

УДК 541.14; 535.853.31; 539.213

А. В. СТРОНСКИЙ¹,
Е. И. АКИМОВА²

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ И СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ПОЛИМЕРОВ

¹ *Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
НАН Украины, Киев, Украина*

² *Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Молдова*

Исследовано влияние легирования переходными или редкоземельными металлами на оптические, тепловые, люминесцентные и магнитные свойства халькогенидных стекол системы As–S. Показана возможность использования многослойных наноконпозитов на основе халькогенидных стекол (As_2S_3 –Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$ –Se) как регистрирующих сред для получения дифракционных решеток. Определено, что наноконпозиты на основе халькогенидных стекол позволяют реализовывать прямую запись поверхностного рельефа или получение рельефов оптических элементов с применением селективного травления на тонких пленках полиэпипропилкарбазола.

Influence of doping by transitional or rare-earth metals on properties of As–S chalcogenide glasses was investigated. It was shown that optical, thermal, luminescent and magnetic properties of glasses can be sufficiently changed. Possibility to use multilayer nanocomposites on the base of chalcogenide glasses (As_2S_3 –Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$ –Se) as registering media for the fabrication of diffraction gratings has been shown. It has been defined that multilayer nanocomposites on the base of chalcogenide glasses provide possibility of direct surface relief recording or relief fabrication with the use of thin films of polyepoxypropylcarbazole and selective etching.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; полимеры; многослойные наноконпозиты; оптические свойства; люминесценция; магнитные свойства; дифракционные решетки.

Keywords: chalcogenide glasses; polymers; multilayer nanocomposites; optical properties; luminescence; magnetic properties; diffraction gratings.

Композиты на основе халькогенидных стекол (ХС) являются новыми материалами, перспективными для разнообразных применений в фотонике [1–9]. В работах [2–9] показано, что применение наноконпозитов на основе ХС и полимеров позволяет повышать чувствительность и стабильность регистри-

рующих сред, решать проблемы, связанные с требованиями экологии, упростить технологию изготовления материалов и т. п.

Получение многослойных тонкопленочных структур на основе халькогенидов с высокими значениями показателя преломления является особо привлекательным, поскольку помимо новых полезных свойств материалов [10–11] достигается и другой эффект – возможность прямого формирования поверхностного рельефа дифракционных структур без применения процессов селективного травления [12–13]. Использование ХС в фотонике затруднено в связи с их токсичностью, высоким коэффициентом термического расширения, старением и т. п. [1]. Решение этой проблемы может быть найдено при использовании композитных пленок на основе ХС и полимеров.

Особый интерес представляют ХС, легированные редкоземельными и переходными металлами, поскольку эти примеси изменяют электрические, механические и оптические свойства материала матрицы [14–17]. В результате легирования могут изменяться такие важные параметры, как показатели преломления и поглощения, величина оптической запрещенной зоны ХС [1, 14, 18].

В настоящей работе рассмотрено влияние легирования переходными и редкоземельными металлами на тепловые, структурные, оптические и магнитные свойства ХС. Рассмотрены также особенности получения нанокompозитов на основе ХС и полимеров, их свойства и применение в качестве регистрирующих сред для записи голограммных дифракционных решеток.

I. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА ТЕПЛОВЫЕ, СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХС

Наиболее часто используются такие образующие стекла халькогенидные системы, как $\text{GeS}_2/\text{GeSe}_2$ и $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{Se}_3$ с другими промежуточными элементами (Ga, Sb, Te) или модификаторами (S, Se, I). Под промежуточными элементами понимаются те, которые не формируют свое стекло, но являются стеклообразующими в соединениях с другими материалами. Модификаторы изменяют структуру сетки и/или помогают предотвратить расстекловывание. Необходимо отметить, что влияние легирующих примесей на структуру ХС более разнообразно, чем в случае оксидных стекол, и трудно поддается прогнозированию [1].

В настоящей работе исследовано влияние легирования переходными и редкоземельными металлами (Cr, Mn, Yb) на тепловые, структурные, оптические и магнитные свойства ХС состава As_2S_3 . Об аморфной структуре стекол после легирования свидетельствует отсутствие острых пиков на рентгенограммах. Функции радиального распределения легированных и нелегированных стекол не имеют существенных различий.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры стеклования легированных и нелегированных стекол [17]. Установлено, что легирование переходными металлами и редкоземельными

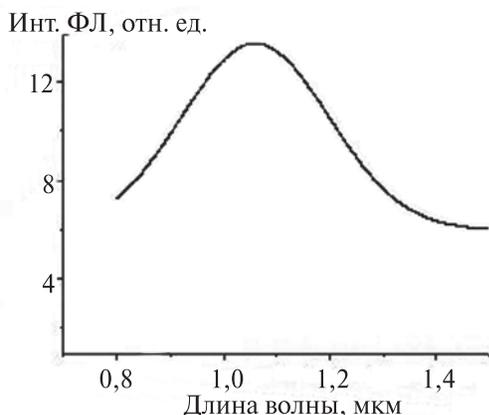


Рис. 1. Люминесценция стекол As_2S_3 , легированных Cr (0,5 масс. %, $T = 77$ К). Длина волны возбуждения — 514 нм

ной зоны, $E_{PL} \approx E_g/2$ (рис. 1). Эти пики широкие и имеют гауссову форму, что соответствует известным литературным данным [20]. В предложенной в [20] модели ФЛ при энергии, равной половине ширины запрещенной зоны, предполагается, что ФЛ возникает в результате рекомбинации электронов, захваченных антисвязывающими состояниями неправильных (и напряженных) связей в окрестности уровня Ферми около энергии половины запрещенной зоны, и дырок в состояниях урбаховского края на вершине валентной зоны. Неправильные связи (в нестехиометрических молекулярных фрагментах, содержащих гомополярные связи), по-видимому, являются доминирующими дефектами в ковалентных халькогенидных полупроводниках, таких как $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$.

В спектрах люминесценции стекол системы As–S, модифицированных Yb, имеются две полосы в ближней ИК-области (около 980 и 1060 нм, возбуждение при длине волны 980 нм, комнатная температура). Эти полосы соответствуют переходам, которые характерны для ионов Yb^{3+} .

Халькогенидные стекла являются диамагнетиками. Введение примесей переходных и редкоземельных металлов изменяет магнитные свойства стекол. Так, ранее нами было установлено, что при полях около 5Т наблюдается зависимость $M(T)$, характерная для парамагнетиков и ферромагнетиков в парамагнитной области температур [16].

II. ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ПОЛИМЕРОВ

Пленки двухкомпонентных нанокомпозигов на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников и фталоцианинов металлов получали одновременной конденсацией компонентов на поверхность подложек в вакууме.

элементами приводит к понижению температуры стеклования. Сопоставление спектров комбинационного рассеяния свидетельствует, что при введении в стекла состава As_2S_3 переходных и редкоземельных металлов наблюдается изменение относительной концентрации основных и нестехиометрических структурных элементов, характерных для стекол [17].

Пики фотолюминесценции (ФЛ) исходных стекол As_2S_3 , а также стекол, легированных переходными металлами (Cr, Mn), имеют энергию, приблизительно равную половине ширины оптической запрещенной

В качестве матрицы использовали двух- и трехкомпонентные халькогенидные стеклообразные полупроводники. При термическом испарении двух компонентов в вакууме их молекулярные пучки регистрировали раздельно с помощью кварцевого резонатора. В качестве подложек использовали кремний, германий, плавленый кварц. Морфологию поверхности пленок контролировали методом атомно-силовой микроскопии (рис. 2). Оптические свойства пленок исследовали в области 190–1100 нм. Установлено, что в случае композитов наблюдается сдвиг края пропускания в коротковолновую область. В спектрах сохраняются полосы, характерные для фталоцианинов. В окружении матрицы халькогенидного стеклообразного полупроводника атом металла может участвовать в образовании дополнительных координационных связей с атомами одного из халькогенов матрицы. Сдвиг края поглощения композитов можно объяснить образованием координационных связей металла с молекулами фталоцианина.

В качестве исследуемого полимерного материала как регистрирующей среды был выбран полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК). Тонкие пленки были нанесены методом полива из раствора на программируемой установке центрифужного вращения, что обеспечило получение слоев с необходимой равномерностью путем соответствующего подбора условий полива, выбора растворителя и вязкости раствора.

Поскольку полимерный материал чувствителен только в УФ-области, его спектральную чувствительность было необходимо расширить до длины волны используемого лазера. Для обеспечения сдвига спектральной чувствительности в синюю область в образцы вводили сенсibiliзирующий краситель – иодоформ CHI_3 . Зависимость фоточувствительности нанесенных пленок от содержания иодоформа была исследована ранее [19], и было установлено, что оптимальная концентрация иодоформа составляет ~10 масс. %. Полученные пленки исследовали методами УФ-ВИД спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии. Пленки имели высокую прозрачность (>80 %) в видимой и УФ-областях. Исследования тонких пленок показали их однородность и хорошее качество поверхности.

Запись голограммных дифракционных элементов проводили при комнатной температуре при длине волны $\lambda = 473$ нм, мощность лазерного излучения составляла $W = 100$ мВт. Отношение интенсивности пучков было равно 1 : 1, пространственная частота интерференционной картины составляла

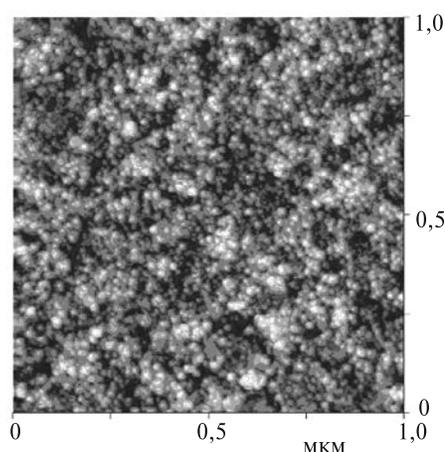


Рис. 2. АСМ изображение поверхности пленок двухкомпонентных нанокompозитов на основе ХС и фталоцианинов металлов

~900 лин/мм. После записи голограммных дифракционных решеток проводили селективное травление для получения поверхностного рельефа. Дифракционную эффективность в пропускании при длине волны 633 нм определяли как отношение интенсивности света первого порядка дифракции к интенсивности падающего излучения $\eta = I_1/I_2$ 100 %. Для формирования поверхностного рельефа проводили селективное травление экспонированных слоев в четыреххлористом углероде.

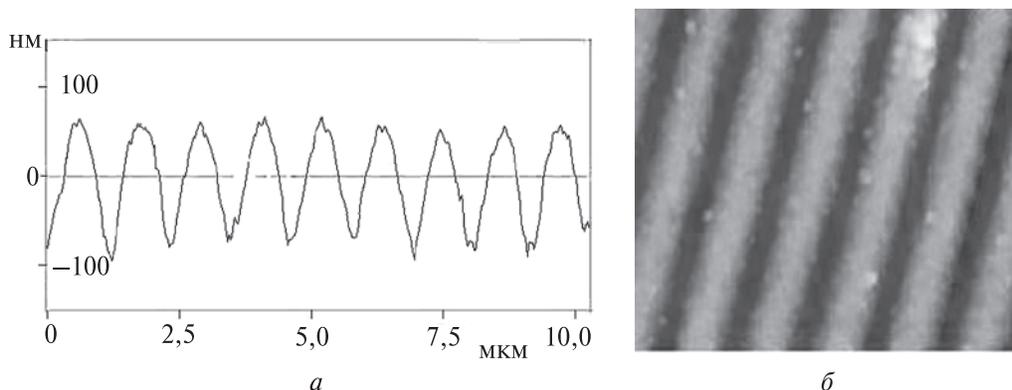


Рис. 3. Голограммные решетки, полученные на основе пленок полиэпоксипропилкарбазола: профиль решетки (а), АСМ изображение поверхности решеток (б).
Пространственная частота ~900 лин/мм

В результате селективного травления решеток была достигнута дифракционная эффективность ~18 %. Высота рельефа полученных решеток (рис. 3, а) составляла ~140 нм, что дает глубину модуляции рельефа $h/d \sim 0,12$ (h – высота рельефа, d – период решетки). Данные атомно-силовой микроскопии показали хорошее качество рельефа решеток (рис. 3, б).

Полученные результаты свидетельствуют, что исследованные карбазолсодержащие тонкопленочные полимерные структуры перспективны для использования в качестве регистрирующих сред в голографии, для изготовления различных голограммных оптических элементов.

III. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

Аморфные многослойные наноструктуры ($As_{40}S_{60}-Se$, $Ge_5As_{37}S_{58}-Se$) были получены вакуумным термическим испарением на вращающуюся подложку из двух изолированных испарителей с $As_{40}S_{60}$ или $Ge_5As_{37}S_{58}$ и Se при комнатной температуре в одном вакуумном цикле нанесения. Технология позволяла наносить тонкие пленки толщиной от 0,005 до 3,0 мкм. Контроль толщины в процессе термического испарения осуществляли с помощью интерференционного сенсора при длине волны $\lambda = 0,95$ мкм. Перекрываемая часть образцов состояла из чередующихся нанослоев $As_{40}S_{60}$ (или $Ge_5As_{37}S_{58}$) и Se толщиной

7–10 нм. Общее число нанослоев было ~ 200 . Внешние и внутренние кольца слоев соответствовали Se и $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (или $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$) соответственно. Контрольные слои Se и $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (или $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$) наносили в то же время на подложку через маски и использовали для контроля состава и получения нужного соотношения толщин нанослоев разного состава в одном модуляционном периоде. Результирующая структура ($\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ –Se или $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ –Se) имела общую толщину 1700–2000 нм с периодом модуляции состава 17–20 нм.

Оптическое пропускание образцов измеряли в области 200–900 нм. Значения оптических постоянных, толщины, величины запрещенной зоны были рассчитаны из данных по пропусканию с использованием метода Сванпула. Анализ проводили в рамках одноосцилляторной модели. Проводили также контроль толщины пленок методом атомно-силовой микроскопии. Структурные свойства полученных пленок исследовали методом комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии.

Запись голограммных дифракционных решеток проводили при длине волны $\lambda = 532$ нм с одновременным измерением дифракционной эффективности решеток в первом дифракционном порядке при длине волны $\lambda = 650$ нм. Типичная зависимость дифракционной эффективности решеток от времени экспозиции при записи на многослойных наноструктурах на основе халькогенидов показана на рис. 4, а. Дифракционная эффективность полученных решеток была в пределах 20–30 %. Методом атомно-силовой микроскопии было выявлено высокое качество поверхности решеток (рис. 4, б).

Полученные данные показали, что изменение характеристик многослойных наноструктур на основе халькогенидов под действием облучения может быть использовано для получения оптических элементов и записи информации.

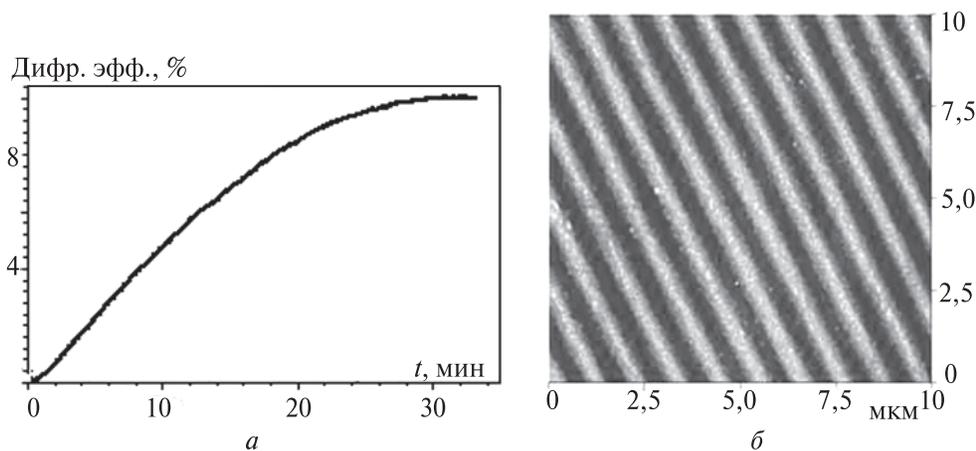


Рис. 4. Зависимость дифракционной эффективности решеток от времени экспозиции многослойной наноструктуры $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ –Se (а). АСМ изображение поверхности решеток (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено влияние условий легирования переходными или редкоземельными металлами (Cr, Mn, Yb) на оптические, тепловые, люминесцентные и магнитные свойства халькогенидных стекол системы As–S. Показано, что ХС могут использоваться как матрицы для редкоземельных элементов (Yb), что обеспечивает возможность одновременного изменения люминесцентных и магнитных свойств стекол системы As–S.

Показана возможность прямой записи поверхностного рельефа без использования процессов селективного травления на тонкопленочных многослойных нанокompозитах на основе халькогенидных стекол и получения композитов халькогенидное стекло – полимеры, фталоцианины металлов, а также возможность создания поверхностных рельефов оптических элементов с применением селективного травления, что свидетельствует о перспективности использования этих материалов в качестве высокоразрешающих регистрирующих сред для получения элементов оптики и оптоэлектроники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Стронский А. В., Тельбиз Г. М., Олексенко П. Ф. Свойства и применения халькогенидных стекол // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2013. Т. 48. С. 30–53.
2. Kohoutek T., Orava J., Hrdlička M. [et al.]. Planar Quarter Wave Stacks Prepared from Chalcogenide Ge-Se and Polymer Polystyrene Thin Films // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68. P. 2376–2380.
3. Balan V., Vigreux C., Pradel A. [et al.]. Waveguides Based Upon Chalcogenide Glasses // J. Optoelectronics and Adv. Mat. 2001. Vol. 3. P. 367–372.
4. Kim S. H., Hwangbo C. K. Design of omnidirectional high reflectors with quarter-wave dielectric stacks for optical telecommunication bands // Applied Optics. 2002. Vol. 41. P. 3187–3192.
5. De Corby R. G., Nguen, N. T., Dwivedi P. K. [et al.]. Planar omnidirectional reflectors in chalcogenide glass and polymer // Optics Express. 2005. Vol. 13. P. 6228–6233.
6. De Corby R. G., Ponnampalam N., Pai M. M. [et al.]. High index contrast waveguides in chalcogenide glass and polymer // IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron. 2005. Vol. 11. P. 539–546.
7. Clement T. J., Ponnampalam N., Nguen N. T. [et al.]. Improved omnidirectional reflectors in chalcogenide glass and polymer by using the silver doping technique // Optics Express. 2006. Vol. 14. P. 1789–1793.
8. Kohoutek T., Wagner T., Orava J. [et al.]. Multilayer Planar Structures Prepared from Chalcogenide Thin Films of As-Se and Ge-Se Systems and Polymer Thin Films using Thermal evaporation and Spincoating Techniques // J. Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354. P. 529–532.
9. Bormashenko E., Pogreb R., Pogreb Z. [et al.]. Development of new infrared filters based on the «sandwich» polymer- chalcogenide-polymer composites // Physica Status Solidi B. 2009. Vol. 246. P. 1842–1865.

10. Kim S. H., Hwangbo C. K. Design of Omnidirectional High Reflectors with quarter-Wave Dielectric Stacks for Optical Telecommunication Bands // Optics Letters. 1998. Vol. 23. P. 1573–1575.
11. Iovu M. S., Andriesh A. M., Buzurniuc S. A. [et al.]. Optical properties of As_2S_3 : Pr and As_2Se_3 : Dy amorphous composites // Digest J. of Nanomaterials and Biostructures. 2007. Vol. 2, № 2. P. 201–206.
12. Kokenyesi S. Amorphous chalcogenide nano-multilayers: research and development // J. Optoelectronics and Adv. Mat. 2006. Vol. 8, № 6. P. 2093–2096.
13. Stronski A., Akimova E., Paiuk A. [et al.]. Surface relief formation in $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ -Se nanomultilayers // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 4096, № 2. P. 43–48.
14. Iovu M. S., Shutov S. D., Andriesh A. M. [et al.]. Spectroscopic studies of bulk As_2S_3 glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2001. Vol. 3, № 2. P. 443–454.
15. Trnovcova V., Frumar I., Lezal D. Influence of doping on physical properties of vitreous As_2Se_3 // J. Non-Cryst. Solids. 2007. Vol. 353. P. 1311–1314.
16. Gubanova A., Kryskov Ts., Paiuk O. [et al.]. Some magnetic properties of chalcogenide glasses As_2S_3 and As_3Se_3 doped with Cr, Mn, and Yb // Mold. J. Phys. Sci. 2009. Vol. 8, № 2. P. 178–185.
17. Stronski A. V., Paiuk O. P., Strelchuk V. V. [et al.]. Photoluminescence of As_2S_3 doped by Cr and Yb // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. 2014. Vol. 17, № 4. P. 341–345.
18. Stronski A. V., Stetsun A. I., Sklenar A., Shepeljavi P. E. Raman spectra of Ag- and Cu photodoped $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ films // J. Non-Cryst. Solids. 2000. Vol. 270, № 1–3. P. 129–136.
19. Andries A., Abaskin V., Achimova E. [et al.]. Application of carbazole-containing polymer materials as recording media // Phys. Status Solidi A. 2011. Vol. 208, № 8. P. 1837–1840.
20. Tanaka K. Photoluminescence in chalcogenide glasses: revisited // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2013. Vol. 15, № 11–12. P. 1165–1178.

Поступила в редакцию 24.12.2014