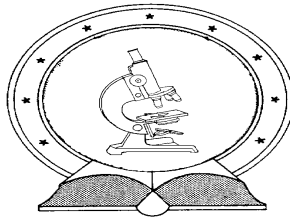


**DE TTK**



**1949**

**Stimulált térfogatváltozások vizsgálata amorf kalkogenid rétegekben és nanostruktúrákban**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

**Csarnovics István**

Témavezető:

Dr. Kökényesi Sándor

Debreceni Egyetem

Természettudományi Doktori Tanács  
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája

Debrecen, 2014



Készült  
a Debreceni Egyetem  
Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának  
Szilárdtestfizika és Anyagtudományi programja keretében

A disszertáció elkészítését a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024, TÁMOP 4.2.4. A/2-11-1-2012-0001 (Nemzeti Kiválóság Program), TAMOP 4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 és a TÁMOP-4.2.1./B-09/1/KONV-2010-007 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem Természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából

Debrecen, 2014. ....

Csarnovics István

Tanúsítom, hogy *Csarnovics István* doktorjelölt 2008 - 2013 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, 2014. ....

Dr. Kökényesi Sándor  
témavezető



**Stimulált térfogatváltozások vizsgálata amorf kalkogenid rétegekben és nanostruktúrákban**

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében  
a fizika tudományágban

Írta: **Csarnovics István** okleveles fizikus, fizika tanár

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája  
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Kökényesi Sándor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: .....

tagok: .....

.....

A doktori szigorlat időpontja: 2013.12.12.

Az értekezés bírálói:

Dr. ....

Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. ....

tagok: Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: 2014. ....





## Tartalomjegyzék

Jelölések és rövidítések magyarázatai:.....	1
Bevezetés .....	3
1. Az amorf kalkogenid félvezetők jellemző tulajdonságai.....	6
1.1. A kalkogenid üvegek vegyi és szerkezeti jellemzői .....	6
1.2. A kalkogenidek elektron-sávszerkezete és optikai tulajdonságai .....	13
2. Stimulált változások amorf kalkogenidekben.....	17
2.1. Fényindukált szerkezeti, optikai és egyéb változások .....	17
2.2. Elektronok, ionok és egyéb külső hatások során végbemenő változások .....	25
3. A kísérleti minták előállításához és vizsgálatához használt műszerek, eszközök és technológiák .....	28
3.1. Kalkogenid réteg előállítási technológiái .....	28
3.2. Holografikus rács előállítása és vizsgálati módszerei .....	29
3.3. Optikai mérések .....	31
3.4. Felületi struktúra kialakulásának vizsgálata nagynyomású cellában ..	34
3.5. Atomerő-, pásztázó- és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok .....	34
3.6. Plazmonikai struktúrák előállítása.....	35
4. Fényindukált változások vizsgálata amorf rétegekben.....	39
4.1. Felületi változások <i>in situ</i> vizsgálata $As_{20}Se_{80}$ - ban.....	39
4.2. Hidrosztatikus nyomás hatása az $As_{20}Se_{80}$ rétegben végbemenő fényindukált térfogatváltozásokra.....	46
4.3. Rideg rétegek hatása a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált térfogatváltozásokra .....	51
4.4. Laterális anyagtranszport intenzitás függése $As_{20}Se_{80}$ -ből álló rétegekben.....	58

<b>5. Elektronsugárral stimulált változások amorf kalkogenid rétegekben .....</b>	<b>69</b>
<b>6. Plazmon stimulált változások arany-kalkogenid nanostruktúrákban .....</b>	<b>79</b>
<b>Összefoglaló .....</b>	<b>90</b>
<b>Summary .....</b>	<b>94</b>
<b>Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>102</b>
<b>Irodalomjegyzék .....</b>	<b>103</b>

**Jelölések és rövidítések magyarázatai:**

- $E_g$  – tiltott sáv szélessége  
 $\alpha$  – elnyelési együttható  
 $h\nu$  – fotonok energiája  
 $h$  – Planck állandó  
 $\nu$  – fotonok frekvenciája  
 $D_0$  – semleges hiba  
 $D_+$  – pozitív töltéssel rendelkező hiba  
 $D_-$  – negatív töltéssel rendelkező hiba  
 $C$  – kalkogén atom  
 $P$  – pniktogén atom  
 $E_c$  – Urbach-él szélessége  
ESR – elektron spin rezonancia  
 $E_V$  – „weak absorption tail”, gyenge elnyelési vég  
VAP – „Valence Alternation pair”, módosult vegyérték pár  
 $\Lambda$  – nanomultiréteg modulációs periódusa  
 $d$  – minta vastagsága  
 $n$  – minta törésmutatója  
 $M$  – hordozó törésmutatója  
 $T_{Max}$  – áteresztőképesség spektrumában található interferencia maximum értéke  
 $T_{Min}$  – áteresztőképesség spektrumában található interferencia minimum értéke  
ANR – arany nanorészecske  
ANL – arany rétegen létrehozott nanolyuk hálózat  
 $\eta$  – holografikus rács diffrakciós határfoka  
 $D$  – diffúziós együttható  
 $p$  – nyomás  
 $T$  – hőmérséklet  
 $k$  – Boltzmann állandó  
 $c_D$  – diffúziós anyagtranszportban részvevő hibák koncentrációja  
 $V$  – szabad térfogat értéke  
 $p_i$  – külső nyomás értéke  
 $V_h$  – üvegben található hibák térfogata  
 $E$  – Young modulus  
 $\Delta d / d$  – relatív vastagságváltozás  
 $I(x)$  – intenzitás eloszlás  
 $\phi$  – lézernyaláb átmérője  
 $\mu$  – kémiai potenciál  
 $f$  – VAP-ok száma egységnyi térfogatban  
 $\varepsilon$  – VAP-ok létrejöttével okozott átlagos kötési energia növekedése  
 $\sigma$  – fényindukált térfogati tágulás által létrejövő összenyomó feszültség  
 $\omega$  – átlagos atomi térfogat  
 $\Delta\omega$  – atomonkénti átlagos térfogati tágulás  
LE – lokalizált exciton  
 $\varepsilon_{ph}$  – bevilágítási fény energiája

- 
- $\tau$  – gerjesztett LE átlagélettartama  
 $K\gamma$  – Laplace nyomás  
 $\gamma$  – felületi feszültség  
 $K$  – lokális felületi görbület értéke  
 $E_t$  – elektromos tér  
 $p_k$  – elektromos térben lévő elektromos dipólusok momentumainak energiája  
 $\zeta_k$  – elektromos polarizálhatóság  
 $N_k(x)$  – réteg egységnyi térfogatában található P vagy C atomok száma  
 $D_{kx}(x)$  – diffúziós együttható  
 $J$  – fényindukált laterális diffúzió áramsűrűsége  
 $h(t)$  – bevilágítás hatására megvalósuló felületi változás maximális értéke  
 $\chi$  – szóródással és elnyeléssel kapcsolatos energiavesztesség együtthatója  
 $G_0$  – elektron-lyuk párok generációjának sebessége  
 $D_{amb}$  – ambipoláris diffúziós együttható  
 $l$  – diffúziós hossz  
 $\phi_e$  – felületi elektromos potenciál eloszlása  
 $e$  – elektron töltése  
 $n_e(r)$  – elektronok lokális koncentrációja  
 $p(r)$  – lyukak lokális koncentrációja  
 $n_0$  – elektronok bevilágítás nélküli koncentrációja  
 $p_0$  – lyukak bevilágítás nélküli koncentrációja  
 $p_m$  – maximálisan létrehozható elektronok (lyukak) száma  
 $\tau_r$  – elektronok és lyukak rekombinációt megelőző élettartama  
 $\omega n(x)$  – lokális hibák koncentrációja  
 $f_P$  és  $f_C$  – P és C atomok frakciói a vegyületben  
 $D_P^\pm$  és  $D_C^\pm$  – lokalizált lyukakkal és elektronokkal rendelkező P és a C atomok diffúziós együtthatói  
 $V_n$  – felületi profil normális változásának sebessége  
 $\chi$  – hatékonysági paraméter  
 $h$  – holografikus rács magassága  
 $K_q$  – réteg termikus vezetőképessége  
 $R_e$  – elektronnyaláb mérete  
 $\varepsilon(\omega)$  – dielektromos együttható  
 $\varepsilon_1(\omega)$  – dielektromos együttható valós része  
 $\varepsilon_2(\omega)$  – dielektromos együttható képzetes része  
 $\omega_p$  – arany plazmon frekvenciája  
 $c$  – fény sebessége  
 $\gamma_k$  – kioltási együttható  
 $v_f$  – elektronok Fermi sebessége  
 $D_N$  – nanorészecskék átlagos mérete  
 $\tau$  – lecsengési idő  
 $Z$  – plazmontér behatolási tartománya  
AFM – atomerő mikroszkóp

---

## Bevezetés

Napjaink mikroelektronikájának a nanoelektronika irányába mutató fejlődése egyre nagyobb számban igényel új anyagokat, struktúrákat és ez a folyamat magával vonta e rendszerek előállításához és vizsgálatához szükséges technológiák fejlődését. Az utóbbi évtizedekben az anyagtudományban tevékenykedő kutatók és mérnökök munkája is főleg a nanostruktúrált anyagok és az azokból felépített eszközök kutatására és fejlesztésére irányult. Mivel a méret csökkenésével, a felület/térfogat arányának változásával az anyag tulajdonságai változnak, a nanoszerkezetek tanulmányozása a fizika, azon belül is a szilárdtestfizika fontos részévé vált. A nanoméretű vékonyrétegekkel, többrétegű struktúrákkal és e rendszerek alkalmazásával előállított eszközök mára a mindennapi életünk fontos részévé váltak. Az új eszközök, illetve ezekhez köthető technológiák fejlesztése során - a kristályos anyagok mellett - az amorf anyagok felhasználása is egyre nagyobb teret nyer, elsősorban a kristályos fázisoktól eltérő tulajdonságaiknak köszönhetően.

Az amorf anyagok csoportjába tartozó kalkogenid félvezetők, a periodikus táblázat VI. csoportjába tartozó elemek (szelén, kén vagy tellúr), illetve azok ötvözetei. A XX. század hatvanas éveiben Ovshinsky és csoportja különleges elektromos kapcsolási jelenséget fedezett fel bennük, elindítva ezzel széleskörű vizsgálatukat és alkalmazásukat [1]. A kutatók több olyan specifikus tulajdonságukat is felfedezték, amelyek révén a kalkogenidek fontos funkcionális anyaggá váltak. Ez elsősorban annak köszönhető, hogy külső hatások (például fény, hő, elektronok, ionok) a szerkezeti - és fizikai tulajdonságaikat nagymértékben megváltoztatják. A külső hatásra létrejött változások közül kiemelendők a disszertációm keretében vizsgált fényindukált változások, például a kalkogenid félvezető optikai elnyelési élének, törésmutatójának, térfogatának változása. Fontos megemlíteni, hogy amorf-kristályos és amorf-amorf fázisátalakulások is megfigyelhetők bennük. A kalkogenidekre jellemző az infravörös tartományban való kiváló áteresztőképesség, a látható és az ultraibolya tartományban való

---

elnyelési képesség, valamint a kémiai összetételtől függő fizikai tulajdonságok tág határok közötti változtathatósága.

Az amorf kalkogenid félvezetőknek több alkalmazási területe is ismert, mint például az információ technológiában, az optoelektronikában és az infravörös elektronikában. Memóriaelemek, optikai elemek és fényszálak, valamint különböző szenzorok gyártásánál hasznosítják őket. Az amorf kalkogenid félvezetők kutatásában kiemelt fontosságú a fényindukált optikai változások vizsgálata, amelyek lehetnek reverzibilisek vagy irreverzibilisek, de akár szerkezeti változásokkal járók is. A sok évtizedes kutatás ellenére a megfigyelt jelenségek okai és mechanizmusa még ma sem teljesen ismert, ezért további vizsgálatok szükségesek azok pontosításához.

A doktori dolgozatomban bemutatott kutatómunka alapját az amorf kalkogenid félvezetőkből álló rétegek képezték. Megvizsgáltam a fény – és elektronnyaláb indukált térfogati és optikai változásokat az általam előállított kalkogenid nanoszerkezetekben. Ezeket a vizsgálatokat olyan körülmények között is elvégeztem, amikor a fenti hatásokat a mintában létrejövő plazmontér is erősítette. Ennek megfelelően a következő célok motiválták az elvégzett kutatásaimat:

1)A vizsgálandó vékonyrétegekhez szükséges amorf kalkogenid anyagok kiválasztása, majd a minták és struktúrák előállítása.

2)A rétegek térfogatának és optikai paramétereinek fényel történő megvilágítása során fellépő változásának vizsgálata, illetve a lezajló folyamatok részleteinek tisztázása.

3)A rétegek elektronnyalábbal történő besugárzása során fellépő változások vizsgálata, illetve azok mechanizmusának tisztázása.

4)A megfigyelt fényindukált változások arany nanoszerkezetek plazmonterei általi módosítása.

5)A stimulált térfogatváltozáshoz köthető kísérleti eredmények megértéséhez elméleti modellek meghatározása, amelyekkel érthetőbbé válhat a folyamatok mechanizmusa.

A doktori dolgozatom 6 fő részből áll. A bevezető részt követő fejezetben a doktori dolgozatom tárgyát képező amorf kalkogenid félvezetők általános, szerkezeti és optikai tulajdonságainak jellemzését foglaltam össze. Az ezt követő részben az eddig ismert stimulált, azon belül is a fény-, elektron-, ion-, illetve gamma-sugárzás okozta változásokról ejtek néhány szót. A következő fejezet a kutatás során felhasznált minták elkészítési technológiáját és a mérések során használt berendezéseket mutatja be. Az ezt követő három fejezetben a kutatási eredményeimet összegzem. A kísérleti eredményeimet bemutató első fejezetben a fényindukált térfogatváltozás jelenségének vizsgálata szerepel. A következő kísérleti eredményeket bemutató fejezet az elektronindukált változások eredményeit tartalmazza. A doktori munkám befejező része az arany nanorészecskékkel, azokban a fényvel történő lokalizált felületi plazmonok rezonans gerjesztésével, valamint a nanostruktúrák plazmonterének az amorf kalkogenidekben eddig megfigyelt változásokra gyakorolt hatásával foglalkozik. A doktori dolgozatot egy magyar és egy angol nyelvű összefoglaló résszel folytatom, végül a dolgozatban felhasznált szakirodalom jegyzékével zárom.

---

## 1. Az amorf kalkogenid félvezetők jellemző tulajdonságai

Ebben a fejezetben a doktori munkám alapjaihoz tartozó ismereteket taglalom. A fejezet két részében az amorf kalkogenidek általános jellemzését, azok szerkezetével, elektron-sávszerkezetével, illetve optikai tulajdonságaival kapcsolatos szakirodalmi adatokat foglalom össze.

### 1.1. A kalkogenid üvegek vegyi és szerkezeti jellemzői

A doktori dolgozatom kutatási tárgyát az amorf kalkogenid félvezetőkből készült vékonyrétegek képezték. Nagy általánosságban a kalkogenidek a S, Se és Te két- vagy akár többkomponenses vegyületei, mint például CdSe, PbS. Ezek többnyire kristályos, félvezető anyagok. A szakirodalom szerint az amorf kalkogenidek olyan oxigénmentes félvezetők, amelyek a periódusos rendszer IV. és V. főcsoportjába tartozó elemek szelén, kén és tellúr származékai (ilyen például az  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , GeS,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , stb.), illetve több komponensű vegyületei vagy ötvözetei [1]. Az amorf anyagok a kristályos anyagok mellett egyre nagyobb teret hódítanak, mind az alapkutatásokban, mind az ipari alkalmazásuk terén.

Az amorf és kristályos anyagok leginkább szerkezetileg különböznek egymástól, hiszen a kristályt alkotó atomok vagy molekulák periodikusan helyezkednek el a kristályrács elemeiként, míg a nem-kristályos anyagoknál az alkotó elemek egy rendezetlen elrendezésével találkozunk [2]. Mott és Davis szerint, ezért a nem-kristályos anyagok szinonimájaként az „amorf anyagok” elnevezést is használhatjuk [3]. Ugyanezen szerzők az amorf anyagokhoz sorolják az üvegeket is, amelyeket az adott anyag olvadákból történő, az olvadásponton túli gyors hűtés során állíthatunk elő. Ezért az üvegeket gyakran túlhűtött folyadékoknak is nevezik. Ha azonban lassan hűtjük az olvadékot annak olvadáspontjáig, majd szobahőmérsékletig, akkor az eljárás végén kristályos anyagot kaphatunk.

Az üvegeken belül két fontos csoportot különböztethetünk meg. Egyrészt az oxigén tartalmúakat, másrészt az oxigén nélkülieket. Az előbbiek története,



alkalmazása és kutatása 5000 évre nyúlik vissza [4], mindeközben az oxigénmentes üvegekhez tartozó kalkogenidek kutatásának története csupán néhány évtizedet ölel fel. Az elmúlt évszázad közepén a kutatók a kalkogenidek négy fontos tulajdonságára lettek figyelmesek. 1964-ben Szentpéterváron Kolomiets és csoportja kalkogenid üvegekből álló mintákon mért fotovezetőképesség során azt tapasztalta, annak ellenére, hogy az anyag rendezetlen szerkezettel bír, tiltott sávval is rendelkezik, amelynek szélessége 2 eV volt [5]. Ugyanebben a városban dolgozó másik kutatócsoport Borisova vezetésével kémiai szemszögből vizsgálta meg a kalkogenid anyagokat és azok ionos vezetőképességére lett figyelmes [6]. Mindezek előtt az óceán túloldalán, az Amerikai Egyesült Államokban, 1953-ban Frerichs az As-S rendszert vizsgálva kimutatta, hogy az a fény infravörös tartományában, időben stabil, magas áteresztőképességgel rendelkezik [7]. Végül, de nem utolsósorban Carlson még 1937-ben felfedezte az amorf szelénből álló rétegek fénymásolásra való alkalmazhatóságát [8].

Az oxigén tartalmú üvegek és a kalkogenidek közötti egyik alapvető különbség azok elektronszerkezetben keresendő, ugyanis a kén, a szelén és a tellúr elektronegativitása kisebb, mint az oxigéné. Emiatt a kalkogenidek kötési energiái kevésbé ionosak, a kötési energiájuk kisebb, mint az oxigén tartalmú üvegeké, ez pedig alacsonyabb lágyulási hőmérsékletet eredményez. A kötési energiák csökkenése a tiltott sáv csökkenéséhez is vezet [1]. Mindezeknek tudható be, hogy a kalkogenidek kötési energiái külső behatások (fény, hő, ionok, elektronok, stb.) során könnyen átalakulnak, felbomlanak, valamint szerkezetükben hibák jönnek létre [3].

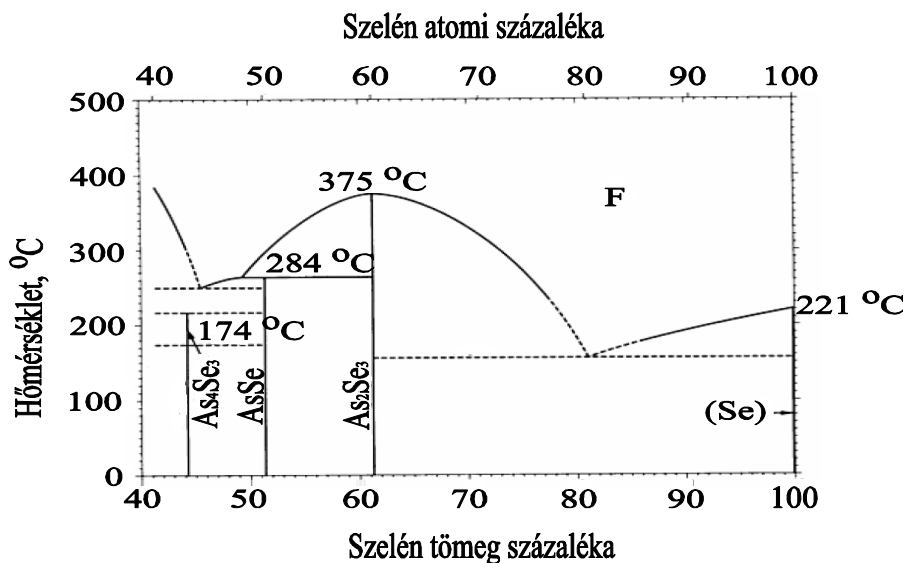
Az amorf kalkogenid üvegeket többféleképpen is csoportosíthatjuk: egyrészt egy-, két- vagy három elemből álló vegyületeket, ötvözeteket alkothatnak, másrészt ként, szelént vagy épp tellúrt tartalmazóak lehetnek. Az üvegeket alkotó elemektől függően az atomok között fellépő kötés típusa változó arányban ionos, kovalens vagy fémes lehet. Az egy kalkogén elemből álló anyagok esetén a vizsgálatok kimutatták, hogy a kéntől a szeléнен át a tellúrig haladva az anyagot alkotó atomok között fellépő kötések a molekuláristól a kovalensen át a fémesig változnak.

---

A kalkogenid üvegek és amorf rétegek vegyileg stabilak, csak egyes lúgokban, vagy például dietilaminban oldódnak. Az oldódás szelektív, hiszen a fény által megvilágított, illetve meg nem világított részek különböző sebességgel oldódnak, ami különféle litográfiai eljárások során hasznosítható. Huzamosabb tárolás esetén az As-S(Se) anyagok és rétegek felületén  $\text{As}_2\text{O}_3$  nyomai jelenhetnek meg [3].

Az egy elemű kalkogenid anyagok között a leginkább kutatott és a legnagyobb jelentőséggel a szelén rendelkezik, mivel szobahőmérsékleten amorf vékonyréteg és tömbi üveg formájában is létezhet. A kén és a tellúr, ugyanilyen körülmények között nem stabil és könnyen kristályosodik [9]. A szelénnek több allotróp módosulata is ismert, amelyek közül a trigonális szelén a legstabilabb. A nem-kristályos módosulatai közül a leginkább elterjedt és kutatott az üvegállapotú szelén, amely szerkezete Se-Se láncokból áll. Vákuumban történő termikus rétegleválasztással amorf szelénből amorf vékonyréteg is előállítható, amelyet fotovezető eszközökben hasznosítanak [10]. Az amorf szelén bizonyos idő után, szobahőmérsékleten is kristályosodik, de a folyamat hőkezelés és fényrel történő megvilágítás által gyorsítható [11].

Az amorf szelént stabilizálása végett a kutatók arzénal dúsították, az arzén tartalom növelésével ugyanis az As-Se rendszerben nő a vegyület kristályosodási hőmérséklete, így stabilabbá válik (1.1. ábra). Vizsgálatok kimutatták, hogy az anyagban található arzén 15-23 at.% tartományában (a szelén 77-85 at.% tartományában) az üveg kevésbé kristályosodik. Ebben a tartományban a legstabilabbak az üvegek [12]. A kutatók által leginkább vizsgált vegyületek közé az  $\text{As}_2\text{Se}_3$  és az AsSe tartozik.



1.1. ábra. Az As-Se fázisdiagramja [13].

A szelén mellett a kén is dúsítható arzénnal, mely által nő az üveg lágyulási hőmérséklete, így a stabilitása is. Az As-S rendszerben az  $As_2S_3$  üveg számít a legstabilabb vegyületnek, ezért a kutatók előszeretettel választják kutatásuk tárgyaként ezt az amorf anyagot [6].

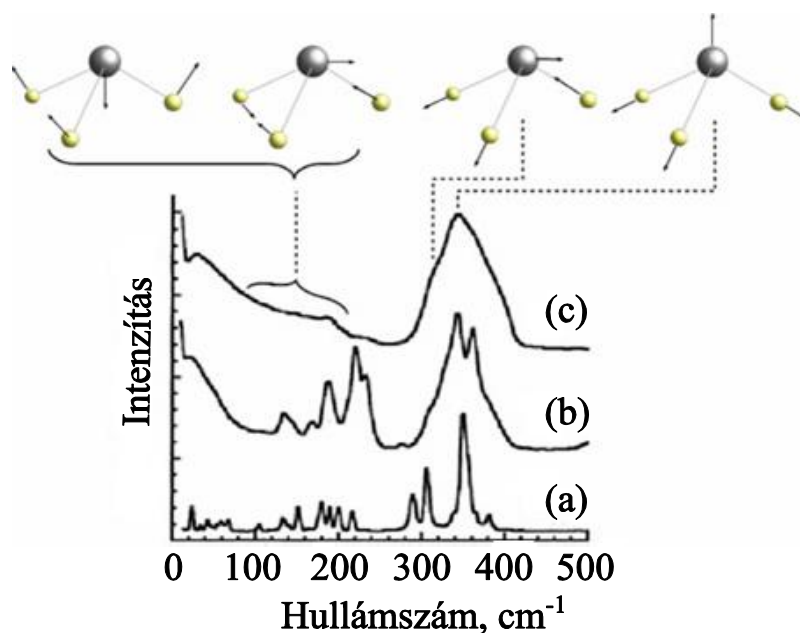
A nem-kristályos anyagok szerkezeti vizsgálata szerkezetük rendezetlenségéből adódóan nehezebb, mint a kristályosoké. Az amorf anyagok röntgendiffrakciós spektrumaiban a kristályos rendszerekre jellemző Bragg-csúcsok hiányoznak (hiszen nincs periodikus rácsszerkezet). A diffrakciós csúcsok hiánya viszont egyszerűen bizonyítja az adott anyag vagy réteg amorf szerkezetét [14].

Az amorf anyagok tulajdonságaira fontos hatással van azok szerkezetében található hibáknak, azon belül is a szabad térfogatoknak. Az anyag szerkezetében található szabad térfogat nem más, mint az anyagban található atomok diffúziójában részt vevő, atomi méretű terek halmaza, melyek összterfogata nem haladja meg az üveg összterfogatának a 2-3 %-át. Termikus fluktuációk hatására a szerkezetet alkotó elemeket körülvevő szabad tér egy helyen összpontosul és mikrohézagok kialakulásához vezet [1], melyek kialakulásában fontos szerep jut a szerkezetben található lokális deformációknak. Ugyanis a mikrohézagok koncentrációja és létrejöttükhöz szükséges energia határozza meg az anyag szerkezetének stabilitását,

ezáltal a külső hatások okozta változásokra is kihatással van. Minél nagyobb tehát a mikrohézagok létrejöttéhez szükséges energia és kisebb azok koncentrációja, annál stabilabb az anyag szerkezete [15]. Az olvadékok hűtése során, a hűtési sebesség növelésével növelhető a mikrohézagok koncentrációja. Ez kihatással van az anyag szerkezetének stabilitására, illetve a későbbiekben vizsgált stimulált változásokra is.

Az amorf anyagok szerkezetében a hibákon túl rövidtávú (0.5 nm-nél kisebb) és középtávú (0.5 - 3 nm) rend is megfigyelhető. A rövidtávú rend Raman spektroszkópia segítségével vizsgálhatóak, amely módszer az anyag vibrációs módusai intenzitásának és frekvenciájának mérésén alapul [2]. Az említett módszer elég jól alkalmazható az amorf anyagok szerkezetének vizsgálatára.

A 1.2. számú ábra az  $\text{As}_2\text{S}_3$  tömbi amorf, párologtatott réteg és kristályos állapotában lévő mintáinak Raman spektrumait szemlélteti. Az arzén-szulfid Raman spektruma jól mutatja, hogy az As-S kétalkotós vegyület, melynek egyik fő szerkezeti elemei az AsS piramis alakú klaszterek, amelyeket a kalkogén atomok kötnek egymáshoz [16]. A 1.2.a ábra spektrumán található  $340\text{ cm}^{-1}$  körüli széles sáv ezen klaszterek rezgéseinek tudható be [14]. A spektrumon található további csúcsok elmosódtak és szélesek, ezek arra utalnak, hogy a kalkogenid szerkezete térhálósított, illetve molekuláris. A párologtatott  $\text{As}_2\text{S}_3$  réteg Raman spektrumában (1.2.b)  $100\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  között található csúcsok az  $\text{As}_2\text{S}_3$  gőzfázisában előforduló molekulák rezgéseinek felelnek meg. Míg az  $50\text{ cm}^{-1}$  közelében található csúcs, Bozon-csúcs néven szerepel a szakirodalomban és az amorf anyagokban a középtávú renddel áll összefüggésben. Az ábra „c” spektrumán jól látható, hogy ez a csúcs el is tűnik a minta kristályosodása során. A kristályosodásnak tudható be a többi csúcs élesebbé és keskenyebbé válása is. A csúcsok intenzitása azonban csökken, ami a kötések polimerizációjával áll összefüggésben [17]. A szakirodalomban modernebb megközelítések is ismertek, amelyek különböző klaszterek szintjén követik nyomon az üveg szerkezetét, sőt a vizsgált klaszterek átalakulásával próbálják megmagyarázni a stimulált szerkezeti változásokat is [18, 19].



**1.2. ábra.** Az  $As_2S_3$  Raman spektrumai:  
*a* – amorf állapotban lévő tömbi anyag,  
*b* – frissen párologtatott réteg,  
*c* – kristályos állapotban található minta [14].

A tiszta szelénrel végzett kísérletek azt igazolták, hogy az üveg rövidtávú renddel bíró szerkezetében hasonlít az anyag kristályos fázisának szerkezetéhez. A vizsgálatok kimutatták, hogy a koordinációs számon túl a kötések közötti távolság és a kötésszög is megegyezik az üvegállapotú és a kristályos szelénben. Tehát bizonyos rövidtávú szerkezeti rend létezik az üvegekben is. A kalkogenidekben megfigyelhető rövidtávú renddel kapcsolatosak bizonyos hibák is [20]. Ezek más jelentéssel bírnak a kristályos anyagokban található társaikhoz képest, mivel jelen esetben az ismert pont hibák, vakanciák fogalmait új értelmet nyernek, úgynevezett „lógó”, felszakadt kötések („dangling bonds”) jelennek meg [3]. Mivel a kalkogenidek szerkezetében főleg a kovalens kötés dominál, ezért a „lógó”, felszakadt kötések vizsgálata során a homopoláris kötések megjelenésére terelődik a kutatók figyelmé.

Az amorf anyagok szerkezetében, a rövidtávú renddel összefüggésben lévő hibás kötések különböző töltéssel rendelkezhetnek [18]. Mott szerint a szabadon „lógó”, felszakadt kötéseknek 3 töltésállapotuk lehetséges: egyrészt semleges állapotúak ( $D_0$ ), másrészt töltöttek, amelyek között megkülönböztethetők a

negatívak ( $D_-$  – amelyeket két elektron tölt be), valamint a pozitívak ( $D_+$  – amelyek elektron nélküliek) [3]. Alapállapotban az összes hiba töltött, mindeközben párosított elektronokat tartalmaz. Megvilágítás hatására a hibák gerjesztett állapotba kerülhetnek, ezen folyamat során pedig páratlan elektronokkal rendelkező, semleges töltésű hibává válnak. Ezek a hibák legegyszerűbben az anyag elektronspin rezonanciájának (ESR) mérése által detektálhatóak. Az ESR jel intenzitása a vizsgált mintában található semleges, felszakadt kötések számától függ. A Ge-S (Se) struktúrákban kimutatták ezeket a hibákat, míg más kalkogénidekben, így például a tiszta szelénben, illetve az arzén tartalmú anyagokban, nem figyeltek meg megfelelő intenzitású ESR jelet. Tehát az utóbbi mintákban kevés volt a páratlan elektronokkal rendelkező, semleges, felszakadt kötések száma [14, 21]. A Street és Mott által javasolt modell szerint a pozitív és negatív töltésű felszakadt kötések az anyag alapállapotához tartoznak, míg a semlegesek annak gerjesztett állapotához [3]. Sokan alkalmazzák a lokalizált exciton fogalmát is, amely egy gerjesztett elektron-lokalizált lyuk párnak felel meg.

1976-ban Kastner egy másik modellt ajánlott, amely a módosult vegyérték párokon alapszik (VAP – Valence Alternation Pairs). Az elmélet a következő jelölést használta:  $C_1^-$  - ahol C az adott kalkogén atom, az alsó index az atom koordinációs száma, a felső index pedig annak töltése. Tehát maga az elmélet az atom koordinációs számán, illetve töltésén alapszik. A tiszta szelénre vetítve a következő atomokat különböztethetjük meg az elmélet szerint: a  $D^-$  - nak egy  $C_1^-$ , míg a  $D^+$  - nak egy  $C_3^+$  atom felel meg. A kutatók azt tapasztalták, hogy ilyen VAP-ok kevés energiavesztéssel létrehozhatóak, méghozzá főleg semleges töltéssel bíró kettes koordinációs számmal rendelkező kalkogénekből, vagyis  $C_2^0$  atomokból. A kötések változása az amorf térháló változását vonja maga után [22]. A VAP-oknak, illetve a Mott által javasolt modell szerint a felszakadt kötéssel rendelkező hibáknak fontos szerepük van a kalkogénidek elektron-sávszerkezetében [14], amelyekről a következő fejezetben esik majd szó.

## 1.2. A kalkogenidek elektron-sávszerkezete és optikai tulajdonságai

A kalkogenid üvegek legfontosabb optikai és elektromos paraméterei közé a törésmutató, az elnyelési együttható, illetve a hozzá kapcsolódó tiltott sáv szélessége tartozik.

A kalkogenidek elektromos és optikai tulajdonságait az elektronok állapotsűrűsége határozza meg. A kristályok és az amorf anyagok elektronszerkezete különbözik egymástól. A kristályok esetén az „egy elektron közelítés” és a Bloch-függvény segítségével kiszámítható az elektronok állapotsűrűsége [23]. Ezzel szemben az amorf anyagok esetén a Bloch-függvényt nem használhatjuk fel, rendezetlen anyagok esetén ugyanis értelmét veszti a hullámszám fogalma. Azonban a kötési struktúrából és az atomok energiaszintjeiből meghatározható az elektronok állapotsűrűsége [23]. Kísérleti úton általában fotonok segítségével határozható meg az elektronok állapotsűrűsége. A vegyértéksáv elektronjainak állapotsűrűségét ultraibolya és röntgen fotoelektron spektroszkópiával lehet meghatározni [2]. Másrésről a vezetési sáv elektronjainak állapotsűrűsége a fotoelektron spektroszkópia fordított módszerével, a lumineszcencia gerjesztési spektroszkópiával is meghatározható [14]. A felsorolt módszerek energiatájaként azonban nem elég jó ahhoz, hogy meghatározzuk a sáv szélességek értékeit. Ezért ezeket a méréseket ultraibolya visszaverődési spektroszkópiával kombinálták [24]. A kombinált módszer egy igazán eredményes eszközt ad a vezetési és a vegyértéksávban található elektronok állapotsűrűségének, illetve a sávok szélességének meghatározásához.

A kalkogenidek elektron-sávszerkezetében található elektronok háromféle mozgásra képesek: sávok közötti, sávon belüli, valamint lokalizált sáv állapotok közötti mozgásra. Az első folyamat optikai folyamatokkal (elnyelés, áteresztés, sugárzás) vagy a termikus relaxációval áll összefüggésben. A második az elektromos tér és a töltéshordozó koncentrációjának gradiense által okozott diffúzióval köthető össze. A harmadik pedig a töltéshordozók lokalizált állapotai közötti mozgással („hopping”) áll összefüggésben [14].

---

A kalkogenidek fontos tulajdonságai közé tartoznak a vegyérték és a vezetési sáv jellemzői. Tanaka szerint a vegyértéksáv felső szintjét kötetlen, úgynevezett „lone pair” elektronállapotú kalkogén atomok alakítják ki. A vegyértéksáv szélességét a „lone pair” elektronok közötti kölcsönhatás határozza meg [14]. A vezetési sávot eközben az anti-kötési állapotok hozzák létre. Az amorf anyagok szerkezetében tapasztalt rendezetlenség miatt a sávok szélein lokalizált elektronállapotok jönnek létre, amelyek a tiltott sávba benyúlva, úgynevezett „band tailt” alkotnak. A vezetési és vegyértéksávokban egy-egy éles, úgynevezett mozgékonyági határ választja el a lokalizált állapotokat a delokalizált állapotoktól. A kalkogenidek elektronszerkezete határozza meg azok elektronokkal kapcsolatos tulajdonságait, így az optikai-, elektromos- és fotoelektromos jellemzőit [14]. A kalkogenidek szerkezetében található hibák a tiltott sávban külön állapotokat, úgynevezett „gap state”-ket is létrehozhatnak. Ezeket az előző fejezetben bemutatott kalkogén atomok töltött állapotai okozhatják, melyek a vegyértéksáv felett és a vezetési sáv alatt jönnek létre [3].

Az amorf félvezetők tiltott sávjának jellemzői az anyag kiemelkedő jelentőséggel bíró elektromos paraméterei közé tartoznak. A kristályos, sajátvezetésű („intrinsic”) félvezetők esetén az optikai és az elektromos tiltott sáv értékei megegyeznek vagy közeli. Az amorf félvezetők esetén ez a két érték nem egyezik meg, az elektromos elnyelési él értéke meghaladja az optikait, mivel az elektronok állapotsűrűsége az optikai sávok éleinél csökken. Ezért Baranovskii szerint az optikai elnyelési él értékét az amorf félvezetőkben az elektronok állapotsűrűsége határozza meg [25].

Az elnyelési spektrum a kalkogenidek optikai tulajdonságait jellemzi, amely az elektronok indirekt, sávok közötti átmeneteivel áll összefüggésben [14]. A kalkogenid üvegek az optikai spektrum közeli, illetve távoli infravörös tartományában magas szintű áteresztőképességgel rendelkeznek, miközben a spektrum látható tartományában, az elnyelési él fölötti energiákkal rendelkező kvantumok elnyelődnek. A kalkogenidek áteresztőképességének spektruma az elnyelési él tartományában 3 részre osztható, amely mindegyike más és más



függvénnyel írható le. Az elnyelés folyamata, így az elnyelési együttható, az  $\alpha \geq 10^4$   $\text{cm}^{-1}$  tartományban a vegyértéksáv delokalizált állapotaiban lévő elektronoknak a vezetési sáv lokalizált állapotaiba történő átmeneteivel áll összefüggésben. Az elnyelés ebben a tartományban a következő összefüggéssel adható meg [3]:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{(h\nu)^m} \quad (1.1)$$

ahol  $h\nu$  - a fotonok energiája,  $E_g$  - a tiltott sáv szélessége, a kifejezésben található többi paraméter (B,m,n) pedig különböző illesztési együtthatók.

Az (1.1.) egyenlet segítségével a félvezető tiltott sávjának szélessége is meghatározható. A kristályos és az amorf anyagokban az optikai tulajdonságok nagyon hasonlóak, ezért az amorf anyagok esetén is az  $E_g$  tekinthető az adott anyag tiltott sávjának. A nem-kristályos anyagok alapjában véve a szerkezeti és az elektronállapotaival kapcsolatos tulajdonságaik okán nem rendelkeznek valódi tiltott sávval [14], ezért a szakirodalomban az úgynevezett Tauc-féle tiltott sáv szélesség használatos, amelyben az  $E_g$ -t a következő kifejezés segítségével lehet meghatározni [3]:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_g) \quad (1.2)$$

A módszer hiányossága, hogy csak kisebb szakaszokról kaphatunk információt, valamint csak 1-10  $\mu\text{m}$  vastagságú rétegek esetén alkalmazható.

Az elnyelési spektrum következő tartományában, vagyis a  $10^3$   $\text{cm}^{-1}$  és  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$  közötti részben, az elnyelési együttható a következő összefüggéssel adható meg [3]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_e}{C}\right) \quad (1.3)$$

ahol  $E_e$  – az Urbach-energia, a kifejezésben szereplő többi paraméter pedig illesztési együttható. Az (1.3)-as exponenciális összefüggéssel leírt tartományt Urbach-élnak is szokás nevezni [3]. A kristályos anyagok esetén az elnyelési él ebben a tartományban egybe esik az Urbach-éllal [14], amely kialakulásában a fononoknak és a szennyező atomoknak van fontos szerepük.

Az elnyelési spektrum harmadik tartományát, ahol az elnyelési együttható  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb, az esetek többségében nem tekintik az elnyelési él részének, mivel a félvezetőben található szennyeződések és hibák hatással vannak a mérési eredményekre. Az elnyelés ebben a tartományban, az Urbach-élhez hasonlóan exponenciális függvényt írható le, amit a következő kifejezés határoz meg [3]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_v}{C}\right) \quad (1.4)$$

ahol  $E_v$  az úgynevezett „weak absorption tail”, vagyis gyenge elnyelési vég, amelyet Mott és Davis vezetett be [3]. Az eddig tanulmányozott amorf  $\text{As}_2\text{S}_3$  esetén ennek értéke 200 meV. Az elnyelési együttható ebben a tartományban igen alacsony értékkel bír, ezért az él kísérleti úton történő meghatározása igen nehézkes [23]. Viszont egy általánosan elfogadott megközelítés szerint az optikai elnyelési élnek az  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  felel meg.

A leírtak alapján mindenképp elmondható, hogy a kalkogenidek optikai paramétereire, főleg a tiltott sáv szélességére a szerkezeti rendezetlenség és a szerkezetben található hibák egyaránt hatással vannak, és amennyiben ezek változnak, változnak az optikai paraméterek is.

---

## 2. Stimulált változások amorf kalkogenidekben

Az oxigén tartalmú üvegekhez képest a kalkogenidek szerkezetében található kötések energiája sokkal kisebb, így fény, hő, ionok, elektronok és egyéb külső hatás során kötések felbomlanak, megváltoznak, illetve az anyagban elektron-lyuk párok, valamint további hibák jönnek létre. A külső behatás tehát nemcsak szerkezeti változást okoz, hanem a mechanikai, optikai és elektromos paraméterekre is kihatással van.

### 2.1. Fényindukált szerkezeti, optikai és egyéb változások

A fotoindukált változások vizsgálata az egyik legszélesebb körben kutatott jelenség az amorf kalkogenidekben. A végbemenő fényindukált változás az anyag összetételétől, annak tulajdonságaitól, a megvilágítás hullámhosszától és intenzitásától, valamint a hőmérséklettől függően lehet kristályos átalakulás vagy az amorf fázis megtartása mellett történő változás [26]. Utóbbi átalakulások érdekessége, hogy egy magasabb szabadenergiájú végállapotba történik és egyes esetekben hőkezelés hatására az eredeti állapot vissza is állítható [14].

A tiltott sávhoz közeli hullámhosszú fényvel történő megvilágítás hatására megváltozhat a kalkogenidek tiltott sávja [27], törésmutatója [27], térfogata [28], valamint kristályosodás [29, 30] és amorfizáció [31] is felléphet bennük. A fényindukált térfogatváltozás mértéke szerint két részre osztható: egyrészt az 1-3 %-os változás során térfogati tágulásról vagy zsugorodásról beszélhetünk, miközben a 3 %-ot meghaladó változások esetén óriási méretű térfogatváltozásról. A fényindukált térfogatváltozás az anyagban lévő gerjesztett állapotba jutott elektromos töltéshordozók által indukált atomi elmozdulásokkal áll összefüggésben.

A szakirodalom megkülönböztet irreverzibilis és reverzibilis fényindukált változásokat, attól függően, hogy a fotonok által létrehozott változás törölhető-e hőkezelés által, avagy sem. Irreverzibilis folyamatokat stabil egyensúlyi állapottal rendelkező anyagok esetén figyeltek meg, mint például az amorf szelénben

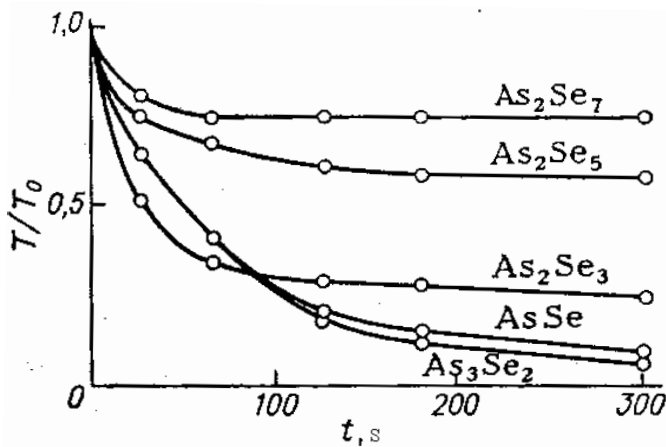
megvilágítás hatására végbemenő kristályosodás. A reverzibilis folyamatok kevésbé stabil egyensúlyi állapottal rendelkező anyagokra jellemzőek. Ilyen folyamat például a fotoindukált sötétedés az As-Se vagy hasonló kalkogenid anyagokban, amely effektus az anyag lágyulási hőmérsékletének közelében hőkezelés által törölhető [14, 32]. A folyamatok nemcsak a minta anyagától, hanem annak előállítás módjától is függnak [33]. Ezzel magyarázható, hogy a vákuumban történő termikus rétegleválasztás során a minta szerkezete rendezetlen, ezért ezekben irreverzibilis változások figyelhetők meg. A hőkezelés hatására növelhető az anyag rendezettsége, miközben fény hatására csökken a stabil egyensúlyi állapotok száma és nő a rendezetleneké.

Irreverzibilis fényindukált folyamatok sorába tartozik az amorf szelénben megfigyelt fényindukált kristályosodási effektus. A termikus párologtatással leválasztott rétegben, higany lámpával történő megvilágítás után, kristályok alakultak ki [34]. Alacsony hőmérsékleten ezzel szemben nem kristályosodott a minta. Tehát a megvilágítás egy termikus kristályosodást indukál ebben az anyagban. Az amorf szelénben fényel történő kölcsönhatás során is kristályosodást mutattak ki, amely folyamat függött a megvilágítás polarizációjának irányától [35]. Miközben arzénal dúsítva nő a szerkezet stabilitása, elnyomható annak kristályosodási hajlama. A kalkogenidekben végbemenő termikus vagy fényindukált amorf-kristályos, vagy egyes esetekben kristályos-amorf átalakulások legkönnyebben Raman spektroszkópiával vizsgálhatók [36, 37].

A kalkogenidekben megfigyelt irreverzibilis fényindukált változások további példája a hőkezeletlen  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  rétegekben megfigyelt optikai elnyelés változás [38]. A megvilágítás hatására a minta optikai elnyelése a magasabb hullámhosszúságú tartományba mozdul, fotoindukált sötétedés megy végbe, miközben a réteg törésmutatója és vastagsága nő. A hőkezeletlen arzén-szulfid réteg szerkezetében, amely több molekulaklaszterből áll, megvilágítás hatására polimerizáció indul meg [14]. Ha a megvilágítást megelőzően hőkezeljük a mintát, akkor az  $\text{As}_2\text{S}_3$  szerkezetében több stabil kötés alakul ki, illetve az észlelt effektusok mértékei is megváltoznak. A kalkogenidekben megfigyelt fényindukált

polimerizáció függ az anyag összetételétől, optimális összetételnél a végbemenő folyamatokat holografikus információátárolásra alkalmasak lehetnek [39].

A fényindukált szerkezeti és optikai változások hátterében nemcsak a kötészváltás folyamata, hanem az úgynevezett fotoplasztikus effektus is áll. A fotoplasztikus effektus nem más, mint a fényel történő megvilágítás hatására az anyagnak rideg állapotából annak képlékeny állapotába történő reverzibilis átalakulása, amelyet az anyag viszkozitásának és mikrokeménységének csökkenése kísér. A fotoplasztikus effektus maximális mértékét, amely egyenrangú az óriási mértékű fényindukált lágyulással, az As-Se rendszerben a szelén 80 atomi százalékának megfelelő ötvözetében tapasztalták [40]. Érdekesség, hogy az ilyen összetételű anyagban figyelték meg a fényindukált térfogatváltozás maximális mértékét is.

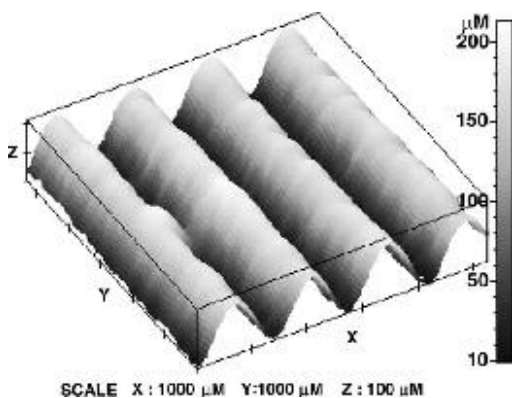


**2.1. ábra.** Az As-Se rendszerben fény hatására végbemenő átérésztőképesség időbeli változása különböző szelén koncentrációk esetén [41].

A 2.1.-es ábra szemlélteti, hogy az arzén tartalom növelésével az As-Se rendszerben nő a megvilágítás során tapasztalt sötétedés mértéke, miközben további kísérleti eredmények bizonyították, hogy csökken a mintákban megfigyelt térfogatváltozások nagysága, azaz a fényindukált anyagtranszport mértéke.

A kalkogenidekben a fényindukált sötétedés mellett, megfigyelhető a fényindukált világosodás effektusa is. A folyamat során a minta áteresztőképessége nő, elnyelési éle a rövidebb hullámhossz tartományba mozdul el [42]. Továbbá, fény hatására irreverzibilis típusú óriási méretű zsugorodást figyeltek meg  $\text{GeSe}_3$  rétegekben, amely mértéke elérte a 10-20 %-ot [43]. Ez a jelenség a réteg kezdeti, nem stabil, porózus állapotaival magyarázható.

Nemcsak szimpla rétegekben figyeltek meg fényindukált irreverzibilis változásokat, hanem kalkogenid/kalkogenid multirétegekben is, ahol interdiffúzióval kapcsolatos effektust tapasztaltak. Ennek az eredménynek több debreceni vonatkozása ismert, hiszen Kökényesi Sándor és munkatársai vizsgálták a fény- és



**2,2. ábra.** A  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  típusú multirétegen előállított holografikus rács AFM felvétele [48].

hő hatására végbemenő változásokat a kalkogenidekből álló multirétegekben [44,45]. Kísérletileg bebizonyították, hogy a kalkogenidet tartalmazó többrétegű nanostruktúrákban mind a fény, mind a hőkezelés a réteget alkotó elemek interdiffúziójához, keveredéséhez vezet [46]. Ennek hatására a minta elnyelési éle a kisebb hullámhossz

tartományba tolódott el, miközben a törésmutatója csökkent. A  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  multiréteg struktúrában az optikai változások mellett 5 % feletti térfogatváltozást is megfigyeltek, mely többszöröse a homogén kalkogenid rétegben tapasztalt térfogatváltozásnak. A folyamat több részből állt, egyrészt a fény hatására egyes kalkogenid rétegekben fotoindukált sötétedés ment végbe, míg a teljes struktúrában a kölcsönös diffúzió révén a rétegek közti keveredés volt megfigyelhető. A rétegek keveredését fotoindukált világosodás kísérte és ennek mértéke meghaladta a sötétedését. A megvilágítás intenzitását növelve, növelhető a diffúzió mértéke is [47,48]. Mindezek alkalmassá tették az ilyen többrétegű struktúrát hologramok

rögzítésére, illetve optikai elemek létrehozására. A 2.2. ábra szemlélteti a Se/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> típusú multirétegen létrehozott felületi holografikus rács atomerő-mikroszkóppal (AFM) készült felvételét.

A kalkogenidekben a fényindukált irreverzibilis folyamatok mellett reverzibiliseket is megfigyeltek, melyekhez leginkább a fényindukált sötétéddésszel és a törésmutató változással kapcsolatos effektusok köthetőek [49,50]. Arzén-szulfidból álló vékonyrétegben a tiltott sáv tartományához közeli hullámhosszúságú lézerral történő megvilágítás az elnyelési élnek a magasabb hullámhossz tartományba történő eltolódását okozza, vagyis a folyamat fényindukált sötétéddésshez vezet. A kísérlet során a minta színe is megváltozott, ezért is nevezik fotoindukált sötétéddéssnek az effektust [14].

A fényindukált változások témakörében a legalapvetőbb kérdés azok mechanizmusának megértésére irányul. Az irodalomban ismert néhány további kísérleti eredmény erre vonatkozóan: i) a megvilágítás hatására végbemenő effektusok mértéke befolyásolható hő és nyomás által; ii) a fényindukált sötétéddéss törölhető hőkezeléssel, illetve megfelelő mértékű nyomásnál csökken; iii) a fotoindukált sötétéddéss, vagyis az optikai elnyelési él eltolódása a tiltott sáv csökkenésének az eredménye, amit a vegyértéksáv kiszélesedése is okozhat [51].

A kalkogenid üvegek vegyértéksávjának tetejét a kalkogenid atomok „lone pair” elektronállapotai alkotják. Az egyik modell szerint ezek az elektronok megvilágítás hatására a vezetési sávban található delokalizált állapotokba gerjesztődnek, vagy lokalizált exciton formájában jelennek meg, miközben a vegyértéksávban lyukakat hagynak maguk mögött. Az új állapotukban taszítják egymást, ezért eltávolodnak egymástól és egy metastabil állapotba relaxálnak, mely a megvilágítás, vagyis a gerjesztés megszűnésével is megmarad [14].

További modellek a fény hatására végbemenő optikai változások magyarázatát az atomi szerkezetek változásában keresik. Kolobov szerint a megvilágítás hatására a szerkezet még rendezetlenebbé válik, miközben töltött hibák jönnek létre, ezek okozzák az elnyelési él elmozdulását [52,53]. Tanaka és Shimakawa is a megvilágítás során kialakuló rendezetlenségben látták a sötétéddéss

okát [31,49]. Fritzsche szerint a fény hatására felszakadnak a kalkogenidekben lévő kovalens kötések, majd a szomszédos atomokkal új kötések jönnek létre és/vagy szabad kötések maradnak. Így például az  $\text{As}_2\text{S}_3$ -ban megvilágítás hatására, felbomlanak az As-S kötések, helyettük As-As és S-S kötések jöhetnek létre [54]. A fény hatására történő elnyelési él eltolódást Fritzsche szerint, a heteropoláris kötéseknek (As-S) homopolárisra (As-As, S-S) való átalakulása okozza. Street szerint az amorf szelén megvilágítása során „self trapped”, lokalizált exciton jön létre, amely nem más, mint az előző fejezetben említett ( $C_1^-$ ,  $C_3^+$ ) hibapárból álló VAP-ok és ezek okozzák a megvilágítás során tapasztalt sötétedési effektust [55]. Tehát a fény hatására a kalkogenidok szerkezetében elektron-lyuk párok alakulnak ki, kötések szakadnak fel és alakulnak át, mely folyamat során a szerkezet még instabilabbá, rendezetlenebbé válik. Ez az elnyelési él eltolódásához vezet és ez által az anyag sötétedéséhez. Az effektus a megvilágított térfogatban játszódik le.

Az amorf kalkogenidekben fény hatására végbemenő optikai változások mellett a felületi és térfogati változások vizsgálata is kitüntetett figyelemmel rendelkezik. Hamanaka és munkatársai a kalkogenid rétegekben az elnyelési élhez közeli hullámhosszúságú fényvel történő megvilágítás során térfogatváltozást tapasztaltak. A fény hatására az  $\text{As}_2\text{S}_3$  minta vastagsága 0.4 %-al nőtt, vagyis tágult, eközben a  $\text{Ge}_1\text{As}_4\text{Se}_5$  mintáé 0.2 %-al csökkent, vagyis zsugorodott [56]. A kísérleteket szobahőmérsékleten végezték, majd a mintákat utólag hőkezelve előídezhető volt a térfogatváltozás törlése. Ezek után felmerült a kérdés, hogy mitől függ a megvilágítás során létrejövő térfogatváltozás előjele, vagyis mikor tágul vagy épp zsugorodik az anyag. Az amorf anyagok elég kompakt szerkezettel rendelkeznek. A szerkezet kompaktságának mértékét, az anyag üveg és kristályos állapotának sűrűségének aránya határozza meg [14]. Így például az alkáli kristályokban, ahol ez az arány 1-hez közeli, a fény hatására Schottky-hibák jönnek létre, amelyek a térfogat növekedést eredményezik [23]. De mi a helyzet a kalkogenidok esetében? A viszonylag sűrű anyagokban a fény hatására a szerkezet még rendezetlenebbé válik. Azonban egy alapvetően ritka, nyitott szerkezettel rendelkező anyagban a fény a szerkezet zsugorodását okozza. Mi okozza akkor a



fény hatására végbemenő térfogati növekedést? Tanaka szerint ez egy atomi szinten lejátszódó folyamat, ugyanis a fény hatására megváltoznak a szerkezetben található kötések, ami előidéz a molekulák közti távolságok rendezetlenségét [57]. Ez okozza a térfogat növekedését [41]. Ha azonban az üveg nem sűrű, az atomi kötésekben lejátszódó változások zsugorodáshoz vezetnek, amit Hamanaka a  $\text{Ge}_1\text{As}_4\text{Se}_5$ -ben észlelt [56]. Shimakawa szerint a fény hatására létrejövő szabad elektronok között fellépő Coulomb taszító erő eredményezi a térfogat növekedését. Ezzel a modellel azonban igen nehéz megmagyarázni a térfogat csökkenését [58].

Eddig egyetlen modell sem tudta számszerűsíteni a fényindukált térfogatváltozás mértékét. Hisakama és Tanaka az amorf  $\text{As}_2\text{S}_3$  szobahőmérsékleten történő megvilágítása során 5 %-os térfogati növekedést tapasztalt, ami legalább egy nagyságrenddel nagyobb volt az eddig mért változásokhoz képest [59]. A kutatók ezt óriási méretű térfogati növekedésnek nevezték el. A fény hatására az anyag nem csak a megvilágítás irányával megegyező irányba tágult, hanem oldal irányba is történt anyagátvitel. Így a kezdeti kismértékű, reverzibilis térfogatváltozáson túl, az anyagátvitel okozhatja az óriási méretű lokális felületi változásokat. Kísérletek kimutatták, hogy a fényindukált térfogatváltozás mértéke függ a megvilágítási fény intenzitásától is [60]. Eddigiekben a megvilágítást követően vizsgálták a minta felületi érdességének változását, valamint az esetleges felületi domborzatok megjelenését, amelyekből tudtak a fénynek a minta felületére gyakorolt hatására következtetni [61].

Az óriási mértékű fényindukált térfogatváltozással egyre többen foglalkoztak, és foglalkoznak még ma is. Saliminia és munkatársai a kalkogenidekben fény hatására végbemenő, 3 %-ot meghaladó térfogati növekedést az anyagban bekövetkező anyagtranszport jelenségével magyarázták [62]. Az eddig ismert elmélet szerint, az óriási méretű tágulás során a réteg vastagsága 5%-al változott meg [59], miközben jelen esetben a fókuszált fényrel történő megvilágítás hatására 30 %-ot is elérő változásokat észleltek [62]. Eközben a felületi anyagtranszport jelenségének mértéke függött a fény dóziséjától. Így  $0.6 \text{ kJ/cm}^2$ -nál kisebb dózissal rendelkező megvilágítás esetén a réteg megvilágított részén domb

---

keletkezett, vagyis az anyag folyása a megvilágítási hely irányába volt maximális. Növelve a dózist a megvilágítás helyén völgyek jelentek meg, tehát az anyag folyásának iránya 180 fokkal megváltozva a sötét rész irányába mutatott [62]. A kutatók a jelenséget változó irányú anyagtranszport fellépésével magyarázták, amelyet a későbbiekben én is megfigyeltem a kísérleteim során.

A fényindukált térfogatváltozások holografikus írás útján is vizsgálhatók. Trunov és munkatársai As-Se rendszerben tanulmányozták az óriási méretű változásokat, valamint a laterális anyagtranszport folyamatát [63-66]. Két koherens lézernyaláb által létrehozott felületi holografikus struktúrák magassága elérte a réteg vastagságának 30%-át is. Az As-Se rendszerben a fényindukált térfogatváltozások maximális mértékét az  $As_{20}Se_{80}$ -as anyagösszetétel esetében tapasztalták [40]. Az anyagban megfigyelt óriási méretekkel bíró térfogatváltozás a fényindukált laterális anyagtranszporttal áll összefüggésben [63-66]. A fényindukált laterális anyagtranszport függ a fény polarizációjától is [62,63]. Az előállított holografikus rácsok időben stabilak voltak, bár további megvilágítás hatására elérhető a felületi struktúrák törlése. A kutatásaink arra a következtetésre vezettek, hogy a laterális anyagtranszport jelenségét az anizotróp térfogati diffúzió vezérli, miközben a törlés mértéke és a diffúziós együttható lineárisan függ a fény intenzitásától [60,67]. A fény hatására végbemenő egylépcsős optikai írás alkalmassá tette a kalkogenideket fotonikai és optikai elemek gyártására.

Mint láthatjuk a fény hatására a kalkogenidekben végbemenő folyamatok kutatása több évtizednyi múltat tekint vissza, újabb effektusok merülnek fel, azonban mechanizmusuk teljesen továbbra sem világos, amihez az anyagok, minták különbsége is hozzájárulhat. Annyi egészen biztos, hogy a fény hatására töltéshordozók gerjesztése történik, kötések szakadnak fel, alakulnak át, vagy jönnek létre. Ezáltal hibák keltődnek és az atomok elmozdulása, miközben azok diffúziója is fontos szerephez jut.

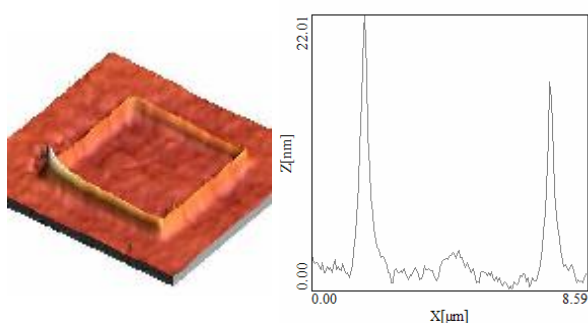
## 2.2. Elektronok, ionok és egyéb külső hatások során végbemenő változások

Nemcsak a fény okozhat változásokat a kalkogenidek szerkezetében, optikai és elektromos tulajdonságaiban, hanem különböző típusú nagyenergiás sugárzások is ( $\gamma$ , elektronok, ionok). Hatásukat tekintve ezek hasonlítanak a fényindukált változásokra, hiszen a kötések felszakadásához, elektron-lyuk párok kialakulásához, valamint optikai és térfogati változásokhoz vezethetnek.

Az említett sugárzási fajták hatásai közül ismertebbek a gamma-sugárzás során létrejövő változások. Shpotyuk és munkatársai  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  és egyéb kalkogenid üvegeket sugároztak be, melynek eredményeképp az elnyelési él magasabb hullámhossz tartományokba való eltolódására lettek figyelmesek, azaz a minták sötétedtek. A gamma-sugárzás azonban nemcsak az elnyelési él eltolódására, hanem a minták mechanikai, optikai és elektromos tulajdonságaira is kihatással volt [69,70].

A gamma-sugárzáshoz hasonlóan, az elektronnyalábbal történő besugárzás is az elnyelési él eltolódását okozza a kalkogenid mintákban. A kísérletek kimutatták, hogy a fókuszált elektronnyaláb hatására a minta törésmutatója és mikrokeménysége is megváltozik. A változások mértékei megegyeztek a fényvel történő megvilágítás során tapasztalt effektusok mértékével [71]. Az  $As_2S_3$  minták elektronnyalábbal történt besugárzása során mikrométer méretű konvex felületi struktúrák alakultak ki. A felületi struktúra magassága és szélessége monoton növekedést mutatott, az elektronnyaláb gyorsító feszültségének, a besugárzás idejének és az áram értékének növelése során. Az eredményeket az elektrosztatikus erőkkel, illetve az elektronindukált plasztikussággal magyarázták. Miközben a fókuszált elektronnyaláb hatására végbemenő térfogatváltozás a fényindukált változás többszöröse volt [72]. A kutatók  $Ge_{20}Se_{80}$  rétegek elektronnyalábbal történő besugárzása során felületi profilváltozásra lettek figyelmesek. A nyaláb alacsony dózisa esetén a besugárzott területeken dombot, míg a dózist növelve völgyet figyeltek meg. A dombok létrejöttét elektronindukált tágulással magyarázták. A besugárzás során észlelt völgyek kialakulása, melyet megemelkedett szélek határoltak, a réteg felületének feltöltődésével értelmezték, melynek eredményeképp

az anyag a nyaláb széleihez áramlott [73]. A kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változásokhoz hasonlóan az elektronnyaláb hatására az anyag szerkezetében található kötések átalakulnak, felbomlanak, valamint új kötések jönnek létre, amely folyamatok összefüggnek a megfigyelt jelenségekkel [74,75]. A kísérletek eredményei alapján az elektronnyaláb a felületi változások mellett, az anyag elnyelési élének eltolódását is okozhatja [76]. A legjelentősebb optikai változásokat az  $\text{As}_2\text{S}_3$  mintában érték el, miközben maximális térfogatváltozást az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  mutatott [74,76]. A kalkogenid mintáknak elektronnyalábbal történő besugárzása a Debreceni Egyetemen történt kutatásokhoz is kapcsolódik, Takáts



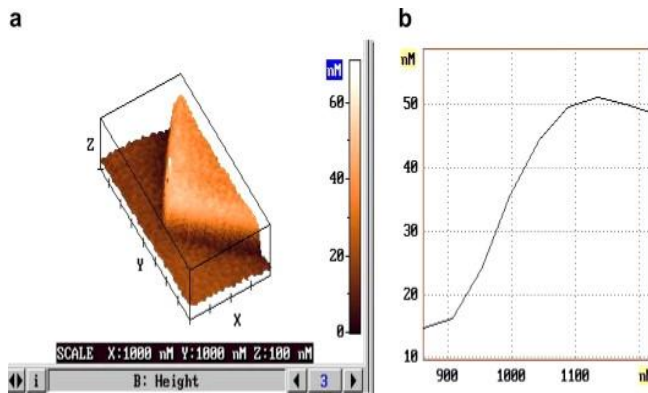
**2.3. ábra.** Az elektronnyaláb  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  típusú multiréteg felszínére gyakorolt hatásának AFM felvétele: a) a háromdimenziós felületi profil képe, b) a profil metszete [77].

Viktor doktori dolgozatában [77] található kalkogenid multirétegekkel kapcsolatos vizsgálatok által. A besugárzott minták áteresztőképessége és törésmutatója mellett, azok térfogata is jelentős mértékben változott. A szerző arra a következtetésre jutott, hogy a fény mellett, az elektronok is elősegítik a

multirétegben megfigyelt interdiffúziót [78]. A 2.3. ábra szemlélteti az elektronnyalábnak a  $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$  típusú multiréteg felszínére gyakorolt hatását.

A gamma-sugárzás és az elektronnyaláb mellett, az ionok is hatással vannak a kalkogenidek szerkezeti és optikai tulajdonságaira. Az egyik ékes példája ennek a  $\text{H}^+$  és  $\text{D}^-$  ionok hatásának vizsgálata különböző kalkogenid rétegstruktúrákban [46]. Az ionok az amorf anyag elektronrendszerét gerjesztik. Sokkal több energiát adnak át a rendszernek, mint a fotonok. Így a fényvel ellentétben nemcsak a vezető sáv tetején lévő elektronokra vannak hatással. A fényhez hasonlóan az ionok hatására is eltolódik a kalkogenid vékonyrétegek elnyelési éle, mégpedig a nagyobb

hullámhosszúságú tartományok irányába, tehát a minták sötétednek, miközben a



**2.4. ábra.** A  $D^+$ , 180 keV-es ionoknak a  $Se/As_2S_3$  multiréteg felületére gyakorolt hatásának AFM felvétele: a) a háromdimenziós felületi profil képe, b) a profil metszete [78].

törésmutatójuk nő [46]. A 2.4. ábra szemlélteti a  $Se/As_2S_3$  típusú multiréteg felületi változását  $D^+$  ionokkal történő besugárzás során. Az ionok hatására a réteg vastagsága 6 % - al nőtt [78]. Továbbá a  $GeSe_3$ -ban figyeltek meg óriási méretű térfogatváltozást, mely mértéke elérte a 40%-ot [79]. A

fotonokhoz képest, az ionok hatása egy összetettebb folyamat része. Érdekes és egyúttal hasznos, hiszen különböző litográfiai eljárásokban alkalmazható.

### 3. A kísérleti minták előállításához és vizsgálatához használt műszerek, eszközök és technológiák

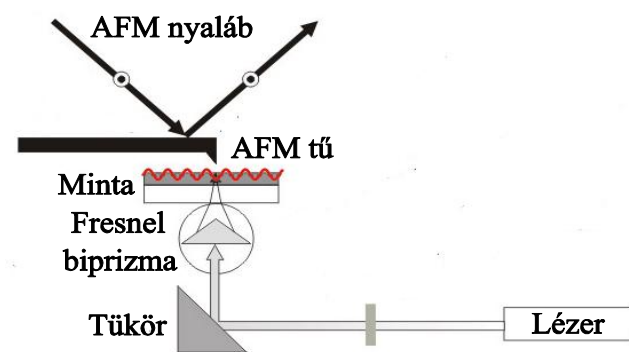
#### 3.1. Kalkogenid réteg előállítási technológiái

A kutatásaim tárgyát képező As-Se és As-S kalkogenid anyagok előnyeikhez tartozik, hogy egyszerűen, vákuumban termikus rétegleválasztással előállíthatók, a tömbi anyag összetételével bíró vékonyréteg struktúrák. A vizsgált rétegeket is ezzel a módszerrel állítottam elő a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizika Tanszékén korábban megépült berendezés segítségével. A kiválasztott anyagot váltóárammal fűtött tantál csónakból párologtattam,  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa vákuum mellett. A rétegek összetételét pásztázó elektronmikroszkópban energiadiszperzív röntgen-analizátorral vizsgáltam meg. Az előállított minta megfelelt a tömbi üveg, azaz a párologtatáshoz használt kiinduló anyaga összetételének. A rétegek hordozójaként alkoholban tisztított mikroszkóp tárgylemez (szilikát üveg) szolgált. A párologtatáshoz szükséges tömbi kalkogenid üveget az Ungvári Nemzeti Egyetemen szintezálták egy nemzetközi együttműködés keretében. Az előállított rétegek vastagságát és azok változását Ambios XP-1 típusú profilométer segítségével határoztam meg.

Kísérleteim során a fényindukált változásokat alumínium-szilikát/ $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  összetételű multirétegekben is megvizsgáltam. Jól ismert tény, hogy nem csak a termikus párologtatás útján lehet jó minőségű kalkogenidet tartalmazó mintát előállítani, hanem impulzuslézer vékonyréteg-építési technológiával is [80]. A munkám során felhasznált, lézerrel előállított multiréteg mintákat a csehországi Pardubicei Egyetemen készítették el. A minta előállításához kalkogenid üvegből és alumínium-szilikátból álló targeteket használtak fel. Az impulzuslézer vékonyréteg-építési technológia berendezése a következő két alapvető részből állt: egy KrF excimer lézerből (paraméterei: 248 nm hullámhosszágú,  $300 \pm 3$  mJ/impulzusú lézerből, az impulzus időtartama 30 ns volt, az ismétlődési sebessége pedig 20 Hz), valamint egy vákuumkamrából ( $2 \cdot 10^{-4}$  Pa nyomással). A hordozókat, amelyeket előzetesen megtisztítottak, a targetek felszínével párhuzamosan 5 cm távolságban

helyeztek el. A targetek épségének és a rétegek homogenitásának megőrzése céljából a rétegelőállítás során a targeteket és a hordozókat is forgatták. A multiréteg modulációs periódusát a következő kifejezés adja meg:  $\Lambda = d(As_{20}Se_{80}) + d(Alumínium-szilikát)$ , ahol a  $d$  – a különböző szubrétegek vastagsága, melyet a réteg-előállítás sebességének értékeiből tudunk kiszámítani. Az  $As_{20}Se_{80}$  szubrétegének vastagsága 3.8 nm, míg az alumínium-szilikát vastagsága 2.2 nm volt. A 100 réteggel előállított multiréteg vastagsága így 600 nm volt. Az előállított multirétegek minőségét és periodicitását az MTA Atommagkutató Intézete és a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszék közös laboratóriumában található röntgendiffrakciós berendezés segítségével vizsgáltuk meg. A mérések egy Siemens  $CuK_{\alpha}$  röntgensóvból és egy  $\theta$ - $2\theta$  goniométerből álló diffraktométer segítségével történtek. A kisszögű röntgendiffrakció spektrumokból következtetni tudunk a multiréteg minőségére, periodicitására, valamint az első Bragg csúcsból kiszámolható modulációs periódus értékére [81]. A mintákat megmértük közvetlenül az elkészítés után, majd a fényel történt megvilágítás, valamint a hőkezelések után is. Az eredmények összehasonlításából a megvilágítás és a hőkezelés okozta hatásokra lehetett következtetni.

### 3.2. Holografikus rács előállítása és vizsgálati módszerei.

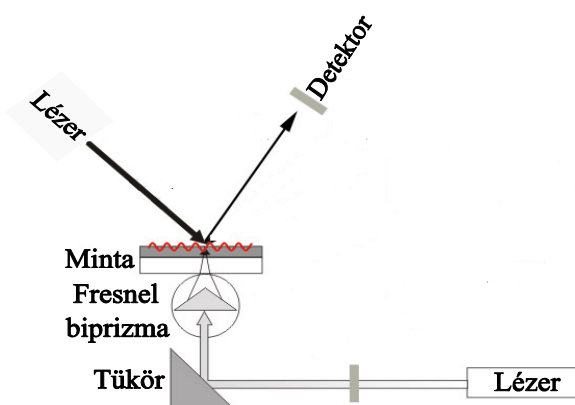


3.1. ábra. Az *in situ* AFM-mel végzett kísérleti elrendezés.

A két koherens lézer-nyalábból álló elrendezés jól ismert módszere a holografikus rácsírásnak. Az *in situ* felületi változások AFM-el történő vizsgálatához is ezt a módszert használtam. A holografikus rácsok előállításához egy

Newport típusú stabilizált optikai asztalt használtam, valamint megfelelő optikai elemeket, illetve egy 34 mW teljesítményű He-Ne lézert. Továbbá alkalmaztunk egy kisméretű speciális berendezést is, amely egy lézer diódából (hullámhossza 650 nm volt, a lézer kimenő teljesítménye 20 mW),  $90^\circ$  fokos nyaláb eltérítőkből és egy  $\text{SiO}_2$ -ből készült, a csúcson metszett Fresnel biprizmából állt. Az egység tetején elhelyezett kalkogenid réteg felületén periodikus struktúrákat tudunk létrehozni, melyek intenzitásának laterális eloszlása a szinuszoidálishoz közeli volt. A felületi változások vizsgálatát eközben AFM segítségével tudtuk vizsgálni (Digital Instruments NanoScope Dimension 3100). Minden egyes felületi pásztázás néhány másodpercig tartott, így lehetőség nyílt a folyamat kinetikájának vizsgálatára is. A mérés elvi elrendezési vázlatát a 3.1. ábra szemlélteti.

A holografikus rácsot vizsgálva tanulmányoztuk a rács diffrakciós határfokának időbeli változását is. A 3.2. ábra a diffrakciós határfok időbeli változásának vizsgálatához használt elrendezést mutatja. A diffrakciós határfok változásának vizsgálatához, az *in situ* méréshez használt lézer szolgált, a felületi rács diffrakciós határfokát pedig kék lézerrel olvastuk le (ThorLabs típusú lézer



**3.2. ábra.** A holografikus rács első diffrakciós maximuma intenzitásának vizsgálatára használt elrendezés.

segítségével, melynek hullámhossza 405 nm, a teljesítménye 1 mW). Mivel a kísérlethez használt lézer dióda hullámhossza messze van az arzén-szelenidek érzékenységi, elnyelési tartományától, amely 1.9-2.1 eV-nál található, ezért a megvilágítás csak elhanyagolható szerkezeti vagy egyéb változást okozott. A diffrakciós határfok vizsgálata során, annak első diffrakciós csúcásáról visszaverődött



---

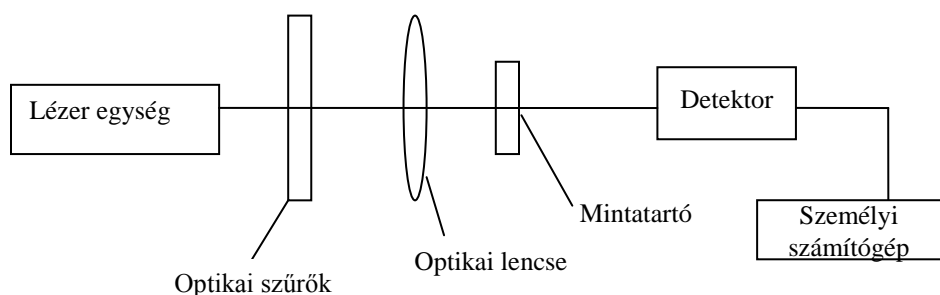
fénysugár intenzitását vizsgáltuk személyi számítógéphez csatlakoztatott OceanOptics típusú száloptikás spektrofotométer segítségével

A kísérletekben minden esetben két koherens nyaláb által létrehozott rácsról beszélek, ezért használom a holografikus rács fogalmát. Jelen esetben a létrejövő diffrakciós rácsokat éppen ezért nevezem holografikusoknak. A holografikus rácsban a fázisinformáció a kialakuló rács maximumainak és minimumainak a réteg felületén való elhelyezkedésében jelenik meg. Továbbá a fázisinformációt a réteg optikai paraméterei, azon belül is a törésmutatója és áteresztőképessége is hordozza.

### 3.3. Optikai mérések

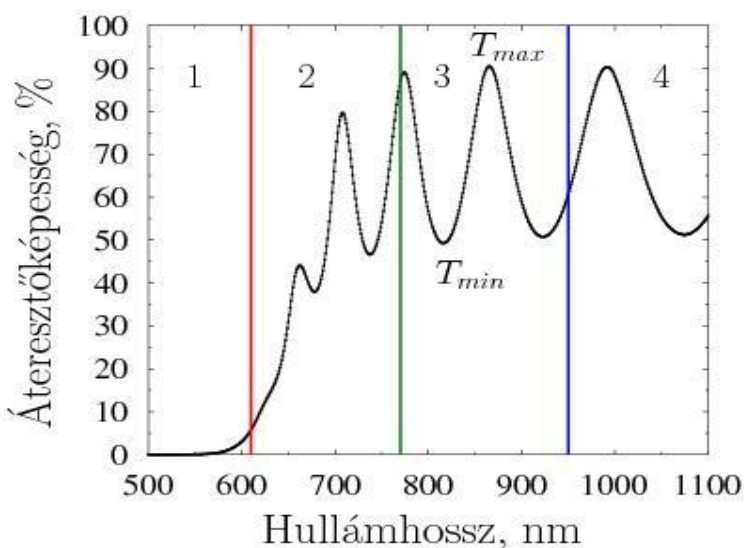
Az előállított minták He-Ne lézerrel (633 nm hullámhosszúságon sugárzó és 7 mW teljesítményű), illetve szilárdtest lézerrel (533 nm hullámhosszúságon sugárzó és 17 mW teljesítményű) lettek megvilágítva. A rétegek áteresztőképességének időbeli változását ThorLabs PM100 típusú teljesítménymérő segítségével vizsgáltam meg. A mérés során a megvilágítás hullámhosszán mért intenzitás adatokat rögzítettem, melyekből a relatív intenzitás időbeli változását határoztam meg. Az áteresztőképesség időbeli változásához használt mérési elrendezést a 3.3. ábra szemlélteti.

A fényvel történő megvilágítás hatására végbemenő optikai változásokról a legtöbb információval az optikai áteresztőképesség spektrumainak a megvilágítást megelőző és az azt követő adatai szolgáltak. Ehhez Shimadzu UV-3600 típusú optikai spektrofotométert használtam, amely 250 és 2000 nm tartományban mér. A mérési adatokat Swanepoel módszer szerint dolgoztam fel [82], melynek segítségével meghatározható a minta törésmutatójának ( $n$ ), elnyelési együtthatójának ( $\alpha$ ), vastagságának ( $d$ ), illetve az elnyelési élének ( $E_g$ ) változása. Egyes minták esetén az optikai áteresztőképesség mérési adatait ellipszometriai mérésekkel is kiegészítettem (VASE, J. A. Woollam Co., Inc.), a minták törésmutatója 400 – 2300 nm tartományban lett megmérve.



**3.3. ábra.** Az áteresztőképesség időbeli változásának vizsgálatára szolgáló elrendezés vázlatja.

A 3.4. ábra egy  $1\ \mu\text{m}$  vastag kalkogenid réteg optikai áteresztési spektrumát szemlélteti. A spektrum 4 különböző részre osztható: nem elnyelő (4), gyengén- (3), közepesen- (2), és erősen (1) elnyelő tartományokra.



**3.4. ábra.**  $1\ \mu\text{m}$  vastag kalkogenid réteg optikai áteresztőképesség spektruma.

Az optikai áteresztőképesség adatainak kiértékelésére használt elmélet lényege, hogy a minta hordozójának törésmutatóját ismerve ( $M$  - jelen esetben ez  $1.57$  volt) az interferenciós spektrum minimum ( $T_{\min}$ ) és maximum ( $T_{\max}$ ) értékeiből kiszámítható a réteg törésmutatója és vastagsága. Az interferencia csúcsoktól mentes, erősen elnyelő tartományban pedig az elnyelési együttható is

meghatározható. Az optikai elnyelési  $\alpha$  értékét az optikai elnyelési együtthatónak,  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  értéke mellett érdemes meghatározni, miközben a minta törésmutató és vastagság értékeinek kiszámításához az áteresztőképesség spektrum gyengén és nem elnyelő részeinek adatait célszerű alapul venni.

A Swanepoel-modell segítségével tehát meghatározható a minta törésmutatójának és vastagságának értéke, melyet a következő képletek fejeznek ki:

$$n^* = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - M^2}} \quad (3.1)$$

ahol :

$$N = 2M \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{M^2 + 1}{2} \quad (3.2)$$

$$d^* = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.3)$$

ahol  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  és  $n_1$ ,  $n_2$  a  $T_{\max}$  és a  $T_{\min}$  a spektrumon található interferenciós minimumokhoz és maximumokhoz tartozó hullámhossz, törésmutató és áteresztőképesség értékek.

Az  $n^*(\lambda)$  megadja a réteg törésmutatójának diszperzióját, a  $d^*$ -ok átlaga pedig az első közelítésben vett rétegvastagságot. Ezután a következő képletből meghatározható az egyes maximumok, illetve minimumok,  $m$  rendje:

$$2nd = m\lambda \quad (3.4)$$

Ha a (3.4.) kifejezésben az  $m$  értékének ismeretében az  $n$  helyére az  $n^*$  értéke kerül, akkor a  $d$ -re egy értéksorozatot kaphatunk, amelyek átlaga 0.2-0.5 %-os relatív hibával megadja a réteg vastagságát. Ezt az értéket a (3.4.) kifejezésbe

visszahelyettesítve megkapjuk a törésmutató diszperzióját. Mindezen értékek ismeretében meghatározható a réteg elnyelési együtthatójának spektruma is:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \frac{(n+1)^3(n+M^2)}{16n^2M} T(\lambda) \quad (3.5)$$

### 3.4. Felületi struktúra kialakulásának vizsgálata nagynyomású cellában

A nagynyomású méréseknél a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén található háromlépcsős gázkompresszort és 1 cm<sup>3</sup> térfogatú két zafír ablakkal rendelkező cellát használtam, melyet rugalmas kapilláris kötött össze a kompresszorral. A méréseket szobahőmérsékleten végeztük, a cellát 99,9999% tisztaságú nitrogénnel töltöttük fel.

### 3.5. Atomerő-, pásztázó- és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

A minták felületi érdességét, térfogatváltozásait a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizikai Tanszékén található Veeco-diCaliber típusú AFM segítségével vizsgáltam. Az esetek többségében a méréseket „tapping” módban végeztem. A módszer segítségével roncsolásmentesen (legalábbis a tú által okozott roncsolás észrevehetetlen volt) kaphatunk nagy felbontású, háromdimenziós felvételeket a minták felületéről. Egyes minták esetén *in situ* módban vizsgáltam az érdesség változását, mely során a mintákat alulról lézer fényvel világítottam meg. Néhány AFM mérést az Ungvári Nemzeti Egyetem és az Ukrán Tudományos Akadémia Félvezetők Fizikája Kutatóintézet munkatársaival együttműködve végeztük egy Nanoscope Dimension 3100 gépen.

Az előállított mintákat, rétegeket egy energiadiszipatív röntgenanalizátorral (EDX) felszerelt transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltuk (JEOL JSM 6400). Az elektronindukált vizsgálatokhoz a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszékének pásztázó elektronmikroszkópja szolgált (Hitachi S-4300 CFE). A mérések során a gyorsító feszültség 20 kV, az elektronnyaláb áramának erőssége

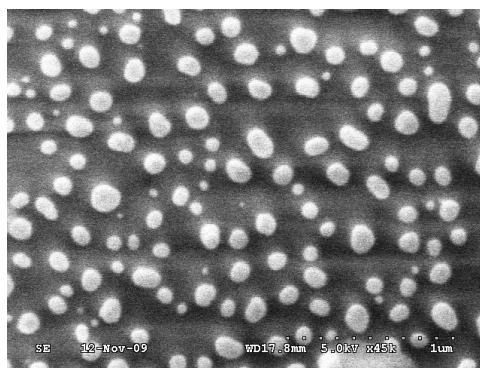
5-7 nA volt. Ugyanezzel a készülékkel lettek megvizsgálva a később előállított plazmonikai struktúrák is.

Egyes minták esetében transzmisszió elektronmikroszkópos felvételek is készültek, melyeket Philips 200TEM Fókuszált Ionsugaras berendezéssel készítettek elő, majd az elkészült mintákat egy 200 kV-on működő Philips CM20 típusú mikroszkóp segítségével vizsgálták meg az együttműködésben résztvevő francia kollégák.

### 3.6. Plazmonikai struktúrák előállítása

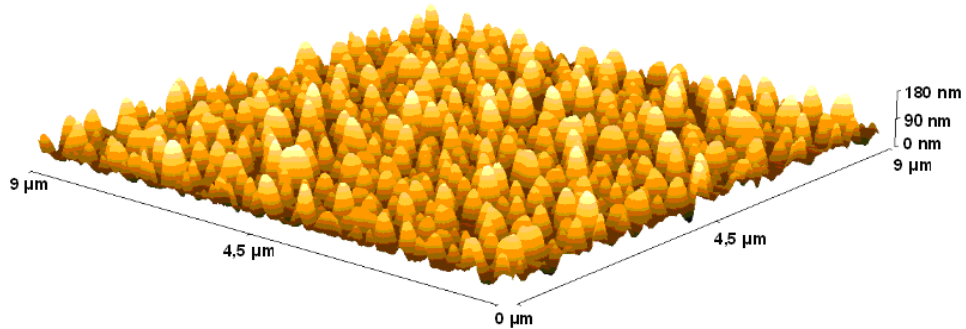
A kísérletek során kétféle aranyalapú plazmonikai struktúra lett előállítva. Egyrészt arany nanorészecskék (ANR), másrészt arany rétegen nanolyukak hálózata (ANL) formában, amelyet kalkogenid réteg fed.

Előbbihez a megtisztított mikroszkóp tárgylemezre 30 nm vastag arany réteget porlasztottam, majd a minták különböző ideig (1 órától - 4 óraig) különböző hőmérsékleten (400-500 °C) hőkezelttem. A hőkezelés során Ostwald-érés zajlott, melynek eredményeképp nem gömb alakú ANR jöttek létre. A nanorészecskék méreteinek meghatározásához pásztázó elektronmikroszkópos felvételek szolgáltak, melyeket egy LabView 7 programmal értékeltem ki. Az 3.5. ábra egy tipikus ANR minta pásztázó elektronmikroszkópos felvételét mutatja.



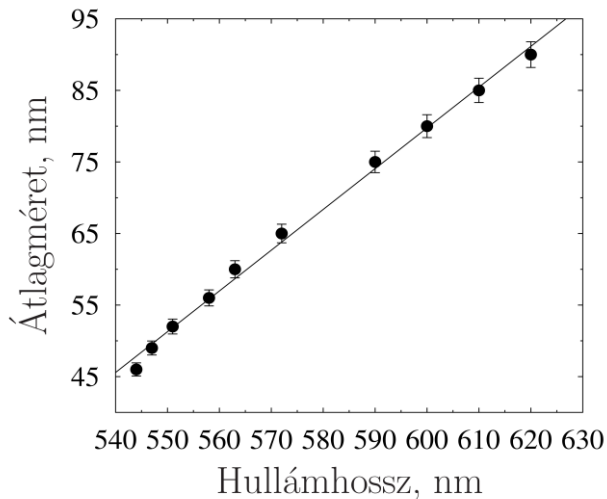
**3.5. ábra.** Az előállított ANR pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.

Az előállított ANR AFM-mel is megvizsgáltam, melyek eredményét a 3.6. ábra szemlélteti.



**3.6. ábra.** Az előállított ANR AFM-mel készült háromdimenziós felvétele.

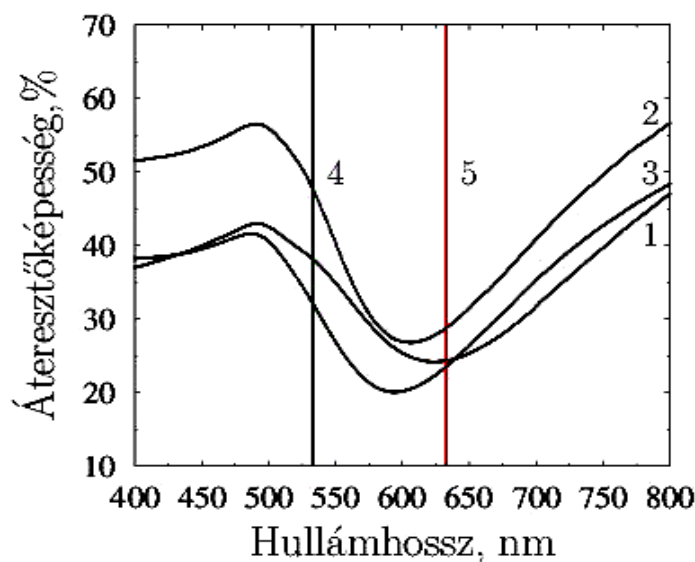
Az ANR elnyelési spektrumának meghatározásához az előállított minták optikai áteresztőképesség spektrumai szolgáltak. Az 3.7. ábra szemlélteti az ANR plazmon rezonáns elnyelési hullámhosszának a nanorészecskék átlagos méretétől való függését. Az eredmények alapján elmondható, hogy a mikroszkóp tárgylemezen a hőkezelés során létrehozott ANR plazmon rezonancia hullámhossza függ a nanorészecskék átlagos méretétől. Növelve a méretüket nő a plazmonrezonancia hullámhosszuk értéke.



**3.7. ábra.** Az előállított ANR plazmonrezonancia hullámhosszának azok átlagos méretétől való függése.

A továbbiakban 3 különböző átlagméretű ANR-t tartalmazó minta került előállításra. Mind a három minta esetén a kiinduló arany réteg vastagsága 30 nm

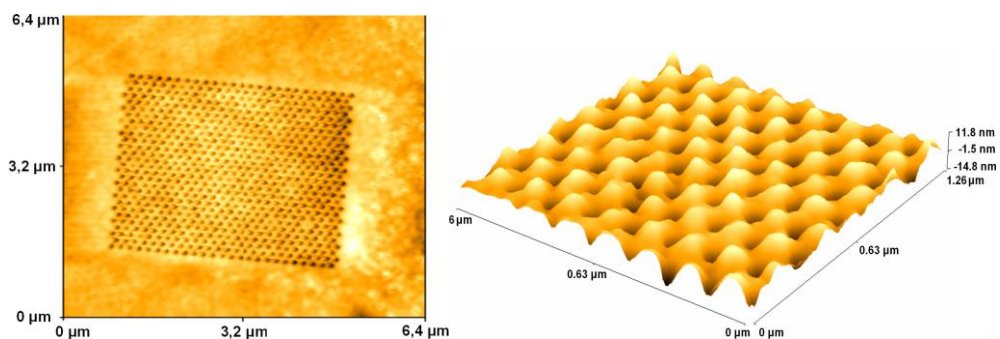
volt. Az első mintát 400 °C-on (1), a másodikat 500 °C-on (2), míg a harmadikat 600 °C-on (3) 1 órán át hőkezelttem. A hőkezelés után a mintákon található ANR átlagos méretei a következők voltak: 1 – 60 nm, 2 – 75 nm, 3 – 90 nm. Az előállított plazmonikai struktúrákra ezután termikus rétegleválasztással kalkogenid réteg lett párologtatva. A kísérletek során az  $\text{As}_2\text{Se}_3$  és az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  mellett,  $\text{As}_2\text{S}_3$  kalkogenid réteget is párologtattam, melyek a fény látható tartományának piros és zöld tartományában érzékenyek. A 3.8. ábra szemlélteti a három különböző átlagmérettel rendelkező minta áteresztési spektrumát, valamint azokat a hullámhosszakat, 533 és 633 nm, amelyeken a minták megvilágításra kerültek.



**3.8. ábra.** Az előállított ANR optikai áteresztési spektrumai (1 – 60 nm, 2 – 75 nm, 3 – 90 nm átlagméretű struktúrák), valamint a megvilágítási hullámhosszok ábrázolása (4 – 533 nm, 5 – 633 nm).

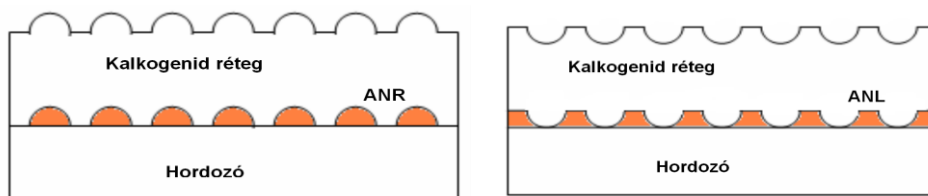
Az ANR-en túl ANL is plazmonikai struktúráként szolgált. Ehhez előbb egy mikroszkóp tárgylemezre 50 nm vastagságú aranyréteget párologtattam, majd fókuszált ionnyalábbal litográfiai eljárás segítségével a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetben nanostruktúra rendszert alakítottunk ki. Az ANL-t a 3.9. ábra szemlélteti. A lyukak mérete 200 nm volt, amelynek plazmon rezonancia

hullámhossza a szakirodalom szerint a 630 nm környékére esik [83]. Az ANR-hez hasonlóan erre is 600 nm vastag  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  kalkogenid réteget választottam le.



**3.9. ábra.** Az ANL két-, illetve háromdimenziós AFM felvétele.

A kísérlet során felhasznált plazmonikai struktúrák elvi elrendezését a 3.10. ábra szemlélteti:



**3.10. ábra.** Az előállított arany nanostruktúrákat (ANR és ANL) és a kalkogenid réteget tartalmazó minták vázolata.

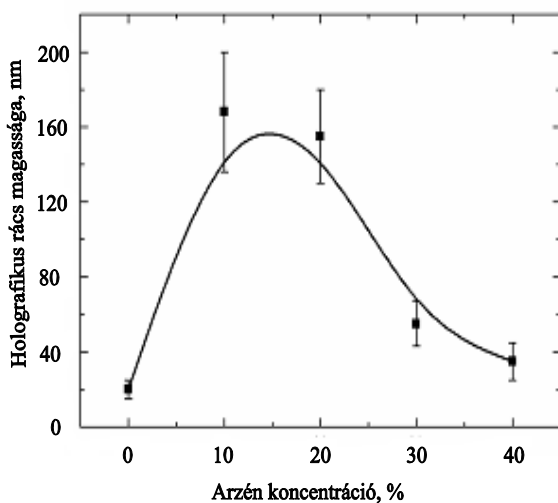


## 4. Fényindukált változások vizsgálata amorf rétegekben

### 4.1. Felületi változások *in situ* vizsgálata $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ rétegekben

A kalkogenidekben végbemenő fényindukált felületi és térfogati változásokról eddig többnyire a megvilágítást megelőző és az azt követő állapotok összehasonlításával nyertek információt a kutatók. Azonban a jelenség a holografikus rácsok írása-törlése által is vizsgálható. Ez a megközelítés több előnnyel is jár, hiszen párhuzamosan mérhető a felületi struktúra diffrakciós hatásfoka, valamint a kialakuló rács magassága, ami jelen kísérlet egyik különlegessége.

A 3.2. fejezetben bemutatott elrendezések alapján az előállított kalkogenid rétegek felületén holografikus rács hozható létre. A minta felületén létrejövő struktúrák magasságának időbeli *in situ* változását eddig senki sem vizsgálta, pedig



**4. 1. ábra.** A  $2\ \mu\text{m}$  vastagságú  $\text{As-Se}$  réteg felületén létrehozott felületi holografikus rács magasságának arzén tartalomtól való függése [40].

ez további információkkal szolgálhat a fényindukált felületi és térfogati változások mechanizmusával kapcsolatosan. A kísérlet célja *in situ* AFM módszer segítségével a holografikus rács magasságának, valamint ezzel összehasonlítva a diffrakciós hatásfok időbeli változásának vizsgálata.

Vákuumban termikus úton leválasztott  $\text{As-Se}$  rétegeken azonos megvilágítási paraméterek mellett

holografikus rácsokat állítottam elő. Az  $\text{As-Se}$  rétegeken mért holografikus rács

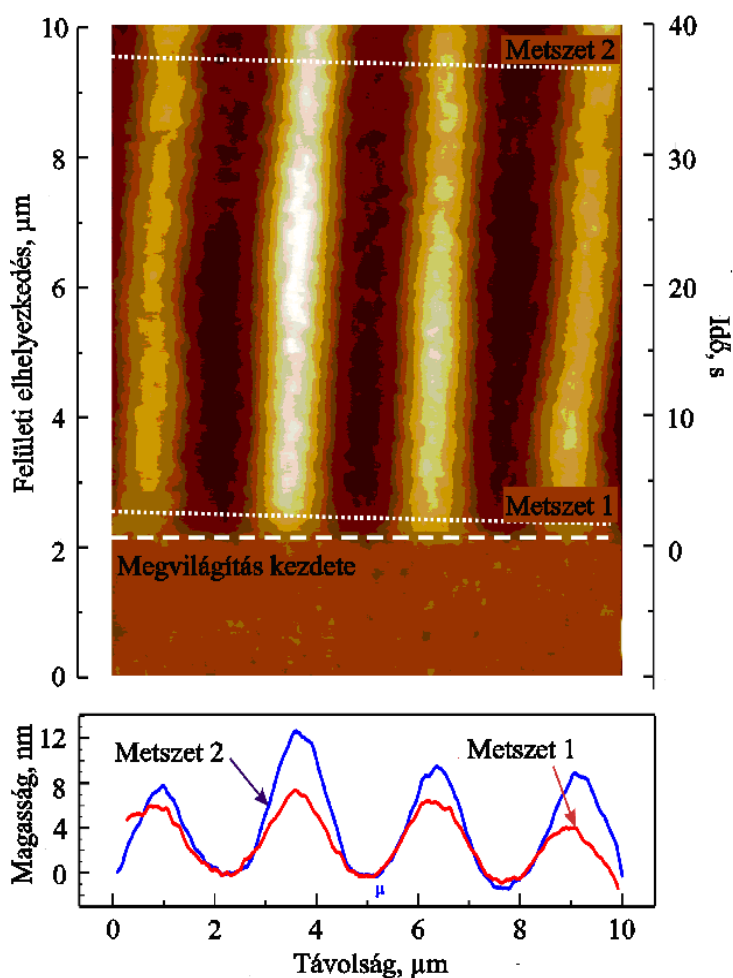
magasságának arzén tartalmától való függését a 4.1. ábra szemlélteti [40]. A kísérlet során kapott eredmények megegyeznek az irodalomból ismert ténnyel, mely szerint a fényindukált óriási méretekké váló térfogatváltozás maximális értéke az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  típusú kalkogenid anyagra jellemző.

Mivel az említett összetétel kimondottan stabil a kristályosodás szempontjából is, a kísérleteim tárgyaként ezért a termikus rétegleválasztással előállított  $2\ \mu\text{m}$  vastagságú  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ -as rétegek szolgáltak. A kalkogenid rétegeken fény hatására kialakuló felületi struktúrák magassága időbeli változásának méréséhez a 3.2 fejezetben már bemutatott *in situ* AFM-os elrendezés szolgált. A 4.2. ábra az előállított rétegen létrehozott holografikus rács magasságának időbeli változását szemlélteti. Az ábra jobb oldalán található az idő skála, amely a mérésből eltelt időt ábrázolja. A bal oldalán a távolság skála található, amely az vizsgált terület méretét hivatott szemléltetni. Az ábrán két különböző megvilágítási időpillanatban vett metszet van kiemelve. Az első metszet a megvilágítás kezdetétől eltelt 2. másodpercben mutatja meg a kialakult felületi struktúra magasságprofilját, a második a 35. másodpercben mért profil képet szemlélteti. A metszeteken jól látszik, hogy a felületi struktúra szinuszos alakú. A holografikus rács amplitúdójának időbeli változása növekvő tendenciát mutatott. A kalkogenid réteg felületén kialakult holografikus rács periódusa jelen elrendezés esetén  $2.5\ \mu\text{m}$  volt, a rács magasságának és periódusának aránya pedig 0.1-hez közeli értékkel rendelkezett a folyamat telítésekor.

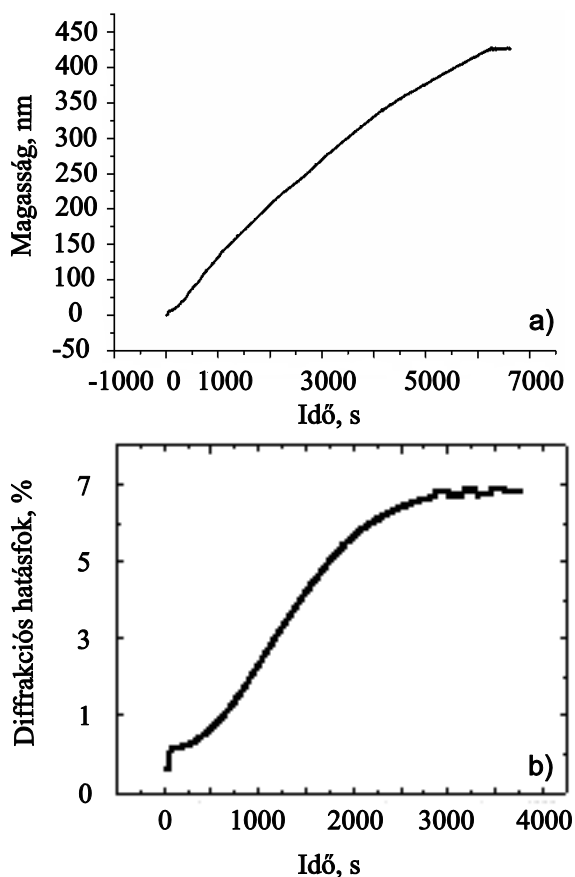
A 4.3. ábra a holografikus rács magasságának és diffrakciós hatásfokának időbeli változását szemlélteti. Az előállított rétegen a kialakult holografikus rács diffrakciós hatásfokának időbeli változása, a felületi struktúra magasságához hasonlóan, időben növekvő tendenciával rendelkezett. A felületi struktúra kialakulási kinetikájában két egymástól jól elkülöníthető rész figyelhető meg. Egyrészt egy gyors, néhány másodpercből álló szakasz, amely a megvizsgált paraméterek értékeiben viszonylag kismértékű növekedést eredményez ( $10\text{-}14\ \text{nm}$ ,  $0.5\ \%$ ). Másrészt egy, az elsőnél jóval lassúbb, de sokkal nagyobb mértékű

változásokkal járó második részt különböztethetünk meg, amely végén a vizsgált paraméterek változásai telítésbe mennek.

Fény hatására a kialakuló holografikus rács magassága ebben a tartományban óriási méretekkel bír, hiszen a kísérleti eredmények szerint elérte a 300 nm-es változást is, ami a 2  $\mu\text{m}$  vastagságú réteg esetén 15 %-os növekedésnek felel meg. Jól látszik, hogy mind a két folyamat mind mechanizmusában, mind a különböző részek mértékeiben, hasonló tendenciával rendelkezik.



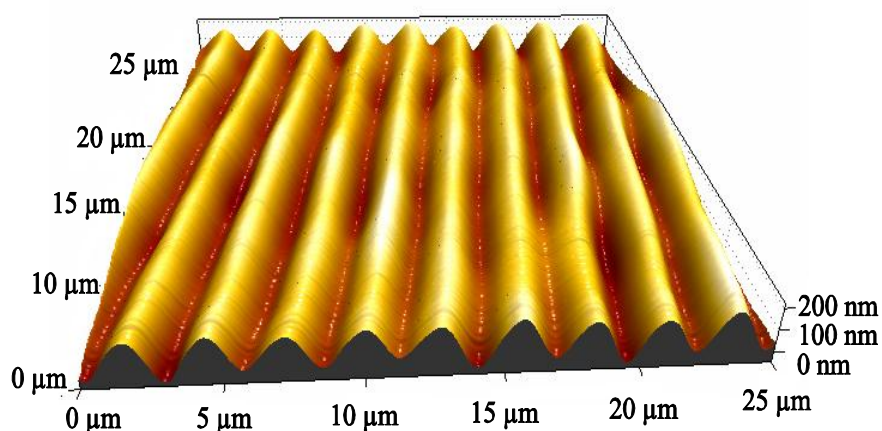
**4.2. ábra.** A 2  $\mu\text{m}$  vastagságú  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  rétegen előállított holografikus rács magasságának időbeli változásának AFM-os felvétele. A megvilágítás 2. és 35. másodpercében vett metszete.



**4.3. ábra.** A kalkogenid réteg felületén előállított holografikus rács magasságának (a) és diffrakciós hatásfokának (b) időbeli változása.

A 4.4. ábra a  $2\ \mu\text{m}$  vastagságú  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  kalkogenid rétegen 35 perc alatt létrehozott holografikus rács AFM-mel készült felvételét szemlélteti.

A fényindukált felületi változások mechanizmusában tapasztalt első gyors rész az As-Se rendszer minden összetételénél megfigyelhető és a nemegyensúlyi töltéshordozók gerjesztésével, valamint azok átrendeződésével kapcsolatos, ami hibakeltéshez és a szabad térfogat változásához vezet. Megállapítható tehát, hogy a fényindukált tágulás magyarázatát az üveg szerkezetét alkotó elemek elmozdulásai adják [58,84], amit a szerkezetben található kötések felszakadása és átrendeződése követ.



**4.4. ábra.** A 2 μm vastagságú  $As_{20}Se_{80}$  rétegen 35 perc alatt létrehozott felületi holografikus rács AFM készült felvétele.

A felületi holografikus rács kialakulásának második szakaszában óriási méretű fényindukált térfogatváltozás tapasztalható. A jelenség mértéke a laterális anyagtranszporttól függ, amellyel korábban már több szerző is foglalkozott [62,85,86]. Mindeközben az óriási méretű fényindukált térfogatváltozás mechanizmusának hátterében a fotoplasztikus effektusnak is komoly szerepe lehet [87,88]. A megvilágítás hatására csökken a réteg viszkozitása, így a megfelelő mozgatóerő jelenlétében a fény az üveg szerkezetében található hibák és atomok irányított áramlását segíti [89]. A folyamat mozgatóereje pedig a fény intenzitásának laterális gradiense, amely a réteg molekuláinak és atomjainak szabad helyre történő diffúzióját eredményezi. A folyamat a réteg megvilágított részein anyag összegyűléséhez és felhalmozódásához vezet. A kisebb-nagyobb mozgékonyssággal rendelkező nemegyensúlyi állapotban lévő töltéshordozók (lyukak és elektronok) újbóli átrendeződése növelheti a holografikus rács írásának hatékonyságát. Később bebizonyosodott, hogy a polarizált megvilágítás hatására létrejövő elektromos tér gradiense a poláros hibák mozgásának kiváltója a kalkogenid rétegekben [66,67]. Ez az elmélet kielégítően magyarázza a felületi holografikus rácsok magassága időbeli

változásának lineáris mivoltát. Az előállított holografikus rácsok szobahőmérsékleten stabilak maradnak.

A fény hatására a kalkogenid rétegekben kialakult holografikus rács időbeli változásának megértéséhez szükséges elmélet kiválasztásához előbb meg kell határozni a felületi struktúra típusát (lehet vékony vagy vastag), amelyet a Klein-Cook faktor ad meg a következő kifejezés szerint [90,91]:

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2} \quad (4.1)$$

ahol  $Q$  - a Klein-Cook faktor,  $\lambda$  - a megvilágítás hullámhossza (esetünkben 650 nm),  $d$  - a kialakult rács amplitúdója (esetünkben 300 nm),  $n$  - a rétegünk törésmutatója (esetünkben 2.2),  $\Lambda$  - a rács modulációs periódusa (esetünkben 2.5  $\mu\text{m}$ ). Tehát az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  kalkogenid rétegen kialakult felületi struktúra Klein-Cook faktora 0.1-hez közeli értékkel rendelkezik. Mivel a Klein-Cook faktor értéke egynél kisebb volt, ezért a Raman-Nath diffrakciós modell használható a felületi struktúrán történő diffrakció időbeli változásának megértéséhez [90,91].

Az elmélet szerint a megvilágítás hatására kialakuló holografikus rács első diffrakciós csúcsának időbeli változását a következő kifejezés adja meg [92-94]:

$$\eta = J_1^2(\gamma) \quad (4.2)$$

ahol  $J_1^2$  - első rangú Bessel függvény, míg a  $\gamma$  - a holografikus rács állandója, amelyet a következő kifejezés ad meg [92-94]:

$$\gamma = \frac{\pi\Delta nd}{\lambda \cos\theta} \quad (4.3)$$

ahol  $d$  - a kialakult felületi holografikus rács amplitúdója, amely időben változott,  $\theta$  - a beeső nyaláb által bezárt Bragg szög (esetünkben 45 fok),  $\lambda$  - a megvilágítás hullámhossza (esetünkben 650 nm),  $n$  - a közeg törésmutatója (esetünkben 1). A holografikus rács diffrakciós határfokának változására vonatkozó számítások alapjául az AFM mérések adatai szolgáltak. A (4.2.) és a (4.3) egyenletek szolgáltak alapul a fény hatására a kalkogenid rétegben kialakuló holografikus rács első diffrakciós csúcsának időbeli változásának elméleti meghatározásához. Mivel az  $As_{20}Se_{80}$  esetén elhanyagolható mértékűek a fény hatására végbemenő optikai (sötétedési) változások, így a törésmutató változása is, ezért szükséges számításokhoz csak a felületi struktúra magassága időbeli változásának értékei szolgáltak.

A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a kialakuló holografikus rács diffrakciós határfokának maximális értékét 4000 mp elteltével értem el, miközben annak magassága tovább nőtt (4.3. ábra). Az elvégzett számításaim alapján elmondható, hogy a diffrakciós határfok időbeli változásából meghatározott amplitudó jó egyezésben van az AFM mérésekből kapott értékekkel.

*Összefoglalva: az As-Se típusú kalkogenid anyagokból előállított vékonyrétegeken létrehozott holografikus rácsok írása során kapott eredményekből következtethető, hogy az  $As_{20}Se_{80}$  összetételű félvezetőből álló mintákon tapasztaltam az óriási méretű fényindukált térfogatváltozás maximális értékét. A kalkogenidek térfogatának fényindukált, időbeli változásainak kutatására egy egyedülálló, kombinált optikai és in situ atomerő-mikroszkópos módszert alkalmaztunk. Az elvégzett kísérleteink eredményei alapján kimutattam, hogy a térfogatváltozások szempontjából optimálisnak tekinthető  $As_{20}Se_{80}$  összetételű kalkogenid rétegekben fény hatására végbemenő időbeli változásban két szakasz különíthető el egymástól. Az első egy gyors, de kismértékű lokális tágulással járó folyamat, mely elektron-lyuk párok gerjesztésével, kötések felszakadásával és átrendeződésével, a szerkezet és szabad térfogat átalakulásával magyarázható. A folyamat hosszabb ideig tartó második szakasza során óriási méretű lokális vastagságváltozás tapasztalható, amely a laterális anyagtranszporttal áll összefüggésben. A fényindukált*

*térfogatváltozás mellett, a rétegen kialakuló holografikus rács diffrakciós határfokának időbeli változása is a vizsgálat tárgya volt, melynek lefolyása és összetevői korrelálnak a térfogatváltozás során tapasztalt effektusokkal.*

*A rétegek előállításában, kísérleti vizsgálataiban, valamint az eredmények kiértékelésében volt szerepem.*

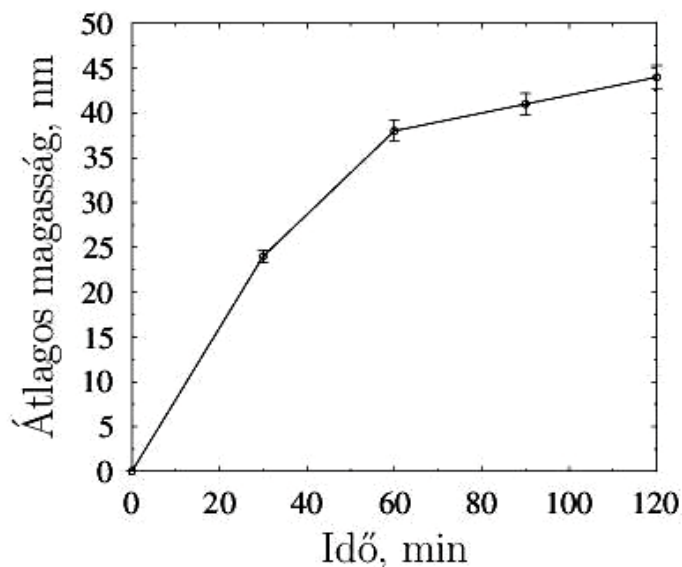
## **4.2. Hidrosztatikus nyomás hatása az $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ rétegben végbemenő fényindukált térfogatváltozásokra**

Az előző fejezetben felvázolt fényindukált felületi változások mechanizmusát további kísérlet támasztotta alá, melynek alapjául termikus úton leválasztott  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  rétegek szolgáltak. Ebben a fejezetben a hidrosztatikus nyomásnak az előállított rétegekben megfigyelt fényindukált felületi változásokra gyakorolt hatásának vizsgálatát ismertetem. Erre a célra a 3. fejezetben bemutatott nagynyomású cella szolgált.

Az előállított minták a nagynyomású cellába történő behelyezésüket követően, transzmissziós elektronmikroszkópnál használatos réz rácson keresztül, 633 nm hullámhosszúságú He-Ne lézerrel világítottam meg. A réz rács, mely  $40 \times 40$   $\mu\text{m}$  rácselemekből állt, maszk szerepét játszotta. A megvilágítás alatt a nyaláb a rács szélein diffragálva periódusos intenzitás eloszlást hozott létre a réteg felszínén. A kialakuló felületi struktúrák magassága idő, intenzitás, valamint a kísérleti eredmények alapján a hidrosztatikus nyomás függvénye volt. A fényindukált változások mértékének meghatározásához AFM és profilométer szolgált.

A fényindukált felületi változás folyamatát előbb atmoszférikus nyomáson figyeltem meg, miközben a kalkogenid mintákat 30, 60, 90 és 120 percig világítottam. A 4.5. ábra szemlélteti a kalkogenid réteg felületén létrejövő struktúrák magasságának a megvilágítás idejétől való függését. A kialakuló felületi struktúra első diffrakciós csúcsnak megfelelő domborzata átlagos magassága a megvilágítás idejével növekvő tendenciával bírt.

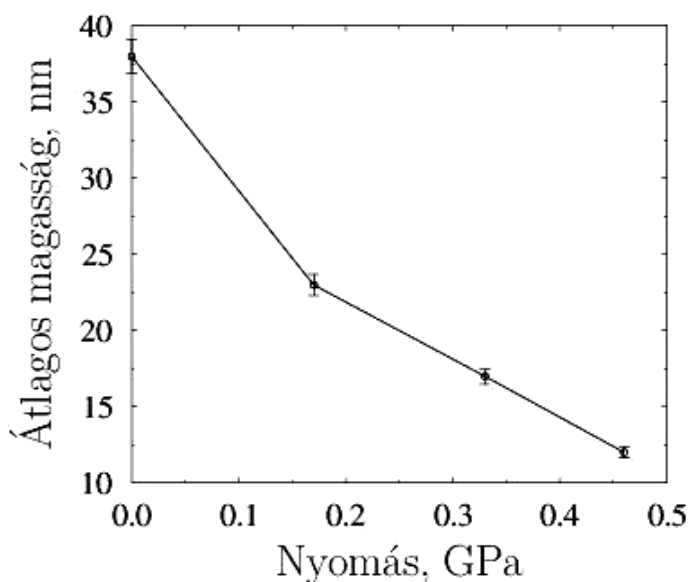




**4.5. ábra.** A kalkogenid réteg felületén fény hatására létrejövő struktúra átlagos magasságának a megvilágítás idejétől való függése.

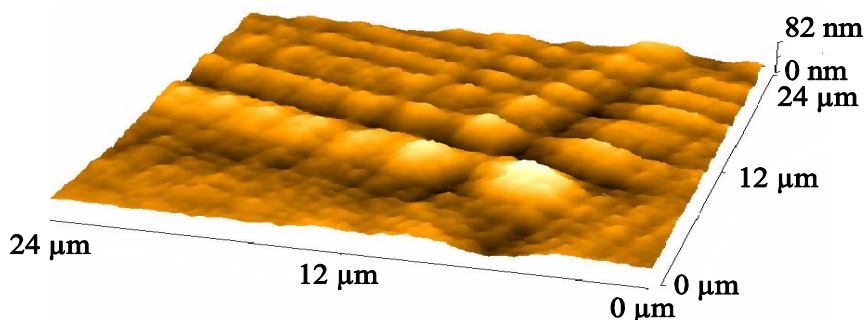
Ezt követően a kísérletet a nagynyomású cellában folytattam. Az előállított kalkogenid mintákat különböző nyomásokon, 60 percen keresztül világítottam meg. A profilométer és az AFM segítségével a kalkogenid rétegen létrejövő felületi struktúrákon található első diffrakciós csúcsnak megfelelő domborzat átlagos magasságát határoztam meg. A 4.6. ábra szemlélteti a mintákon létrejövő felületi struktúra átlagos magasságának a hidrosztatikus nyomás értékétől való függését. Látható, hogy a nyomás növekedésével csökken az átlagos magasság értéke.

A 4.7. ábra szemlélteti a réz rácson keresztül megvilágított kalkogenid rétegen kialakuló felületi struktúrák AFM felvételét. Az ábrán jól látható, hogy a megvilágítás hatására lokális tágulások, vagy a méretükből adódóan laterális anyagtranszportozhoz köthető óriási méretű térfogatváltozások jönnek létre. A felületi változásokat jelen esetben a fény intenzitásának változása, a rács szélein történő diffrakciója okozta. A fényindukált felületi és térfogati változás értéke jelen esetben elérte a 8-10 %-ot. A rács nem okozott felületi károsodást, mechanikai sérülést a réteg felszínén.



**4.6. ábra.** A kalkogenid réteg felületén fény hatására létrejövő struktúra magasságának a hidrosztatikus nyomás értékétől való függése.

A kalkogenid anyagok szerkezetében megvilágítás során több folyamat is lejátszódik. Például a felületi változásokban az elektron-lyuk párok keltése, a kötések felszakadása és átrendeződése, illetve a hibák generálása. Ezek a folyamatok fényindukált felületi és térfogati változásokhoz vezetnek, amelyek közül a legfontosabbak a térfogati tágulás és zsugorodás, valamint az anyagtranszport jelensége, ahogy erről a 2.1. fejezetben már szó esett.



**4.7. ábra.** A kalkogenid rétegen kialakult felületi struktúra AFM háromdimenziós képe.

Jelen kísérleti elrendezésben mért folyamatban is minden bizonnyal jelen van a kalkogenidekben lejátszódó fényindukált térfogatváltozás mechanizmusának mindkét része. Egyrészt, az első gyors, de kismértékű változásokkal járó rész, mely során átalakulnak az anyagban található vegyérték párok [95,96], valamint felbomlanak vagy éppenséggel átrendeződnek a kalkogenidekben található kovalens kötések. A kötések felszakadása hibák létrejöttéhez vezet, amely maga után vonja a szabad térfogat kialakulását, amelyet lokális térfogati tágulás követhet. Tehát a kalkogenidekben tapasztalt fényindukált tágulás a szabad térfogatváltozás szemszögéből is vizsgálható. A fényindukált változásokban megfigyelt és a felületi változás mechanizmusának a laterális anyagtranszporttal összeköthető része is megfigyelhető volt. Azonban ehhez nélkülözhetetlen az első részben tapasztalt hibakeltés és viszkozitás csökkenés.

Az üvegek szerkezeti modellje szerint, a szabad térfogat  $V$  elemének kialakulásához a potenciális gáton át megvalósuló atomi elmozdulások szükségesek. A potenciális gát értéke megegyezik azzal a munkával, amit a külső hatás fejt ki egy „ $V$ ” térfogat létrejöttéhez vagy épp eltűnéséhez [15]. Ezért ez a mennyiség a mikrokeménységgel áll összefüggésben. Az irodalmi adatok alapján a vizsgált anyag ( $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ ) mikrokeménysége  $8,52 \cdot 10^7$  Pa [6], amely a kísérletben használt nyomás értékeivel hozzávetőlegesen megegyezik, ezért ebben az esetben a hidrosztatikus nyomás kihatással lehet a tágulás kezdeti szakaszára és a fény hatására kialakuló struktúrák magasságára is, azaz elnyomhatja azokat.

A fény fotonjainak hatására létrejövő, később a anyagtranszportban résztvevő hibák mozgását  $D$  diffúziós együtthatóval jellemezhetjük. A diffúzió aktivációs térfogatának értékét a következő kifejezés adja meg [94]:

$$\Delta V = -kT \left( \frac{\partial(\ln D)}{\partial p} \right)_T \quad (4.4)$$

ahol  $p$ ,  $T$  és  $k$  a nyomás, az abszolút hőmérséklet és a Boltzmann állandó.

A diffúziós anyagtranszportban résztvevő hibák koncentrációja ( $c_D$ ) exponenciálisan függ a szabad térfogat ( $V$ ) értékétől [98]. A kalkogenidekben tapasztalt fényindukált tágulás, valamint a laterális anyagtranszport értéke arányos a  $c_D$  értékkel. Mivel a fény hatására kialakuló felületi struktúra magassága függ a tágulástól és a laterális anyagtranszporttól, ezért a szabad térfogat értékétől is. E mellett a diffúzióra hatással van a kialakuló hibák száma is. Mivel azonban a nyomás befolyásolja a struktúrában található hibák számát, ezért az anyagtranszport függ a nyomástól. Ebben az esetben tehát a diffúzió aktivációs térfogata a következő kifejezéssel adható meg [99,100]:

$$\Delta V = -kT \left( \frac{\partial(\ln c_D)}{\partial p} \right)_T \quad (4.5)$$

Az aktivációs térfogat (4.5) egyenlet által meghatározott értéke  $\Delta V = 9,7 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$  volt, amely korrelál az üvegek szabad térfogatának elméleti modelljéből számított értékkel [15]. Az üvegek szabad térfogatának elmélete szerint az aktivációs energiát a következő kifejezés adja meg:  $E = p_i \cdot V_h$ , ahol  $p_i$  - a külső nyomás értéke,  $V_h$  - az üvegben található hibák térfogata. A kísérleti adatok alapján az amorf anyag szerkezetében található hibák térfogatának értéke  $7,8 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$  volt. Tehát a kalkogenidek szerkezetében található hibák térfogatának értéke összevethető az anyag diffúziójának aktivációs térfogatával. Ez az érték befolyásolható az anyagot érő hidrosztatikus nyomással.

**Összefoglalva:** az előállított kalkogenid rétegek fényindukált térfogatváltozását vizsgáltam a nagynyomású cellában. Kísérletileg megmutattam, hogy a hidrosztatikus nyomás kihatással van az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  összetételű kalkogenid rétegekben tapasztalt laterális anyagtranszport mértékére. A megvilágítás során alkalmazott hidrosztatikai nyomás gátolja a térfogat növekedéssel járó hibák keletkezését, csökkenti a szabad térfogatot és a lokális tágulás mértékét. Mivel a fényindukált térfogatváltozás mechanizmusának második része összefüggésben áll az

*elsővel, ezért a hidrosztatikus nyomás hatására csökken a laterális anyagtranszport mértéke.*

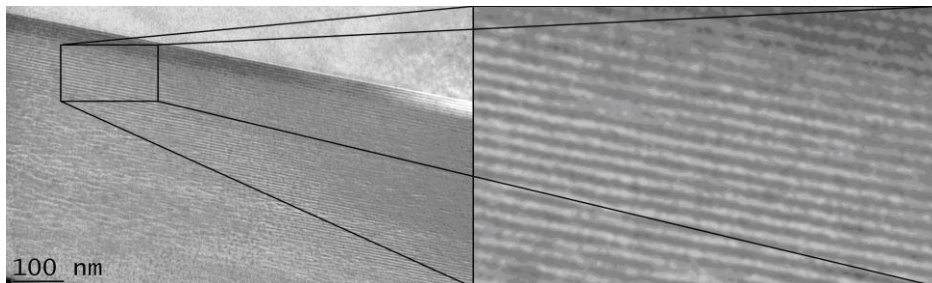
*A mintákat én állítottam elő, részt vettem a hidrosztatikus nyomással kapcsolatos mérésekben. A fényindukált térfogatváltozás mértékét atomerő-mikroszkóp és profilométer segítségével vizsgáltam meg. Valamint részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében is.*

### **4.3. Rideg rétegek hatása a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált térfogatváltozásokra**

Folytatva a hidrosztatikus nyomás hatásának vizsgálatát a szabad térfogatváltozással összefüggésben, a továbbiakban a vizsgált rétegekben létrehozható feszültségekre térek ki. A kísérletek tárgyát jelen esetben az alumínium-szilikát/ $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  multirétegek képezték, melyeket lézimpulzusos rétegleválasztással állítottak elő. Korábban Kőkényesi és munkatársai a kalkogenid/kalkogenid multirétegek vizsgálata során kimutatták a kölcsönös diffúzióknak és a méretbeli korlátozásoknak a fényindukált változások mértékére gyakorolt hatását [101]. Jelen kísérleteim célja a méretbeli korlátozások jelenlétének vagy épp hiányának az előző két részben megfigyelt fényindukált térfogatváltozások mértékére gyakorolt hatás vizsgálata volt.

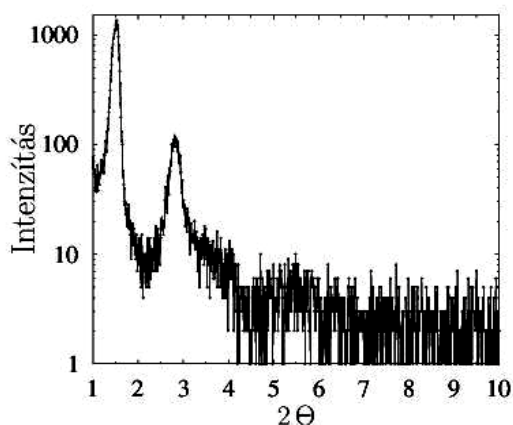
Az előállított minták először pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam. További kísérleti eredmények tanúsága szerint mind a kalkogenid, mind az alumínium-szilikát réteg amorf és homogén volt. A rétegek morfológiája is jó minőségű heterostruktúráról árulkodott, csak kisebb felületi durvaságok találhatóak a felületükön, de ezek átmérője se haladta meg a 10-20 nm-es tartományt. Hiba, repedés nem észlelhető a pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételeken. Az energiadiszipatív röntgenanalízis jó egyezést mutatott a rétegek készítéséhez használt források és az előállított rétegek kémiai összetétele között.

A 4.8. ábra az előállított multirétegek transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvételeit mutatja. A struktúra jó minőségű periodicitással rendelkezett.



**4.8. ábra.** Az aluminium-szilikát/ $As_{20}Se_{80}$  multiréteg transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvétele.

Az előállított minták periodicitása kisszögű röntgendiffrakciós módszerrel lett megvizsgálva. A 4.9. ábrán a multiréteg kisszögű röntgendiffrakciós spektrumát láthatjuk, amelynek első diffrakciós csúcsa helyzetéből meghatározható a biréteg vastagsága. Jelen minta esetében ez 5.8 nm volt. A spektrumból számolt értékek és a minta előállítása során számolt értékek korreláltak egymással. A spektrum alapján elmondható, hogy a vizsgált minta jó periodicitást mutatott.



**4.9. ábra** Az aluminium-szilikát/ $As_{20}Se_{80}$  multiréteg kisszögű röntgendiffrakciójának spektruma.

A multiréteg periodicitása hőkezelés és fényel történő megvilágítás hatására sem változott meg (1 órás hőkezelés különböző mintákon 70, 90, 110 és 130 °C-on), sőt a hőkezelés hatására a diffrakciós csúcs élesebbé válása volt

megfigyelhető. A multiréteget alkotó rétegek keveredése az elsőrendű diffrakciós csúcs intenzitásának csökkenésével jár [101]. Mivel jelen esetben nem ez történt, így megállapítható, hogy se hő, se fény hatására nem történt diffúzió a mintát alkotó anyagok között. Ezzel szemben korábbi vizsgálatokban a kalkogenid/kalkogenid multirétegekben megfigyelhető volt a fény és hő hatására végbemenő kölcsönös diffúzió folyamata [102].

A multirétegek mellett vákuumban termikus úton  $As_{20}Se_{80}$ -ból álló réteget is készítettem, amely vastagsága 400 nm volt. Ez a réteg megegyezett a multirétegben található  $As_{20}Se_{80}$  összvastagságával, amely a későbbi fényindukált változások összehasonlításához szolgált. Ismert tény, hogy az impulzuslézerral és a termikus rétegleválasztással előállított rétegek minősége között nincs számottevő különbség [80], ezért nem okozott problémát, hogy a tiszta kalkogenid réteget utóbbi módszerrel készítettem.

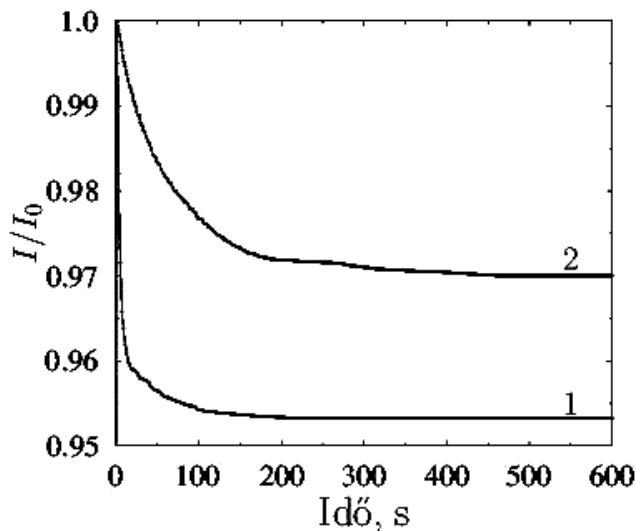
A kalkogenidekben végbemenő fényindukált térfogatváltozás még pontosabb vizsgálata további mintákat igényelt. Ilyen volt az a biréteg struktúra, amely 900 nm vastagságú  $As_{20}Se_{80}$ -ból és 450, illetve 900 nm vastagságú  $SiO_x$ -ből állt. Ezek is termikus rétegleválasztással készültek.

Az előállított mintákat He-Ne lézerral világítottam meg. A megvilágítás ideje alatt a rétegek megvilágítás hullámhosszán mért időbeli változása volt detektálva a megvilágítás idejének függvényében (jelen esetben a detektorba beérkező fény intenzitásának adott hullámhosszon mért időbeli változása volt a vizsgálat tárgya).

A 4.10. ábra szemlélteti a multiréteg és a kalkogenid réteg áteresztőképességének időbeli változását. Mindkét minta esetében fényindukált sötétedést figyeltem meg. Azonban a mintákban tapasztalt folyamat sebessége és mértéke eltért egymástól. Az egyszerű kalkogenid rétegben végbement fényindukált áteresztőképesség változás kétszer gyorsabb volt, mint a multiréteg esetében.

A megvilágított mintákban a fény hatására végbemenő felületi és térfogati változásokat is vizsgáltam. A tiszta amorf kalkogenid réteg ( $As_{20}Se_{80}$ ) vastagsága a megvilágított területeken 40 nm-rel csökkent, mivel a változás mértéke meghaladta

a 6%-ot, ezért itt óriási mértékű térfogatváltozásról beszélhetünk [66], melynek eredményeképp a fény intenzitásának hatására az anyag annak sötétebb részeibe áramlott. Eközben a kalkogenidet tartalmazó multiréteg, illetve a  $\text{SiO}_x$ -el lefedett minta vastagsága a megvilágított területen nem változott. A további mérések felületi változás jelét sem mutatták, ellentétben a 4.1. fejezetben tapasztalt laterális anyagtranszporthoz képest, ahol a holografikus rács írása az anyagnak a világos tartományba történő áramlásához vezetett. Jelen esetben a lézer nyalábbal történő megvilágítás során az anyag a minta sötétebb részeibe áramlott. Megállapíthatjuk tehát, hogy mindenképp megfigyelhető a laterális anyagtranszport irányának a fény intenzitásától való függése változó, amely folyamatra a következő fejezetben térek ki.



**4.10. ábra.** *A fényindukált áteresztőképesség időbeli változása a tiszta kalkogenid (1) és a multiréteg (2) esetében.*

A minták áteresztőképesség spektrumainak megvilágítás előtti és utáni állapotaiból kiszámolható a rétegek törésmutatójának és elnyelési együtthatójának változása, valamint profilométer segítségével meghatározható a fény hatására végbemenő vastagságváltozás mértéke. A mért és számított értékeket a 4.1. táblázat tartalmazza. A mérési eredményeket egy század pontosságig kerekítettük. A



táblázatból jól látszik, hogy a törésmutató értéke a tiszta kalkogenid réteg esetén a mérési hiba határain belül nem változott, míg a multiréteg esetében növekedett. A vastagság értéke a tiszta réteg esetén csökkent, míg a multiréteg esetén változatlan maradt. Az elnyelési együttható értéke a tiszta réteg és a multiréteg esetén is nőtt, bár előbbi növekedése nagyobb mértékű volt.

Az eddig vizsgált struktúrákban holografikus rács írására is sor került. A 4.11. ábra szemlélteti a tiszta kalkogenid réteg, illetve a multiréteg felületén

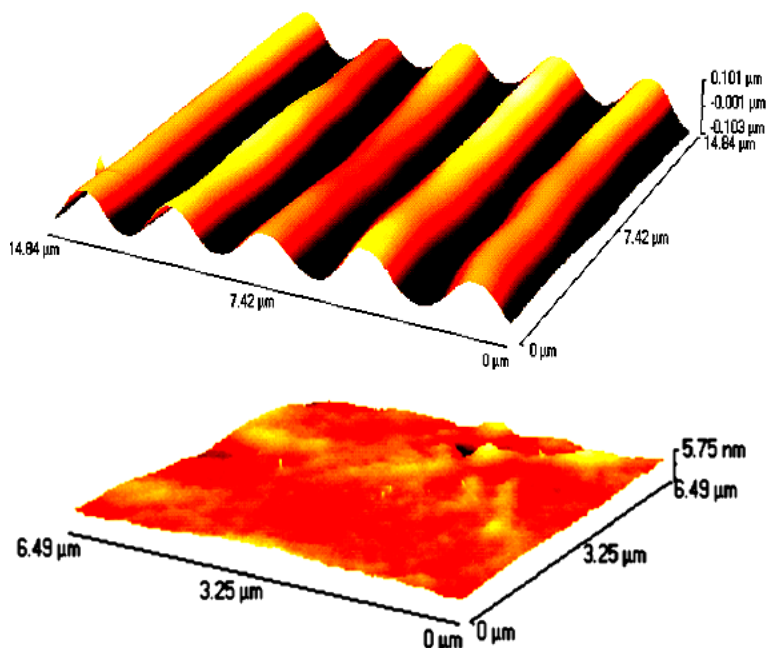
	As <sub>20</sub> Se <sub>80</sub>		Multiréteg	
	Megvil. előtt.	Megvil. után.	Megvil. előtt.	Megvil. után.
$n$ (1 $\mu\text{m}$ -en)	2.69	2.69	2.27	2.28
$d$ , nm	400	360	580	580
$\alpha$ , $\text{cm}^{-1} \cdot 10^4$ , $\text{cm}^{-1}$	0.22	0.26	0.84	0.85

**4.1.táblázat.** A rétegek törésmutatójának ( $n$ ), vastagságának ( $d$ ) és elnyelési együtthatójának ( $\alpha$ ) értékei a megvilágítás előtt és után a tiszta As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> rétegben, illetve az alumínium-szilikát/As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> multirétegben.

létrejövő felületi struktúra AFM felvételét. Amint az az ábrán is jól látszik, a tiszta kalkogenid réteg felületén sikerrel járt a holografikus rács írása, míg a multiréteg esetében az írás sikertelen volt.

A kisszögű röntgendiffrakciós mérések alapján az alumínium-szilikát/As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> multiréteg esetében eltekinthetünk a rétegek közti kölcsönös diffúzió jelenségétől, melynek az anyag sűrűségére, optikai áteresztőképességére és törésmutatójára gyakorolt hatását a kalkogenid-kalkogenid multirétegekben korábban már megfigyelték [102]. A multiréteget alkotó anyagok se fény, se hő hatására nem keveredtek egymással, nem változott a minta vastagsága, illetve periodicitása sem. A tiszta kalkogenid rétegekben fény hatására végbemenő folyamatok (lokális tágulás-zsugorodás, óriási mértékű anyagtranszport) mértéke csökkenhet, vagy teljesen eltűnhet bizonyos hátráltató körülmények (jelen esetben

merev záró rétegek) jelenlétében. Ennek egyik oka a térfogatváltozások elnyomásában keresendő, melyet az adott alumínium-szilikát réteg jelenléte okozhat.



**4.11. ábra.** A tiszta  $As_{20}Se_{80}$  (felső felvétel) és a multiréteg (alsó felvétel) felületéről készült AFM felvétel

A kalkogenidekben fény hatására megfigyelt óriási mértékű felületi és térfogati változások mozgatóereje a laterális anyagtranszport jelenségében keresendő. A rideg rétegek és méretbeli korlátozások segítségével ezek elnyomhatóak, nem mennek végbe a hasonló heteroszerkezetekben sem. A felületi és a határfelületi feltételek megváltoztatása hatással van a lokális térfogatváltozásokra, és így az anyagtranszport jelenségére is.

A fényindukált változások mechanizmusának első stádiumában, mint arról már szó esett, a fotonok hatására felbomlanak a rétegben található kalkogén atomok közti kötések. Ez nem csak hibák létrejöttéhez vezethet, hanem az optikai paraméterek megváltozását is eredményezheti, amit a szabad térfogat kialakulása, megváltozása kísér.

A multirétegben található alumínium-szilikát réteg, illetve a  $\text{SiO}_x$  réteg határt szab, illetve korlátozza a tiszta rétegben megfigyelt folyamatokat (a fényindukált sötétedés mértéke kisebb, a anyagtranszport nem megy végbe). Mintegy nyomást fejt ki rá, amely megegyezik azzal a megállapításunkkal, hogy a hidrosztatikus nyomás egyaránt hatással van a kalkogenidekben végbemenő fényindukált sötétedésre és a térfogatváltozások mértékére [99,103,104]. Esetemben az alumínium-szilikát vagy a  $\text{SiO}_x$  réteg meggátolja a fényindukált vastagság változást a kalkogenid rétegben. Az e közben létrejövő nyomás vagy feszültség a struktúra megvilágított részében fejt ki hatását. Mindez a következő kifejezéssel adható meg:  $E \cdot (\Delta d / d)$ , ahol  $\Delta d / d$  - a kalkogenid réteg fedőréteg nélküli relatív vastagság változása,  $E$  - a kalkogenid réteg Young modulusa ( $E=17$  GPa [26]). A tiszta kalkogenid rétegben, a fény indukált változások első részében mért relatív vastagságváltozás maximális értéke 1% körüli [63]. Az adott értékek ismeretében a lokális belső nyomás értéke 0.17 GPa lesz, amely összevethető az előző fejezetben leírt kísérleteim során használt hidrosztatikus nyomás nagyságával [104], illetve a szabad térfogat kialakulásának feltételével.

**Összefoglalva:** megállapítottam, hogy az előállított alumínium-szilikát/ $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  nanomultiréteg struktúrákban található, valamint a kalkogenid vékonyrétegre felvitt rideg réteg gátolja a fényindukált folyamatokat, illetve csökkenti az optikai paraméterek változását. Rideg határfelületek, rétegek alkalmazásával csökkenthetők a kalkogenid rétegben a megvilágítás által kiváltott hatások, ami azzal magyarázható, hogy a merev réteg gátolja a szabad térfogat kialakulását és így korlátozza a laterális anyagtranszportot. Ilyen módon a fény hatásának ellenálló, stabil kalkogenid rétegstruktúrák állíthatók elő optoelektronikai célokra.

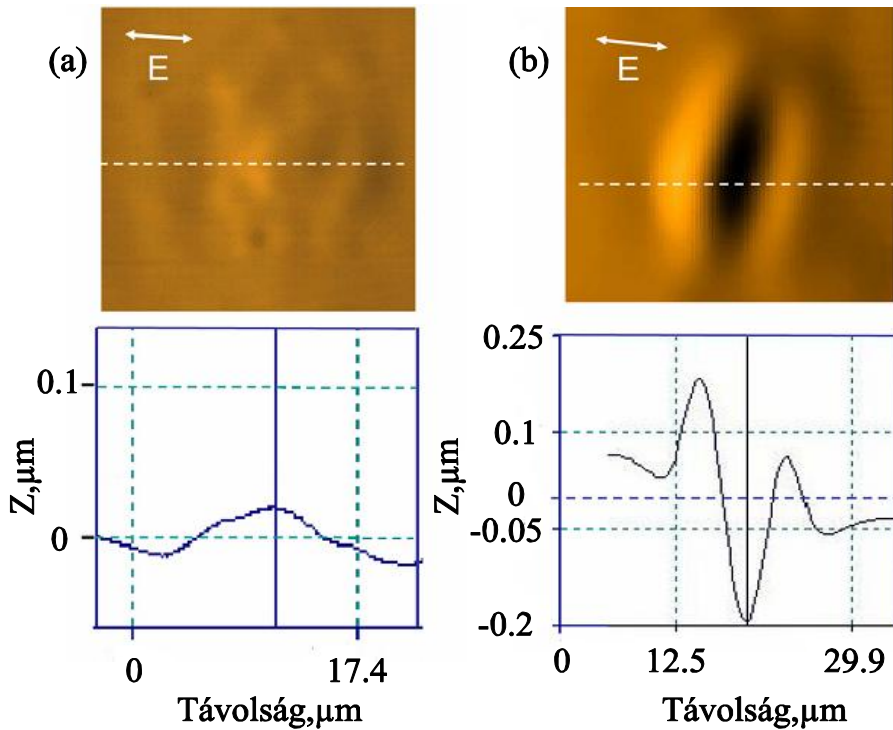
Kísérletek során a kalkogenid rétegeket tartalmazó struktúrákat termikus rétegleválasztással állítottam elő, valamint a mintákban a fényindukált térfogatváltozás folyamatát is megvizsgáltam. Aktívan részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében.

#### 4.4. Laterális anyagtranszport intenzitás függése $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ -ból álló rétegekben

Jelen fejezet előző részeiben szó esett arról, hogy a fény által előidézett változások mechanizmusában a fotoindukált táguláson túl fontos szerepe van a laterális anyagtranszport jelenségének. A kalkogenidekben megvilágítás hatására végbemenő anyagtranszport jelenség egyik elméleti modellje szerint a folyamat iránya függ a fény intenzitásától, amely kihat a rétegben megfigyelt felületi változásokra is [60]. Mivel azonban a modell csak elméleti megfontolásokat tartalmazott, ezért szükségessé vált ezek kísérleti úton történő alátámasztása is.

A kísérletekhez vákuumban, termikus rétegleválasztással állítottam elő  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  kalkogenid réteget, amely vastagsága 1100 nm volt. Az előállított mintákat ezt követően 633 nm hullámhosszúságú He-Ne típusú fókuszált lézerral világítottam meg. A lézernyaláb átmérője a minta felületén 8  $\mu\text{m}$  volt. A lézernyaláb intenzitásának a fényindukált felületi változásokra gyakorolt hatását AFM-mel vizsgáltam meg. A 4.12. ábra szemlélteti a két különböző intenzitással megvilágított kalkogenid rétegről AFM-mel készült felvételt. Az ábra bal oldali részén látható réteg  $32 \text{ W/cm}^2$ , míg a jobb oldalin látható  $320 \text{ W/cm}^2$  intenzitású fényvel lett megvilágítva. Mint látható, a kisebb intenzitású fény a minta felületén domború alakzatot eredményezett, míg a nagyobb homorút. Az ábrán a polarizációs sík is fel van tüntetve.

A fény hatására kialakult felületi struktúrák profiljai nem szimmetrikusak, amit az anyagtranszport anizotrópiája okozott, melynek iránya párhuzamos a polarizációs síkkal. Az AFM-mel készült felvételek metszeteinek tanúsága szerint a kisebb intenzitású lézernyalábbal létrehozott felületi struktúra, jelen esetben domb mellett völgyet, míg a nagyobb intenzitással létrehozott völgy mellett dombot figyelhetünk meg. A felvételeket a polarizációs síkra merőleges irányban elemezve nem látható felgyüremlés a domb vagy a völgy peremén.

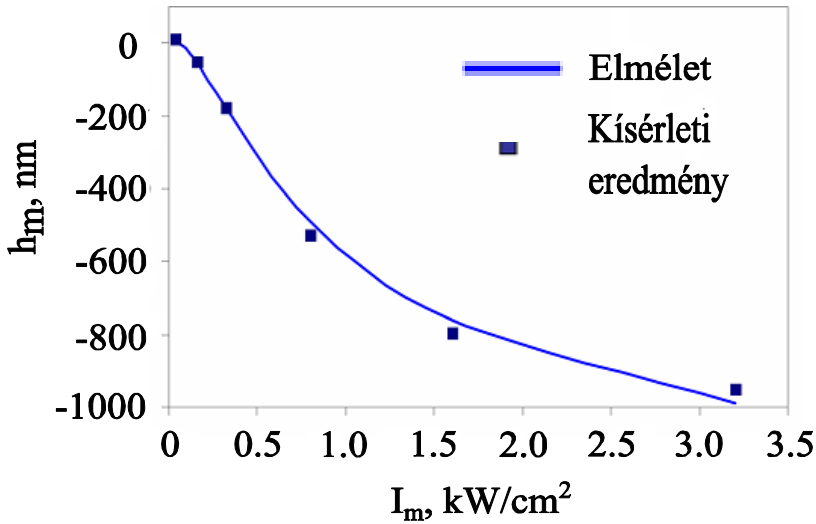


**4.12. ábra.** Az  $As_{20}Se_{80}$  típusú kalkogénid réteg felületének AFM készült felvételei, illetve azok metszetei 32 (jobb oldali felvételek) és  $320 \text{ mW/cm}^2$  (bal oldali felvételek) intenzitású bevilágítás után.

A 4.13. ábra szemlélteti a fényindukált felületi és térfogati változások mértékének a megvilágítás intenzitásától való függését. Az elméleti modellhez AFM-mel történt mérések eredményei szolgáltatták az adatokat. Valamennyi mérés során a megvilágítás dózisa, vagyis a fénynyaláb intenzitásának és a megvilágítás idejének szorzata, megegyezett. Eközben a felületi változások mértéke a megvilágítás intenzitásától függően  $+10.4 \text{ nm}$  és  $-960 \text{ nm}$  között változott.

A továbbiakban bemutatom a megfigyelt kísérleti jelenség leírására alkalmas elméleti modellt [105]. Először is azt kell figyelembe venni, hogy a fényel történő megvilágítás a kalkogénid üvegekben elektron-lyuk párok kialakulásához vezet, mint például a  $P_2^+-C_1^-$  (itt a P egy pniktogén atom, míg a C egy kalkogén atom, a felső index a töltés előjelét mutatja, míg az alsó index az atom koordinációs számát jelöli). A megvilágítás kémiai kötések deformációjához és felbomlásához is vezethet. Amint az az irodalomból ismert [33] az említett

konfiguráció nem stabil, ezért átalakul sokkal stabilabb módosult vegyértékű párokká (VAP), ilyen például a  $P_2^- - C_3^+$ ,  $C_1^- - C_3^+$ ,  $P_2^- - P_4^+$  vagy a  $C_1^- - P_4^+$ , melyek ponthibaként jöhetnek számításba. Az ehhez hasonló hibák létrejötte meggyorsítja az atomi ugrásokat, emiatt a kalkogén és a pniktogén atom diffúziós együtthatójának értéke is nagyobb lesz, mint a megvilágítás nélküli termikus diffúzió során [106].



**4.13. ábra.** A felületi változások mértéke a bevilágítás intenzitásától való függése. (Mért és számított adatok).

A  $d$  vastagságú rétegnek az elnyelési élhez közeli hullámhosszú fényel történő megvilágítása során, az intenzitás eloszlását a következő kifejezés határozza meg [105]:

$$I(x) = I_m \exp(-2x^2 / \varphi^2) \quad (4.6)$$

ahol  $\varphi$  - a lézernyaláb átmérője (jelen esetben  $8 \mu\text{m}$  volt),  $x$  - átlagos atomi méret.

A pniktogén és a kalkogén atomra jellemző kémiai potenciál a következő összefüggéssel határozható meg [105]:

$$\mu_k(x) = \mu_{0k} + f(x)\omega\varepsilon + \frac{1}{2}\sigma(x)\Delta\omega(x) + K(x)\gamma\omega(x) - p_k E_t(x) \quad (4.7)$$

ahol  $k$  - a P vagy a C atom,  $\mu_{0k}$  - az adott tömbi anyag kémiai potenciálja,  $f$  - a VAP-ok száma egységnyi térfogatban,  $\varepsilon$  - a VAP-ok létrejöttével okozott átlagos kötési energia növekedése,  $\sigma$  - a fényindukált térfogati tágulás által létrejövő összenyomó feszültség [105],  $\omega$  - az átlagos atomi térfogat,  $\Delta\omega$  - atomonkénti átlagos térfogati tágulás.

A (4.7.) kifejezésben található  $\sigma$ ,  $\omega$  és a  $\Delta\omega$  paraméterek a fény intenzitástól függő mennyiségek, amely a (4.6.) kifejezés szerint függ az  $x$  értéktől, ezért ezek a paraméterek is függenek az atomi mérettől. Ahhoz, hogy leegyszerűsítsük az elméletet, tegyük fel, hogy a P és a C atomok atomi térfogata megegyezik, mivel az As és a Se atomok sugara 0.119 és 0.120 nm [60]. A kifejezés több tagja egymással vetélkedő folyamatokat ír le, mely különböző irányú anyagtranszport jelenséget eredményez.

A (4.7.) egyenlet második tagja a kémiai potenciál növekedését írja le a megvilágítás intenzitásának növekedésével. Ez a folyamat a megvilágított részből a sötét rész irányába történő anyagtranszportot eredményez. A jelenség főleg azokkal a folyamatokkal vetekszik, amelyek a megvilágított rész irányába ható anyagtranszportot eredményeznek, így a kifejezés 3. és 5. tagja által leírt effektusokkal. A kifejezésben szereplő tagok összevetéséhez előbb a fény intenzitásától való függésüket kell meghatározni.

Ismeretes, hogy a folyamatos megvilágítás során gerjesztett ideiglenes hibák (lokalizált excitonok (LE) - a lokalizált és a delokalizált töltések is azok) száma ( $f$ ) a következő kifejezés alapján határozható meg:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\alpha \cdot I}{\varepsilon_{ph}} - \frac{f}{\tau} = 0 \quad (4.8)$$

ahol  $\alpha$  - a fény elnyelési együtthatója,  $I$  - a fény intenzitása,  $\varepsilon_{ph}$  - a megvilágítás foton energiája,  $\tau$  - a gerjesztett LE átlagélettartama. A (4.8) egyenlet első tagja ( $\alpha I/\varepsilon_{ph}$ ) az egységnyi térfogatban egységnyi idő alatt elnyelt fotonok számát adja meg, amely hozzávetőlegesen egyenlő a fény által gerjesztet elektron-lyuk párok számával, amelyek idővel VAP-okká alakulnak át. Ez a tag határozza meg a párok gerjesztési sebességét, a kifejezés második tagja pedig a rekombinációjuk sebességét.

A (4.8.) kifejezésből meghatározható az  $f$  értéke:

$$f = \frac{\alpha I \tau}{\varepsilon_{ph}} \quad (4.9)$$

A (4.7.) kifejezésben szereplő második tag  $qI(x)$  - val helyettesíthető, miközben a  $q$  értékét a következő kifejezés adja meg:

$$q \approx \frac{\alpha \tau \omega \varepsilon}{\varepsilon_{ph}} \quad (4.10)$$

Az (4.10.) egyenlet alapján elmondható, hogy a  $q$  együttható értéke függ a  $\tau$  értékétől, amely nem más, mint a gerjesztett LE élettartama. Tudva azt, hogy a fény által gerjesztett elektron-lyuk párok sűrűsége  $f \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a gerjesztő fény intenzitása  $I \sim 100 \text{ W/cm}^2$ , a fény fotonjainak energiája  $\varepsilon_{ph} \sim 2 \text{ eV}$  és az elnyelési együtthatójának értéke  $\alpha \sim 6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , akkor a (4.9.) kifejezésből meghatározható a gerjesztett LE élettartama, amely  $0.5 \cdot 10^{-6}$  másodperccnek adódik. A kifejezésben található elnyelési együttható értéke a fény fotonjainak energiájának növelésével növekszik.

A (4.7.) kifejezés harmadik tagja a rétegben fellépő laterális összenyomó feszültségekkel áll kapcsolatban, amely a fényindukált óriási méretű tágulás eredménye. Ezeket a kémiai kötések megváltozása és a réteg klaszterei között ható Coulomb-típusú taszító erők eredményezik [58]. A térfogati tágulás a minta



felületével merőleges irányba lehetséges, mindeközben a laterális térfogati tágulást a meg nem világított területek akadályozzák. A folyamat során kialakuló feszültségek a megvilágított területek irányába ható anyagtranszportozhoz vezetnek, melyek a megvilágított részen domb kialakulását okozzák. A laterális összenyomó feszültség ( $\sigma$ ) értéke arányos a megvilágított rész területének relatív változásával ( $\Delta a/a = \Delta 2r/r$ , ahol  $a = \pi r^2$ ). Tudva azt, hogy  $\Delta r/r \sim \Delta \omega / 3\omega_0$ , a feszültség értéke a következőképp is megadható:

$$\sigma \approx \frac{2E\Delta\omega}{3\omega_0} \quad (4.11)$$

ahol  $E$  - az anyag Young modulusa.

Kísérletileg bizonyított tény, hogy a kalkogenid rétegben megfigyelt tágulás mértéke a megvilágítás növelésével nő. Egy adott értéknél azonban elérhető egy maximális érték, amelynél a tágulás nem nő tovább [59]. A tágulás folyamata továbbá a megvilágítás expozíciójától is függ [60].

A (4.7.) egyenlet negyedik tagja a kapilláris erő hatását veszi figyelembe, melyet a felület profiljának változása okoz. Ebben a  $K\gamma$  - a Laplace nyomás,  $\gamma$  - felületi feszültség, a  $\omega$  - a lokális felületi görbület értéke. A kifejezés ezen tagja tehát a görbület okozta anyagáramlással áll összefüggésben, megmutatva azt miképp áramlik az anyag a réteg pozitív görbületű része felől a negatív görbületű tartomány felé, miközben a folyamat a fény intenzitásától független. Ennek eredményeképp jöhetnek létre dombok és völgyek a réteg felületén.

A (4.7.) kifejezés utolsó tagja a fény által indukált  $E_t$  elektromos térben lévő elektromos dipólusok momentumainak energiája ( $p_k$ ). A dipól momentum a következő kifejezéssel adható meg:  $p_k = \check{\zeta}_k \cdot E$ , ahol  $\check{\zeta}_k$  - elektromos polarizálhatóság. Az irodalomból ismert, hogy a levezetés során ez a tag elhanyagolható [60].

Mindezek ismeretében elmondható, hogy a diffúziós áramlás fő mechanizmusát a térfogati diffúzió adja, míg a felületi diffúzió mértéke elhanyagolható. A fényindukált viszkozitás és a felületi változások megvilágítási

hullámhossztól való függésének adataiból elmondható [107, 108], hogy az anyag tiltott sáv szélességénél nagyobb foton energiájú fény bár gerjeszt elektron-lyuk párokat és gyors laterális diffúziót okoz, a kalkogénidekben anyagtranszport jelenséghez nem vezet.

A pniktogén (P) és a kalkogén (C) atomok fényindukált laterális diffúziós áramsűrűsége függ az  $x$  értékétől, amely összefüggés a következőképp írható fel [105]:

$$J_{kx}(x, z) = -\frac{D_{kx}(x)}{kT} N_k \frac{\partial \mu_k(x, z)}{\partial x} \quad (4.12)$$

A (4.12.) egyenletben szereplő  $N_k(x)$  - a réteg egységnyi térfogatában található P vagy C atomok száma,  $D_{kx}(x)$  - a diffúziós együttható, amely a fény intenzitásával arányos ( $D_{kx}(x) = \beta_k I$ ).

Az anyagban feszültség indukált áramlások is jelen vannak, melyek  $z$  irányba hatnak és  $x$ -től függő paraméterek. Ezek áramsűrűsége a következő kifejezéssel írható le:

$$J_{kz}(x, z) = -\frac{D_{kz}(x)}{kT} N_k \frac{\partial \mu_k(x, z)}{\partial z} \quad (4.13)$$

Az  $x$  tengellyel párhuzamosan polarizált fényel történő megvilágítás során a  $D_{kz}$  együttható értéke egy nagyságrenddel kisebb, mint a  $D_{kx}$  együttható értéke [65]. A felületi profilváltozása a következő egyenlet segítségével határozható meg [105]:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -d \left( \frac{\partial J_{Px}}{\partial x} \omega_P + \frac{\partial J_{Cx}}{\partial x} \omega_C \right) + J_{Pz}(x) \omega_P + J_{Cz}(x) \omega_C \quad (4.14)$$

Mivel az elnyelési együttható a réteg vastagsággal fordítottan arányos, ezért a diffúziós együtthatók csak az  $x$  koordinátától függenek. A fény hatására a rétegben

létrejövő feszültségek annak felületén relaxálnak, ezért ha  $z=d$ , akkor  $\partial\mu_k/\partial z \sim \sigma\Delta\omega/2d$ , ahol  $d$  - a réteg vastagsága.

A térfogati diffúziós áramlást meghatározó tagok függnek a megvilágítás intenzitásától, illetve az  $x$  koordinátától, ezért a felületi profilváltozásra egy bonyolult, numerikusan megoldható összefüggés írható fel. Feltételezhető, hogy a pniktogén és a kalkogén atomok diffúziós áramsűrűségei függetlenek egymástól, akkor az effektív diffúziós együttható értékét a következő kifejezés adja meg [109]:

$$D_x = D_{PC} + D_C(1-c) \quad (4.15)$$

Ez azt is jelenti, hogy a pniktogén és a kalkogén atomok diffúziós áramlása közötti különbség miatt létrejövő szegregáció elhanyagolható. A számítások megkönnyítése érdekében továbbá feltételezzük, hogy a megvilágítás során kialakuló felület profil alakja a fény intenzitás eloszlásának alakját követi, amelyet a (4.6.) kifejezés határoz meg és a következőképpen írható fel:

$$z(x,t) = h(t)\exp(-2x^2/\varphi^2) \quad (4.16)$$

A kifejezésben szereplő  $h(t)$  függvény a megvilágítás hatására megvalósuló, időtől függő felületi változás maximális értéket adja meg, vagyis a fény hatására kialakuló völgy mélységét vagy domb magasságát. A (4.16.) egyenletet a (4.14.) egyenletbe helyettesítve a  $h(t)$  paraméterre a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{dh(t)}{dt} = Ah(t) + B \quad (4.17)$$

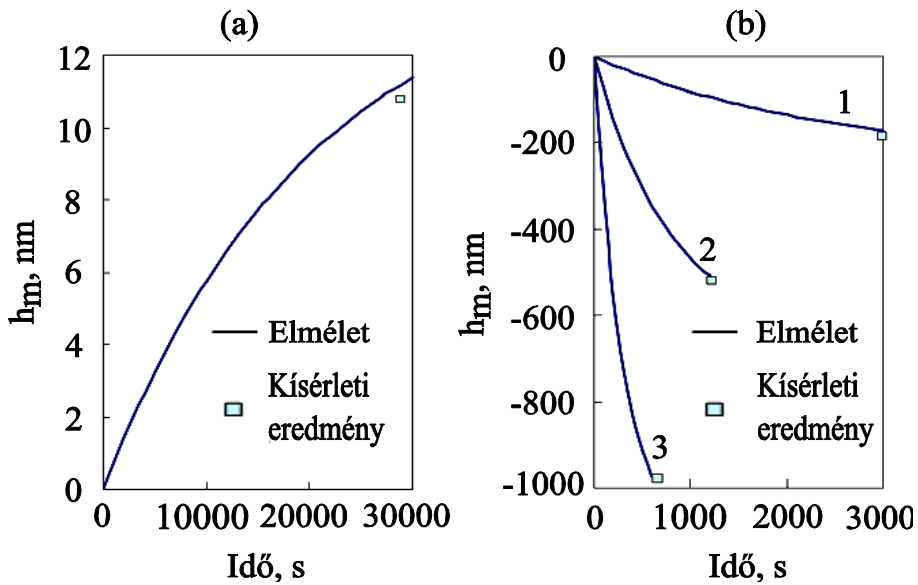
ahol  $A$  és  $B$  - a fény intenzitás eloszlásától és a diffúziós mozgékonyaságtól függő együtthatók.

A kiinduló paraméter ismeretében, jelen esetben  $h(0)=h_0$ , a (4.17.) differenciálegyenlet megoldása a következőképpen írható fel:

$$h(t) = -\frac{B}{A} + \frac{(Ah_0 + B)\exp(At)}{A} \quad (4.18)$$

A (4.18.)-ban szereplő  $A$  és  $B$  együtthatók előjelétől függően a  $h(t)$  értéke nőhet, vagy csökkenhet, vagyis a felületi profilváltozása pozitív vagy negatív előjelű lehet. A 4.14. ábra szemlélteti a diffúziós áramlás irányának változását a fény intenzitásának függvényében.

A kísérletek során a rétegek felülete a megvilágítás előtt sima volt, ezért a (4.18.) kifejezésben található  $h_0$  paraméter értéke nullának vehető. A réteg felszínét különböző intenzitású fényvel világítottam meg. Alacsony intenzitású fényvel történő megvilágítás során ( $32 \text{ W/cm}^2$ ) a megvilágított területen domb alakult ki, tehát a  $h(t)$  függvény előjele pozitív volt, míg nagyobb intenzitásoknál ( $320\text{-}1600 \text{ W/cm}^2$ ) völgy, vagyis a függvény előjele negatívra váltott az intenzitás növelésével. Különböző intenzitású fényvel történt megvilágítást követően a felületi profilokat AFM-mel vizsgáltam meg, mely mérés adatait a 4.18. ábrán található négyzetek szemléltetik. Jól látható, hogy a anyagtranszport sebessége függ az intenzitás értékétől. A 4.13 és a 4.14 ábrák alapján elmondható, hogy a kiszámított  $h(t)$  értékek jól korrelálnak a mérési eredményekkel. A fényindukált diffúziós együttható értéke a felületi profil változásának figyelembe vételével, a következő kifejezéssel adható meg:  $D_x = \beta I$ , vagyis jelen esetben  $32 \cdot 10^{-13} - 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  értékek között található (eközben az intenzitás értéke:  $32 - 3200 \text{ W/cm}^2$ ), ezért a  $\beta$  átlagértéke  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ m}^4/\text{J}$  volt. Az intenzitás küszöbértéke, melynél megváltozik a profilváltozás előjele, a  $d$  és a  $\omega$  paraméterek függvénye, tehát adott intenzitásnál e paraméterek változtatásával egyes esetekben domb, más esetekben völgy alakítható ki a vizsgált minta felületén. A számítások azt mutatták, hogy a profil irányváltozásának ideje szintén függ a  $d$  és a  $\omega$  paramétereiktől, mégpedig arányos a  $\omega^3$  és a  $d^1$  értékekkel.



**4.14. ábra.** A diffúziós áramlás irányának változása a fény intenzitásának függvényében.

**Összefoglalva:** kísérletileg kimutattam, hogy az  $As_{20}Se_{80}$  összetételű kalkogenid rétegben a fény által indukált térfogatváltozás és a laterális anyagtranszport iránya függ a megvilágítás intenzitásától. Az alacsony intenzitások helyén anyag-felhalmozódást tapasztaltam, míg magasabb fényintenzitásoknál völgyet (anyag-elfolyást) tapasztaltam. A kísérleti eredmények jól korreláltak az elméleti modellel, amely a kalkogenidekkel kapcsolatos szakirodalomban először magyarázta meg a fényindukált térfogatváltozások intenzitásfüggését.

A kísérletek során  $As_{20}Se_{80}$  típusú kalkogenid anyagból álló rétegeket termikus rétegleválasztással állítottam elő, amely mintákat fókuszált, különböző intenzitású lézernyalábbal világítottam meg. A minta felületén a megvilágított területeket atomerő-mikroszkóp segítségével vizsgáltam meg. Továbbá részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében.

---

A fejezet eredményeit ismertető közlemények:

1. M. Trunov, P. Lytvyn, V. Takats, **I. Charnovych**, S. Kokenyesi, *Direct surface relief formation in As<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> layers*  
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **11**, p1959 (2009).
2. **S. Charnovych**, G. Erdélyi, S. Kokenyesi, A. Csik, *Effect of pressure on photo-induced expansion of As<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> layer*  
Journal of Non-Crystalline Solids, **357**, p2349 (2011).
3. **S. Charnovych**, P. Nemeč, V. Nazabal, A. Csik, M. Allix, G. Matzen, S. Kokenyesi *Limiting of photo induced changes in amorphous chalcogenide/alumino-silicate nanomultilayers*  
Materials Chemistry and Physics, **130**, p1022 (2011).
4. Yu. Kaganovskii, D.L. Beke, **S. Charnovych**, S. Kokenyesi, M.L. Trunov, *Inversion of the direction of photo-induced mass transport in As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> films: Experiment and theory*  
Journal of Applied Physics, **110**, p063502 (2011).

A fejezet eredményeit ismertető posztterek:

1. M. Trunov, P. Lytvyn, V. Takats, **I. Charnovich**, S. Kokenyesi, *Direct Surface Relief Formation in As<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> Layers* - 4<sup>th</sup> International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides – Constanta, Romania, 2009.
2. **S. Charnovych**, G. Erdelyi, S. Kokenyesi, A. Csik, *Effect of pressure on photoinduced changes in As<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> layer* - 17th International symposium on non oxide and new optical glasses – Ningbo, China, 2010.

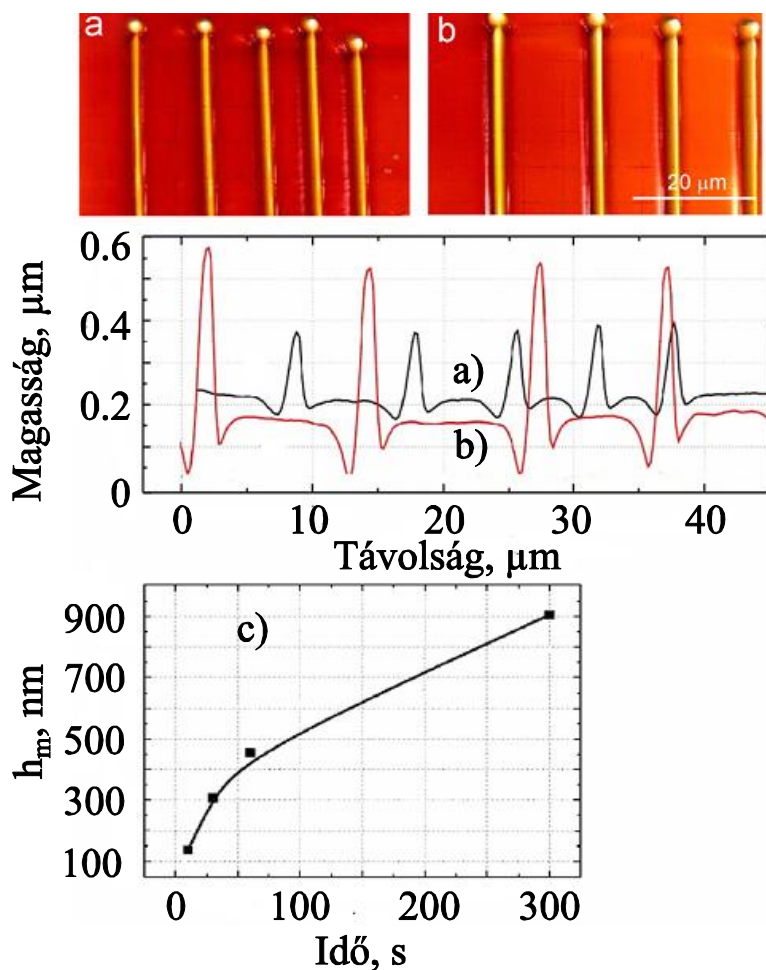
## 5. Elektronsugárral stimulált változások amorf kalkogenid rétegekben

Az előző fejezetben a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált térfogatváltozások eredményeit, illetve azok mechanizmusát mutattam be. Az eredmények alapján elmondható, hogy fény hatására végbemenő időbeli térfogatváltozást két szakaszra bonthatjuk. Az első egy gyors, de kismértékű lokális tágulással járó folyamat, melyet az elektron-lyuk párok gerjesztésével, kötések felszakadásával és átrendeződésével, a szerkezet és szabad térfogat átalakulásával magyarázhatunk. A folyamat hosszabb ideig tartó második része során óriási méretű lokális térfogatváltozást tapasztaltam, amely a laterális anyagtranszporttal áll összefüggésben és intenzitástól függő természettel bír.

A kalkogenidekben a fénnel történő megvilágítás során megfigyelt anyagtranszport gyorsítható, ha az anyag szerkezetében besugárzás hatására további szerkezeti hibákat hozunk létre [33]. Ezért az elektronnalábbal történő besugárzás a fénnel történő megvilágításhoz hasonlóan gyorsíthatja az anyagtranszport jelenségét.

A kísérletekhez termikusan leválasztott 2  $\mu\text{m}$  vastagságú  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  rétegeket én állítottam elő. A réteg elektronnalábbal történő besugárzása során fellépő töltődés elkerülésének érdekében a hordozót előzőleg ITO (indium ónoxid) réteggel vontuk be. Az előállított minták besugárzására a Hitachi S-4300 CFE típusú pásztázó elektronmikroszkópban került sor. A mérés folyamán a kalkogenid rétegek 20 kV gyorsító feszültségű és 5-7 nA erősségű nyalábbal lettek besugározva. A nyaláb áramerősségétől függően az elektronnaláb által keltett folt nagysága a minta felületén 50 és 100 nm közötti tartományba esett. A besugárzás során létrejövő felületi változásokat AFM-mel vizsgáltam meg.

Az 5.1. ábra szemlélteti az elektronnaláb által okozott felületi változásokat az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  rétegen. Az ábrán jól látható, hogy az elektronnaláb felületi változásokat hoz létre a mintán, melyek mértéke függött a besugárzás idejétől. Az AFM-mel készült felvétel metszete arról tanúskodik, hogy a kölcsönhatás területén domb jött létre, melyet mindkét oldalról völgy szegélyez.



**5.1. ábra.** Az elektronnyalábbal történt besugárzása során kialakult felületi struktúrák AFM-mel készült felvételei és azok metszetei (a, b), illetve a kialakult dombok magasságának a besugárzás idejétől való függése (c).

A felületen megfigyelt domb magassága és a völgy mélysége a besugárzás idejének növekedésével nőtt. 300 másodperc besugárzás után a felületi változás értéke elérte a 900 nm, amely a réteg vastagságának 45% -a. Bizonyossá vált tehát, hogy a domb létrejötte nemcsak az elektronindukált tágulás eredménye, mint azt korábban feltételezték, hanem az elektronindukált laterális anyagtranszportnak is betudható. A kísérlet folyamán az anyag az elektronnyaláb irányába mozgott, miközben a völgyek térfogatának nagysága a dombok térfogatának nagyságával volt



összemérhető. Az 5.1. ábrán látható dombok melletti völgyek az elektronindukált laterális anyagtranszport bizonyítékai. A kalkogenid réteg felülete 20 kV gyorsító feszültségű és 7 nA áramerősségű elektronnyalábbal lett besugározva. Az ábra a) részén a 10 másodperc alatt létrejövő felületi struktúrák felvételei mutatja, míg az ábra b) részén a 30 másodperc után létrejövők.

A megfigyelt eredmények magyarázatára a következő modellt alkalmaztuk. Az  $As_{20}Se_{80}$  egy p típusú félvezető. Szerkezete és optikai tulajdonságai, azon belül is a térfogata, fény hatására változik. A kalkogenid szerkezete főleg P-C láncokból, kevésbé C-C láncokból áll, ahol a P a pniktogén atom, vagyis jelen esetben az arzén, míg a C a kalkogén, vagyis a szelén. Az elektronnyalábnak a mintával történő kölcsönhatása során az elektronok energiája a folyamatos véletlenszerű szóródás és elnyelődés folytán csökken. Az elektronoknak a rugalmatlan ütközések során leadott energiája az elektron-lyuk párok kialakítására fordítódik. A kialakult egységek sebessége a következő kifejezéssel adható meg:  $G_0 = I/\chi E_g$  [110], ahol a  $I$  - a nyaláb intenzitása,  $E_g$  - az anyag tiltott energiasávjának szélessége,  $\chi$  - a szóródással és elnyeléssel kapcsolatos energia veszteség együtthatója. A vékony rétegben a nyaláb gerjesztési térfogata egy henger, amelynek sugara  $R$ , magassága pedig  $H$ , ami a réteg vastagságával egyezik meg. Ebben a térfogatban az elektron-lyuk párok sebessége állandó. A létrejött szabad töltéshordozók a gerjesztési tartományból minden irányba mozognak, miközben megváltoztatják az anyag lokális elektromos tulajdonságait. Mivel az elektronok és a lyukak mozgékonyasága különböző, ezért a radiális eloszlásuk belső stabil elektromos tér kialakulásához vezet ( $E_r(r)$ ). A kialakult elektromos tér gyorsítja a lassú töltéseket, valamint lassítja a gyorsakat. Ahhoz, hogy teljesüljön a töltésmegmaradás törvénye, az elektronok és lyukak megegyező utat, diffúziós hosszt ( $l$ ) tesznek meg, miközben az ambipoláris diffúziós együtthatójuk ( $D_{amb}$ ) is megegyezik.

A folyamat kvázisztatisztikus elméleti elemzéséből felírható a felületi elektromos potenciál eloszlása [110]:

$$\varphi_e(r) = \frac{kT}{e} \frac{n(r) \ln[n(r)/n_0] - p(r) \ln[p(r)/p_0]}{n(r) + p(r)} \quad (5.1)$$

ahol  $e$  - az elektron töltése,  $n(r)$  és  $p(r)$  - az elektronok és a lyukak lokális koncentrációi,  $n_0$  és  $p_0$  - az elektronok és a lyukak besugárzás nélküli koncentrációi.

A kísérletekben megfigyelt felületi profilok alakjának magyarázatához előbb az elektronindukált anyagtranszport mozgatóerejét kell tisztázni. Az előzőekben a kalkogenidekben megfigyelt fény hatására végbemenő felületi változás folyamata a kémiai potenciálok változásával állt összefüggésben. A kémia potenciálváltozást pedig a hibák generálása, a megvilágított részben megfigyelt térfogati tágulás, illetve a felületi profilváltozás által kiváltott kapilláris erők okozzák. Az elektronindukált felületi változáshoz egy további mozgatóerő bevezetésére van szükség, amit az elektronnyaláb környezetében kialakuló állandó laterális elektromos tér ( $E_t$ ) okoz.

Ha a kalkogenid rétegnek az elektronnyalábbal történő besugárzása egy vonal mentén  $y$  irányban történik, akkor a töltések laterális eloszlása csakis  $x$  irányban figyelhető meg. Miközben a  $p(x)$  és  $n(x)$  függvények alakjának Gauss eloszlása van:

$$p - p_0 = n_e - n_0 = p_m \exp(-x^2 / l^2) \quad (5.2)$$

ahol  $l = (D_{amb}\tau_r)^{1/2}$ ,  $p_m$  - a létrehozható elektronok (lyukak) maximális száma,  $\tau_r$  - az elektronok és lyukak rekombinációt megelőző élettartama. Abban az esetben, ha a gerjesztési térfogatot hengeresről  $R$  sugarú félgömb alakúra változtatjuk, az  $n(r)$ ,  $p(r)$  és  $\varphi(r)$  eloszlások változása nem lesz jelentős. Tegyük fel, hogy a  $P=140 \mu\text{W}$ , az  $R=1.4 \mu\text{m}$ , a  $p_0=2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  és az  $n_0 = 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ , akkor megbecsülhető a gerjesztett töltések maximális koncentráció értékei ( $p_m$  és  $n_m$ ). Ez elérhetik  $a \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  is, miközben a potenciál a vonal közepén  $3 \cdot 10^{-2} \text{ V}$  is lehet.

A fényindukált hibakeltéshez hasonlóan, az elektronnyaláb hatására létrejövő elektronok és lyukak a pnktogén és a kalkogén atomok körül

lokalizálódnak. Miközben stabil módosult vegyérték párok (VAP) alakulnak ki. A VAP-oknak négy fő, viszonylag stabil típusa különböztethető meg egymástól [2]:  $P_2^-$  -  $C_3^+$ ,  $C_1^-$  -  $C_3^+$ ,  $P_2^-$  -  $P_4^+$  és a  $C_1^-$  -  $P_4^+$  (ahol a P - egy pniktogén atom, míg a C - egy kalkogén atom, a felső index a töltés előjelét mutatja, míg az alsó index az atom koordinációs számát jelöli). Ehhez hasonló hibák létrejötte felgyorsítja az atomi mozgásokat, emiatt a kalkogén és a pniktogén atom diffúziós együtthatójának értéke is nagyobb lesz, mint a megvilágítás nélküli termikus diffúzió során [106].

Ahhoz, hogy az elektronnyaláb hatására kialakult profil is megmagyarázható legyen a következő felvetésekre volt szükség:

1. Az anyagtranszport fő mechanizmusa a térfogati diffúzió.
2. Mivel az elektronok és a lyukak a hibák körül lokalizálódnak, ezért azok effektív töltéssel ( $e$ ) rendelkeznek. Az elektronok és a lyukak lokalizációjától függően a P és a C atomok egyaránt lehetnek pozitívan (mint például a  $C_3^+$  vagy a  $P_4^+$ ) vagy negatívan (mint például  $P_2^-$  vagy  $C_1^-$ ) töltöttek.
3. Mivel az elektronok és a lyukak diffúziója sokkal gyorsabb, mint az atomoké, ezért a gerjesztett töltések által létrejött laterális elektromos térre nem hatnak a töltött hibák elmozdulásai.
4. A töltött hibák diffúziós együtthatói arányosak az elektronok és a lyukak lokális sűrűségével ( $n_e(x)$  és  $p(x)$ ).

A P és a C atomok kémiai potenciálja a következőképp írható fel:

$$\mu_k^\pm(x) = \mu_{0k} + \left[ \varepsilon \pm e\varphi_e(x) \right] \omega_n(x) + K\gamma\omega_k \quad (5.3)$$

ahol  $k$  - P vagy C atom,  $\mu_{0k}$  - az adott tömbi anyag kémiai potenciálja,  $\varepsilon$  - a VAP-ok létrejöttével okozott átlagos kötési energia növekedése,  $\omega_p$  és  $\omega_n$  - a P és a C atomok atomi térfogatai,  $\omega$  - az átlagos atomi térfogat,  $\omega_n(x)$  - a lokális hibák koncentrációja,  $K$  - a felületi profil lokális görbülete,  $\gamma$  - a felületi feszültség. A képletben szereplő előjel a töltés előjelétől függ. A laterális diffúzió áramsűrűsége a következő kifejezéssel határozható meg:

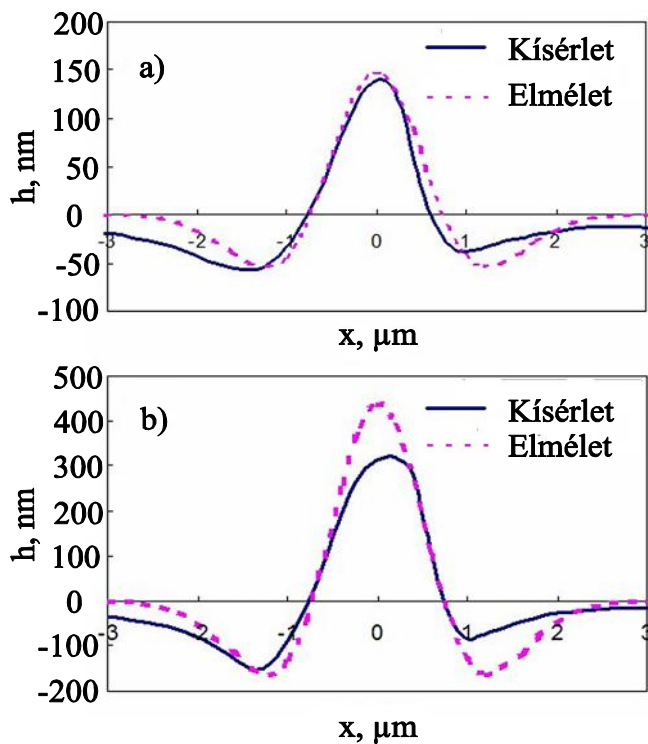
$$J_k = -\frac{D^-}{kT} n \frac{d\mu^-}{dx} - \frac{D^+}{kT} p \frac{d\mu^+}{dx} \quad (5.4)$$

ahol  $D^\pm = D_P^\pm f_P + D_C^\pm f_C$ , ahol  $f_P$  és  $f_C$  - a P és a C atomok frakciói a vegyületben (mivel  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  -ről van szó jelen kísérlet során, ezért az  $f_P=0.2$  és az  $f_C=0.8$ ), a  $D_P^\pm$  és a  $D_C^\pm$  - a lokalizált lyukakkal és elektronokkal rendelkező P és a C atomok diffúziós együtthatói.

A felületi profil függőleges változásának sebességét a következő kifejezés határozza meg:

$$V_n = -\frac{\omega d J_x}{dx} \quad (5.5)$$

Az 5.2. ábra szemlélteti az elektronnyaláb által okozott felületi profilváltozás kísérleti eredményeinek és a Maple program segítségével kiszámított adatainak két különböző besugárzási időben vett összevetését. A számításokhoz a következő illesztési paramétereket használtam:  $l$  - a töltések diffúziós hossza, amely a töltések lokális eloszlásának hosszát határozza meg,  $\chi$  - hatékonysági paraméter,  $D^-$  és  $D^+$  - effektív diffúziós együtthatók, amelyek a töltések maximális koncentrációjának felelnek meg ( $n_m$  és  $p_m$ ). Az ábrán jól látható, hogy a számított értékek jó egyezést mutatnak a mérési eredményekkel, azaz a fentebb tett feltételezéseink helyesnek bizonyultak. A számításokhoz a következő értékeket használtuk:  $l = 1.8 \mu\text{m}$ ,  $\chi = 1$ ,  $D^- = 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , miközben a  $D^+ = 0.1D^-$ . Az elektronindukált laterális anyagtranszport meglétének bizonyítására további kísérletekre volt szükség. Ehhez az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  réteg felszínén két koherens lézernyaláb által  $3.3 \mu\text{m}$  periodicitású holografikus rácsot hoztam létre. Ezt követően az előállított felületi struktúrákat elektronnyalábbal töröltük, a holografikus rács  $16 \times 8 \mu\text{m}$  nagyságú területeinek különböző ideig tartó besugárzásával.



**5.2. ábra.** A kalkogenid rétegnek az elektronnyalábbal vonal mentén történő besugárzása során létrejövő felületi profil kísérletileg kapott, illetve számított alakja 10 (a) és 30 (b) másodperc besugárzási idő mellett.

Az 5.3. ábra szemlélteti a holografikus rácsnak az elektronnyaláb által történt törlését. Az ábrán jól látható, hogy a törlés mértéke a besugárzás idejétől függ. Mullins foglalkozott először a kapilláris törlés elméleti modelljével [111], melyet később a vékonyrétegekre is továbbfejlesztettek [67]. Az 5.3.b ábra a törlés kinetikáját ábrázolja: az elmélet szerint a holografikus rács magassága ( $h$ ) exponenciálisan függ a besugárzás idejétől. Eközben a magasság természetes alapú logaritmus ( $\ln h$ ) valóban lineárisan függ az időtől, ami az elméletnek megfelelő viselkedést mutat.

Az elektronokkal történő törlés megértéséhez a fényel történő törlés vehető alapul [67]. Elmondható, hogy a törlés mechanizmusának alapját a térfogati diffúzió képezi. Ezen mechanizmus értelmében a felületi profil nagyságának az időtől való függése a következő összefüggéssel adható meg:

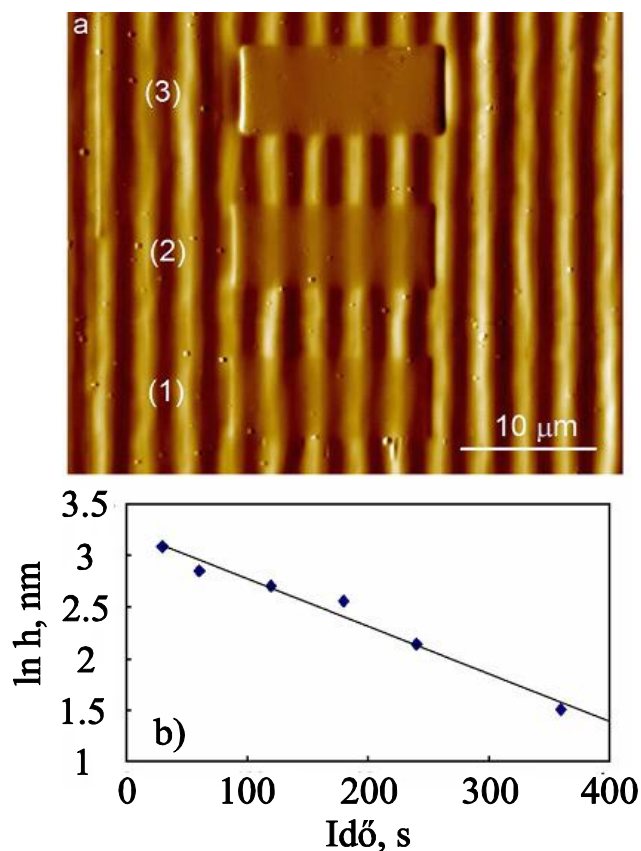
$$h(t) = h_0 \exp(-K_D t) \text{ ahol } K_D = \frac{q^3 D \gamma \omega}{kT} (2 - e^{-qH}) \quad (5.6)$$

és  $\gamma$  - a felületi feszültség,  $q = 2\pi/\lambda$ ,  $D = D^P f_P(\omega^2_P \omega) + D^C f_C(\omega^2_C \omega)$ , ahol  $\omega = \omega_P f_P + \omega_C f_C$ , a  $D_P$  és a  $D_C$  - a P és a C atomok diffúziós együtthatói. Az (5.6.) kifejezés segítségével az 5.3.(b) ábrán található egyenes meredekségéből meghatározható a  $D$  diffúziós együttható értéke. Ha  $K_D = 4.6 \cdot 10^{-3}$  s,  $\gamma = 5 \cdot 10^2$  erg/cm<sup>2</sup>,  $\omega = 2 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>,  $q = 1.9 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup> akkor a diffúziós együttható értéke  $1.38 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s, amely érték jól egyezik a profilváltozás kinetikájából számolt értékkel.

Érdemes megjegyezni, hogy az elektronnyalábbal történő besugárzás során elhanyagolható a hőeffektus mértéke. A réteg hőmérsékletének növekedése a következő kifejezéssel adható meg:

$$\Delta T = \frac{\psi P}{2\pi K_q R_e} \quad (5.7)$$

ahol  $\psi \sim 0.7$  - a nyaláb intenzitásának az a része, amely hővé alakul át,  $K_q$  - a réteg termikus vezetőképessége,  $R_e$  - az elektronnyaláb sugara. Ha  $R_e \sim 2$   $\mu$ m,  $K_q \sim 1.2$  W/mK és  $\psi P = 100$   $\mu$ W, akkor a hőmérsékletváltozás  $\Delta T = 6.6$  K, ami valóban elhanyagolható mértékű.



**5.3. ábra.** Az  $As_{20}Se_{80}$  rétegen létrehozott holografikus rács elektronnyalábbal történő törlésének a besugárzás idejétől való függése, illetve a törlés különböző stádiumáról készült AFM felvétel.

**Összefoglalva:** kísérletileg bebizonyítottam, hogy a kiválasztott kalkogenid struktúrákban nemcsak fénnel, hanem elektronnyalábbal is okozhatunk reverzibilis változásokat. A megvilágításhoz hasonlóan az elektronnyalábbal is gerjeszthetők elektron-lyuk párok, valamint a laterális anyagtranszport eredményeképp óriási méretű térfogatváltozások érhetők el. A kísérleti eredmények és a modellszámítások azt mutatták, hogy ebben az esetben nagyobb hangsúlyt kapnak a fellépő elektromos terek és potenciál gradiensek.

A kísérletek során az általam előállított  $As_{20}Se_{80}$  összetételű kalkogenid rétegek elektronnyalábbal történő besugárzását követően, AFM-mel vizsgáltam meg

---

*a kialakuló felületi struktúrákat, valamint a mintákon létrehozott holografikus rács magasságának a besugárzás hatására történő változását. Részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében és a modell kidolgozásában.*

A fejezet eredményeit ismertető közlemények:

1. Cs. Cserhati, **S. Charnovych**, P. M. Lytvyn, M. L. Trunov, D. L. Beke, Yu. Kaganovskii, S. Kokenyesi, *E-beam induced mass transport in amorphous As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> films* Material Letters, **85**, p113 (2012).

A fejezet eredményeit ismertető konferencia kiadványok:

1. M. Trunov, V. Takats, **I. Csarnovics**, C. Cserhati, A. Csik, S. Kokenyesi, *Laser and e-beam generated micro-nanostructures on the surface of amorphous chalcogenide layers*, TMS Annual Meeting, **2**, p641 (2010).

2. M. Trunov, P. Lytvyn, P.M. Nagy, Cs. Cserhádi, **I. Charnovych**, S. Kokenyesi, *Direct surface relief formation in As-S(Se) layers*, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, **7598**, p75981H (2010).

3. M.Trunov , Cs. Cserhady, P. Lytvyn, **I. Charnovich**, Yu. Kaganovskii, S.Kokenyesi' *Direct e-beam Formation of Giant Surface Relief in Amorphous As-Se Layers* - 4th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications – Nara, Japan 2012.



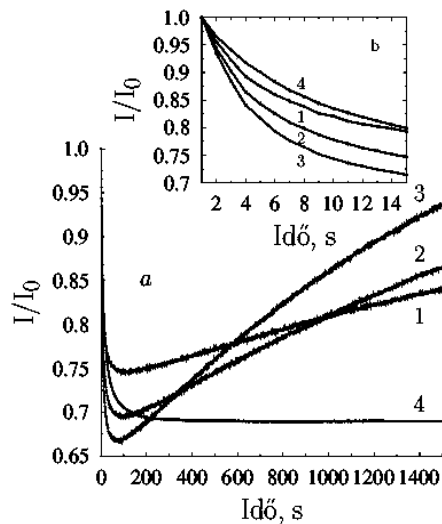
## 6. Plazmon stimulált változások arany-kalkogenid nanostruktúrákban

Az arany, az ezüst és a réz olyan fémek, melyeket előszeretettel alkalmaznak a felületi plazmon rezonanciával kapcsolatos kísérletek során, mivel a plazmon rezonáns elnyelési hullámhossza a látható tartományban található. Ez a jelenség az anyag környezetében figyelhető meg, elektronokkal kapcsolatos folyamatok stimulálását okozza [112]. A felületi plazmonrezonancia nem más, mint a fém felületén található felületi plazmonok fényel történő gerjesztése. Ugyanakkor ez csak a fénynek meghatározott megvilágítási feltételei mellett lehetséges: 1) a gerjesztő fény impulzusának felülettel párhuzamos komponense meg kell, hogy egyezzen az azonos energiájú felületi plazmon impulzusával; 2) a gerjesztés a fény egy adott beesési szögénél történik meg és ilyenkor a fém felületről visszavert fény intenzitásában egy minimum észlelhető [112]. A fém rétegnek fém nanorészecskékre történő cseréje során ehhez hasonló megvilágítási feltételekre nincs szükség, ez esetben lokalizált felületi plazmon rezonanciáról beszélünk [113]. Kísérletileg kimutatták, hogy nem csak a fém nanorészecskék, hanem fémrétegben létrehozott nanolyukak hálózata által is létrehozható lokalizált felületi plazmon rezonancia [114]. A fém nanostruktúrákat ezért széles körben használják érzékelőkben, Raman- illetve fluoreszcencia mérések erősítésében, továbbá félvezető eszközökben, napelemekben, valamint optikai adattárolásra is [115-118]. A mikroszkóp tárgylemezen létrehozott ANR, valamint az arany rétegen létrehozott ANL a fény látható tartományának zöld-piros részében kielégítik a lokalizált felületi plazmon rezonancia feltételeit, ahol az As-S(Se) kalkogenidek a leginkább érzékenyek.

Az 5. fejezet kísérleti eredményei bizonyítják, hogy az elektronok, azaz elektromos tér hatással van a kalkogenidekben megfigyelt fény hatására végbemenő folyamatokra: az elektron-lyuk párok kialakulására, hibák létrejöttére, valamint a anyagtranszport jelenségére. Ennek tudatában felmerül annak a lehetősége, hogy a fém nanostruktúrák plazmontere is hatással lehet a kalkogenidekben megfigyelt optikai írás folyamatára. A fényel történő megvilágítás során a gerjesztett részecske

körül elektromos tér jön létre, amely a megvilágító fény elektromágneses terének, valamint a részecske lokalizált felületi plazmonterének a szuperpozíciója [113]. Ez az elektromos tér kihatással lehet a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változásokra is.

Az előállított ANR-t és a kalkogenid réteget tartalmazó mintákat lézerrel világitottam meg. A megvilágításhoz  $As_2Se_3$ -at és  $As_{20}Se_{80}$ -at tartalmazó mintáknál 633 nm hullámhosszon sugárzó He-Ne lézert, míg az  $As_2S_3$  mintáknál 533 nm hullámhosszúságú lézert alkalmaztam.



**6.1.ábra.** A tiszta  $As_2Se_3$  és  $As_2Se_3$  + ANR struktúra áteresztőképességének időbeli változása lézerrel történő bevilágítás során (1 – 90 nm, 2 – 75 nm, 3 – 60 nm átlagos méretű nanorészecskéket tartalmazó struktúra, 4 – tiszta kalkogenid réteg).

A megvilágítás során rögzítettem a minták optikai áteresztőképességének a megvilágítás hullámhosszán mért időbeli változását. Ezen felül detektáltam a fényvel történő hatás előtt és az azt követő optikai áteresztőképesség spektrumát. A mért adatokból meghatározható volt a fényindukált optikai változások mértéke. A 6.1. ábra a megvilágítás hullámhosszán mért áteresztőképesség időbeli változását

szemlélteti az  $\text{As}_2\text{Se}_3$  rétegben, valamint 3 különböző átlagméretű ANR-t tartalmazó struktúrában.

A szakirodalomból ismeretes, hogy az  $\text{As}_2\text{S}_3$ -ban a zöld, az  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -ben és az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ -ban a piros fény hatására fényindukált sötétedés figyelhető meg, amit jelen esetben a tiszta kalkogenid mintáknál tapasztaltam. Emellett az ANR-t tartalmazó mintákban egy gyorsabb sötétedési folyamat, valamint ezen kalkogenidekben ismeretlennek számító világosodási folyamatot is megfigyeltem. A kalkogenid réteg esetén a fényindukált sötétedés bizonyos idő után telítésbe ment, miközben az ANR-t tartalmazó mintákban gyorsabb volt a folyamat, majd a telítés helyett az áteresztőképesség növekedését észleltem. Ha az áteresztőképesség változás  $t$  idő alatt történt, mely során az áteresztőképesség  $I_0$ -ról  $I$ -re változott, akkor a  $\beta = \Delta(I/I_0)/\Delta t$  a fényindukált áteresztőképesség változás kinetikájának jellemzője.

	1	2	3	4
$\text{As}_2\text{S}_3$	11.3	7.3	5.9	4.2
$\text{As}_2\text{Se}_3$	6.9	8.8	9.1	0.6
$\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$	18.9	22.5	21.2	17.3

**6.1. táblázat.** A vizsgált minták fényindukált áteresztőképesség változásának kinetikájára jellemző értékek.

A 6.1.-es táblázat szemlélteti a megvilágított mintákra számított  $\beta$  értékeket, ahol az 1-es oszlop a 60 nm, a 2-es oszlop a 75 nm, a 3-as oszlop a 90 nm átlagos méretű ANR-t tartalmazó struktúrák, a 4-es oszlop a tiszta kalkogenideket tartalmazó minták időbeli áteresztőképesség változásának adatait tartalmazza. Jelen esetben csak

a fényindukált sötétedés adatait szemléltetem.

A táblázat adatai azt a tényt tükrözik, mely szerint a fényindukált sötétedés a tiszta kalkogenidekhez képest gyorsabban történt az ANR-t tartalmazó minták esetén. Az áteresztőképesség csökkenésének mértéke a nanorészecskéket tartalmazó mintákon belül is eltért. A legszámottevőbb változás azokban a nanostruktúrákat tartalmazó mintákban volt, melyekben az ANR plazmon rezonáns elnyelési hullámhossza a legközelebb volt a megvilágítási fény hullámhosszához. Jelen esetben ez azt jelenti, hogy az  $\text{As}_2\text{Se}_3$  és az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  esetén a 90 nm átlagmérettel rendelkező struktúrákban, az  $\text{As}_2\text{S}_3$  esetén pedig a 60 nm átlagmérettel rendelkező

struktúrákban figyeltem meg számottevő változásokat. Ugyanez igaz a tiszta kalkogenidekben nem tapasztalt fényindukált világosodás folyamatára is. Ott is az ANR-ek átlag méretétől függött a növekedés mértéke.

	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>		As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + ANR	
	Δ	%	Δ	%
<i>n</i>	0	0	+0.01	0.39
<i>d</i> , nm	-23	3.3	-60	8.2
<i>α</i> , cm <sup>-1</sup> *10 <sup>4</sup>	+0.03	2.02	+0.02	1.51

**6.2. táblázat.** Az As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> és As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+ANR minták törésmutatójának, vastagságának és elnyelési együtthatójának megvilágítás hatására történő változása.

	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + ANR	
	Δ	%	Δ	%
<i>n</i>	0	0	+0.01	0.42
<i>d</i> , nm	-20	2.86	-50	6.85
<i>α</i> , cm <sup>-1</sup> *10 <sup>4</sup>	+0.04	2.8	+0.03	1.23

**6.3. táblázat.** Az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+ANR minták törésmutatójának, vastagságának és elnyelési együtthatójának megvilágítás hatására történő változása.

	As <sub>20</sub> Se <sub>80</sub>		As <sub>20</sub> Se <sub>80</sub> + ANR	
	Δ	%	Δ	%
<i>n</i>	0	0	+0.01	0.39
<i>d</i> , nm	-23	3.3	-60	8.2
<i>α</i> , cm <sup>-1</sup> *10 <sup>4</sup>	+0.02	2.02	+0.03	1.51

**6.4. táblázat.** Az As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> és As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>+ANR minták törésmutatójának, vastagságának és elnyelési együtthatójának megvilágítás hatására történő változása.

A továbbiakban már csak a leginkább számottevő változást mutató mintákat vizsgáltam meg: az As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> és az As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> esetén a 90 nm, az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> esetén pedig a 60 nm átlagméretű nanorészecskéket tartalmazó mintákat. A megvilágítást megelőzően és az azt követően felvett optikai áteresztőképesség spektrumaiból meghatároztam a minták törésmutatóját és elnyelési együtthatóját, melyet a 6.2.–6.4. táblázatok szemléltetnek. Az igazán

érdekes jelenség jelen esetben a tiszta kalkogenidekben nem tapasztalt fényindukált világosodás volt. A folyamat okának tisztázása végett a minták vastagságának változását profilométer

segítségével határoztam meg. A táblázat adatai alapján elmondható, hogy a tiszta kalkogenidekben fény hatására tapasztalt törésmutató változása nem volt jelentős, míg az ANR-t tartalmazó minták esetén már mérhető volt, mindhárom esetben

növekedett a paraméter értéke. A megvilágítás hatására a tiszta kalkogenidek esetén csökkent vagy épp nőtt a vastagság értéke, miközben az ANR-t tartalmazó struktúrák esetén kizárólag vastagság csökkenést tapasztaltam.

A kísérleti eredmények azt bizonyították, hogy a vastagság csökkenés jelentősebb volt a nanostruktúrákat tartalmazó rétegek esetén, mint a tiszta kalkogenideknél. Mindez a tiszta kalkogenideknél tapasztalt fényindukált felületi változások mértékének a megvilágítási fény intenzitásától való függésére vezethető vissza. Korábban ismertetett elmélet szerint (4.4. fejezet) a megvilágítási fény intenzitásának növelésével előbb csökken a réteg megvilágított területén létrejövő felületi struktúra magassága, majd egy bizonyos küszöb intenzitás átlépése után a megvilágítás helyén domb helyett völgy jelenik meg. A folyamat alapjában a térfogati diffúzió áll, amely értéke lineárisan függ a fény intenzitásának értékétől. A fény intenzitásának növekedése hatással van a kalkogenidekben megfigyelt hibagerjesztésre, illetve az atomi elmozdulásokra egyaránt. Ha ez így van, akkor a fény által gerjesztett plazmontér növeli a megvilágítás határfokát, méghozzá növelve a fény-anyag kölcsönhatás keresztmetszetét, ami az intenzitás növelésének felel meg. Ennek hatására csökken a megvilágított részben megjelenő völgyhöz szükséges küszöb intenzitás értéke. Tehát a megvilágítás helyén már sokkal alacsonyabb intenzitás mellett völgyet detektálhatunk, miközben a tiszta kalkogenid réteg esetén megegyező paraméterű megvilágítás során még domb, vagyis vastagság, növekedés figyelhető meg. Az effektus magyarázata a fényindukált térfogatváltozás első fázisával állhat összefüggésben, amely során a fotonok hatására az anyagban elektron-lyuk párok alakulnak ki, hibák jönnek létre és szűnnek meg. A fény által gerjesztett plazmontér az elektronokkal kapcsolatos folyamatok stimulálásához vezet, növelve azok sebességét és mértékét. Így kihatással van a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változások végleges értékére is. A folyamat azonban nemcsak az atomok kismértékű elmozdulásaiból és a kötéstávolságok megnövekedéséből áll, hanem a további diffúzióval összefüggő anyagtranszport jelenségből is, amely óriási méretű térfogatváltozáshoz vezet.

A továbbiakban szót ejtek a lokalizált felületi plazmonok gerjesztésének feltételeiről, illetve meghatározom a fény által gerjesztett plazmontérnek a kalkogenid rétegbe való behatolási tartományát.

A lokalizált felületi plazmonok létének és paramétereinek meghatározására több elmélet is ismeretes (Drude-modell, Mye-modell, stb.). Első megközelítésben minden anyagra homogén közegként tekintünk, amelynek relatív dielektromos állandója frekvenciafüggő. Ahhoz, hogy a fény által a fém nanorészecskék segítségével plazmonteret gerjesszünk, két feltételnek kell teljesülnie: 1) a fém nanorészecskék dielektromos állandójának valós része negatív előjelűnek kell lennie; 2) a fém nanorészecskéket körülvevő közeg (jelen esetben a kalkogenid réteg) dielektromos állandójának pedig pozitív előjelűnek kell lennie [113]. A második feltétel teljesül, hiszen az ANR-t körülvevő közeg, jelen esetben a kalkogenid réteg, dielektromos együtthatójának értéke 8 az  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 10 az  $\text{As}_2\text{Se}_3$  és 7.7 az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  esetén, tehát mindegyik esetben pozitív előjellel rendelkezik [119]. Az ANR dielektromos együtthatójának valós részére azonban nincs konkrét adatunk. Ezért ezt munkám során meg kellett határoznom. Az As-Se rendszer esetén a 90 nm, az As-S rendszer esetén pedig a 60 nm átlagos mérettel rendelkező részecskékre számítottam ki. Mivel a nanorészecskék mérete nagyobb tíz nm-nél, ezért a dielektromos állandójának meghatározásához a Mie-modell használható fel. Az adott elmélet szerint az ANR dielektromos állandóját a következő kifejezés határozza meg [120]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (6.1)$$

ahol  $\varepsilon_1(\omega)$  - a dielektromos állandó valós része,  $\varepsilon_2(\omega)$  - a dielektromos állandó képzetes része.

A dielektromos együttható egyes elemei a következő kifejezésekkel határozhatóak meg:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_k^2} \quad (6.2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_k}{\omega(\omega^2 + \gamma_k^2)} \quad (6.3)$$

ahol  $\omega_p$  - az arany plazmon frekvenciája ( $13.9 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ),  $\omega$  - a fotonok frekvenciája ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ , ahol  $c$  - a fény sebessége ( $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ),  $\lambda$  - a megvilágítás hullámhossza (533 és 633 nm),  $\gamma_k$  - a kioltási együttható.

A kioltási együtthatót a következő kifejezés adja meg [121,122]:

$$\gamma_k = \frac{1}{\tau} + \frac{v_f}{D_N} \quad (6.4)$$

ahol  $v_f$  - az elektronok Fermi sebessége ( $1.4 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ ),  $D_N$  - a nanorészecskék átlagos mérete (60 és 90 nm),  $\tau$  - a kioltási idő ( $9.3 \cdot 10^{-16} \text{ 1/s}$ ).

A kísérlet során felhasznált ANR dielektromos állandójának valós része az As-Se rendszerhez használt 90 nm átlagméretű szemcséknél -0.350, míg az As-Se rendszernél leginkább effektív 60 nm átlagmérettel bíró struktúrák esetén -0.352 volt. Mindkét esetben teljesül a fény által gerjesztett plazmontérhez szükséges feltétel első része, hiszen az ANR dielektromos állandójának valós része negatív előjellel rendelkezik. Tehát az elmélet szerint jelen megvilágítási feltételek mellett gerjeszthető plazmontér a nanostruktúrákban. A kérdés csupán az, mekkora a gerjesztett plazmontér behatolási tartománya a kalkogenid rétegbe, melyet a következő kifejezés határoz meg [123]:

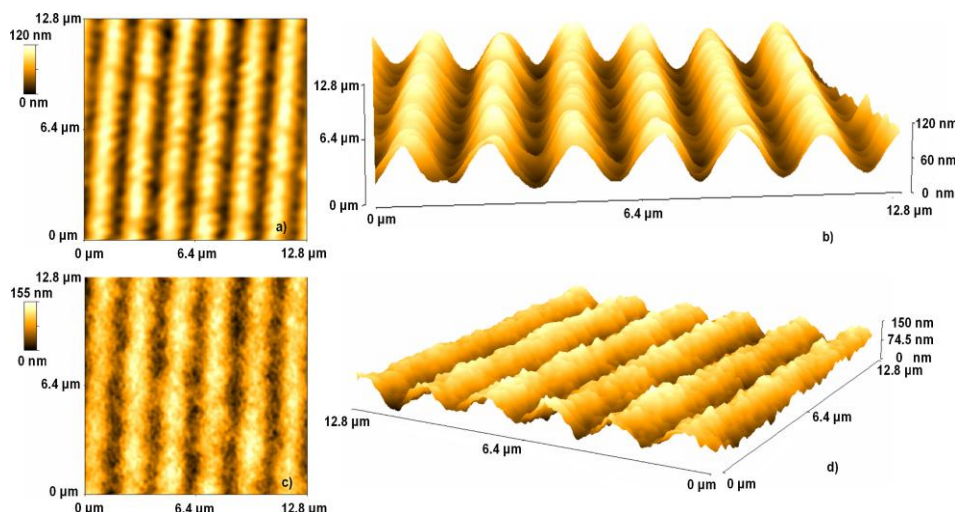
$$Z = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1^2}} \quad (6.5)$$

ahol  $Z$  - a plazmontér behatolási tartománya,  $\varepsilon_1$  - az ANR dielektromos állandójának valós része,  $\varepsilon_2$  - a kalkogenid üveg dielektromos állandója,  $\lambda$  - a megvilágítás hullámhossza (533 és 633 nm). A számításaim alapján a behatolási tartomány értéke az  $\text{As}_2\text{S}_3$  esetén 751 nm, az  $\text{As}_2\text{Se}_3$  esetén 926 nm,  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  esetén 826 nm volt. Mindhárom kalkogenid réteg esetén a fény által gerjesztett plazmontér hatással van a rétegre, mivel a behatolási tartományok értéke nagyobb a rétegek kezdeti vastagságainál. Természetesen figyelembe kell venni, hogy a tér a szemcsétől távolodva erősen csökken. Mindenképp elmondható, hogy a fény nemcsak a kalkogenidekben zajló folyamatokra hat, hanem az ANR révén plazmonteret is gerjeszt, amely kihatással van az anyagban megfigyelt szerkezeti átalakulásokra.

Az ANR által gerjesztett plazmontér a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált térfogati és felületi változásokra is kihatással lehet. Ennek megfigyeléséhez felületi holografikus struktúrát alakítottam ki tiszta  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  kalkogenid rétegen, valamint  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  és ANR-ből álló struktúrán. Mindkét minta esetén azonos megvilágítási paraméterek mellett a holografikus rácsot két koherens lézernyaláb által állítottam elő. A kialakult holografikus rács periódusa 1.5  $\mu\text{m}$  volt. A 6.2. ábra szemlélteti a tiszta kalkogenid rétegen, valamint az ANR-t tartalmazó mintán létrejött holografikus rács AFM-mel készült felvételét. Az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  rétegen létrejött struktúra magassága 62 nm volt, miközben az ANR-t tartalmazó mintákon létrehozotté 81 nm. Mivel a kalkogenid réteg vastagsága jelen esetben 600 nm volt, ezért a vastagság változás elérte a 10 és 14 %, azaz óriási méretűnek mondható. A holografikus rácsok kialakulása nemcsak az elektron-lyuk párok létrejöttével, az anyagban található kötések átalakulásával és felszakadásával áll összefüggésben, hanem a laterális anyagtranszport jelenségével is, mint ahogy arról a 4. fejezetben már szó esett. Az effektus függ a fény intenzitásától, növelve azt a holografikus rács magassága is növekedni fog. A kísérleti eredmények tanúsága szerint megegyező megvilágítási paraméterek mellett, magasabb felületi struktúra hozható létre az ANR-t tartalmazó mintákon. Ez az eredmény az ANR plazmonterével állhat összefüggésben, amely stimulálja az anyagtranszport jelenségét, vagyis a fény által



gerjesztett plazmontér ez esetben is növeli a fényindukált térfogatváltozások mértékét.



**6.2. ábra.** Az  $As_{20}Se_{80}$  (a,b) és az  $As_{20}Se_{80}+ANR$  (c,d) felületén létrehozott holografikus rács két, illetve háromdimenziós AFM felvételei.

A fény által gerjesztett plazmontérnek a réteg felületére gyakorolt hatásának megértéséhez *in situ* módon AFM segítségével vizsgáltam a réteg felületi durvaságának változását. A mintákat alulról 633 nm hullámhosszon sugárzó He-Ne lézerral világítottam meg, miközben a réteg felszínét „tapping” módban vizsgáltam. Így könnyen detektálhattam a rétegek felületi érdességének időbeli változását. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy miközben a tiszta kalkogenid réteg felületi érdessége (RMS) alig változott (~1 nm), addig az ANR-t tartalmazó mintán jelentősebb változást lehetett megfigyelni. A minta felületének durvasága jelen esetben csökkent, azaz a minta felülete kisimult (~12 nm). Az ANL struktúrákat is hasonló módon tanulmányoztam. A tiszta kalkogenid réteg esetén, az előzőekhez hasonlóan, nem tapasztaltam jelentős változást, miközben az ANL minta felületi érdessége csökkent (~4 nm), azaz a minta felülete ebben az esetben is kisimult. A megfigyelt folyamat hátterében a fényindukált viszkozitás csökkenés állhat, amely növeli az anyagban található atomok mozgékonyágát. Ennek eredményeképp a

réteg felülete annak megvilágított területén sokkal simább lesz. A laterális anyagtranszport elméletéből ismeretes (4.4 fejezet), hogy a diffúzió és a holografikus rács törlésének mértéke [67] is egyaránt függ a fény intenzitásától és a felület görbületétől.

A megfigyelt, plazmonok által stimulált strukturális változások a holografikus rácsok írása során, az optikai szálakban, illetve egyéb integrált optikai elemekben használható fel.

**Összefoglalás:** *a fény által gerjesztett plazmontér kihat az amorf kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változásokra. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy az arany nanostruktúrák plazmontere erősíti a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változásokat. Ez nemcsak az optikai változások sebességére, illetve azok mértékére van hatással, hanem a laterális anyagtranszport jelenségére is. A plazmontér hatása a fényindukált változások első szakaszára jelentős, vagyis a plazmontér elsősorban az elektron-lyuk párok gerjesztését, a kötések felszakadását és átrendeződését befolyásolja. A plazmontér nemcsak a fényindukált optikai változásokat erősíti fel, hanem hatással van a laterális anyagtranszport mértékére is, vagyis a plazmontér a felületi változások növelésére is használható.*

A fejezet eredményeit ismertető közlemények:

1. **S. Charnovych**, S. Kokenyesi, Gy. Glodán, A. Csik, *Enhancement of photoinduced transformations in amorphous chalcogenide film via surface plasmon resonances* Thin Solid Films, **519**, p4309 (2011).
2. **S. Charnovych**, *Enhancement of photo induced changes due to plasmon field in amorphous chalcogenide thin film structures* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **13**, p412 (2011).
3. **S. Charnovych**, N. Dmitruk, I. Voynarovych, N. Yurkovich, S. Kokenyesi, *Plasmon-Assisted Transformations in Metal-Amorphous Chalcogenide Light-Sensitive Nanostructures* Plasmonics, **7**, p341 (2012).

4. **S. Charnovych**, I.A. Szabó, A. L. Tóth, J. Volk, M. L. Trunov, S. Kökényesi, *Plasmon assisted photoinduced changes in amorphous chalcogenide layer*

Journal of Non-Crystalline Solids, **377**, p200 (2013).

5. **S. Charnovych**, N. Dmitruk, N. Yurkovich, M. Shplyak, S. Kokenyesi, *Photo-induced changes in a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/gold nanoparticle composite layer structures*

Thin Solid Films, **548**, p418 (2013).

A fejezet eredményeit ismertető konferencia kiadványok:

1. **S. Charnovych**, S. Kokenyesi, *Plasmon enhanced optical recording in As-Se layers*, Phys. Status Solidi C, **8**, p2854 (2011).

A fejezet eredményeit ismertető poszterek :

1. **S. Charnovych**, A. Toth, J. Volk, S. Kökényesi, *Plasmon-assisted micro-nanostructuring in amorphous chalcogenide films* - EuroNanoforum 2011 – Budapest, Hungary, 2011.

2. **S. Charnovych**, S. Kokenyesi, *Plasmon Enhanced Optical Recording in As-Se Layers* - 4th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications – Budapest, Hungary, 2010.

3. **S. Charnovych**, M. Trunov, Cs. Cserháti, S. Kökényesi, *Optical recording in amorphous chalcogenide-gold nanoparticles layered structure* - 5<sup>th</sup> International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides – Bucharest-Magurele, Romania, 2011.

4. N. Dmitruk, V. Romanyuk, **S. Charnovych**, S. Kokenyesi, *Near-field plasmonic effects in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-gold nanoparticle composite* - International meeting on Clusters and nanostructured materials - Uzhgorod, Ukraine, 2012.

Egyéb folyóiratban megjelent publikációk:

1. **S. Charnovych**, S. Kokenyesi, *Effect of plasmons on photo-induced changes in amorphous chalcogenide films*,

Acta Physica Debrecina, **XLIV**, p11 (2010).

2. **S. Charnovych**, Gy. Glodan, *Effect of the nanoparticle size on the plasmon enhanced photo-induced changes in amorphous chalcogenide-gold nanoparticle system*,

Acta Physica Debrecina, **XLV**, p7 (2011).

---

## Összefoglaló

A doktori dolgozatomban bemutatott kutatómunka alapját az amorf kalkogenid félvezetőkben álló rétegek képezték. Munkám során megvizsgáltam, hogyan változnak az általam előállított struktúrák térfogati és optikai paraméterei fény- és elektron-besugárzás hatására.

A kísérletek során először a fényindukált térfogatváltozást vizsgáltam As-Se rendszerben. Az As-Se típusú kalkogenid anyagokból előállított vékonyrétegeken létrehozott holografikus rácsok írása során kapott eredményekből következtethető, hogy az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  összetételű félvezetőből álló mintákon tapasztaltam az óriási méretű fényindukált térfogatváltozás maximális értékét. A kalkogenid térfogatának fényindukált, időbeli változásainak kutatására egy egyedülálló, kombinált optikai és in situ atomerő-mikroszkópos módszert alkalmaztunk. Az elvégzett kísérleteink eredményei alapján kimutattam, hogy a térfogatváltozások szempontjából optimálisnak tekinthető  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  összetételű kalkogenid rétegekben fény hatására végbemenő időbeli változásban két szakasz különíthető el egymástól. Az első egy gyors, de kismértékű lokális tágulással járó folyamat, mely elektron-párok gerjesztésével, kötések felszakadásával és átrendeződésével, a szerkezet és szabad térfogat átalakulásával magyarázható. A folyamat hosszabb ideig tartó második szakasza során óriási méretű lokális vastagságváltozás tapasztalható, amely a laterális anyagtranszporttal áll összefüggésben. A fényindukált térfogatváltozás mellett, a rétegen kialakuló holografikus rács diffrakciós hatásfokának időbeli változása is a vizsgálat tárgya volt, melynek lefolyása és összetevői korrelálnak a térfogatváltozás során tapasztalt effektusokkal. A rétegek előállításában, kísérleti vizsgálataiban, valamint az eredmények kiértékelésében volt szerepem.

A továbbiakban az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  rétegeken megvizsgáltam a hidrosztatikus nyomás fényindukált térfogatváltozásra gyakorolt hatását. Az előállított kalkogenid rétegek fényindukált térfogatváltozását vizsgáltam a nagynyomású cellában. Kísérletileg megmutattam, hogy a hidrosztatikus nyomás kihatással van az  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$

összetételű kalkogenid rétegekben tapasztalt laterális anyagtranszport mértékére. A megvilágítás során alkalmazott hidrosztatikai nyomás gátolja a térfogat növekedéssel járó hibák keletkezését, csökkenti a szabad térfogatot és a lokális tágulás mértékét. Mivel a fényindukált térfogatváltozás mechanizmusának második része összefüggésben áll az elsővel, ezért a hidrosztatikus nyomás hatására csökken a laterális anyagtranszport mértéke. A mintákat én állítottam elő, részt vettem a hidrosztatikus nyomással kapcsolatos mérésekben. A fényindukált térfogatváltozás mértékét atomerő-mikroszkóp és profilométer segítségével vizsgáltam meg. Valamint részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében is.

Továbbiakban vizsgáltam az alumínium-szilikát/ $As_{20}Se_{80}$  multiréteg struktúrákban a megvilágítás hatására végbemenő folyamatokat, így térfogatváltozás mértékét is. Megállapítottam, hogy az előállított alumínium-szilikát/ $As_{20}Se_{80}$  nanomultiréteg struktúrákban található, valamint a kalkogenid vékonyrétegre felvitt rideg réteg gátolja a fényindukált folyamatokat, illetve csökkenti az optikai paraméterek változását. Rideg határfelületek, rétegek alkalmazásával csökkenthetők a kalkogenid rétegben a megvilágítás által kiváltott hatások, ami azzal magyarázható, hogy a merev réteg gátolja a szabad térfogat kialakulását és így korlátozza a laterális anyagtranszportot. Ilyen módon a fény hatásának ellenálló, stabil kalkogenid rétegstruktúrák állíthatók elő optoelektronikai célokra. Kísérletek során a kalkogenid réteget tartalmazó struktúrákat termikus rétegleválasztással állítottam elő, valamint a mintákban a fényindukált térfogatváltozás folyamatát is megvizsgáltam. Aktívan részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében.

A negyedik fejezet záró részében az  $As_{20}Se_{80}$  összetételű kalkogenid rétegben a fényindukált térfogatváltozásnak a megvilágítási fény intenzitásától való függését vizsgáltam. Kísérletileg kimutattam, hogy az  $As_{20}Se_{80}$  összetételű kalkogenid rétegben a fény által indukált térfogatváltozás és a laterális anyagtranszport iránya függ a megvilágítás intenzitásától. Az alacsony intenzitások helyén anyag-felhalmozódást tapasztaltam, míg magasabb fényintenzitásoknál völgyet (anyag-elfolyást) tapasztaltam. A kísérleti eredmények jól korreláltak az elméleti modellel, amely a kalkogenidekkel kapcsolatos szakirodalomban először

magyarázta meg a fényindukált térfogatváltozások intenzitásfüggését. A kísérletek során  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  típusú kalkogenid anyagból álló rétegeket termikus rétegleválasztással állítottam elő, amely mintákat fókuszált, különböző intenzitású lézernyalábbal világítottam meg. A minta felületén a megvilágított területeket atomerő-mikroszkóp segítségével vizsgáltam meg. Továbbá részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében.

A kísérleti eredményeimet bemutató második fejezetben az elektronnyaláb általi besugárzás során végbemenő folyamatokat vizsgáltam. Kísérletileg bebizonyítottam, hogy a kiválasztott kalkogenid struktúrákban nemcsak fényvel, hanem elektronnyalábbal is okozhatunk reverzibilis változásokat. A megvilágításhoz hasonlóan az elektronnyalábbal is gerjeszthetők elektron-lyuk párok, valamint a laterális anyagtranszport eredményeképp óriási méretű térfogatváltozások érhetők el. A kísérleti eredmények és a modellszámítások azt mutatták, hogy ebben az esetben nagyobb hangsúlyt kapnak a fellépő elektromos terek és potenciál gradiensek. A kísérletek során az általam előállított  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  összetételű kalkogenid rétegek elektronnyalábbal történő besugárzását követően, AFM-mel vizsgáltam meg a kialakuló felületi struktúrákat, valamint a mintákon létrehozott holografikus rács magasságának a besugárzás hatására történő változását. Részt vettem a kísérleti eredmények kiértékelésében és a modell kidolgozásában.

Végül a kísérleti eredményeimet bemutató harmadik fejezetben a fény által gerjesztett plazmontérnek a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változásokra gyakorolt hatását vizsgáltam. A fény által gerjesztett plazmontér kihat az amorf kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változásokra. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy az arany nanostruktúrák plazmontere erősíti a kalkogenidekben megfigyelt fényindukált változásokat. Ez nemcsak az optikai változások sebességére, illetve azok mértékére van hatással, hanem a laterális anyagtranszport jelenségére is. A plazmontér hatása a fényindukált változások első szakaszára jelentős, vagyis a plazmontér elsősorban az elektron-lyuk párok gerjesztését, a kötések felszakadását és átrendeződését befolyásolja. A plazmontér nemcsak a fényindukált optikai változásokat erősíti fel, hanem hatással van a

---

laterális anyagtranszport mértékére is, vagyis a plazmontér a felületi változások növelésére is használható.

## Summary

### Introduction

The technical development of our era led the microelectronic devices into the direction of higher degree miniaturization. The application of nanoelectronics requires new materials, structures and – of course – new manufacturing methods forcing development of new analytical equipments/methods too. Therefore in the last few decades appeared an increasing demand for research and innovation of nanostructured materials and devices. The material properties change with decreasing size – especially with decreasing surface/volume ratio – the investigation of this field become an important part of the physics. This is particularly true for the solid state physics. Beyond of this scope, the nanolayers, nanomultilayers and nanostructured devices become unenviable part of the everyday's life. The crystalline solids are the well-known basic materials of the fabrication of nanosized devices and the development of new technologies, while the amorphous materials, mainly because of their unique properties, reach step-by-step increasing importance in this field.

Amorphous chalcogenide materials are composites or alloys of VI-group elements (selenium, sulphur or tellurium) and other electropositive elements. The scientific history of these materials started in the 60's of XXth century, when Ovshinsky and his colleagues discovered the - so called - switching effect in them causing detailed analysis and widespread application. Furthermore, some really unique properties have been observed, which make them important as functional materials, such as: high transmission efficiency at infrared wavelength region, excellent light absorption in the ultraviolet and visible spectrum and last but not least their physical properties can be varied by the composition of the material. Otherwise, their structure and some properties can be changed due to external influences, as light, heat, electric field, ions. These transformations are accompanied by the change of their fundamental absorption edge, refractive index and volume.



---

Amorphous-crystalline and amorphous-amorphous transformations can be investigated in them.

Research so far has resulted the application of the amorphous chalcogenide semiconductors in information technology, optoelectronics and infrared electronics. They play an important role in production of memory devices, optical elements, optical fibers and different sensors.

### **Aim of the research**

One of the important points in the research of amorphous chalcogenide semiconductors is the investigation of the photo-induced changes, which can include reversible or irreversible process and also the modification of the structural parameters. The driving force and the concrete mechanism of the observed effects is still not clear, it needs more experiments and theoretical analysis devoted to the better understanding of the underlying processes.

My research activities based on both experimental and theoretical analysis of amorphous chalcogenide semiconductor layers. The photo, electron-beam induced or plasmon field stimulated volume and optical changes have been investigated in single layer and in nanolayered structures. According to this, in my research period the following aims can be determined:

1) To create thin films and layered structures on the base of the selected amorphous chalcogenide semiconductors.

2) To investigate the photo-induced changes of volume and optical parameter in the chalcogenide layers, and to explore the details of the mechanism of these effects.

3) To investigate the electron-beam induced structural changes and to make clear the mechanism of these effects.

4) To establish the influence of plasmon field of gold nanoparticles on the investigated photo-induced changes.

5) To construct on the bases of the experimental results a theoretical model, this makes possible to describe the details of the mechanism of the stimulated volume changes in amorphous chalcogenides.

## Experimental methods

The homogenous thin films were prepared by thermal evaporation in vacuum from bulk amorphous chalcogenide semiconductors. Silica glass plates were used as substrate for films. It was confirmed by EDAX measurements that the composition of as deposited films correspond to the initial glass. The film thickness was usually 1 or 2  $\mu\text{m}$ .

The nanomultilayers (NML) were fabricated using 1) bulk chalcogenide glass target with nominal composition of  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  and 2) alumino-silicate hot-pressed targets. Bulk chalcogenide glasses were synthesized in silica ampoules from high-purity elements (typically 99.999% purity) by melt-quenching method. For the fabrication of NMLs (repeated 100  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}/\text{AS}$  bi-layers), sequential pulse layer deposition (PLD) runs were employed using above described targets. PLD setup consists of a KrF excimer laser (248 nm,  $300\pm 3\text{mJ}$  per pulse, 30 ns pulse duration, 20 Hz repetition rate) and vacuum chamber (background pressure  $< 2\cdot 10^{-4}$  Pa). The selected period  $\Lambda = d(\text{As}_{20}\text{Se}_{80}) + d(\text{alumino-silicate})$  was close to 6 nm. Thus, the total thickness of the NML was expected be close to 600 nm. The quality and the periodicity of NMLs were controlled by low angle X-ray diffraction (LAXRD) [81] (see Fig. 4.9). From the deposition rate data, the thicknesses of the individual sub-layers were obtained by dividing the total thickness of the separate control layers of the two components by the number of the bilayers. The thicknesses of the  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  and alumina-silicate sub-layers were found to be 3.8 and 2.2 nm, respectively and coincide with the data of LAXRD measurements.

Samples for e-beam recording were prepared by thermal on glass substrates covered by ITO layer (to avoid charging under electron irradiation).

Experiments on plasmon assisted photo-induced volume changes have been done on composite structures, which contained appropriate plasmonic element and a chalcogenide layer. Results were compared with data on a single chalcogenide layer. At the first step plasmonic elements – gold nanoparticles (ANR) or nanohole arrays in a gold layer (ANL) – were created. Since the  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  is highly sensitive just to the action of red laser light the plasmon resonance wavelength of these elements was

---

adjusted to the red spectral region. For creation of gold nanoparticles, first a 25 nm thick gold layer was deposited in vacuum on the silica glass substrate. This sample was annealed for 4 h at 550 °C and ANR were created due to the Ostwald ripening. The obtained samples of ANR were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM) (Hitachi S-4300) (see Fig. 3.5. and 3.6.). The average size of the ANR was calculated from the SEM pictures by a special program setup and it was about 120 nm. The plasmon resonance wavelength of these structures was near 630 nm. The nanoholes in the gold layer of the same thickness, deposited on the similar glass substrate, were prepared by e-beam lithography method (see Fig. 3.9). The diameter of the holes was about 200 nm because it had been shown previously [83] that nanoholes with a size of about 200 nm in gold layer have plasmon resonance close to 630 nm. A 600 nm thick chalcogenide layer was thermally evaporated in vacuum on the above mentioned gold nanostructures. The schematic diagram of the sample structure with ANR and ANL and chalcogenide layer is presented on Fig. 3.10.

The effect of the stimulated volume changes in chalcogenide nanostructures have been studied by a number of experimental methods.

The known experimental set-up for holographic recording by two coherent converging laser beams was modified for *in situ* measurements of surface deformations in atomic force microscope (AFM) (see Fig 3.1). The laser diode module ( $\lambda=650$  nm, output power  $P=20$  mW), the 90° beam deflector and a Fresnel biprism from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were assembled in one module, which enabled us to create a periodical, close to the sinusoidal lateral distribution of intensity and polarization state of light in the chalcogenide film sample placed on the top of the device. We used the same module for hologram recording with red ( $\lambda=650$  nm) laser beam and optical readout in a reflection mode by a blue laser beam (THOR Labs,  $\lambda=408$  nm,  $P=1$  mW) (see Fig. 3.2). This wavelength is far in the spectral range of the fundamental absorption of arsenic selenides ( $E_g \approx 1.9-2.1$  eV) and so only the reflection from the surface was measured. The light detector was an Ocean Optics waveguide spectrometer connected to the PC. Surface relief gratings were recorded on the samples with gold nanostructures by two coherent p-polarized laser beams

with equal intensity. The created holographic gratings were investigated with AFM (see Fig. 6.2.).

The optical transmission spectra of the prepared samples were measured with Shimadzu UV-3600 spectrophotometer. The investigated structures were irradiated by red ( $\lambda = 633$  nm, output power  $P = 7$  mW) or green ( $\lambda = 533$  nm, output power  $P = 14$  mW) laser beam through a diaphragm with 1.2 mm diameter. The change of the transmission on the irradiation time (0–30 min) has been detected with power meter setup (ThorLabs PM100) (see Fig. 3.3). Optical transmission spectra have been used for the calculations of the refractive index by Swanepoel method [82] (see Fig. 3.4).

The effect of pressure on photo-induced expansion of  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  layer was investigated. The samples were illuminated with red laser beam (633 nm, output power  $P = 7.5$  mW) through a copper grid, which resulted to an imprint picture on the surface of the film with interference fringes at the edges. In this way surface relief with different heights were formed after the given exposure according to the distribution of light intensity. The measurements were carried out at room temperature in a large-volume ( $1 \text{ cm}^3$ ) optical cell having sapphire windows. The hydrostatic pressure was generated by means of a 3-stage gas compressor. The third stage of the pump was connected to the optical cell by a flexible capillary, and the pressure medium was nitrogen gas. The copper grid and the sample were put first, input window of the cell, not at the back one. The reason of it was due to the small but noticeable dependence of the intensity of the laser beam that passed the optical cell during the recording on the density of the nitrogen gas. The time and the intensity dependences of the changes were measured too.

The amorphous chalcogenide films were irradiated by e-beam in SEM using accelerating voltage  $U = 20$  kV and electron current  $I = 5\text{--}7$  nA. Typical electron probe diameters used in the irradiation ranged between 50 and 100 nm depending on the beam current. The surface profiles after illumination were scanned by AFM. Fig. 5.1 shows typical AFM images, appropriate profiles produced in  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  film by e-beams scanning along a line during various times, and variation of the ridge height

with the exposure time. One can see formation of ridges and depressions near the ridges. The height of the ridges and the depth of the depressions grow with the exposure. The layer thickness and its changes have been measured by Ambios XP-1 profilometer.

### **Results:**

**A.** The first part of my research work deals with photo-induced volume changes in amorphous chalcogenides. The optimal composition of the material – which showed the most significant effect - was selected and thin layers or nanolayered samples were created. In these structures a giant photo-induced volume change was detected and an unique theoretical model were elaborated, which was also confirmed by the experimental results. The results of my research on the phenomena of photo-induced volume changes in amorphous chalcogenides can be summarized in the following points:

**A/1.** The kinetic of photo-induced volume changes in amorphous chalcogenide layer was investigated by a unique technique, of *in situ* atomic force microscope depth profiling. The resulting data were compared to the parallel measured values of diffraction efficiency of the holographic gratings. It was shown that in the ideal composition  $As_{20}Se_{80}$  the time dependence of the surface deformation has at least two components. The first is a fast process causing rather small volume change, which can be connected to the photo-induced volume expansion. This part can be explained by the electron-hole pair formation, bond breaking and rearrangement, free volume change and structural transformations within amorphous phase. The second part is a much longer process with a giant volume change, which can be connected with photo-induced lateral mass transport.

**A/2.** I showed the effect of hydrostatic pressure on photo-induced volume changes in  $As_{20}Se_{80}$  thin films in the pressure range of 0–0.5 GPa. The results show that the applied pressure suppressed the rate of the surface relief formation. Therefore it decreases the concentration of electron-hole pairs and

defects, the rate of the free volume and the resulting local expansion. As the second part of the photo-induced volume change connected with the first one, the hydrostatic pressure should result the decrease of the lateral mass transport.

**A/3.** I showed that the hard cover layer on the surface of the uniform film or alumino-silicate sub-layers in the nanomultilayer structure influences the photodarkening and restricts volume changes in  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  film or in the related nanomultilayer compared with the same effect in a single chalcogenide layer. The main result is, that volume changes may be avoided in nanomultilayer structure containing hard dielectric nanolayers or in single chalcogenide film covered by hard dielectric layer. The investigated effects are connected with limiting the free volume formation at the initial stage of the transformation process, which in turn limits the atomic movement and so the volume changes.

**A/4.** I showed experimentally that the rate of the photo-induced volume changes and the sign of the lateral mass transport in amorphous chalcogenide layer  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  depends on the light intensity. At low intensities, I have obtained formation of hillocks, while at higher values formation of dips. The experimental results were in a good agreement with the theoretical model, so the light intensity dependence of the photo-induced volume change was shown.

**B.** The second part of my research work deals with electron-beam induced structural transformations. The electron-beam induced lateral mass transport was investigated in the single  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  chalcogenide layer. After electron-beam irradiation by a given flux, the profiles of the irradiated areas were analyzed by atomic force microscope. The experimental results were in a good agreement with the results based on our analytical calculations. The outcomes of my research on electron-beam induced volume changes in amorphous chalcogenides can be summarized in the following thesis point:

**B/1.** I showed that not only the photon, but the electron-beam irradiation stimulates reversible volume changes in amorphous chalcogenides. I detected a giant volume change in  $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$  layer due to electron-beam irradiation, which can be connected with electron-hole pair generation, bond breaking with rearrangement and lateral mass transport. The lateral mass transport in this case is caused by capillary forces, internal steady state electric field and gradient of electrical potentials.

**C.** The third part of my research work deals with photo-induced plasmon field stimulated photo-induced changes. Plasmonic elements (gold nanoparticles and gold film with nanohole array) were created. The plasmonic elements were covered by amorphous chalcogenide layer, which was thermally evaporated in vacuum. The photo-induced optical and volume changes were investigated in the pure chalcogenide layers and in the structures, which consisted of plasmonic elements. The results of my research on plasmon field stimulated photo-induced changes in amorphous chalcogenides can be summarized in the following thesis point:

**C/1.** I showed, that plasmon field of gold nanostructures stimulates the well-known photo-induced changes in chalcogenides. The increase of the efficiency of structural transformations, such as photo-darkening or bleaching or even the volume change has been detected. The enhancement relates to the first basic stage of the photo-induced transformations *i.e.* generation of electron-hole pairs and the subsequent changes in defects and atomic displacements. Besides the enhancement of changes of optical parameters the plasmon fields enhance mass transport processes in illuminated chalcogenides/gold nanocomposite, which can be applied for more efficient surface modification in such structures. So the localized plasmon field of gold nanostructures enhances the structural transformation processes in amorphous chalcogenide semiconductors.

---

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom mindazoknak, akik segítettek kutatómunkámat. Elsősorban köszönöm témavezetőmnek, **Prof. Dr. Kökényesi Sándornak**, a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizika Tanszék tudományos tanácsadójának, aki lehetővé tette és segítette a doktori munkám elvégzését. Szakmai munkámat végig figyelemmel kísérte, tanácsaival, észrevételeivel támogatást nyújtott, nagymértékben hozzájárult ezzel munkám elvégzéséhez.

A Debreceni Egyetem Szilárdtestfizika Tanszékén a munkám során közvetlenül velem dolgozó kollégáknak, **Dr. Beke Dezsőnek**, **Dr. Cserhádi Csahának**, **Dr. Daróczi Lajosnak**, **Dr. Erdélyi Gábornak** és **Dr. Szabó Istvánnak**.

Az ATOMKI munkatársai közül **Dr. Csík Attilának** a röntgendiffrakciós méréseknél nyújtott segítségeiért.

Köszönet illeti **Mihail Trunovot**, **Yurii Kaganovskyt**, **Petr Nemečet**, **Virginie Nazabalt**.

Köszönetemet fejezem ki továbbá szüleimnek, akik biztosították számomra a háttérrel, amellyel sikeres egyetemi- és doktori tanulmányokat folytathattam.



---

## Irodalomjegyzék

- 1) A. Фельц - Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Москва, Мир, 1986.
- 2) S.R. Elliott - Physics of amorphous materials, University of Cambridge, 2005.
- 3) N.F. Mott és E.A. Davis - Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon, Oxford, 1979.
- 4) R.H. Doremus - Glass Science, Wiley, New York, 1994.
- 5) B.T. Kolomiets, Phys. Status Solidi **7**, 713 (1964).
- 6) Z.U. Borisova - Glassy Semiconductors, Plenum, New York, 1981.
- 7) R. Frerichs, J. Opt. Soc. Am. **43**, 1153 (1953).
- 8) D.E. Carlson és C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **28**, 671 (1976).
- 9) R.A. Zingaro és W.C. Cooper - Selenium, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, 1974.
- 10) B. Bureau, C. Boussard-Pledel, P. Lucas, X. Zhang és J. Lucas, Molecules **14**, 4337 (2009).
- 11) W.C. Cooper és P.A. Westbury - Selenium, Reinhold, New York, 1974.
- 12) Г.З. Виноградова - Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы, Москва, Наука, 1984.
- 13) ASM Handbook, Volume3: Alloy Phase Diagrams.
- 14) K. Tanaka és K. Shimakawa - Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials, Springer, New York, 2011.
- 15) S. Sanditov és H.M. Bartenev - Physical properties of disordered structures, "Nauka", Novosibirsk, 1982 (in Russian).
- 16) V.K. Malinovsky és A.P. Sokolov, Sol. State Commun. **57**, 757 (1986).
- 17) R.J. Nemanich, G.A.N. Connell, T.M. Hayes és R.A. Street, Phys. Rev. B **18**, 6900 (1978).
- 18) R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson és M. Veres, Physica status solidi (c) **7**, 885 (2010).
- 19) O. I. Shpotyuk, J. Filipecki, A. Kozdras és T. S. Kavetsky, J. Non-Cryst. Solids **326**, 268 (2003).
- 20) S.R. Ovshinsky és D. Adler, Contemp. Phys. **19**, 109 (1978).
- 21) W. Kauzmann, Chem. Rev. **43**, 219 (1948).
- 22) M. Kastner, D. Adler és H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett. **37**, 1504 (1976).
- 23) C. Kittel - Introduction to Solids State Physics, Wiley, New York, 2005.
- 24) R. Fairman és B. Ushkov - Semiconducting Chalcogenide Glass II, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- 25) S. Kasap és P. Capper - Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer, New York, 2006.
- 26) M. Popescu - Non-Crystalline Chalcogenides, Solid State Science Technology Library, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- 27) K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids **35**, 1023 (1980).
- 28) K. Tanaka, Phys. Rev. B. **57**, 5163 (1998).

- 29) V.V. Poborckii, A.V. Kolobov és K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1167 (1998).
- 30) V. Lyubin, M. Klebanov, M. Mitkova és T. Petkova, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2118 (1997).
- 31) K. Shimakawa, A. Kolobov és S.R. Elliott, *Adv. Phys.* **44**, 48 (1995).
- 32) I. Turjanica, A. Kikineshi és D. Semak, *Ukrainian Physical Journal* **24**, 534 (1979).
- 33) S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* **81**, 71 (1986).
- 34) J. Dresner és G.B. Stringfellow, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 303 (1968).
- 35) T. Innami és S. Adachi, *Phys. Rev. B* **60**, 8284 (1999).
- 36) V.S. Minaev, S.P. Timoshenkov és V.V. Kalugin, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **4**, 1717 (2005).
- 37) M. Frumar, A.P. Firth és A.E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids* **192–193**, 447 (1995).
- 38) J.P. DeNeufville, S.C. Moss és S.R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids* **13**, 191 (1974).
- 39) S.A. Keneman, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 205 (1971).
- 40) M.L. Trunov, V.S. Bilanich, S.N. Dub és R.S. Shmegeera, *JETP Lett.* **82**, 504 (2005).
- 41) А.А. Кикинешы – Фотофизические процессы в сложных халькогенидах и галогенидах для сред оптической записи информации, Ужгород 1989.
- 42) J.S. Berkes, S.W. Ing és W.J. Hillegas, *J. Appl. Phys.* **42**, 4908 (1971).
- 43) B. Singh, S. Rajagopalan, P.K. Bhat, D.K. Pandya és K.L. Chopra, *Solid State Commun.* **29**, 167 (1979).
- 44) I. Ivan és A. Kikineshi, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **4**, 743 (2002).
- 45) I. Ivan, I.A. Szabo és S. Kokenyesi, *Defect Difus. Forum*, **237-240**, 1210 (2005).
- 46) Ivan István - Foto - és ionindukált változások kalkogenid rétegekben. Doktori Értekezés, Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar, 2009.
- 47) A. Kikineshi, A. Mishak, V. Palyok és M. Shpiyak, *Nanostructured Mater.* **12**, 417 (1999).
- 48) A. Kikineshi, V. Palyok, I.A. Szabo, M. Shpijak, I. Ivan és D.L. Beke. *J. Non-Cryst. Solids* **326-327**, 484 (2003).
- 49) K. Tanaka és Y. Ohtsuka, *Thin Solid Films* **48**, 17 (1978).
- 50) K. Tanaka, *Rev. Solid State Sci.* **4**, 641 (1990).
- 51) H. Eguchi és M. Hirai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 4542 (1990).
- 52) A.V. Kolobov - Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 53) A.V. Kolobov és S.R. Elliott, *Adv. Phys.* **40**, 625 (1991).
- 54) P. Boolchand - Insulating and Semiconducting Glasses, World Scientific, Singapore, 2000.
- 55) V.K. Malinovsky és V.N. Novikov, *J. Non-Cryst. Solids*, **85**, 93 (1986).
- 56) H. Hamanaka, K. Tanaka, A. Matsuda és S. Iizima, *Solid State Commun.* **19**, 499 (1976).
- 57) K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **57**, 5163 (1998).

- 
- 58) K. Shimakawa, N. Yoshida, A. Ganjoo, és Y. Kuzukawa, *Philos. Mag. Lett.* **77**, 153 (1998).
  - 59) H. Hisakuni és K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2925 (1994).
  - 60) Yu. Kaganovskii, D.L. Beke és S. Kokenyesi, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 061906 (2010).
  - 61) A. Ganjoo, K. Shimakawa és Y. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2119 (1999).
  - 62) A. Saliminia, T. V. Galstian és A. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 41112 (2000).
  - 63) M. Trunov, P. Lytvyn, V. Takats, I. Charnovich és S. Kokenyesi, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11**, 959 (2009).
  - 64) M.L. Trunov, P.M. Nagy, V. Takats, P.M. Lytvyn, S. Kokenyesi és E. Kalman, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 1993 (2009).
  - 65) M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, O.M. Dyachynska, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 111908 (2010).
  - 66) M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy és O.M. Dyachynska, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 031905 (2010).
  - 67) Yu. Kaganovskii, M.L. Trunov, D.L. Beke és S. Kokenyesi, *Materials Letters* **66**, 159 (2011).
  - 68) M.L. Trunov, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 2235 (2005).
  - 69) R. Fairman és B. Ushkov - *Semiconducting Chalcogenide Glass I*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
  - 70) V.O. Balitska és O.I. Shpotyuk, *J. Non-Cryst. Solids* **723**, 227 (1998).
  - 71) S.S. Sersebinov, E.E. Abdulgaforov, M.A. Tumarov és N.A. Ragachev, *J. Non-Cryst. Solids* **35-36**, 877 (1980).
  - 72) K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 260 (1997).
  - 73) G.B. Hoffman, W.C. Liu, W. Zhou, R. Sooryakuma, P. Boolchand és R.M. Reano, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 2478 (2008).
  - 74) M. Trunov, P. Lytvyn, P.M. Nagy, Cs. Cserhati, I. Charnovich és S. Kokenyesi, *Proc. SPIE 7598 75981H* (2010).
  - 75) J.R. Neilson, A. Kovalskiy, M. Vlček, H. Jain és F. Miller, *J. of Non-Cryst. Solids* **353**, 1427 (2007).
  - 76) Н.В. Гусак, Л.И. Литинская, *Автометрия* **5**, 26 (1988). (in Russian).
  - 77) Viktor Takáts – Photon and electron induced transformations and pattern formation in amorphous chalcogenide nano-layers, PhD thesis, Debrecen, Hungary, 2012.
  - 78) M. Shpiyak, A. Kikineshi, D. Beke és K. Sangunni, *Physics and Chemistry of Solid State* **9**, 8 (2008).
  - 79) K.L. Chopra, K.S. Harshavardhan, S. Rajagopalan és L.K. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 428 (1982).
  - 80) P. Nemeč, V. Takats, A. Csik és S. Kokenyesi, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 5421 (2008).
  - 81) E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten és Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992).
  - 82) R. Swanepoel, *J. Phys. E-Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).

- 
- 83) T.A. El-Brolossy, T. Abdallah, M.B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm és H. Talaat, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **153**, 361 (2008).
  - 84) D. Bercha, A. Kikineshy és M. Marjan, *Ukr.Phys. Journal*, **26**, 978 (1981).
  - 85) M.L. Trunov, *JETP Letters*, **86**, 313 (2007).
  - 86) T.V. Galstyan, J.-F. Viens, A. Villeneuve és M.A. Duguay, "CLEO"97 Proc., 492 (1997).
  - 87) E. Venger, A. Melnichuk és A. Stronskyi - Photo-stimulated processes in vitreous chalcogenide semiconductors and their applications, *Academperiodica*, Kijev, 2007 (in Russian).
  - 88) M.L. Trunov és V.S. Bilanich. *J. Optoelectr. Adv. Mater.* **5**, 1085 (2003).
  - 89) M.L. Trunov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 074011 (2007).
  - 90) R.G. Hunsperger - *Integrated optics*, Springer-Verlag, 1984.
  - 91) K. Swartz - *Physics of optical recording in dielectrics and semiconductors*, Zinatne, Riga, 1986.
  - 92) A. Petris és V.I. Vlad, *J. Optoel. and Adv. Mat.* **3**, 769 (2001).
  - 93) J.M. Liu - *Photonic devices*, Cambridge, 2005.
  - 94) T.K. Gaylord és M.G. Moharam, *Proc. IEEE* **73**, 894 (1985).
  - 95) A.V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Tanaka és Ke. Tanaka, *Phys. Rev. B* **55**, 726 (1997).
  - 96) X. Zhang és D.A. Drabold, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5042 (1999).
  - 97) P. Klugkist, K. Ratzke, F. Faupel, P. T. Roche, P. Fielitz és V. Naundorf, *Phil. Mag. Lett.* **79**, 827 (1999).
  - 98) H.J. Jin, X.J. Gu, P. Wen, L.B. Wang és K. Lu, *Acta Materialia* **51**, 6219 (2003).
  - 99) I. Ivan, G. Erdélyi, S. Kokenyesi és D.L. Beke, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1591 (2006).
  - 100) P. Wen, W.H. Wang, Y.H. Zhao, D.Q. Zhao, M.X. Pan, F.Y. Li és C.Q. Jin, *Phys. Rev. B* **69**, 092201 (2004).
  - 101) S. Kokenyesi, M. Malyovanik, V. Cheresnya, M. Shiplyak és A. Csik, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1529 (2006).
  - 102) M. Malyovanik, S. Ivan, A. Csik, G. Langer, D.L. Beke és S. Kokenyesi, *J. Appl. Phys.* **93**, 139 (2003).
  - 103) K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **90**, 363 (1987).
  - 104) S. Charnovych, G. Erdélyi, S. Kokenyesi és A. Csik, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2349 (2011).
  - 105) Yu. Kaganovskii, D.L. Beke, S. Charnovych, S. Kokenyesi és M. L. Trunov, *J. Appl. Phys.* **110**, 063502 (2011).
  - 106) H. Fritzsche, *Semiconductors* **32**, 850 (1998).
  - 107) D.K. Tagantsev és S.V. Nemilov, *Fiz. Khim. Stekla* **15**, 397 (1989).
  - 108) K. Tanaka, N. Terakado és A. Saitoh, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **10**, 124 (2008).
  - 109) G. Martin, *Phys. Rev. B* **30**, 1424 (1984).
  - 110) Ch. Thomas, I. Joachimsthaler, R. Heiderhoff és L. Balk, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2785 (2004).
  - 111) W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **30**, 77 (1959).

- 
- 112) B.M. Richard és A.J. Tudos - Handbook of Surface Plasmon Resonance, RSC publishing, Cambridge, UK, 1998.
  - 113) E. Hutter és J. Fendler, *J. Adv. Mater.* **16**, 1685 (2004).
  - 114) J. Parsons, E. Hendry, C. P. Burrows, B. Auguié, J. R. Sambles és W. L. Barne, *Phys. Rev. B* **79**, 073412 (2009).
  - 115) S. Eustis és M.A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 209 (2006).
  - 116) T.A. El-Brolossy, T. Abdallah, M.B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm és H. Talaat, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **153**, 361 (2008).
  - 117) A.J. Haes és R.P. Van Duyne, *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 920 (2004).
  - 118) S.R. Ovshinsky, D. Strand és D. Tsu, U. S. Patent no. 7292521 (2006).
  - 119) M. A. Popescu, Aide-memoire: chalcogenides and general tables for material scientist, INOE, Bucharesti, 2005
  - 120) T. Mortier, Ph.D. Thesis, College van Dekanen, University of Twente, The Netherlands, 1992.
  - 121) S. Link és M. A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212 (1999).
  - 122) U. Kreibig és C. v. Fragstein. *Z. Phys.* **224**, 307 (1969).
  - 123) T. Neal, K. Okamoto és A. Sherer, *Optics Express* **13**, 5522 (2005).