

05;06;07

Структура и нелинейные оптические свойства пленок селенида цинка

© А.В. Хомченко

Институт прикладной оптики АН Белоруссии,
212793 Могилев, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 19 марта 1996 г.)

Исследованы линейные и нелинейные свойства поликристаллических пленок селенида цинка в зависимости от условий их осаждения. Показана корреляция величины комплексного нелинейного показателя преломления и размеров кристаллитов в осаждаемой пленке, что позволяет рассматривать локализацию электронов на поверхностных состояниях кристаллитов как возможный механизм оптической нелинейности в пленках селенида цинка при их возбуждении в полосе прозрачности на длине волны 633 нм.

Введение

Внимание к получению и исследованию свойств тонких пленок селенида цинка (ZnSe) обусловлено перспективами его применения в качестве материала для эффективного нелинейного преобразования оптических сигналов в устройствах обработки информации [1]. Оптическая нелинейность в поликристаллических полупроводниковых пленках обычно наблюдается при их возбуждении в области сильного поглощения либо его края. Однако в ряде случаев при плотности мощности возбуждающего излучения $\sim 1 \text{ Вт/см}^2$ на длине волны 633 нм регистрируются заметные светоиндуцированные изменения оптических свойств полупроводниковых тонкопленочных структур [2]. Так как проявление нелинейных свойств поликристаллических пленок связывают с их структурными особенностями [1], то в этой связи представляет интерес исследование оптической нелинейности в зависимости от структуры и степени кристалличности осаждаемых пленок.

Методика и результаты эксперимента

В работе приведены результаты исследования оптических свойств и структуры пленок селенида цинка, полученных высокочастотным распылением поликристаллической мишени ZnSe. Пленки толщиной до 1 мкм на подложках из оптического стекла К8, плавленого кварца и лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, плоскость (0001)) получены при температуре подложки, изменяющейся в интервале от 350 до 550 К, в атмосфере аргона при давлении 0.01 . . . 0.03 Па. Скорость осаждения рассчитывалась по измеренной толщине d ($\delta d = 10 \text{ нм}$).

При заданном типе подложки ее температура и скорость осаждения являются основными параметрами, определяющими свойства пленок. Зависимость скорости осаждения пленки V от температуры подложки T представлена на рис. 1 (кривая 1, подложка — плавленый кварц). Приведенная зависимость характерна для роста пленок A^2B^6 в квазизамкнутом объеме [3]. При этом уменьшение скорости осаждения пленок в интервале температур подложки до 460 К можно объяснить возрастанием десорбционного потока с поверхности подлож-

ки, а рост скорости осаждения при температурах подложки выше $T_k = 460 \text{ К}$ связан с увеличением коэффициентов поверхностной диффузии осаждаемых компонентов, что приводит к увеличению скорости осаждения пленки [3]. Таким образом, минимум на этой зависимости обусловлен действием двух противоположных процессов: увеличением поверхностной диффузии и активизацией процессов десорбции с ростом температуры подложки, которые и определяют структуру осаждаемой пленки.

Кристаллическая структура пленок анализировалась с помощью рентгеновского дифрактометра с длиной волны $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Типичный дифракционный спектр пленок ZnSe представлен на рис. 2, *a*. Дифрактограммы пленок, осажденных при различных температурах подложки, приведены на рис. 2, *b*. Пленки были поликристаллическими и во всех случаях кристаллиты имели кубическую структуру с преимущественной ориентацией по (022) параллельно подложке. Других структур при идентификации дифрактограмм не обнаружено.

Измерение оптического пропускания было выполнено с помощью спектрофотометра в диапазоне длин волн 300 . . . 1000 нм. Результаты для пленок, осажденных при различных температурах подложки, с учетом отражения и интерференционных эффектов представлены на рис. 3.

Для всех пленок характерно значительное изменение поглощения вблизи значения $\sim 450 \text{ нм}$, которое можно считать краем собственного поглощения. Наличие "ступенек" на кривых зависимости поглощения от длины волны связано с размерными эффектами, обусловленными поликристаллической структурой пленки [1].

Показатель преломления пленки n и коэффициент поглощения k на длине волны 633 нм определялись волноводным методом [4]. Зависимость n от температуры подложки T представлена на рис. 1 (кривая 2). Значение коэффициента поглощения k для различных пленок изменялось незначительно и было равным $2 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-3}$. Нелинейная оптическая постоянная n_2 и коэффициент нелинейного изменения поглощения k_2 были определены по методике, описанной в работе [2], т.е. по изменению распределения интенсивности в фурье-спектре отраженного от пленки светового пучка при вариациях его мощности в условиях самовоздействия на длине волны излучения 633 нм. Зависимость нелинейной постоянной

материала пленки n_2 от температуры ее осаждения представлена на рис. 1 (кривая 3). Значение нелинейного коэффициента k_2 изменялось в пределах $10^{-5} \dots 6 \cdot 10^{-7}$ (наблюдалось светоиндуцированное просветление пленки) и было также максимальным для пленок, выращенных при $T = 460$ К. Плотность мощности зондирующего излучения не превышала величины 10 Вт/см^2 ($\lambda = 633 \text{ нм}$). Тепловая нелинейность, оцененная в соответствии с [2], в данном случае была пренебрежимо мала.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования свойств пленок показали, что при скоростях осаждения более 5.0 нм/мин пленки имели низкий показатель преломления и размытый край собственного поглощения в спектрах поглощения, смещенный в длинноволновую область спектра. Последнее, вероятно, связано с несовершенством пленок и высокой концентрацией дефектов, обусловленных нарушением стехиометрии состава осаждаемого материала при повышении скорости роста. При скоростях осаждения менее 5.0 нм/мин показатель преломления пленок был близок к показателю монокристаллического ZnSe ($2.52 \dots 2.58$ [5]). В спектрах поглощения наблюдался крутой рост поглощения вблизи $\sim 450 \text{ нм}$. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствовали об осаждении ориентированной пленки селенида цинка. При скоростях осаждения меньших 4 нм/мин параметры пленок (показатель преломления, ширина запрещенной зоны, структура) практически не изменялись. Исходя из качества пленок и технологичности их нанесения скорость около $4.5 \dots 4.0 \text{ нм/мин}$ можно считать оптимальной. Все нижеприведенные результаты измерений были получены для пленок, изготовленных при такой скорости осаждения.

Наличие минимума на кривой зависимости показателя преломления от температуры подложки (рис. 1, кривая 2) и наблюдаемый сдвиг края собственного поглощения в сторону высоких частот в спектрах поглощения пленок, выращенных при $T = 460$ К (рис. 3, *a*), могут

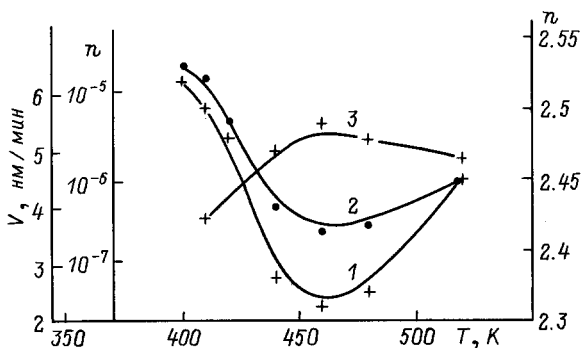


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения (1), показателя преломления пленки (2) и нелинейной оптической постоянной n_2 (3) от температуры подложки.

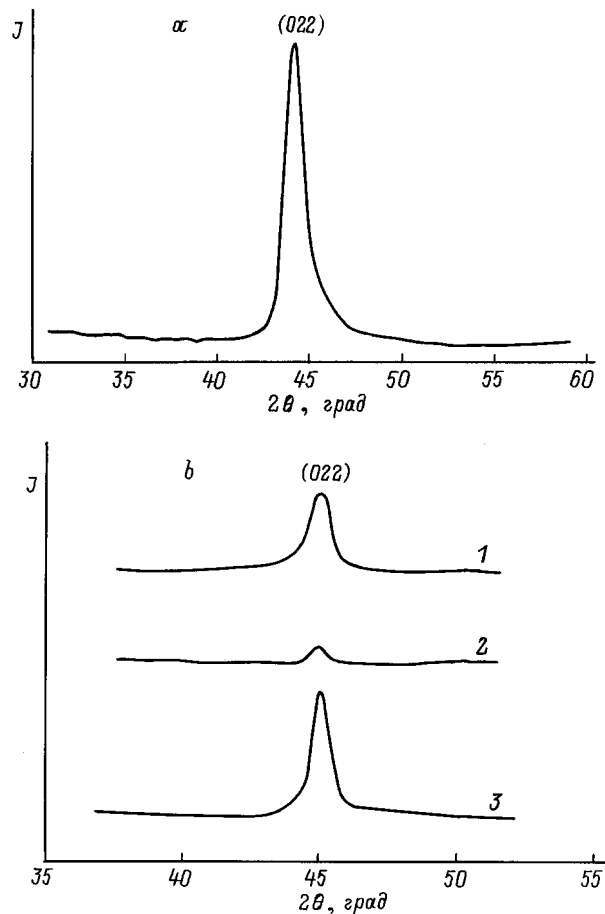


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок, осажденных на подложку из кварцевого стекла при различных температурах. *a* — 440 К; *b* — 410 (1), 460 (2), 520 К (3).

свидетельствовать о росте мелкодисперсных кристаллитов в пленке. При этом показатель преломления материала пленки равен 2.47 , а на дифрактограммах (рис. 2, *b*, кривая 2) отмечался широкий пик при 44° , характерный для селенида цинка и отвечающий ориентации (022).

Значительное ухудшение качества пленок ZnSe при температуре роста ниже 470 К отмечалось и авторами работы [6], которые исследовали свойства пленок, осажденных на подложки из селенида цинка. Однако в этой же работе отмечалось значительное улучшение качества слоев с понижением ростовых температур. В нашем же случае при температурах подложки ниже 460 К наблюдается улучшение кристаллического качества пленки на инородной подложке. Температуру роста ~ 460 К можно назвать критической с точки зрения качества пленок. Интересно, что пленки, полученные при температурах роста 410 К, имели лучшее кристаллическое качество в сравнении с пленками, выращенными при температуре выше 470 К. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

При осаждении пленок на подложки, изготовленных из различных материалов, их свойства существенно отличались. Так, в ряду подложек сапфир–стекло К8–

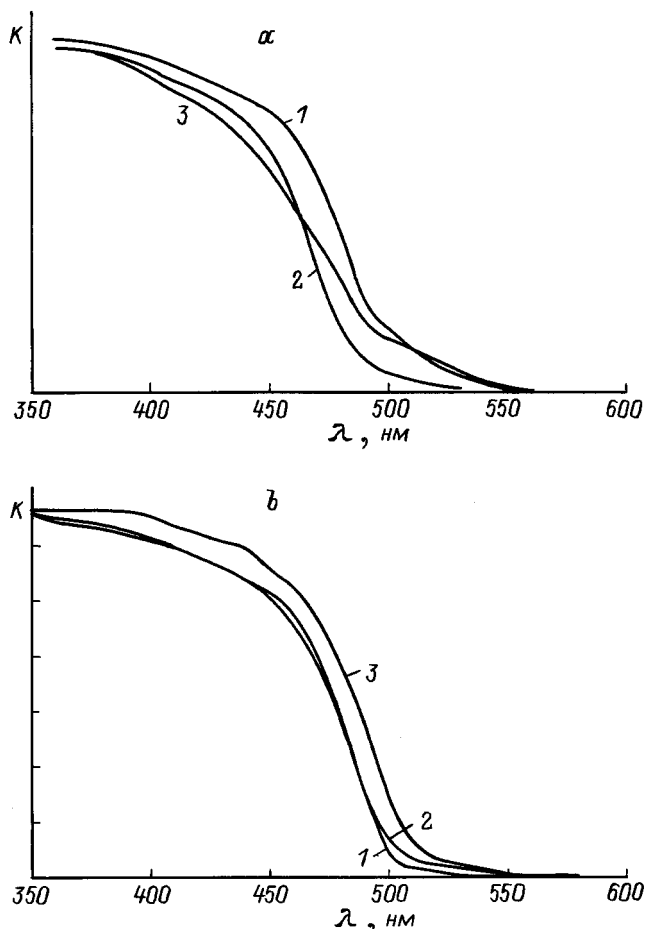


Рис. 3. Спектры поглощения пленок, осажденных при различных температурах на подложку из плавленого кварца (*a*) и на различные подложки (*b*). *a*: 1 — 410, 2 — 460, 3 — 520 К; *b*: 1 — плавленый кварц, 2 — стекло К8, 3 — сапфир; толщина пленок ~ 0.25 мкм.

плавленый кварц постоянная кристаллической решетки, оцененная по рентгеновским спектрам, уменьшалась от 5.71 до 5.66 Å, в спектрах поглощения (рис. 3, *b*) наблюдался сдвиг края собственного поглощения в высокочастотную область, показатель преломления пленки изменялся в диапазоне 2.51...2.48 ($T = 440$ К). При этом для более толстых пленок данные отличия были не столь значительными. Причина последнего не совсем ясна. Но можно согласиться с авторами работы [3], предположившими, что с увеличением толщины слоев выше некоторых значений уменьшается влияние подложки и следует ожидать перехода к росту пленок с термодинамически стабильной кубической модификацией. Это позволяет изготавливать ориентированные пленки на различных подложках при энергетически более выгодных низких температурах.

При исследовании нелинейных оптических свойств наиболее перспективными оказались пленки, выращенные в критических условиях, т. е. пленки, осажденные на подложки из плавленого кварца при температуре подложки ~ 460 К. Так как оптические нелинейные свойства

поликристаллических пленок связывают с размерными эффектами, обусловленными влиянием границ зерен [1], то была предпринята попытка оценить размеры кристаллитов в пленках. Оценка была выполнена двумя способами, давшими достаточно хорошо коррелируемые результаты. Размер зерен был определен по уширению рентгеновских линий [7] и изменялся в пределах от 19 до 7 нм при вариациях температуры подложки в исследуемом диапазоне. При этом минимальный размер зерна имели пленки, полученные при температуре подложки, равной 460 К. С другой стороны, размер кристаллитов можно оценить по "голубому сдвигу" края собственного поглощения. Такие оценки были выполнены с использованием подхода эффективных масс [8] с учетом влияния дисперсии размеров кристаллитов [9]. Ширина запрещенной зоны рассчитывалась по спектрам поглощения в предположении прямых переходов. Хотя применение данной модели, являющейся не вполне адекватной синтезированным структурам, для нашего случая не совсем корректно и эти расчеты носили оценочный характер, были получены размеры кристаллитов $\sim 12 \dots 7$ нм, которые близки к данным рентгеноструктурных измерений. При этом минимальный размер зерна имели пленки, полученные при критической температуре. Уменьшение же размеров кристаллитов приводит к увеличению плотности поверхностных состояний в объеме пленки, что и обуславливает повышение комплексной нелинейной постоянной.

Заключение

Получены ориентированные поликристаллические пленки селенида цинка на аморфной подложке, при этом обнаружено существование критической температуры с точки зрения качества осаждаемой пленки.

Исследованы линейные и нелинейные свойства пленок в зависимости от условий их осаждения. Показана корреляция величины комплексной нелинейной постоянной и размеров кристаллитов в осаждаемой пленке. Последнее позволяет рассматривать локализацию электронов на поверхностных состояниях кристаллитов как возможный механизм оптической нелинейности в пленках селенида цинка при их возбуждении в полосе прозрачности излучением с длиной волны 633 нм.

Автор выражает благодарность А.И. Войтенкову и А.С. Борбицкому за плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Апанасевич С.П., Гончарова О.В., Карпушко Ф.В., Синицин Г.В. // ЖПС. 1987. Т. 47. С. 200–225.
- [2] Сотский А.Б., Хомченко А.В., Сотская Л.И. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 16. С. 49–54.
- [3] Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A^2B^6 . Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. 310 с.

- [4] Редько В.П., Романенко А.А., Сотский А.Б., Хомченко А.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 4. С. 14–18.
- [5] Кристаллические оптические материалы. Каталог / Под ред. Г.Т. Петровского. М.: Дом оптики, 1982. С. 27–28.
- [6] Yodo T., Koyota T., Ueda H., Yamashita K. // J. Appl. Phys. Vol. 65. N 7. P. 2728–2733.
- [7] Уманский Я.С., Сканов Ю.А., Шанов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 631 с.
- [8] Drus L. // IEEE Jof Quant. Electr. 1986. Vol. 22. N 9. P. 1909–1915.
- [9] Эфрос Ал.Л., Эфрос А.А. // ФТП. 1982. Т. 16. Вып. 7. С. 1209–1214.