Az Eötvös Loránd Fizikai Társulat Anyagtudományi és Diffrakciós Szakcsoportjának Őszi Iskolája

2011.10.05 Visegrád

#### Fotoindukált változások vizsgálata amorf félvezető kalkogenid – arany nanorészecskéket tartalmazó rendszerekben

#### Csarnovics István, Kökényesi Sándor, Szabó István

Debreceni Egyetem, Fizika Intézet



#### Tartalom:

Miért épp a kalkogenidek?

 Kalkogenid üvegek, mint funkcionális anyagok: tulajdonságok, alkalmazások.

- Optikai írás, tárolás fajtái és jellemzői.
- Anyagok és technológiák.
- Felületi plazmonok hatása a fényindukált változásokra.
- Konkluzió.

#### Mik is azok a kalkogenidek?

A S, Se és Te vegyületei. Amorf kalkogenidek - olyan nem oxid üvegek, vagy amorf rétegek, amelyek a periódusos rendszer IV és V főcsoportjába tartozó elemek vegyületei (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, GeS, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>), illetve több komponenses keverékei. Ezek mind különböző tiltott sávval rendelkező félvezetők.



#### Kalkogenid üvegek, mint funkcionális anyagok: tulajdonságok, alkalmazások.

- × A fény infravörös tartományában (0.8-10 μm) átlátszóak.
  Viszonylag magas (n >2) törésmutatóval rendelkeznek.
- Az oxigént tartalmazó üvegekhez képest kisebb a tiltott sáv energiája, elnyelik a fényt az elnyelési él közelében (fotovezetők), kisebb a kémiai kötések energiája és ezek külső hatások által változtathatóak (fény, elektromos tér, ionok, hőkezelés), ami a szerkezet, viszkozitás változásához is vezet.
- Ebből erednek a különleges alkalmazásaik: optikai, elektromos memória, integrált optika, szenzorika, infravörös, nemlineáris optika.

## Optikai írás fajtái, jellemzői



## Fényindukált változások a kalkogenidekben

Szerkezeti, törésmutató, elnyelési él és térfogat változás bevilágítás hatására.



 $\Delta n/n = 1-5 \%$   $\Delta d/d = 1-10 \%$   $\Delta T/T = 5-80 \%$ 

In situ felületi változások vizsgálata kalkogenid vékonyrétegekben.



*A holografikus rács kialakulásának és időbeli változásának vizsgálata in situ bevilágítás során 2* μm vastagságú As<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> vékonyrétegen. Tapping módban végzett AFM kísérlet során, melyben a rács magasságát vizsgáltuk az eltelt bevilágítási idő függvényében. Miközben a rács magasságának időbeli változását összevetettük a rács diffrakciós hatásfokának változásával is. A térfogat változásnak két komponense van: szabad térfogat változás és laterális tömegtranszport.



Felületi rács amplitudójának arzén koncentrációtól való függése 2 μm vastag As<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> rétegben ( 0-40 at%) 40 perc bevilágítás után.

Ez a függés antikkorrelációt mutat a bevilágítás során tapasztalt sötétedési folyamattal.

#### Elektron sugárral történő írás kalkogenid rétegekben





A réteg felületének változásához a vízszintes (mikrométeres tartományban) és a függőleges (nanométeres tartományban) változás tartozik, A legjobb eredményeket a 2  $\mu$ m vastagságú As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> (10≤ x ≤30) és 3  $\mu$ m As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> vékony rétegekben értük el. Az elektronsugaras írás (7 nA, 20 kV) gigantikus, 10-30 %-os felületi változásokhoz vezetett

- Az első és legfontosabb lépés mindegyik felsorolt esetben - a megvilágítás (elektron lyuk pár generáció, hibakeltés,).
- Más fajta energiabevitel útján is (elektron sugár, ionok) is megfigyelhetőek ezek a változások. Elektromos tér segítségével is lehetséges a kalkogenid üveg szerkezetének a változtatása, illetve az elektromos tér segítheti az optikai átalakulásokat.
- Ha ez így van, akkor a plazmonok, illetve azok tere is hathat a fotoindukált változásokra.

### Felületi Plazmon Rezonancia

- A felületi plazmonok fénnyel történő gerjesztését nevezik felületi plazmon rezonanciának (FPR), ha síkbeli felületről beszélünk és lokalizált felületi plazmon rezonancia (LFPR), hogyha nanométer méretű fém struktúrákról.
- × Hogyan tudunk felületi plazmonokat generálni?:



"Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons", Anatoly V Zayats1,3 and Igor I Smolyaninov2, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 5 (2003) \$16–\$50

## Anyagok és technológiák.

- Az arany nanorészecsekéket (ANR) 15-25 nm vastag arany réteg különböző hőmérsékleten, különböző ideig történő hőkezelésével állítottuk elő ( 400-600 °C).
- Az elkészült arany nanorészecskéket tartalmazó rétegre termikus párologtatással 500-700 nm vastag kalkogenid réteget párologtattunk (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> vagy As<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>).





ANR készült SEM kép

A megvizsgált rendszer sematikus rajza





A plazmon rezonancia hullámhosszának ANR méretétől való függése.

Az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> számára a leginkább megfelelő 30 nm átlagméretű nanorészecske , míg a As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> 100 nm átlagméretű. Az ANR optika áteresztőképessége különböző átlagméretű nanorészecskék esetén és a bevilágításhoz használt lézerek hullámhossza

(1 – 90 nm, 2 – 75 nm, 3 - 60 nm,

4 - piros, 5- zöld).



Optikai áteresztőképesség változása idővel bevilágítás hatására tiszta As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> rétegekben (4), valamint ANR struktúrákat tartalmazó rendszerekben (az ANR átlagméretei 60 (1), 75 (2) és 90 nm (3)).

A rétegek vastagsága 700 nm volt.

S. Charnovych, S. Kökényesi, Gy. Glodán, A. Csik - Enhancement of photoinduced transformations in amorphous chalcogenide film via surface plasmon resonances, Thin Solid Films 519 (2011) 4309-4312

///////////////////////////////////////											
	d. nm							d. nm			
	Asdep	I11	Δ	%			Asdep	I11	Δ	%	
	//////	1111		66							
$As_{20}Se_{80}$	700	677	-23	4,3		$As_2S_3$	700	680	-20	2,86	
+60 nm ANR	730	690	-40	5,5		+ 60 nm ANR	730	680	-50	6,85	
+75 nm ANR	730	680	-50	6,8		+ 75 nm ANR	730	685	-45	6,2	
+90 nm ANR	730	670	-60	8,2		+ 90 nm ANR	730	690	-40	5,5	

A vastagság változása piros vagy zöld lézerrel történő megvilágítás hatására.

 $Z = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_{3} - \varepsilon_{1}}{\varepsilon_{1}^{2}}}$ 

- × Z plazmon tér hatásának távolsága, nm.
- κ ε<sub>1</sub> az arany nanorészecskék dielektrikumos állandójának valós része
- ×  $\varepsilon_3$  a kalkogenid réteg dielektrikumos állandója,
- × λ a bevilágítás hullámhossza( 633 nm és 533 nm a mi esetünkben)

Az As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> esetében: 1- 926 nm, 2 – 930 nm, 3 – 935 nm Az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> esetében: 1- 751 nm, 2 – 748 nm, 3 - 745 nm. Holografikusan keltett felületi rács vizsgálata tiszta és arany nanorészecskéket tartalmazó rétegben



-----

# Rétegek felületi érdességének in situ vizsgálata atomerőmikroszkóp segítségével.



A rétegek felületi érdessége: a és b – tiszta kalkogenid bevilágítás előtt és után, c és d – kalkogenid + ANR rendszer bevilágítás előtt és után.

## Konklúzió

- \* Ha az arany nanorészecskében gerjeszthető plazmonrezonancia és a kalkogenid réteg ugyanabban a spektrális tartományban érzékeny, akkor hatással lehet a fotoindukált változásokra, megnövelve a felületi változások mértékét és kialakulási sebességét.
- Ennek magyarázata nagyban megegyezik a plazmonrezonancia által erősített fluoreszcencia, Raman- szórás jelenségekkel.

A kutatásunkat a TAMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0007 program keretein belül végezzük, amelyet az Európai Unió és az Európai Szociális Alap támogat.

# Köszönettel tartozunk a velünk együttműködő kollégáknak:

Dr. Beke Dezső, Dr. Cserháti Csaba, Dr. Csík Attila, Dr. Erdélyi Gábor, Glodán Györgyi, valamint egy sor külföldi kollegának.

## Köszönöm figyelmüket !