm}$ ,  $P=0.1\text{ W/cm}^2$ ) and photobleaching measurements at  $\lambda=632\text{ nm}$  at high hydrostatic pressure (up to 0.9 GPa) in transmission geometry using an optical high pressure cell (the working gas was 99.999% pure nitrogen).

The volume expansion in multilayers was studied by contact mode atomic force microscopy. In these experiments the samples were irradiated through a mask (400 mesh transmission electron microscope grid) and the step (in the case of ion irradiated samples) or the interference pattern (in the case of laser irradiated samples) at the border of irradiated and non-irradiated area was imaged.

### Results

Our investigations [71,72] revealed that the effect of ion irradiation on the optical properties of Se, AsSe and  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films is qualitatively similar to the well known effect of light of photon energy  $\hbar\omega \geq E_g$  – the optical absorption edge shifts to lower energies and the refractive index increases (Figures 5.6-5.9). These changes, as well as the light induced ones, are partly or entirely reversible, as an annealing at temperature close to the softening temperature  $T_g$  can restore the

original optical properties partly or entirely, depending on the thermal history of the sample.

The optical changes are believed to originate from amorphous-amorphous type structural transformations induced by the irradiation. In the case of  $\text{As}_2\text{S}_3$  by means of Wemple-DiDomenico analysis of the refractive index dispersion and Raman scattering measurements we have proven that with respect to the short and medium range order the ion irradiation induced structural transformations and the light induced ones are the same (see Figures 5.10 and 5.11 and Table 5.2).

In the case of selenium, which has strong crystallization ability, in addition to inducing reversible structural transformations within the amorphous state and darkening, the ion irradiation was observed to enhance the crystallization. The light is also known to enhance crystallization in selenium, so the effect of light and ion irradiation is similar also in this regard. Moreover, the x-ray diffraction spectra show that the crystallized films are textured, i.e. the ion irradiation enhances the growth of crystal seeds of some preferred orientation more than of other orientations. In the case of photo-induced crystallization it has earlier been reported and thought to be a polarization dependent phenomenon. Our results deny this assumption. It is interesting that some texture has also been observed in thermally crystallized samples. This implies that the preferred crystal growth direction is rather connected with the mechanical stress fields built in to the sample during the preparation process or appearing due to the crystal growth process.

Finally, we set our results against the assumptions and deductions of the known models of the photo-induced structural transformations and related effects and arrived at conclusion that, taking into account the peculiarities of the ion-solid interaction, the similarity of structural and optical changes induced by light and ion irradiation can be best interpreted within the framework of the thermal spike model proposed by Phillips [39] and Malinovsky et al [40,41].

We have developed and patented two new photosensitive multilayers ( $\text{Te}/\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}/\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$ ) – possessing higher and faster optical changes than earlier ones – which due to the photo-induced interdiffusion related transmittance, refractive index and volume changes can be applied for amplitude-phase optical recording [91,94,96].

The components and parameters of these multilayers were selected by virtue of phase diagrams (Fig. 2.1) and experience of earlier investigations on  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}/\text{As}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$  ( $x = 0.2; 0.4$ ) and other multilayers and taking into account data on the compositional variation of the optical band gap and specific volume in the system [2,92]. By these considerations the new multilayers were expected to possess photo-induced interdiffusion and photobleaching. The  $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}/\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$  was also expected to possess volume expansion of about 10 %. The experimental studies have confirmed these expectations (see Figures 6.1, 6.2 and 6.11).

In order to get information about its mechanism, we have investigated the effect of high hydrostatic pressure on the photo-induced interdiffusion in  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}/\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$  multilayers [101]. We have established that the pressure increase suppresses the diffusion rate. With the help of a new method developed by

us – by measuring the pressure dependence of the optical bleaching accompanying the interdiffusion - we have determined the activation volumes of the photo-induced interdiffusion. They were 0.48 and 0.41 average atomic volumes for the Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>/As<sub>0.2</sub>S<sub>0.8</sub> respectively, which can be considered as relatively high values. The latter allowed us to conclude that the photo-induced interdiffusion is most probably mediated by vacancy formation and migration.

We have also investigated the effect of photo-induced interdiffusion on the photoluminescence spectra of Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> multilayers [107]. The photoluminescence spectra of two samples with different selenium layer thickness have been measured before and after laser irradiation (Fig. 6.7), that allowed us to touch simultaneously another actual question of the amorphous nanostructure research - the problem of impact of quantum size effects on photoluminescence. We have established that photo-induced interdiffusion leads to increase of the photoluminescence intensity. The detailed analysis of the spectra has led us to the conclusion that in its beginning stage the photo-induced interdiffusion is more intensive in the selenium layer. At the same time neither the selenium layer thickness nor the interdiffusion had any effect on the photoluminescence peak energies, i.e. no quantum size effect was observed in the photoluminescence. This probably indicates that the electronic states participating in the photoluminescence are strongly localized, so the nanometric layer thickness does not mean additional spatial restriction for the charge carriers.

Utilizing the theory of Malinovsky and his co-workers [40,41] – according to which the electron-phonon interaction processes following the absorption of a photon in chalcogenide glasses can be described as an instantaneous temperature increase, i.e. a thermal spike, using the terminology of the theory of interaction of high energy irradiation with solid matter – and by modification and improvement of the thermal spike model of Dienes and Vineyard [90,115], I have worked out a thermal spike model for the photo-induced interdiffusion [104]. For low light intensities this model reflects qualitatively correctly the experimental behavior of the macroscopic parameters of photo-induced interdiffusion, e.g. the temperature dependence of the coefficient of interdiffusion (Fig. 6.9) and gives a quantitatively good estimation of the interdiffusion coefficient in Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. It also was successful in explaining the asymmetry characteristic to the initial stage of the interdiffusion, experienced in the photoluminescence experiments (Fig. 6.10). According to the model, this asymmetry is because within a bilayer the light absorption is strongly inhomogeneous – almost all light is absorbed in the layers having narrower band gap, while in the layers with wider band gap almost no or at least much less light is absorbed. Therefore, the diffusion is much more intensive in the layers with narrower band gap than in ones with wider band gap. However, this is characteristic only for the beginning stage of the process, later the absorption inhomogeneity decreases with the interdiffusion.

Finally, we have also investigated the interdiffusion and the optical transmittance and volume changes in Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>/As<sub>0.2</sub>S<sub>0.8</sub> multilayers caused by irradiation with 180 keV D<sup>+</sup> ions. Analyzing the obtained results with the

relevant criteria taken from the literature I have ascertained that the mixing can be described by the thermal spike model. Comparing the data with the results of our studies of photo-induced diffusion, bleaching and volume change, we have found that, alike in homogeneous layers, the effect of light and ion irradiation is similar in many aspects. This, particularly the similarity of the temperature dependence of the kinetics of bleaching related to the intermixing, supports the basic assertion of the above mentioned model, that the photo-induced diffusion can be described as a thermal spike phenomenon.

## Betűszavak

XANES – X-ray Near Edge Spectroscopy

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure

IR – InfraRed

ESR – Electron Spin Resonance

VAP – Valence Alteration Pair

IVAP – Intimate Valence Alteration Pair

FSDP – First Sharp Diffraction Peak

MBE – Molecular Beam Epitaxy

SRIM/TRIM – Stopping and Range of Ions in Matter / Transport of Ions in Matter

LAXD – Low Angle X-ray Diffraction

AFM – Atomic Force Microscope

RED – Radiation Enhanced Diffusion

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Kökényesi Sándornak, aki bevezetett a tudomány világába és tanácsaival, útmutatásaival végig segítette munkámat.

A DE Szilárdtestfizika Tanszék és Kísérleti Fizika Tanszék oktatóinak - Dr. Beke Dezsőnek, Dr. Szabó Istvánnak, Dr. Erdélyi Gábornak, Dr. Csík Attilának, Dr. Daróczi Lajosnak és Dr. Szegedi Sándornak - a kísérletek elvégzésében és az eredmények kiértékelésében nyújtott segítségükért.

Az Ungvári Nemzeti Egyetem Szilárdtestelektronikai Tanszékéről Dr. Siplyák Miroszlavnak és Dr. Malyovanik Mihajlónak, az egyes minták elkészítésében nyújtott segítségükért.

Köszönet illeti Dr. Pócsik Istvánt és Dr. Veres Miklóst (MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet) a Raman-spektroszkópiai mérések elvégzéséért és kiértékelésben nyújtott segítségükért.

Köszönet illeti Dr. K. S. Sangunnit és K. V. Adarshot (Indian Institute of Science) a fotolumineszcencia mérések elvégzésében és kiértékelésében nyújtott segítségükért.

Végezetül köszönöm feleségemnek és családomnak a biztatást, amellyel végig körülvettek.

## Irodalomjegyzék

- [1] В. М. Любин, Фотографические процессы на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников, в Несеребряные фотографические процессы. под ред. А.Л. Картужанского. -Ленинград: Химия, 1984.
- [2] А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Пер. с нем. -Москва:Мир, 1986.
- [3] K. Shimakawa, A. Kolobov, S. R. Elliott, Adv. Phys. 44, 475 (1995).
- [4] P. Krecmer, A. M. Moulin, R. J. Stephenson, T. Rayment, M. E. Welland, S. R. Elliott, Science 277, 1799 (1997).
- [5] K. E. Asatryan, T. Galstian, and R. Vallée, Phys. Rev. Lett. 94, 087401 (2005).
- [6] H. Hisakuni, K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 65, 2925 (1998).
- [7] V. Palyok, A. Mishak, I. Szabo, D.L. Beke, A. Kikineshi, Appl. Phys. A-Mater. 68, 489 (1999).
- [8] Imre, V. Fedor, M. Kis-Varga, A. Mishak, M. Shipljak, Vacuum 50, 507 (1998).
- [9] J. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve, T. V. Galstian, É. Knystautas, M. A. Dugay, K. A. Richardson, T. Cardinal, J. Lightwave Technol. 17, 1184 (1999).
- [10] Н. Мотт, Э. Девис, Электронные процессы в некристаллических веществах: Пер. с англ. -Москва:Мир, 1974.
- [11] А. А. Айвазов, Б. Г. Будагян, С. П. Вихров, А. И. Попов, Неупорядоченные полупроводники. -Москва:Высшая школа, 1995.
- [12] Аморфные полупроводники. Под ред. М. Бродски. - Москва: Мир, 1982.
- [13] Г. З. Виноградова, Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. -Москва: Наука, 1984.
- [14] L. Pauling, The nature of the chemical bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- [15] V. K. Malinovsky, A. P. Sokolov, Sol. State Commun 57, 757 (1986).
- [16] S. A. Solin, G. N. Papatheodoru, Phys. Rev. B 15, 2084 (1977).
- [17] R. J. Nemanich, G. A. N. Connell, T. M. Hayes, R. A. Street, Phys. Rev. B 18, 6900 (1978).
- [18] V. I. Mikla, Yu. M. Vysochanskii, A. A. Kikineshi, D. G. Semak, V. O. Stefanovich, Russian Physics Journal 26, 1029 (1983).
- [19] V. I. Mikla, J. Phys.- Condens. Mat. 8, 429 (1996).
- [20] K. Tanaka, Phys. Rev. B 57, 5163 (1998).

- [21] J. Wang, J. Tsai, C. Liu, P. Nachimuthu, L. Jang, R. Liu, J. Chen, J. Appl. Phys. 88, 2533 (2000).
- [22] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett. 37, 1504 (1976).
- [23] D. A. Sweenor, S. K. O'Leary, B. E. Foutz, Solid State Commun. 110, 281 (1999).
- [24] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 35&36, 1023 (1980).
- [25] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 35&36, 1073 (1980).
- [26] V. V. Poborchii, A. V. Kolobov, K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 72, 1167 (1998).
- [27] V. Lyubin, M. Klebanov, M. Mitkova, T. Petkova, Appl. Phys. Lett. 71, 2118 (1997).
- [28] Д. К. Таганцев, С. В. Немилов, Физ. и хим. Стекла 15, 397 (1989).
- [29] H. Hisakuni, K. Tanaka, Science 270, 974 (1995).
- [30] V. Kolobov, S. R. Elliott, Adv. Phys. 40, 625 (1991).
- [31] S. R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids 81, 71 (1986),.
- [32] G. Pfeiffer, M. A. Paesler, S. C. Agarwal, J. Non-Cryst. Solids 130, 111 (1991).
- [33] M. Frumar, A. P. Firth, A. E. Owen, Philos. Mag. B 50, 463 (1984).
- [34] O. I. Shpotyuk, J. Kasprczyk, I. V. Kityk, J. Non-Cryst. Solids 215, 218 (1997).
- [35] Y. Yang, M. A. Paesler, D. E. Sayers, Phys. Rev. B 36, 9160 (1987).
- [36] V. L. Averyanov, A. V. Kolobov, B. T. Kolomiets, V. M. Lyubin, J. Non-Cryst. Solids 45, 343 (1981).
- [37] S. Ducharme, J. Hautala, P. C. Taylor, Phys. Rev. B 41, 1250 (1990).
- [38] V. K. Malinovsky, V. G. Zhdanov, J. Non-Cryst. Solids 51, 31 (1981).
- [39] J. C. Phillips, Phys. Rev. B 25, 1397 (1982).
- [40] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, J. Non-Cryst. Solids 85, 93 (1986).
- [41] V. K. Malinovsky, A. P. Sokolov, V. G. Zhdanov, Solid State Commun. 51, 647 (1984).
- [42] Y. Utsugi, Y. Mizushima, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 3922 (1992).
- [43] K. Kimura, H. Nakata, K. Murayama, T. Ninoyima, Solid State Commun. 40, 551 (1981).
- [44] K. Tanaka, Phys. Rev. B 36, 9746 (1987).
- [45] О. Ё. Шпотюк, Индуцированные процессы и структурные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, докт. дис., Львов, 1991.
- [46] V. O. Balitska, O. I. Shpotyuk, J. Non-Cryst. Solids 227-230, 723(1998).
- [47] В. Л. Аверьянов, Б. Т. Коломиец, В. М. Любин, С. И. Нестеров, В. П. Шило, ЖТФ 49, 865 (1979).

- [48] P. M. Гуральник, Ш. Ш. Лантратова, В. М. Любин, Ш. Ш. Сарсембинов, *Физ. Тверд. Тела* 24, 1334 (1982).
- [49] S. S. Sarseminov, E. E. Abdulgafarov, M. A. Tumanov, N. A. Rogachev, J. *Non-Cryst. Solids* 35–36 (1980) 877.
- [50] K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 70, 260 (1997).
- [51] J. S. Romero, A. G. Fitzgerald, K. Mietzsch, *J. Appl. Phys.* 91, 9572 (2002).
- [52] P.K. Dwiedi, S.K. Tripathy, A. Pradhan, V.N. Kulkarni, S.C. Agarval, *J. Non-Cryst. Solids* 266–269, 924 (2000).
- [53] M.S. Kamboj, G. Kaur, R. Thangaray, D.K. Avasthi, *J. Phys. D- Appl. Phys.* 35, 477 (2002).
- [54] T. Tsvetkova, S. Balabanov, B. Amov, A. Djakov, I.H. Wilson, *Nucl. Instrum. Meth. B* 80–81, 1264(1993).
- [55] M. A. Herman, *Semiconductor superlattices*, Akademie-Verlag, Berlin, 1986.
- [56] Abeles, T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2003 (1983).
- [57] T. Tiedje, B. Abeles, B. G. Brooks, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2545 (1985).
- [58] А. Кикинеши, А. Штерр, *Укр. Физ. Журнал* 35, 599 (1990).
- [59] Vateva, in *Phys. and Appl. of Non-Cryst. Semicond. in Optoelect.*, A. Andriesh and M. Bertolotti (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1997.
- [60] Nesheva, I. P. Kotsalas, C. Raptis, D. Arsova, *J. Appl. Phys.* 86, 4964 (1999).
- [61] Vateva, D. Nesheva, *J. Non-Cryst. Solids* 191, 205 (1995).
- [62] K. Tanaka, Y. Ichimura, M. Komasaki, *Thin Solid Films* 189, 51 (1990).
- [63] Kikineshy, *Optical Engineering* 34, 1040 (1995).
- [64] Kikineshi, A. Mishak, V. Palyok, M. Shpiyak, *Nanostructured Mater.* 12, 417 (1999).
- [65] В. Ю. Пальок, Процеси формування рельєфів зображень при оптичному записі в аморфних шаруватих структурах на основі селену, *Канд. Дис., Ужгород*, 2001.
- [66] М. М. Мальованик, С. Я. Иван, В. М. Черешня, А. А. Кикинеши, *Журнал Научн. и Прикл. Фотогр.* 47 36 (2002).
- [67] M. Malyovanik, S. Ivan, A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, S. Kokenyesi, *J. Appl. Phys.* 93, 139 (2003).
- [68] S. Szegedi, S. M. Ibrahim, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 209, 201 (1996).
- [69] R. Swanepoel, *J. Phys. E- Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983).
- [70] E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* 45, 9292 (1992).
- [71] Ivan, M. Veres, I. Pócsik, S. Kokenyesi, *Phys. Status Solidi A* 201, 3193 (2004).
- [72] Ivan, S. Szegedi, L. Daroczi, I. A. Szabo, S. Kokenyesi, *Nucl. Instrum. Meth. B* 229, 240 (2005).

- [73] S. Kokenyesi, J. Csikai, P. Raics, I. A. Szabo, S. Szegedi, A. Vitez, *J. Non-Cryst. Solids* 326, 209 (2003).
- [74] Fritzche, V. Smid, H. Ugur, P. J. Gaczi, *Journal de Physique* 42, C4-699 (1981).
- [75] W. Arnold, P. Mazzoldi, *Ion beam modification of glasses in: Beam modification of materials*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [76] S. H. Wemple, W. DiDomenico, *Phys. Rev. B* 3, 1338 (1971).
- [77] S. H. Wemple, *Phys. Rev. B* 7, 3767 (1973).
- [78] А. В. Стронський, М. Влчек, А. Скленаж, П. Ф. Романенко, С. А. Костюкевич, *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* 34, 65 (1999).
- [79] Stronski, M. Vlcek, A. Sklenar, *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics* 3, 394 (2000).
- [80] K. Tanaka, *Thin Solid Films* 66, 271 (1980).
- [81] M. Frumar, Z. Polak, Z. Cernosek, *J. Non-Cryst. Solids* 256&257, 105 (1999).
- [82] M. Frumar, Z. Polak, M. Vlcek, Z. Cernosek, *J. Non-Cryst. Solids* 221, 27 (1997).
- [83] M. Muniz-Miranda, G. Sbrana, P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Partesi, *Spectrochim. Acta A* 52, 1391 (1996).
- [84] V. I. Mikla, I. P. Mikhalko, *J. Non-Cryst. Solids* 180, 236 (1995).
- [85] V. Palyok, I. A. Szabó, D. L. Beke, A. Kikineshi, *Appl. Phys. A- Mater.* 74, 683 (2002).
- [86] Legros, M. Shi, A. Mouton, A. Selmani, *J. Appl. Phys.* 78, 3048 (1995).
- [87] K. Ishida, K. Tanaka, *Phys. Rev. B* 56, 206 (1997).
- [88] T. Inami, S. Adachi, *Phys. Rev. B* 60, 8224 (1999).
- [89] Roy, A. V. Kolobov, K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 83, 4951 (1998).
- [90] G.J. Dienes, G.H. Vineyard, *Radiation Effects in Solids*, Interscience, New York, 1957.
- [91] Ivan, A. Kikineshi, *J. Optoelect. Adv. M.* 4, 743 (2002).
- [92] З. У. Борисова, *Халькогенидные полупроводниковые стекла*. - Ленинград: Изд. Ленинградского ГУ, 1983.
- [93] Kikineshi, V. Palyok, I. A. Szabó, M. Shipljak, I. Ivan, D. L. Beke, *J. Non-Cryst. Solids* 326&327, 484 (2003).
- [94] S. Kokenyesi, M. Malyovanik, S. H. Messaddeq, Y. Messaddeq, I. Ivan, S. J. L. Ribeiro, *Phys. Chem. Glasses – Eur. J. Glass Sci. Technol.* B 47, 211 (2006).
- [95] Шварц К.К. *Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках*. - Рига: Зинатне, 1986.

- [96] 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).
- [97] H. Mehrer, Defect Diffus. Forum 129-130, 57 (2005).
- [98] F. Faupel, W. Frank, M-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Raetzke, H. R. Schober, S. K. Sharma, H. Teichler, Rev. Mod. Phys. 75, 237 (2003).
- [99] H. R. Schober, Phys. Rev. Lett. 88, 145901 (2002).
- [100] S. D. Theiss, F. Spaepen, M. J. Aziz, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1226.
- [101] Ivan, G. Erdélyi, S. Kokenyesi, D. L. Beke, J. Non-Cryst. Solids 352, 1591 (2006).
- [102] Tanaka, Phys. Rev. B 30, 4549 (1984).
- [103] A. Weinstein, R. Zallen, M. L. Slade, J. Non-Cryst. Solids 35&36, 1255 (1980).
- [104] Ivan, I. A. Szabo, S. Kokenyesi, Defect Diffus. Forum 237-240, 1210 (2005).
- [105] H. Fritzsche, Solid State Commun. 99, 153 (1996).
- [106] H. Hamanaka, S. Konagai, K. Murayama, M. Yamaguchi, K. Morigaki, J. Non-Cryst. Solids 198-200, 808 (1996).
- [107] K.V. Adarsh, K. S. Sangunni, S. Kokenyesi, I. Ivan, M. Shipljak, J. Appl.Phys. 97, 044314 (2005).
- [108] Asha Bhat, K. S. Sangunni, K. S. R. K. Rao, J. Non-Cryst. Solids 319, 192 (2003).
- [109] S. Sangunni, private communication (unpublished).
- [110] T. Tiedje, B. Abeles, B. G. Brooks, Phys. Rev. Lett. 54, 2545 (1985).
- [111] R. A Street, Adv. Phys. 25, 397 (1976).
- [112] Koós, I. Kósa-Somogyi, J. Non-Cryst. Solids 277-78, 1145 (1985).
- [113] V. Kolobov, H. Oyanagi, A. Roy, K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 232-234, 80 (1998).
- [114] V. V. Poborchii, A. V. Kolobov, K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 74, 215 (1998).
- [115] G.H.Vineyard, Radiation Effects 29, 245 (1976).
- [116] Ivan, D. L. Beke, S. Kokenyesi, I. A. Szabo, A. Csik, J. Optoelect. Adv. M. 7, 1831 (2005).
- [117] L. E. Rehn, P. R. Okamoto, Nucl. Instrum. Meth. B 39, 104(1989).
- [118] F. Rossi, M. Nastasi, J. Appl. Phys. 69, 1310 (1991).
- [119] M. Paine, R. S. Averback, Nucl. Instrum. Meth. B 7/8, 666 (1985).
- [120] Park, F. Spaepen, J. M. Poate, D. C. Jacobson, F. Priolo, J. Appl. Phys. 68, 4556 (1990).

## FOTO- ÉS IONINDUKÁLT VÁLTOZÁSOK AMORF KALKOGENID RÉTEGEKBE

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében  
a fizika tudományágban

Írta: Iván István okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem fizikai tudományok doktori iskolája (szilárdtestfizika és  
anyagtudomány programja) keretében

Témavezető: Dr. Kőkényesi Sándor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. ....  
tagok: Dr. ....  
Dr. ....

A doktori szigorlat időpontja: 200.....

Az értekezés bírálói:

Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. ....  
tagok: Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: 200.....