

Caracterización óptica del fenómeno del fotoaclorado irreversible en películas vítreas calcogenuras de composición GeS₂

A. M. BERNAL-OLIVA, J. M. GONZÁLEZ-LEAL, E. MÁRQUEZ Y P. VILLARES

Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apdo. 40, 11510-Puerto Real, Cádiz

Se han estudiado los cambios fotoinducidos en el coeficiente de absorción y en las constantes ópticas de películas delgadas amorfas de GeS₂, depositadas oblicuamente. Se ha observado un incremento anómalo en el espesor, dependiendo la magnitud de esta fotoexpansión del ángulo de deposición. Se ha detectado un cambio máximo en el espesor del 14 % en la película de GeS₂ depositada con 45° de incidencia. El fotoaclorado conlleva un aumento del valor del "gap" óptico, en algunos casos cercano a 0.4 eV. El fotoaclorado de las películas amorfas de GeS₂, iluminadas en aire, viene acompañado por una foto-oxidación: se ha detectado una capa de óxido, de espesor menor que ≈ 30 nm, sobre la película amorfa de GeS₂, que actúa como un *catalizador* del fenómeno fotoinducido en estudio.

Palabras clave: Calcogenuros, láminas delgadas, borde de absorción, gap óptico, fotoaclorado

Optical characterization of the irreversible photobleaching phenomenon in chalcogenide glass films of the composition GeS₂.

The photoinduced shift in the optical absorption edge and the changes in the optical constants have been studied in obliquely deposited thin films of amorphous GeS₂. An anomalously large increase in thickness has been observed, and the magnitude of this photoexpansion effect is dependent on angle of deposition. A maximum change in thickness of 14 % has been determined in 45°-incidence GeS₂ films. The photobleaching leads to an increase of the value of the optical gap, in some cases near to 0.4 eV. The photobleaching of amorphous GeS₂ films, illuminated in air, was found to be accompanied by photo-oxidation: an oxide layer less than ≈ 30 nm thick was detected on the amorphous GeS₂ film. This very thin layer acts as a *catalyst* for the photoinduced phenomenon under study.

Key words: Chalcogenides, thin films, absorption edge, optical gap, photobleaching.

1. INTRODUCCION

Los fenómenos fotoinducidos en los materiales calcogenuros amorfos han sido objeto de extensos estudios, tanto desde el punto de vista tecnológico, como en el intento de comprensión de la naturaleza de tales efectos. Las películas evaporadas (vírgenes), cuando son iluminadas con fotones de energía cercana al gap óptico del material, muestran generalmente un desplazamiento del borde de absorción hacia el azul o el rojo. Este desplazamiento puede ser *borrado* por medio de un recocido en el caso reversible, o no, en el caso del proceso irreversible. Las películas delgadas poseen una alta densidad de defectos, tales como "dangling bonds" y "voids", y muestran un más alto grado de desorden que los materiales másicos. La respuesta de las películas delgadas calcogenuras a la exposición a la luz o al recocido se manifiesta principalmente a través de cambios estructurales, en los cuales tienen gran importancia los defectos intrínsecos del material (1).

En general, las características estructurales, y las propiedades eléctricas y ópticas de las películas calcogenuras cambian con el fotoaclorado. En este trabajo se va a caracterizar ópticamente el fenómeno del fotoaclorado irreversible, en películas delgadas de GeS₂, utilizando un método propuesto por

Swanepoel (2), y que ha sido aplicado ampliamente por Márquez y colaboradores (3-5) en una extensa gama de vidrios calcogenuros. Dicho método está basado exclusivamente en los espectros de transmisión óptica de las láminas en estudio y es, obviamente, capaz de caracterizar las películas (es posible determinar el espesor, el índice de refracción y el coeficiente de absorción), sin dañarlas, pues utiliza tan sólo los extremos interferenciales que aparecen en dichos espectros de transmisión. Esto nos permite estudiar las películas antes y después de iluminar y observar, así, los cambios producidos por el fotoaclorado de las muestras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras

El lingote vítreo fue preparado por síntesis directa de los correspondientes elementos, introducidos en una ampolla de cuarzo, sellada al vacío. Dicha ampolla se mantuvo a una temperatura de 900 °C durante 4 h y, posteriormente, enfriada al aire. Las películas delgadas fueron preparadas mediante la técnica de evaporación térmica en vacío del material másico,

sobre substratos vítreos (portaobjetos de microscopio BDH). Este proceso de evaporación térmica fue llevado a cabo en un evaporador (Edwards, modelo E306A) a una presión de $\approx 10^{-6}$ Torr, empleando para ello un crisol de cuarzo. Para observar adecuadamente el fenómeno del fotoaclorado en las películas calcogenuras, estas deben tener una marcada estructura columnar (6), y esto sólo se consigue disponiendo los substratos, alejados convenientemente de la normal a la fuente de evaporación. Así, dispusimos los substratos de tal forma que el ángulo de incidencia del vapor con respecto a la normal al substrato, variaba desde aproximadamente 0° hasta 45° . Esta configuración no nos permite obtener los mismos espesores en todas las películas, así que, como más adelante se detallará, las que han sido preparadas con menos inclinación, y consecuentemente están más cerca del foco de evaporación, son las que poseen mayor espesor. La velocidad de deposición se mantuvo aproximadamente constante, y con un valor cercano a 0.4 nm s^{-1} . Esta velocidad de deposición tan baja da lugar a una composición final de la película muy cercana a la del material másico (7) (mediante análisis-EDAX se ha confirmado que la estequiometría de la película es la deseada, dentro del 1% atómico). Por otro lado, el carácter cristalino de las películas fue verificado mediante difracción de rayos-X. Los espesores de las láminas de GeS_2 preparadas abarcan el rango desde 500 nm hasta 1700 nm.

2.2. Caracterización óptica de las películas

Los espectros de transmisión óptica a incidencia normal fueron obtenidos haciendo uso de un espectrofotómetro de doble haz, UV/VIS/NIR (Perkin-Elmer, modelo Lambda-19) y el rango de longitudes de onda analizados se extiende desde 350 nm hasta 2200 nm. Como lo que se pretende es, mediante el método de Swanepoel, determinar la variación en el espesor y en las constantes ópticas n y k , es necesario medir en la misma zona de la muestra, para que así, cualquier cambio en el espesor o en las constantes ópticas, pueda ser asignado exclusivamente al efecto que acompaña a la iluminación de las películas. Hay que enfatizar que el espesor de las películas se ha determinado en todos los casos, con un error menor del 2%, demostrando así la bondad del método.

2.3. Proceso de iluminación

Las muestras, una vez depositadas, fueron iluminadas durante 6 h con una lámpara de Hg (a través de un filtro de IR) y la intensidad empleada fue de $\approx 30 \text{ mW/cm}^2$. La iluminación se realizó en aire, y a una temperatura de $\approx 25^\circ\text{C}$. Antes de iluminarlas, se mantuvieron en un lugar oscuro y seco, pues si se mantienen *bajo condiciones normales de laboratorio* (por ejemplo, humedad relativa 70-80%) tienden a hidrolizarse, lo cual es reconocible fácilmente por el olor de las películas a sulfuro de hidrógeno.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Primeramente hay que señalar que el fenómeno del fotoaclorado depende en gran medida de la concentración de oxígeno existente en la atmósfera circundante a la muestra. Así, el trabajo de Tichy y colaboradores (8) ha demostrado que la

magnitud de este fotoaclorado depende claramente de la presión del aire, de tal forma que cuanto mayor es la presencia de oxígeno, más destacado es el proceso de fotoaclorado. Este fenómeno viene acompañado, obviamente, de un incremento en el valor del gap óptico, E_g^{opt} , y, además, este fotoaclorado es irreversible en el sentido de que un recocido no es capaz de restablecer el estado anterior (el mismo valor de E_g^{opt}). Tichy y colaboradores postulan dos posibles explicaciones del origen del fotoaclorado: la primera de ellas plantea que el fenómeno puede ser debido a un incremento en la densidad de enlaces heteropolares (es decir, una transición hacia un estado más estable), y la segunda mantiene que el origen del fotoaclorado radica en una incorporación de oxígeno dentro de la matriz de Ge-S de la película amorfa. Finalmente sostienen que es la segunda causa la que produce el fotoaclorado, y en esto coinciden con Tanaka (9). Por tanto, parecía razonable pensar que la foto-oxidación y/o la hidrólisis está en el origen del fotoaclorado y, para demostrar esta hipótesis, estudiaron los espectros de infrarrojos de las láminas de GeS_2 , antes y después de iluminarlas, y observaron, tras la iluminación, una serie de bandas vibracionales que antes no aparecían: estas bandas se manifiestan a 870 cm^{-1} , 825 cm^{-1} y 800 cm^{-1} . Según dichos autores, la primera de esas bandas es debida a la presencia de unidades cristalinas de GeO_2 en la superficie de la película, mientras que la segunda y tercera bandas pueden explicarse suponiendo también la presencia de oxígeno dentro de la matriz vítrea. Yendo más lejos, ellos suponen que todas esas bandas pueden, en primera aproximación, ser adscritas a una capa superficial compuesta por un "cluster" de nueve átomos, $\text{S}_{3-x}\text{O}_x\text{Ge-O-GeO}_x\text{S}_{3-x}$, donde $x = 3$ para el GeO_2 , y $x = 0, 1, 2$ para el resto. Posteriores investigaciones, llevadas a cabo por Spence y Elliott (10), han coincidido en estas conclusiones, argumentando, además, que si bien la presencia del oxígeno no es la causa que produce intrínsecamente el fenómeno del fotoaclorado en las láminas de GeS_2 , éste sí actúa como un claro *catalizador* del proceso, pues se ha comprobado que para presiones en torno a 10^{-5} Torr, el fotoaclorado es ciertamente mucho menos acusado.

De todas las películas preparadas, estudiamos las que fueron depositadas con 10° , 15° , 35° , 40° y 45° de inclinación. Como se dijo anteriormente, la magnitud del fotoaclorado depende en gran medida de la estructura columnar de la película, siendo esta estructura tanto más acusada cuanto mayor es la inclinación con la que ha sido realizada la deposición (10). Así, el fenómeno será más notable para la película depositada con una inclinación de 45° . En la Fig. 1 pueden verse tanto los espectros de transmisión, antes y después de iluminar, como el desplazamiento de los mismos en detalle, en la zona de fuerte absorción (zona libre de interferencias). Se puede observar claramente cómo la zona de fuerte absorción de la película se desplaza, al ser iluminada, hacia longitudes de onda más cortas. También se puede observar con claridad, cómo el ancho de las franjas interferenciales (directamente relacionado con la diferencia entre los índices de refracción de la película calcogenura y del substrato) disminuye; es decir, con el fotoaclorado el índice de refracción de la película claramente disminuye. Por otro lado, una vez caracterizadas todas las películas en estudio, se pudo concluir que estas aumentaban notablemente de espesor al ser iluminadas (en algunos casos hasta cerca de 150 nm), como se desprende de la tabla I. También se deduce que, en términos generales, el aumento del espesor relativo es mayor a medida que aumenta la inclinación en el proceso de deposición de las películas, llegando a alcanzar en algunos casos hasta un 14%.

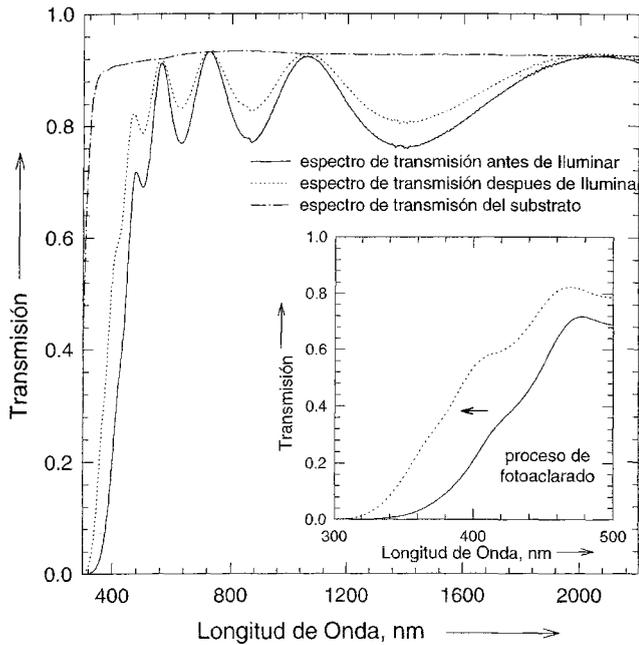


Fig. 1. Espectros de transmisión óptica, antes y después de iluminar, de una película depositada con 45° de inclinación.

Una vez obtenidos los índices de refracción correspondientes a cada uno de los extremos interferenciales, siguiendo el método propuesto por Swanepoel, éstos fueron ajustados a la relación de dispersión de Wemple y DiDomenico (11-12):

$$n^2(E) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad [1]$$

donde E_0 es la llamada energía del oscilador y E_d la energía de dispersión. Representando $(n^2 - 1)^{-1}$ frente a E^2 se obtiene una línea recta, y del análisis de regresión se determinan tanto los valores de los parámetros E_0 y E_d . En la Fig. 2 se muestra este ajuste para la película correspondiente a 45° de inclinación, antes y después de iluminarla. En esa misma figura se indican los valores de E_0 y E_d , así como el valor del índice de refracción obtenido mediante la extrapolación hacia $E = 0$, $n(0)$, para ambos estados. Una vez calculados estos parámetros ópticos, de la ecuación de dispersión [1] se puede obtener el valor del índice de refracción para cada longitud de onda. En la Fig. 2 se muestran las curvas de dispersión para ambos estados (junto con los índices de refracción asociados a cada uno de los extremos interferenciales).

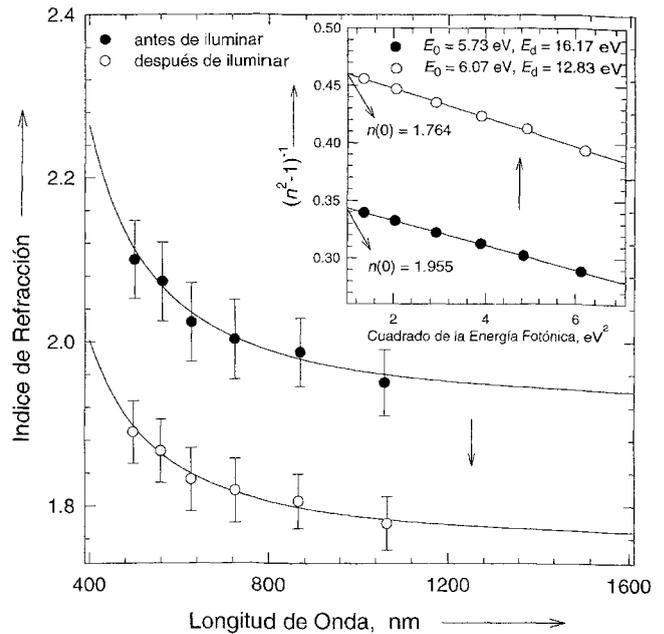


Fig. 2. Dispersión del índice de refracción para la película depositada con 45° de inclinación, antes y después de iluminar. En la fig. también se muestra el ajuste lineal correspondiente a la relación de Wemple y DiDomenico, para esta misma película en los dos estados.

Así mismo, Wemple y DiDomenico han encontrado que la energía de dispersión E_d , obedece una relación empírica sencilla,

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad [2]$$

donde β es una constante que, para los materiales covalentes, (tanto amorfos como cristalinos), tiene un valor de 0.37 ± 0.04 eV; N_c es el número de cationes, vecinos más cercanos al anión; Z_a es la valencia química del anión y, finalmente, N_e es el número efectivo de electrones de valencia por anión (11). Así, encontrado el valor de E_d y teniendo en consideración que, para el caso de GeS₂, $N_e = 8$ y $Z_a = 2$, es posible encontrar el valor de N_c . De la tabla I, se desprende que al fotoaclorar disminuye notoriamente el valor de E_d en todas y cada una de las películas analizadas, lo cual implica que disminuye también el correspondiente valor de N_c . Este hecho está de acuerdo con lo encontrado por Tichy y colaboradores (1), que afirman que la introducción de oxígeno en la matriz de Ge-S da lugar a que baje notablemente el grado de coordinación.

Siguiendo con la caracterización óptica, se obtuvieron los valores del coeficiente de absorción, α que aparecen represen-

TABLA I

VALORES DEL ESPESOR, "GAP" ÓPTICO, PARÁMETROS DE DISPERSIÓN, E_0 Y E_d , E ÍNDICE DE REFRACCIÓN EXTRAPOLADO PARA ENERGÍA $E = 0$ DE LAS PELÍCULAS PREPARADAS, PARA CADA UNO DE LOS ESTADOS, EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE DEPOSICIÓN CON EL QUE HAN SIDO OBTENIDAS

Ángulo de inclinación	Espesor (nm)		Gap (eV)		$n(0)$		E_0 (eV)		E_d (eV)	
	(antes)	(después)	(antes)	(después)	(antes)	(después)	(antes)	(después)	(antes)	(después)
10	1617	1762	2.16	2.28	2.100	1.948	5.42	5.36	18.48	14.99
15	1542	1648	2.18	2.30	2.097	1.974	5.48	5.42	18.62	15.71
35	682	752	2.29	2.43	2.186	2.003	5.57	4.46	21.04	16.44
40	625	716	2.32	2.54	2.055	1.872	5.48	6.21	17.65	15.56
45	537	599	2.57	2.96	1.955	1.764	5.73	6.07	16.17	12.80

tados, para ambos estados, en la Fig. 3. Por otro lado, el coeficiente de absorción en la zona de fuerte absorción ($\alpha > \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$) responde a la expresión dada por Tauc (13):

$$\alpha(E) = \frac{K(E - E_g^{\text{opt}})^2}{E} \quad [3]$$

donde K es una constante, independiente de la energía. El gap óptico se calcula mediante extrapolación, de la representación gráfica de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E , tal y como se muestra en la Fig. 3. En esta misma figura se observa el significativo aumento de E_g^{opt} como consecuencia del fenómeno de fotoaclorado. El aumento del gap óptico es tanto mayor cuanto mayor es el ángulo de inclinación con el cual ha sido depositada la película, tal y como se desprende de la Tabla I. Estos resultados son coincidentes con los presentados, por un lado, en los trabajos de Elliott y colaboradores (10, 14), y por otro, por Tichá y colaboradores (1, 15).

En el presente estudio se ha encontrado que, tras el periodo de iluminación, en las películas tenía lugar la formación de una capa superficial sobre la película de GeS_2 que, presumiblemente, es la capa de $\text{S}_{3-x}\text{O}_x\text{Ge-O-GeO}_x\text{S}_{3-x}$ (con $x = 0, 1, 2, 3$), reseñada en la literatura. Dicha capa debe poseer un índice de refracción inferior al índice de refracción de la película calcogenura, reduciendo de esta forma la reflexión óptica del sistema (y aumentando su transmisión), como se muestra en la Fig. 4. Obviamente, a estos espectros no se les puede aplicar el tratamiento propuesto por Swanepoel, pero, sin embargo, mediante simulación computacional utilizando un modelo de dos capas, se ha determinado que el espesor de la película de óxido debe encontrarse comprendido entre 5 nm y 30 nm, siendo coherente con los resultados señalados por Goldschmidt (16). Hay pues que enfatizar el carácter de *catalizador* del oxígeno, tal y como se menciona en la literatura; el oxígeno da lugar a la creación de una capa superficial que disminuye la reflexión, y ésta hace que la intensidad luminosa que llega al sistema sea transmitida en mayor cantidad, lo que es ciertamente beneficioso desde el punto de vista de la activación del proceso de fotoaclorado. Por último, mediante simulación computacional, también se ha encontrado que esta película de óxido, por muy gruesa que pueda llegar a ser, no introduce cambios en la zona de fuerte absorción, de lo que se desprende que la presencia de esta capa no repercute en la correcta determinación del gap óptico.

4. CONCLUSIONES

En primer lugar, se ha logrado caracterizar ópticamente, de forma sistemática, el fenómeno del fotoaclorado irreversible en películas delgadas del material vítreo GeS_2 , lo que ha permitido conocer con exactitud como varían las distintas magnitudes ópticas con la iluminación. En segundo lugar, se ha encontrado que, tras el fotoaclorado, el espesor de las películas aumentaba de forma muy apreciable y, juntamente con este aumento de espesor, tiene lugar la formación de una película superficial de óxido, de un espesor comprendido entre 5 nm y 30 nm, que reduce la reflexión del sistema, actuando de esta forma como un *amplificador* del fenómeno en estudio. En tercer lugar, se ha determinado que el grado de coordinación del material calcogenuro disminuye ostensiblemente con la iluminación, lo que puede conllevar una ruptura de enlaces heteropolares, presu-

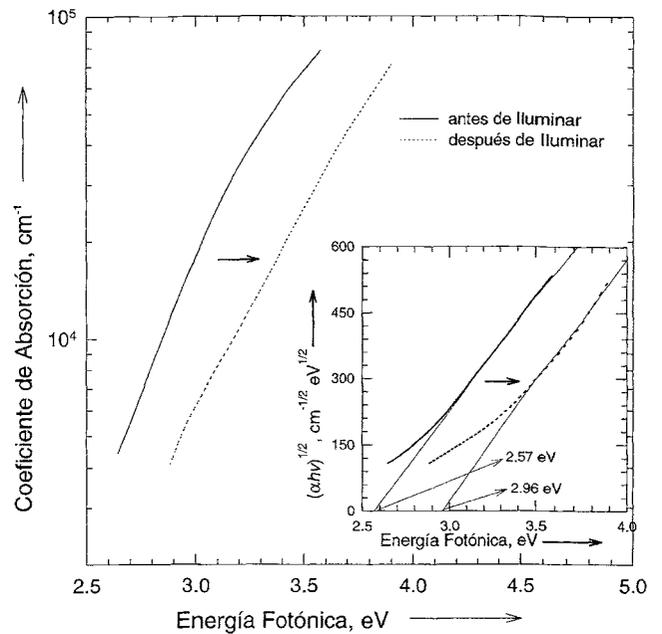


Fig. 3. Borde de absorción para la película depositada con 45° de inclinación, antes y después de iluminar. En la fig. también se muestra la extrapolación de Tauc, que permite calcular el "gap" óptico, para ambos estados.

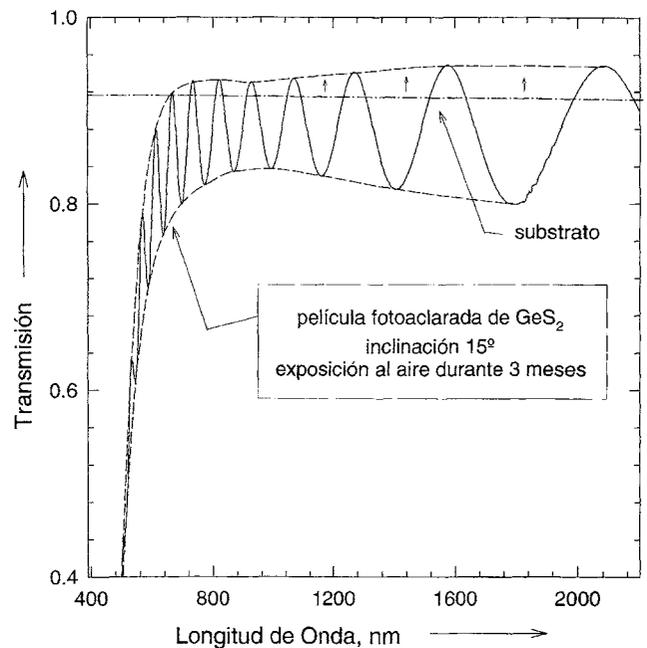


Fig. 4. Espectro de transmisión de una película de 15° de inclinación, expuesta al aire durante un periodo de tiempo de 3 meses, junto con el espectro de transmisión del sustrato. Es claramente observable el efecto de la capa de óxido sobre la película calcogenura.

miblemente por la incorporación de oxígeno a la matriz de Ge-S, en forma de enlaces Ge-O-Ge. Finalmente, destacar que el fotoaclorado de las películas de GeS_2 es un proceso intrínseco del material, que puede ser acrecentado por la incorporación de oxígeno a la lámina. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. L. Tichy, A. Triska, H. Tichá y M. Frumar "On the nature of bleaching of amorphous G₃₀S₇₀ films", *Philos. Mag. B* **54**, 219-250 (1986).
2. R. Swanepoel "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214-1212 (1983).
3. E. Márquez, J. B. Ramírez-Malo, P. Villares, R. Jiménez-Garay, P. J. S. Ewen y A. E. Owen "Calculation of the thickness and optical constants of amorphous arsenic sulphide films from their transmission spectra", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 535-541 (1992).
4. J. B. Ramírez-Malo, E. Márquez, P. Villares y R. Jiménez-Garay "Refractive-index dispersion and optical-absorption edge of physically vapor-deposited films of the As₃₅S₆₅ chalcogenide glass", *Mater. Lett.* **17**, 327-332 (1993).
5. J. B. Ramírez-Malo, E. Márquez, P. Villares y R. Jiménez-Garay "Determination of the refractive index and optical absorption coefficient of vapor-deposited amorphous As-S films from transmittance measurements", *Phys. Status Solidi (a)* **133**, 499-507 (1992).
6. S. H. Rajagopalan, K. S. Harshavardhan, L. K. Malhotra y K. L. Chopra "Photo-optical changes in Ge-Chalcogenides films", *J. Non-Cryst. Solids* **50**, 29-38 (1982).
7. K. White, B. Kumar y A. K. Rai "Effect of deposition rate on structure and properties of As₂S₃ film", *Thin Solid Films* **161**, 139-147 (1988).
8. L. Tichy, H. Tichá, K. Handlír "Photoinduced changes of optical properties of amorphous chalcogenide films at ambient air pressure", *J. Non-Cryst. Solids* **97&98**, 1227-1230 (1987).
9. K. Tanaka, Y. Kasanuki y A. Odajima, "Physical properties and photoinduced changes of amorphous Ge-S films", *Thin Solid Films* **117**, 251 (1984).
10. C. A. Spence y S. R. Elliot "Light-induced oxidation and band-edges shifts in thermally evaporated films of germanium chalcogenide glasses", *Phys. Rev. B* **39**, 5452-5462 (1989).
11. S. H. Wemple y W. DiDomenico "Behavior of the electronic dielectric constants in covalent and ionic materials", *Phys. Rev. B* **3**, 1338-1351 (1971).
12. S. H. Wemple "Refractive index behavior of amorphous semiconductors and glasses", *Phys. Rev. B* **7**, 3767-3777 (1973).
13. J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, New York, p. 159, 1974.
14. C. A. Spence y S. R. Elliot "The mechanism of giant photo-contraction in obliquely-deposited thin films of amorphous germanium chalcogenides", *J. Non-Cryst. Solids* **97&98**, 1215-1218 (1987).
15. L. Tichy, H. Tichá, P. Nagels, E. Slecckx "A review of the specific role of oxygen in irreversible photo- and thermally changes of the optical properties of thin film amorphous chalcogenides", *Opt. Mater.* **4**, 771-779 (1995).
16. D. Goldschmidt "Determination of the absorption edge of a thin film from transmission measurements", *J. Opt. Soc. Am. A* **3**, 275-279 (1984).

