

Петрецький С.<sup>1</sup>, Міца В.<sup>1</sup>, Голомб Р.<sup>1</sup>, Кондрат О.<sup>1</sup>, Попович Н.<sup>1</sup>, Боркач Є.<sup>2</sup>, Мартон А.<sup>1</sup>,  
Вереш М.<sup>3</sup>, Чік О.<sup>4</sup>

## Синхротронні фотоелектронні спектри, склад та локальна координація атомів в плівках Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при введенні миш'яку

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, Україна

<sup>2</sup>Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II, м. Берегово, Україна

<sup>3</sup>Науково-дослідний центр фізики імені Вігнера Угорської академії наук, м. Будапешт, Угорщина

<sup>4</sup>Чік О. Інститут ядерних досліджень Угорської академії наук, м. Дебрецен, Угорщина

**Анотація.** Проведено пошарове дослідження складу плівки As<sub>20</sub>(Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>80</sub> методом ВІМС при травленні зразка іонами Cs<sup>+</sup> та отримано розподіл складових елементів плівки по товщині. Значення відсоткового вмісту складових елементів плівки As<sub>5</sub>(Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>95</sub> і локальне оточення атомів досліджено методами SRPES і XPS, які дають сигнал з глибин ~10 та ~30 Å, відповідно. В роботі приводиться аналіз складу та локального оточення атомів свіжосконденсованих аморфних плівок As<sub>x</sub>(Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>. Обговорюється зміна ближнього порядку атомів та стехіометрії плівок при їх лазерному опроміненні та термічному відпаді.

**Ключові слова:** ВІМС, SRPES, XPS, Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, локальне оточення атомів

### I. Вступ

Проблема розширення числа нових високозаломлюючих некристалічних плівок в прикладному аспекті є актуальною при створенні інтегрально-оптичних елементів для надшвидкої передачі інформації і оптики тонкоплівкових покриттів та фундаментальною для плівкового матеріалознавства [1-6]. Некристалічний стан утворюється при переохолодженні рідких фаз, якщо конденсація здійснюється по механізму пара-рідина-тверда (аморфна) фаза [7]. Характер формування структури конденсату залежить, насамперед, від числа виникаючих в ньому центрів росту і в загальному випадку це визначається рівнем пересичення і переохолодження парової фази [8]. Додаткові центри росту на підкладці можуть виникати за рахунок присутніх в паровій фазі складних багатоатомних комплексів, що може служити причиною обмеженого росту кристалів навіть при достатній міграційній здатності частинок на підкладці і приводити до стабілізації некристалічного стану [7]. При конденсації пари на невідігріту підкладку при простому термічному випаровуванні склоподібного s-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, спостерігалось загартовування компонент парової фази і найбільш стабільна компонента парової фази ставала лабільною на підкладці при термообробці і опроміненні ксеноновою лампою, що наближало структуру плівки до структури вихідного скла. Однак дія монохроматичного лазерного випромінювання на плівку a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при енергії пучка лазера E > 1.96 eV спричиняла, термонапиленій, плівці поліморфні перетворення «реальгар-парареальгар» [9]. В умовах дискретного термічного напилення плівок, коли зростає в 2 рази температура випаровувача і енергія частинок [10], механізм конденсації змінюється, в порівнянні з процесом конденсації при простому термічному напиленні. Підвищена «радіація» випаровувача при дискретному напиленні сприяє більш повному злиттю кластерів на невідігрітій підкладці і протіканню процесу конденсації по механізму пара-рідина-аморфна фаза [11]. Вважають, що збільшення температури випаровувача веде до зростання степені дисоціації розплаву сірковмісного скла у випаровувачі і збільшення долі вільної сірки, зменшення долі багатоатомних кластерів в паровій фазі. Вільна сірка, як найлегша складова парової фази халькогенідного скла, може відсмоктуватися відкачуючою системою напилювальної установки, що може спричинювати зміну складу плівок.

Дійсно, структурні дані розплавів значної частини халькогенідних стекел свідчать, що ці матеріали при плавленні дисоціюють і структура розплавів при температурах, нижче температури випаровування, не відповідає структурі вихідного скла [1]. Тобто, для одержання нових складів плівок для інтегральної і силової оптики, де суттєву роль в поглинанні світла відіграє стан поверхні плівок, потребує вивчення проблема фракціонування, зміни складу і структури по профілю плівки, що веде до її оптичної неоднорідності і відмінностей складу і фізичних властивостей поверхневих і приповерхневих шарів від таких в об'ємному склі. Відомо, що при дискретному випаровуванні збільшення температури випаровувача вирівнює швидкості випаровування компонент речовини, що плавиться з розкладом і склад плівки може наближатися до складу вихідного скла. Очевидно, що для здійснення технологічних процесів одержання плівок, що забезпечують умови відтворюваності структури і складу плівок халькогенідів германію, формування конденсату із заданими властивостями, необхідно дослідити склад і структуру поверхні плівок і вплив термообробки і опромінення плівок, що можуть наближати властивості плівок до властивостей об'ємного скла.

Метою даної роботи є дослідження складу і локальної координації поверхневих і приповерхневих шарів плівок AS<sub>5</sub>(Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>95</sub>, одержаних дискретним термічним випаровуванням у вакуумі.

### II. Матеріали та методи

Плівки для досліджень напилялись методом дискретного термічного випаровування на кремнієву підкладку з підшаром SiO<sub>2</sub>. Подача порошку здійснювалась з вібробункера. Швидкість подачі регулювалась напругою живлення електромагніту. Концентраційний профіль елементів був знятий на приладі CAMECA IMS 4F (Франція) Пошаровий аналіз складу плівки As<sub>20</sub>(Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>80</sub> проводився травленням зразків іонами Cs<sup>+</sup>.

Для більш точного визначення складу плівки та аналізу структури було використано метод фотоелектронної спектроскопії з синхротронним випромінюванням (SRPES) з енергією збудження 100 та 615 eV та метод рентгено-фотоелектронної спектроскопії (XPS) з енергією фотонів 1486.6 eV (Elettra Synchrotron light source, Materials Science Beamline, Trieste, Italy). Дослідження

проводилися для визначення наявності та відсоткового вмісту As 3d, Ge 3d, S 2p, O 1s та C 1s шляхом аналізу піків в фотоелектронному спектрі плівки, одержаного зі скла  $As_5(Ge_2S_3)_{95}$ . Ідентифікація піків відбувалася згідно їх енергії зв'язку, приведених в літературі [11]. В роботі приведені результати аналізу аморфної, свіжо-напиленої плівки, після її вторинної обробки при  $320^\circ C$  протягом 60 хвилин та після опромінення лазером з довжиною хвилі 514 нм. Опромінення проводилося в камері, з вакуумом ( $10^{-3}$  Па). Після напилення досліджуваний зразок зберігався та транспортувався на повітрі при звичайних умовах.

### III. Результати та їх обговорення

**ВІМС-профіль.** На рис.1 представлений ВІМС-профіль плівки  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$ , напиленої дискретним термічним випаровуванням на підшар  $SiO_2$  при температурі випаровувача  $T=970 K$ .

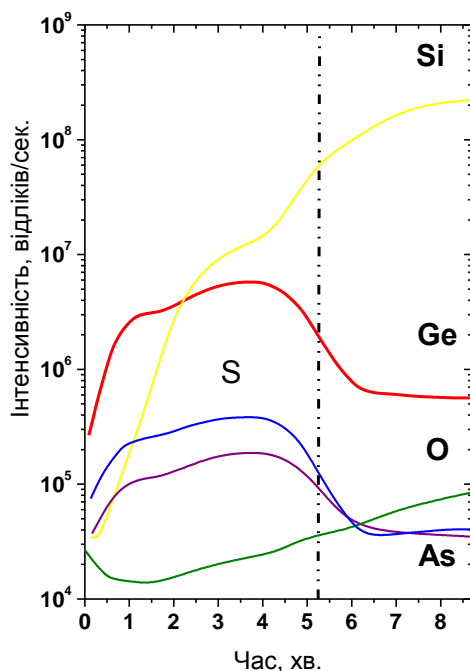


Рис. 1. ВІМС-профіль плівки  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$ .

Аналіз ВІМС-профілю плівок на основі скла  $c-Ge_2S_3$  показує, що розподіл Ge, As і S по товщині плівки, нанесеної на підкладку з кремнію з підшаром  $SiO_2$ , носить неоднорідний характер (Рис. 1) з максимумом в центральній частині плівки. Легко бачити, що з боку підкладки в процесі конденсації плівки відбувалася дифузія кремнію і кисню. Причому на поверхні плівки спостерігається деяке зростання вмісту кисню, в порівнянні з приповерхневими шарами. Поверхневі і приповерхневі шари відрізняються крутими концентраційними фронтами (Рис.1).

Найбільш проблемною є зміна складу в поверхневій і приповерхневій області плівки, що зазнала травлення іонами цезію і розміщена на початку часової шкали ВІМС-профілю плівки (Рис.1). Зробити висновки про її протяжність важко, так як роздільна здатність приладу Самеса IMSF по глибині складає 3.0 нм.

**Рентгенофотоелектронні спектри і склад плівки на поверхні і в приповерхневих шарах.** З метою одержання інформації про склад і локальну координацію атомів були зняті SRPES спектри з збуджуючими енергіями  $E_1=100$  і  $E_2=615$  eV. Виявлено, що при енергії синхротронного пучка  $E_2=615$  eV на поверхні свіженаної аморфної плівки ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) містяться такі елементи: Ge - 19 %, As - 2 %, S - 21 %, C - 46 % і O - 12 %, (Табл.1). Відношення  $Ge/S=0.9$ , а  $O/Ge=0.63$ . Тобто на відміну від вихідного скла  $Ge_aAs_bS_c$ , склад плівки узагальнено можна представити як  $Ge_aAs_bS_dC_fO_{100-a-b-c-d}$ . Поверхня плівки на рівні  $\sim 10 \text{ \AA}$  є оксидизованою і карбонізованою. При використанні в якості джерела збудження енергії  $E_3=1486.6$  eV, корисна інформація одержується з глибини  $\sim 30 \text{ \AA}$ . В цьому випадку  $f_2(C)=17$  %,  $f_2(O)=31$  %. Легко бачити, що в цьому випадку приповерхневі шари менш забруднені вуглецем, зате вміст кисню тут більший (Табл. 1). Забруднення може потрапляти на поверхню у вигляді вуглецевмістних парів масел, які можуть з'являтися в системі у вигляді парів масел з масляних насосів, а також з оточуючого середовища під час зберігання зразків.

Таблиця 1. Відсотковий атомарний склад, аморфної (а), відпаленої (в) та опроміненої (о), плівки  $As_5(Ge_2S_3)_{95}$ , отриманий за допомогою SRPES(615 eV) та XPS(1486.6 eV) аналізу

	Енергія eV	C	O	S	Ge	As	Ge/S	O/Ge
а	615	46	12	21	19	2	0,9	0.63
в	615	12	22	36	30	-	0,83	0.73
о	615	47	11	21	18	3	0,85	0.61
а	1486.6	31	34	17	17	1	1	2
в	1486.6	11	42	25	22	-	0,9	1.9
о	1486.6	35	31	17	15	2	0,9	2.06

Опромінення лазером призводить до збільшення C та As на 1 %, зменшення O та Ge на 1 %, S свого вмісту не змінює. Відношення  $Ge/S$  та  $O/Ge$  зменшується до 0.85 та 0.61. Відпал призводить до втрат C та As, C становить 12 %, а As зникає повністю. Внаслідок втрат C та As збільшується вміст O до 12 %, S до 36 % та Ge до 30 %. Відношення  $Ge/S$  зменшується і становить 0.83, та зростає відношення  $O/Ge=0.73$ . Збільшення відношення  $O/Ge$  може бути зв'язане з дифузією кисню з нижчих шарів у процесі відпалу (Табл. 1). На глибині до  $30 \text{ \AA}$  ( $E=1486.6$  eV) в аморфному зразку вміст C зменшується до 31 %, O зростає до 34 %, що може бути зв'язано з окислом підкладки  $SiO_2$ . S та Ge зменшуються до 17 %, As=1 %. Відношення  $Ge/S=1$ , а  $O/Ge=2$ . Опромінення призводить до збільшення в об'ємі C до 35 % та O до 31 %. S не змінюється і рівне 17 %. Ge зменшується до 15 %, As=2 %. Відношення  $Ge/S=0.9$ , а  $O/Ge=2.06$ . Після відпалу частина C випаровується і становить 11 %. Під час відпалу As повністю зникає. Вміст O збільшується до 42 %. Вміст S та Ge росте до 25 % та 22 %. Відношення не змінюється  $Ge/S=0.9$ , а  $O/Ge$  зменшується і становить 1.9. Це свідчить про те, що зростання вмісту O спричинене великими втратами C, а відносно Ge його вміст зменшився. (Табл. 1).

На рис. 2 і 3 приведені C 1s та O 1s SRPES спектри аморфного зразка та після його термічного відпалу при 320 °C протягом 60 хвилин. Легко можна побачити, як інтенсивність вуглецю падає більше як у 3 рази. Натомість на фоні зменшення кількості C, приблизно у 2 рази збільшується інтенсивність O 1s піку в спектрі. Розглядаючи вплив таких забруднень на оптичні

властивості, слід відмітити, що наявні на поверхні півки забруднення часто мають високий коефіцієнт поглинання в оптичному діапазоні. Це може погіршити характеристики оптичних пристроїв. Однак ефект зменшення прозорості спостерігається тільки при наявності в забрудненні поряд з окислами також і фрагментів вуглеводневих ланцюгів.

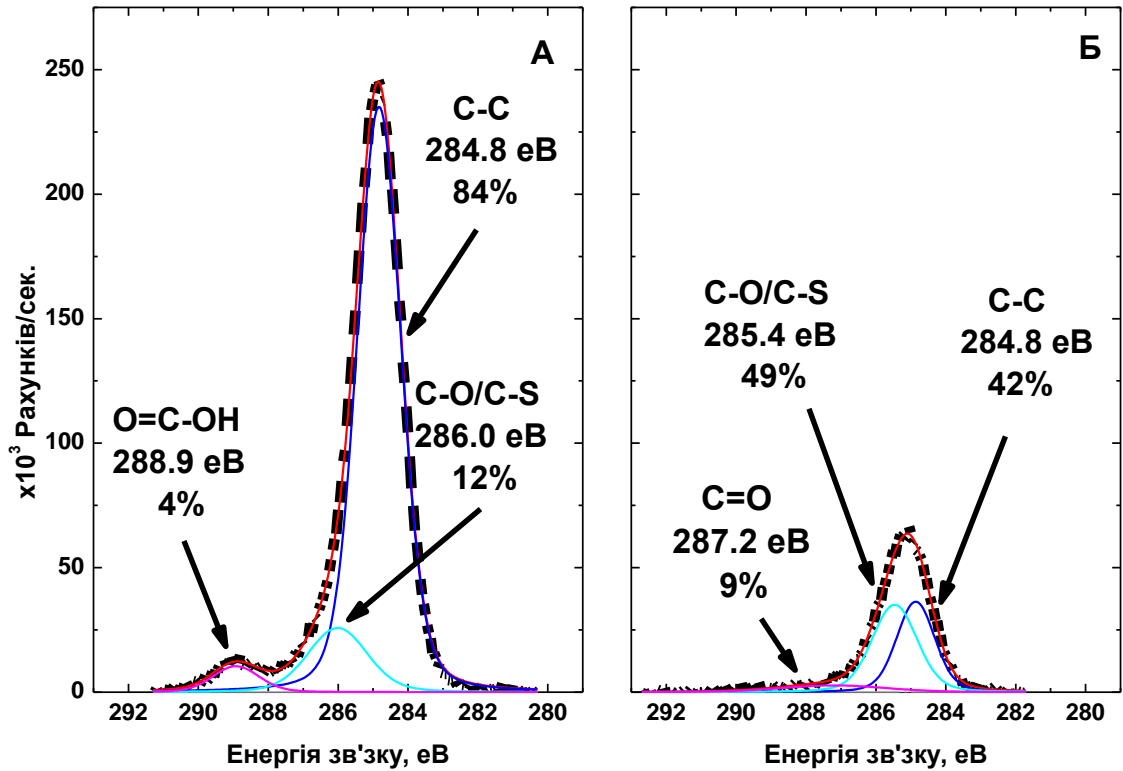


Рис 2. C 1s SRPES спектри аморфного (А) та термічно відпаленого (Б) зразків

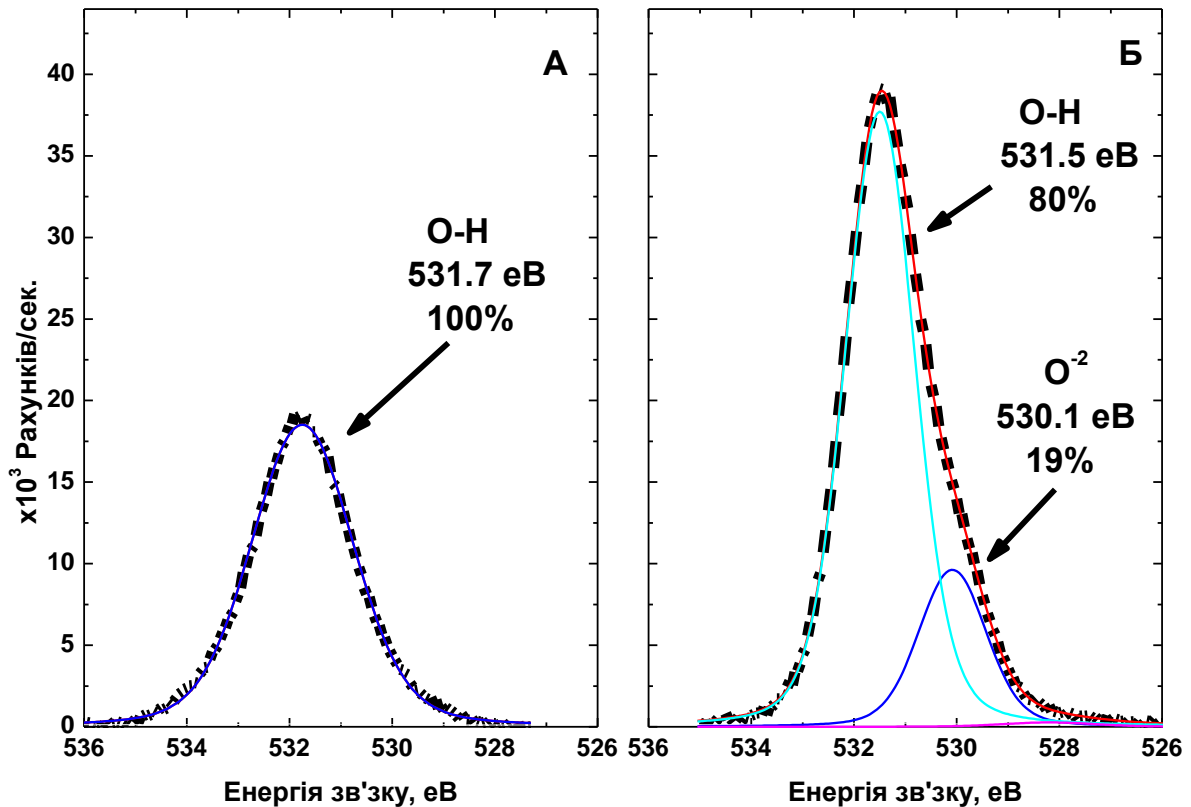


Рис 3. O 1s SRPES спектри аморфного (А) та термічно відпаленого (Б) зразків

## Висновки

1. На основі досліджень плівки  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$  методом ВІМС виявлено наявність високопоглинаючих домішок Si та O (окрім основних елементів - As, Ge та S), Вміст основних елементів максимальний поблизу середини плівки.

2. Методами SRPES та XPS встановлено, що плівка  $As_5(Ge_2S_3)_{95}$  є сильно карбонізованою та оксидизованою. Із збільшенням глибини від 10 до 30 Å відсотковий вміст C зменшується, а O збільшується.

3. Відпал плівки призводить до перерозподілу концентрації домішок. На глибині до 10 Å відсотковий вміст C зменшується в 4 рази, а O збільшується вдвічі. Відношення O/Ge збільшується, що може бути пов'язано з дифузією кисню з глибших шарів. На глибині ~30 Å концентрація вуглецю зменшується в 3 рази, а вміст кисню збільшується від 34 до 42 %. Однак відношення O/Ge зменшується в результаті дифузії O до приповерхневих шарів плівки.

Відпал плівки  $As_5(Ge_2S_3)_{95}$  при 320°C призводить до випаровування і зникнення із поверхні плівки миш'яку.

4. Лазерне опромінення зразка призводить до збільшення концентрації вуглецю як на поверхні, так і викликає його дифузію в приповерхневі шари плівки. Концентрація O та Ge при опроміненні незначно зменшується, а вміст S залишається постійним.

## Подяки

Автори висловлюють вдячність докторам К. Принцу (Sincrotrone Trieste, Italy), Н. Цуд (Карловий університет, Чехія), М. Вондрачеку (Чеська академія наук, Чехія) за обговорення та всебічну підтримку при проведенні експерименту.

Р. Голомб та О. Кондрат щиро вдячні за підтримку від Угорської академії наук (Domus Hungarica Scientiarum et Artium Programme (DM/135/2012, DM/144/2013 та 3427/67/2014/ НТМТ).

## REFERENCES

1. V. Mitsa, R. Holomb, M. Veres, A. Marton, I. Rosola, I. Fekeshgazi, M. Koós. Non-linear optical properties and structure of wide band gap non-crystalline semiconductors. // *Phys. Stat. Sol. C*. 2011. – Vol. 8, № 9. – P. 2696-2700.
2. O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, V. Mitsa, V. Lyamayev, N. Tsud, V. Cháb, V. Matolín, and K.C. Prince. Laser induced changes of  $As_{50}Se_{50}$  nanolayers studied by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy // *J. Thin Solid Films*. 2012. – Vol. 520. – P. 7224-7229.
3. O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, O. Petrachenkov, V. Lyamayev, N. Tsud, V. Mitsa. X-ray-photoelectron study laser-induced structural changes in nanosha-pax  $As_{50}Se_{50}$ . // *Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 13, № 1, 2012. – P. 77-82.
4. O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, V. Mitsa, V. Lyamayev, N. Tsud, V. Cháb, V. Matolín, and K.C. Prince. Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy studies of self-organization in  $As_{40}Se_{60}$  nanolayers stored under ambient conditions and after laser irradiation // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. – Vol. 358, – P. 2910-2916.
5. V. Mitsa, E. Borkach, G. Lovas, R. Holomb, I. Rosola, G. Rudyko, E. Gule, I. Fekeshgazi. The visible photoluminescence from aged and freshly fractured surfaces of chalcogenide glasses // *Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Science*, 2013. - Vol. 8. - P. 61-64.
6. Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Oleksandr Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimír Matolín, Kevin C. Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskiy, Sára Tóth. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated a- $Ge_2S_3$  films // *J. Non-Crystalline Solids*, -2014.- Vol. 401. – P. 258–262.
7. Martin T.P. Arsenic sulfide clusters // *Solid State Communication*. – 1984. –Vol. 44, № 2. – P. 111–114.
8. I. Gutzov, I. Avramov. On the mechanism of formation of amorphous condensates from the vapour phase (I). General theory. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1974. Vol. 16, № 1. – P. 128–142.
9. R. Holomb, V. Mitsa, O. Petrachenkov, M. Veres, A. Stronski, and M. Vlček. Comparison of structural transformations in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent monochromatic illumination. // *Phys. Stat. Sol. C*. 2011. – Vol.8, №9. – P. 2705-2708.
10. R. Holomb, V. Mitsa, O. Petrachenkov, M. Veres, A. Stronski, and M. Vlček. Comparison of structural transformations in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent monochromatic illumination. // *Phys. Stat. Sol. C*. 2011. – Vol. 8, № 9. – P. 2705-2708.
11. Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Oleksandr Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimír Matolín, Kevin C. Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskiy, Sára Tóth. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated a- $Ge_2S_3$  films // *J. Non-Crystalline Solids*, -2014.- Vol. 401. – P. 258–262.

**Петрецький С., Мица В., Голомб Р., Кондрат О., Попович Н., Боркач Є., Мартон А., Вереш М., Чик О.**  
**Синхротронные фотоелектронные спектры, состав и локальная координация атомов в пленках  $Ge_2S_3$  при введении мышьяка**

**Анотация.** Проведено послойное исследование состава пленки  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$  методом ВІМС при травлении образца ионами  $Cs^+$  и получено распределение составляющих элементов пленки по толщине. Значение процентного содержания составляющих элементов пленки  $As_5(Ge_2S_3)_{95}$  и локальное окружение атомов исследовано методами SRPES и XPS, которые дают сигнал из глубин ~10 и ~30 Å, соответственно. В работе приводится анализ состава и локального окружения атомов свежеконденсированных аморфных пленок  $As_x(Ge_2S_3)_{100-x}$ . Также обсуждается изменение ближнего порядка атомов и стехиометрии пленок при их лазерном облучении и термическом отжиге.

**Ключевые слова:** ВІМС, SRPES, XPS,  $(Ge_2S_3)$ , локальное окружение атомов

**Petretskiy S., Mitsa V., Holomb R., Kondrat O., Popovich N., Borkach E., Marton A., Veresh M., Csik A.**

**Synchrotron photoelectron spectra, composition and local atomic coordination in  $Ge_2S_3$  films at introduction of arsenic**

**Abstract.** Layerwise investigation of composition of  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$  film were performed by SIMS method using etching of the sample by  $Cs^+$  ions and the depth distribution of the constituent elements of film were established. The percentage of the constituent elements of  $As_5(Ge_2S_3)_{95}$  film and the local atomic coordination were investigated by SRPES and XPS methods which collect a signal from the depths of ~10 and ~30 Å, respectively. The analysis of the composition and the local atomic coordination of fresh deposited amorphous and atoms  $As_x(Ge_2S_3)_{100-x}$  film are given. The changes in a short range atomic order and stoichiometry of films at laser irradiation and thermal annealing were also discussed.

**Keywords:** SIMS, SRPES, XPS,  $Ge_2S_3$ , local atomic coordination