

Я.В. Грицище¹, В.Ю. Лоя¹, М.І. Козак², І.І. Турок¹, А.М. Соломон¹

Вплив легування кадмієм на оптичні властивості тонких халькогенідних плівок $As_2(S, Se)_3$

¹Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, м. Ужгород, 88017, Україна, e-mail: grytsyshche@ukr.net

²Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, м.Ужгород, 88000, Україна

Синтезовано халькогенідні стекла As_2S_3 та As_2Se_3 леговані кадмієм у кварцевих ампулах. Термічним вакуумним випаровуванням осаджено тонкі халькогенідні плівки на основі синтезованих сполук. Проведено дослідження спектрів пропускання отриманих плівок та визначено значення показника заломлення. Визначено енергію ширини забороненої зони, енергії ефективного дисперсійного осцилятора та дисперсійну енергію для досліджуваних плівок. Використовуючи дисперсійні параметри матеріалів зроблено оцінку ступеня іонності.

Ключові слова: тонкі халькогенідні плівки, показник заломлення, ширина забороненої зони, дисперсійна енергія, легування.

Стаття постуила до редакції 34.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Халькогенідні стекла на основі As, S та Se широко використовуються в оптоелектроніці завдяки своїй високій оптичній прозорості у видимій та інфрачервоній області спектру, як надшвидкі оптичні перемикачі, частотні перетворювачі, оптичні підсилювачі, оптичні записуючі пристрої, а також в інтегральній оптиці, інфрачервоних лазерах та інфрачервоних передаючих оптичних волокнах [1-4]. Легування аморфних напівпровідників металевими домішками є перспективним з точки зору прикладного застосування. Шляхом додавання третього елемента в матрицю As_2S_3 та As_2Se_3 і зміни його концентрації можна змінити показник заломлення та ширину забороненої зони [5]. Нами досліджено вплив легування кадмієм на оптичні властивості тонких халькогенідних плівок трисульфіду та триселеніду миш'яку.

I. Методика експерименту

Об'ємні матеріали $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$ та $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$ одержували синтезом у два етапи. Концентрації кадмію в системах $As-S-Cd$ та $As-Se-Cd$ вибирали в області склоутворення згідно [6]. Синтез проводили

нагріванням у полум'ї киснево-газового пальника при температурах вище температур плавлення відповідних стекел із подальшою гомогенізацією на протязі 72 годин. Модифіковані кадмієм тонкі халькогенідні плівки одержували термічним вакуумним випаровуванням з квазізамкнутого танталового випаровувача (ефузійна комірка Кнудсена) на скляні підкладки. Швидкість осадження становила 3–5 нм/с, при вакуумі $\sim 10^{-4}$ Па. При такій швидкості основні параметри плівки не змінюються в процесі осадження. Товщину отриманих плівок вимірювали на інтерферометрі Лінніка МІІІ-4, вона становила (1,12 - 1,58) мкм. Оптичні дослідження плівок проводили в спектральному діапазоні (360 - 1100) нм з використанням дифракційного монохроматора МДР-23, роздільна здатність якого становила 1 нм.

Показник заломлення і ширину забороненої зони було визначено зі спектрів оптичного пропускання при використанні методів Сванепула [7] та Тауца [8]. Метод Сванепула дозволяє визначати показник заломлення з інтерференційних максимумів T_M та мінімумів T_m у спектрах пропускання плівок на плоскопаралельній прозорій підкладці з відомим значенням показника заломлення підкладки n_s . Значення ширини забороненої зони E_g розраховували виходячи з моделі Тауца для непрямих переходів.

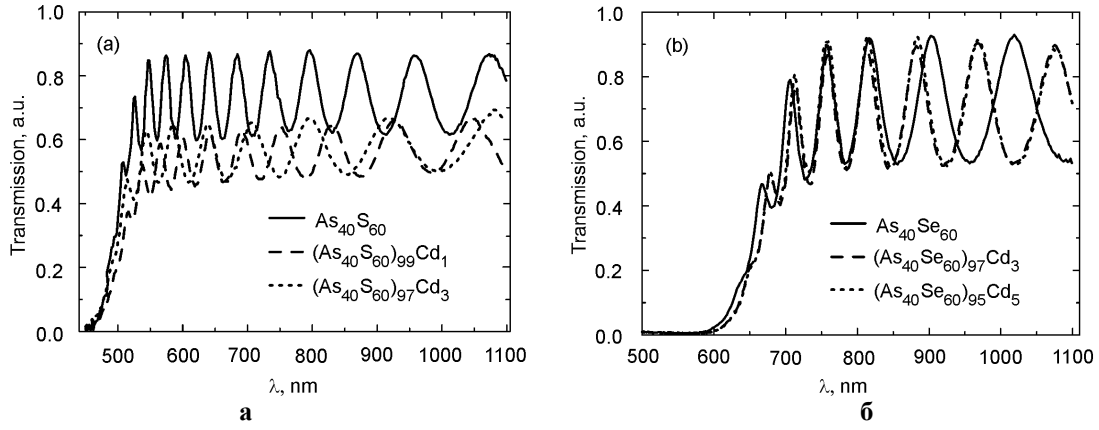


Рис. 1. Інтерференційні спектри пропускання плівок : (а) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (б) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

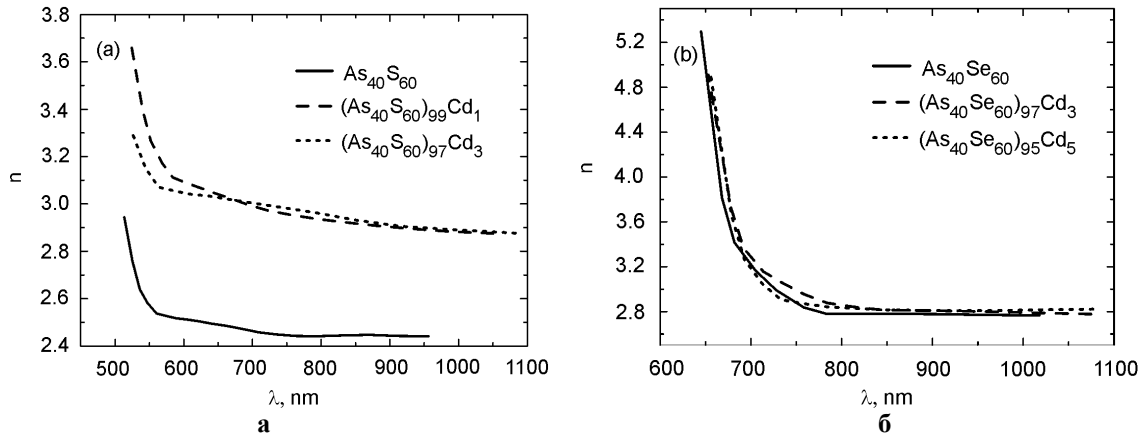


Рис. 2. Дисперсія показника заломлення плівок: (а) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (б) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

II. Результати та обговорення

Спектри пропускання плівок $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$ та $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$ показано на рис. 1.

Додавання кадмію веде до незначного зсуву краю пропускання в довгохвильову область для плівок As_2S_3 та As_2Se_3 .

Показник заломлення плівок визначали згідно теорії Сванепула [7]:

$$n = \left[M + (M^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

де

$$M = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_m T_M} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (2)$$

Тут $n_s = 1,51$ – показник заломлення підкладки, T_m та T_M – експериментальні значення коефіцієнта пропускання відповідно в точках мінімуму та максимуму. Розраховані даним методом залежності показника заломлення досліджуваних плівок показано на рис.2.

Як видно з рис. 2, показник заломлення тонких плівок зростає зі збільшенням вмісту кадмію. Це може бути пов'язано зі збільшенням щільності

матриці скла.

Використовуючи отримані значення показника заломлення і товщини плівки, коефіцієнт поглинання α як функція коефіцієнта пропускання T і коефіцієнта відбивання R було розраховано з використанням рівняння для поглинання тонких плівок на прозорих підкладках [9, 10]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{T}, \quad (3)$$

де R_1, R_2, R_3 коефіцієнти відбивання між поверхнями поділу: повітря-тонка плівка, тонка плівка-підкладка, підкладка-повітря, відповідно. Тут передбачається, що інші внутрішні відбивання від поверхні дуже малі і ними було знехтувано. d – товщина плівок.

Для значень коли $n^2 \gg k^2$, де $k = \alpha \lambda / 4\pi$ – показник поглинання, розраховано використовуючи формулу Френеля для нормального падіння світла [9, 10]:

$$R_1 = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2, \quad (4)$$

$$R_2 = \left(\frac{n - n_s}{n + n_s} \right)^2, \quad (5)$$

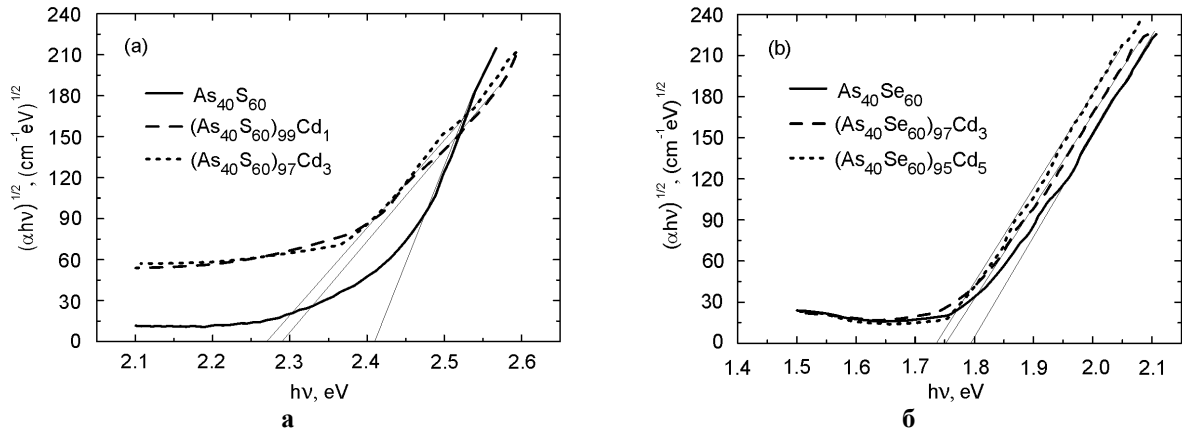


Рис. 3. Залежність $(\alpha hv)^{1/2}$ від енергії фотонів (Тauc plot) : (a) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (b) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

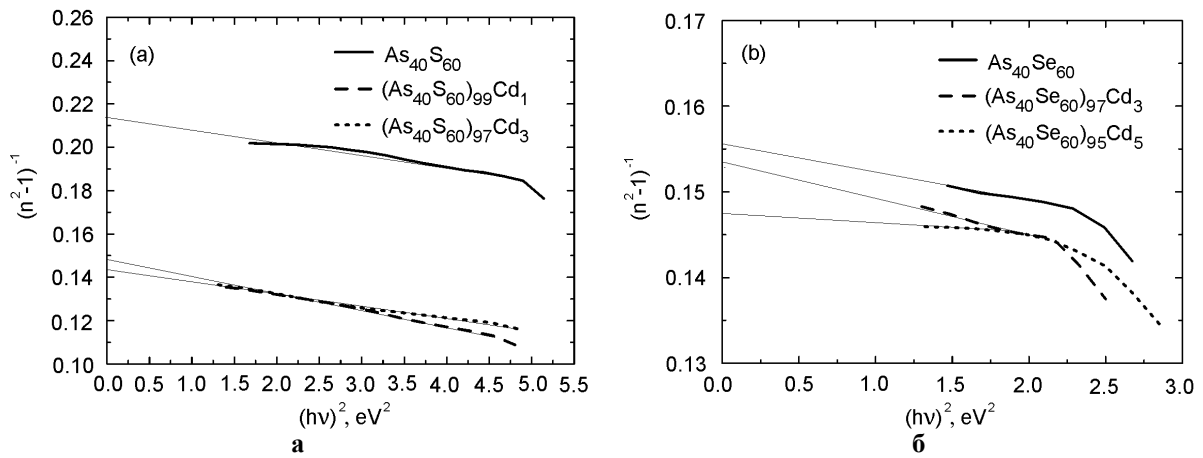


Рис. 4. Залежність $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ плівок : (a) $(As_{40}S_{60})_{100-x}Cd_x$, (b) $(As_{40}Se_{60})_{100-x}Cd_x$.

$$R_3 = \left(\frac{n_s - n_0}{n_s + n_0} \right)^2. \quad (6)$$

Тут n_0 , n та n_s – показники заломлення повітря ($n_0 = 1$), тонких плівок (отриманий з рівняння 2) і підкладки ($n_s = 1,51$), відповідно.

Оптична ширина забороненої зони досліджуваних плівок розраховувана зі співвідношення Тауца [8]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_g), \quad (7)$$

де α – коефіцієнт поглинання, $h\nu$ – енергія фотона, B – параметр, що характеризує матеріал. Слід зазначити, що залежність (4) справедлива в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha \geq 10^4$ см⁻¹. Значення оптичної ширини псевдозабороненої зони плівок вищенаведених складів визначено шляхом екстраполяції залежностей

$$(a \cdot h\nu)^{1/2} \sim f(h\nu) \text{ до } a^{1/2} \rightarrow 0.$$

Встановлено, що значення ширини забороненої зони при збільшенні вмісту кадмію зменшуються для плівок As_2S_3 від 2,41 eV до 2,27 eV, для As_2Se_3 від 1,79 eV до 1,74 eV.

Зміну показника заломлення для досліджуваних структур, також можна проаналізувати використовуючи одноосциляторну апроксимаційну модель Вемпла–Ді-Доменіко [11] :

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (8)$$

Тут E_d – дисперсійна енергія, яка відображає хімічну природу і будову речовини, E_0 – енергія ефективного дисперсійного осцилятора, яка є середньою енергією переходу зі валентного стану зони провідності до стану зони провідності, по суті є усередненою зоною провідності.

Таблиця 1

Отримані та розраховані оптичні значення параметрів

Плівка	d, μm	n	E _g , eV	E ₀ , eV	E _d , eV	f _i
As ₂ Se ₃	1,3	2,769	1,79	5,728	36,26	0,397
(As ₂ Se ₃) _{98,5} Cd _{1,5}	1,5	2,787	1,75	5,73	37,23	0,392
(As ₂ Se ₃) _{96,8} Cd _{3,2}	1,31	2,815	1,74	5,83	38,22	0,39
As ₂ S ₃	1,58	2,457	2,41	6,01	28,04	0,463
(As ₂ S ₃) _{99,6} Cd _{0,4}	1,35	2,895	2,29	4,5	30,96	0,381
(As ₂ S ₃) _{98,6} Cd _{1,4}	1,12	2,9	2,27	5,02	34,78	0,379

Побудувавши графік залежності $(n-1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ для досліджуваних плівок (рис. 4) і провівши пряму лінію по експериментальних точках були визначені параметри E_0 , E_d безпосередньо з нахилу лінії $(E_0E_d)^{-1}$ та перетином E_0/E_d з вертикальною віссю. Параметри дисперсійної залежності речовини використані для оцінки ступеня іонності [12]:

$$f_i = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \quad (9)$$

Аналізуючи отримані експериментальні результати видно, що при збільшенні вмісту кадмію в досліджуваних плівках дисперсійна енергія E_d збільшується, а ступінь іонності ковалентних зв'язків f_i зменшується. Ці зміни пов'язані з перебудуванням типу зв'язків, та зміцненню структури плівки. В системах As-S-Cd та As-Se-Cd введення домішки приводить до збільшення

дисперсійних параметрів і зменшення ступеня іонності, що свідчить про розупорядкування структури плівок та перебудову зв'язків ближнього порядку. Отримані та розраховані оптичні значення параметрів показано в таблиці 1.

Висновки

Модифікація кадмієм As₂S₃ та As₂Se₃ призводить до зсуву краю поглинання в довгохвильову область спектру і відповідно збільшення показника заломлення для (As₄₀S₆₀)_{100-x}Cd_x та (As₄₀Se₆₀)_{100-x}Cd_x. Легування кадмієм, також веде до зменшення енергії забороненої зони та зміщення краю поглинання в бік низьких енергій. Визначено дисперсійні параметри та ступінь іонності досліджуваних плівок, які залежать від вмісту та кількості кадмію в системі.

- [1] M.H.R. Lanokhorst, B.W.S.M.M. Ketelaars, R.A.M. Wolters, Nat. Mater. 4, 347 (2005).
- [2] A. Zakery, S.R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids 330, 1 (2003).
- [3] E.M. Vogel, M.J. Weber, D.M. Krol, Phys. Chem. Glasses 32, 231 (1991).
- [4] B. Bureau, S. Danto, Hong Li Ma, C. Boussard Ple del, X.H. Zhang, J. Lucas, Solid State Sci. 10, 156 (2008).
- [5] Ramakanta Naik, R. Ganesan, J. Appl. Phys. 385, 142 (2014).
- [6] Г.З. Виноградова, Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидних системах (Наука, Москва, 1984).
- [7] R. Swanepoel, J. Phys. E. 16, 1214 (1983).
- [8] J. Tauc, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 569 (1972).
- [9] Yu. I. Uhanov, Optical properties of semiconductors (Nauka, Москва, 1977).
- [10] O. S. Heavens, Optical properties of thin solid films (Dover Publications, Inc., New York, 1991).
- [11] S.H. Wemple, Jr.M. Didomenico, Phys. Rev. B. 3, 1338 (1971).
- [12] M.R. Tubbs, Phys. Stat. Sol. 41(1), 6100 (1970).

I.V. Grytsyshche¹, V.Yu. Loya¹, M.I. Kozak², I.I. Turok¹, A.M. Solomon¹

Effect of Cadmium Doping on the Optical Properties of As₂(S, Se)₃ Chalcogenide Thin Films

¹Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., 21 Universytetska Str., Uzhhorod, 88017, Ukraine, E-mail: grytsyshche@ukr.net

²Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine

As₂S₃ and As₂Se₃ chalcogenide glasses doped with cadmium were synthesized in quartz ampoules. Thin chalcogenide films based on the synthesized compounds were deposited by thermal vacuum evaporation. Optical transmission spectra of the obtained films were measured and refractive index values were determined. For the films under investigation the energy bandgap, effective dispersion oscillator energy, and dispersion energy values were determined. Based on the material dispersion parameters, ionicity degree was estimated.