

Н.В. Юркович¹, Г.Т. Горват¹, І.Й. Росола¹, І.М. Миголинець¹,
В.Р. Романюк³, В.Ю. Лоя², А.А. Мосьпак¹

Концентраційні залежності оптичних властивостей модифікованих структур типу $\langle \text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{X} \rangle$ (X-Te, Bi, Pb)

¹Ужгородський національний університет, Україна

²Інститут електронної фізики НАН України, Україна

³Інститут фізики напівпровідників НАН України

Одержано тонкоплівкові градієнтні структури $\langle \text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{X} \rangle$ (X-Bi, Pb, Te) методом термічного випаровування у вакуумі. Досліджено вплив введеного модифікатора на оптичні властивості. По мірі збагачення шарів модифікатором (Bi, Pb, Te), край поглинання зміщується в довгохвильову область спектру, зменшується значення показника заломлення на визначеній довжині хвилі ($\lambda = 1$ мкм) і збільшується степінь іонності зв'язків. Визначено оптичні параметри плівок на довжині хвилі $\lambda = 0,6328$ мкм еліпсометричним і спектрофотометричним методами.

Ключові слова: тонкоплівкові градієнтні структури, край власного поглинання, дисперсія, оптичні параметри.

Стаття постуила до редакції 07.11.2005; прийнята до друку 15.06.2006.

Вступ

Відомо, що введення елементів, хімічно відмінних від атомів матриці, змінює фізичні властивості халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН). Ця зміна спостерігається як при введенні домішок в розплав під час синтезу скла, так і при сумісному напиленні ХСН і хімічного елементу. Завдяки цьому активно розвивається новий підхід до керування властивостями напівпровідників, що базується на формуванні в напівпровідниковій матриці нанорозмірних атомних утворень, в склад яких можуть входити атоми введених домішок, атоми власних компонентів, а також власні точкові дефекти матриці скла. Такі новоутворення викликають зміну енергетичного стану в забороненій зоні при збереженні незмінним фазового стану основної речовини. Тому пошук модифікуючих елементів для створення неоднорідних структур на основі склоподібних халькогенідів, здатних помітно впливати на властивості досліджуваних структур, є актуальною задачею. В даній роботі викладені результати досліджень оптичних властивостей градієнтних плівок на основі матриці $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ з Te, Bi, Pb і їх зміну зі зміною концентрації модифікатора. Вимірювання виконані в інтервалі концентрацій хімічних елементів $0 \div 15$ ат. %.

I. Методика експерименту

Для одержання градієнтних плівок на основі склоподібних $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ з різними модифікаторами використовувався метод термічного випаровування у вакуумі ($3 \cdot 10^{-5}$ Тор) [1]. Формування градієнтної структури проводилось шляхом одночасного випаровування матричного складу в стаціонарному режимі і хімічного елементу-модифікатора. Динаміка числа атомів модифікатора при дії неоднорідного джерела атомного потоку забезпечувала його прогнозований розподіл по товщині осадженої плівки. Контроль хімічного і кількісного складу одержаних градієнтних плівок проводився методом маспектрометрії пост-іонізованих нейтральних частинок [2].

Одержані градієнтні структури $\langle \text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{X} \rangle$ (X-Bi, Pb, Te) є аморфними, мають високу механічну і хімічну стабільність тільки для обмеженої концентрації елементів-модифікаторів. Обмеженість концентрації елемента-модифікатора в склоподібній матриці $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ пояснюється як особливостями мікронеоднорідної структури, здатністю до можливого відхилення складу від стехіометрії $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$, так і високою спорідненістю та енергетичною вигідністю реакції взаємодії модифікатора і халькогена. До певної концентрації введений модифікатор тільки впроваджується в

матрицю $Ge_{40}S_{60}$, насичуючи свої валентні зв'язки. Модифікатор взаємодіє, в основному, з дефектами структури шару, утворюючи різні її фрагменти. В залежності від типу вихідного матеріалу, відбувається формування аморфної структури, що впливає на оптичні параметри. При надлишковому вмісті модифікатора відбувається утворення нових структурних одиниць, що сприяє кристалізації шару [2].

Дослідження краю власного поглинання проводили в спектральному діапазоні $0,33 \div 1,10$ мкм на спектрофотометрі СФ-46 [3]. Коефіцієнт поглинання визначався по величині коефіцієнтів відбивання і пропускання з урахуванням багаторазового відбивання в шарі:

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

$$R_1 = \left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2, \quad R_3 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (2)$$

де d – товщина зразка, T – коефіцієнт пропускання, R_1, R_2, R_3 – коефіцієнти відбивання відповідно підкладка-повітря, плівка-повітря, підкладка-плівка, n_1 – показник заломлення скла, n_2 – показник заломлення матеріалу.

Еліпсометричні дослідження завжди пов'язані з розв'язуванням прямої або оберненої задач еліпсометрії. У прямій задачі еліпсометрії розраховуються вимірювані еліпсометричні кути для обраної моделі структури з відомими оптичними властивостями та геометричними розмірами. Обернена задача використовує виміряні за допомогою еліпсометра кути Δ та Ψ для знаходження невідомих оптичних параметрів системи, що досліджуються. Оскільки рівняння для прямої задачі є нелінійними і трансцендентними, в більшості випадків не можна аналітичним шляхом одержати обернені рівняння. Розв'язання основного рівняння еліпсометрії проводиться чисельними методами за допомогою комп'ютера. Багатокутові еліпсометричні вимірювання здійснювалися за нульовою методикою на базі еліпсометра ЛЭФ-3М-1 з робочою довжиною хвилі $\lambda = 632,8$ нм у діапазоні кутів падіння світла $\varphi = 45-80^\circ$ [2].

II. Результати і обговорення

Відомо [3], що введення модифікатора в матрицю $Ge_{40}S_{60}$ суттєво змінює оптичні та електричні властивості як під час синтезу скла, так і при напиленні з них градієнтних структур. Вміст хімічного елементу-модифікатора в матриці $Ge_{40}S_{60}$ приводить до зміни ширини оптичної щілини, перерозподілу густини електронних станів в валентній зоні і зоні провідності. Все це виявляється на оптичних властивостях, дослідження яких покаже ці зміни.

На рис. 1 представлений край власного поглинання структур на основі склоподібного $Ge_{40}S_{60}$ з різними модифікаторами. Для досліджуваних структур спостерігається нелінійна концентраційна

залежність, що супроводжується зменшенням ширини оптичної щілини зі збільшенням вмісту модифікатора, яка пояснюється зміною хімічного складу. При дослідженні плівок з вмістом концентрації більше гранично допустимої (для $Pb > 10$ ат.%, $Bi > 15$ ат.%, $Te > 30$ ат.%) спостерігався сильно затягнутий край поглинання та мале пропускання, що говорить про велику кількість домішкових центрів і можливість релеєвського розсіювання світла.

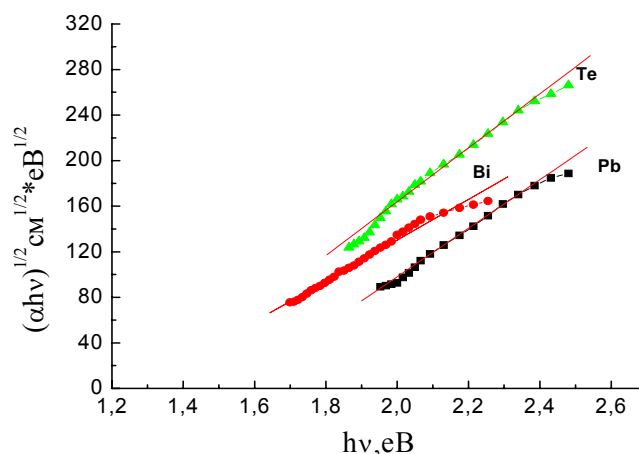


Рис. 1. Край оптичного поглинання градієнтних структур $Ge_{40}S_{60}:X$ ($X=Bi, Pb, Te$): Bi – 10,8 ат.%; Pb – 10 ат.%; Te – 9,9 ат.%, представлений у вигляді залежності $\sqrt{\alpha \cdot hv} = f(h\nu)$.

По мірі збагачення шарів модифікатором (Bi, Pb, Te), край поглинання зміщується в довгохвильову область спектру, зменшується різкість наростання поглинання градієнтної плівки з енергією падаючого світла, що характеризує збільшення степені розупорядкування одержаної структури.

В таблиці 1 представлені значення ширини оптичної щілини в залежності від типу модифікатора. Видно, що при однаковій концентрації модифікатора найбільша зміна ширини оптичної щілини відносно матриці $Ge_{40}S_{60}$ відбувається при введенні вісмуту, а найменша при введенні свинцю (рис.2).

Таблиця 1

Зміна ширини оптичної щілини від E_t типу введеного модифікатора.

Склад	Концентрація модифікатора, ат. %	E_t , eV
Ge_2S_3	-	2,20
$Ge_2S_3:Bi$	10,8	1,26
$Ge_2S_3:Pb$	10	1,56
$Ge_2S_3:Te$	9,9	1,32

Для аналізу отриманих експериментальних результатів розглянуто зміни краю оптичного поглинання, які можуть спостерігатися при введенні незаряджених і заряджених атомів хімічного елементу. Якщо атоми введеного модифікатора не створюють заряджених центрів, неперервна зміна ширини оптичної щілини при зміні концентрації

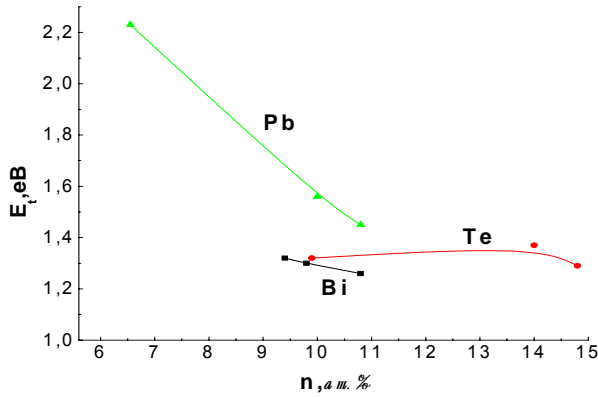


Рис. 2. Концентраційна залежність ширини оптичної щілини з різними модифікаторами.

пояснюється зміною хімічного складу, що спостерігається в твердих розчинах. При цьому флуктуації хімічного складу приводять до флуктуацій ширини оптичної щілини. Створюються дозволені стани поблизу країв зон. Розподіл цих станів по енергії можна характеризувати величиною найбільш імовірної флуктуації, здатної створити дозволений стан. Край оптичного поглинання в цьому випадку повторює хід густини дозволених станів в забороненій зоні. Для твердих розчинів, найбільш імовірна флуктуація, а відповідно і енергія, що характеризує розмиття краю оптичного поглинання, повинні бути по величині меншими зміни ширини оптичної щілини. Такі закономірності спостерігаються в структурах, що містять Pb. В структурах, що містять Bi, спостерігається інша картина зміни форми краю оптичного поглинання. Енергія, що характеризує розмиття краю поглинання, приблизно рівна зміні ширини оптичної щілини. Така зміна форми краю поглинання є причиною розмиття країв флуктуаціями електричного потенціалу. Флуктуації електричного потенціалу роблять в кожній точці простору зміщення вершини валентної зони і дна зони провідності на величину потенціалу в цій точці. Зміна ширини оптичної щілини і поява додаткового поглинання світла енергією фотонів менше ширини оптичної щілини виникають внаслідок тунелювання носіїв струму крізь бар'єри, що створюються флуктуаціями потенціалу. Очевидно, в цьому випадку зміна ширини оптичної щілини, що характеризує розмиття краю поглинання, будуть близькі по величині.

Детальну інформацію про зміну показника заломлення досліджуваних структур дають спектри дослідження дисперсії n поблизу краю поглинання. Інтерференційним методом проведено дослідження спектрів $n(\lambda)$ в області фундаментального поглинання для градієнтних структур на основі $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ з різною концентрацією модифікатора. Дисперсія показника заломлення для тонкоплівкових шарів $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$ приведена на рис. 3.

Для розрахунку дисперсійних характеристик з урахуванням теорії збурень і дисперсійного рівняння Крамерса-Кроніга, використано вираз [5]:

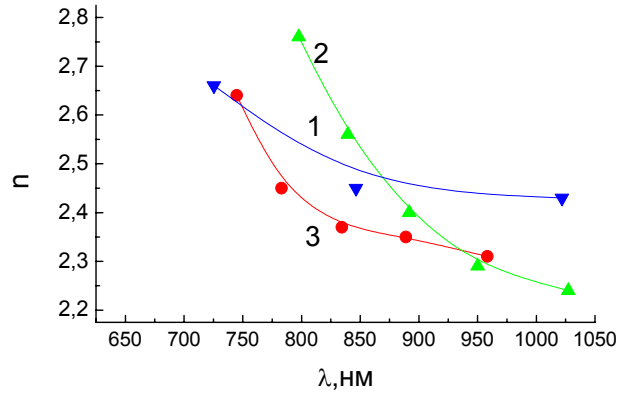


Рис. 3. Дисперсія показника заломлення для неоднорідних структур, модифікованих телуrom: 1 – $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$, 2 – $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$ (15 ат.%), 3 – $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$ (10 ат.%).

$$\varepsilon_1(\nu) = 1 + \nu_p \sum_n \frac{f_n}{\nu_n^2 - \nu^2}, \quad (3)$$

де $\nu_p = 4\pi n_v e^2 / m$ – частота плазми валентних електронів (e і m – заряд і маса електрона, n_v – число валентних електронів), f_n – сила електронного дипольного осцилятора, яка відповідає переходу при частоті ν_n . Сумування по всім осциляторам з частотами ν_n може бути замінено з достатньою точністю для $\nu < \nu_n$ (в області прозорості) виділенням першого осцилятора з найбільшою силою $f_1 / (\nu_1^2 - \nu^2)$ та членів, що залишилися. Комбінуючи ці вклади з першим членом та зберігаючи доданки порядку ν^2 , можна дістати в наближенні двоосциляторної моделі [5] наступний вираз:

$$n^2 - 1 = \frac{F}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2}, \quad (4)$$

де F – сила електронного осцилятора, E_0 – енергія власних коливань електронного осцилятора, E – енергія, що відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення, E_1^2 – сила фононного осцилятора.

Використано припущення, що E_0 приблизно відповідає максимуму $\varepsilon_2(h\nu)$ і може бути ідентифікована з середньою енергією переходів електронів із валентної зони в стани зони провідності. Перший доданок в рівнянні (4) враховує вклад електронів у показник заломлення, другий – вклад ґратки. Саме від'ємний вклад ґратки забезпечує нуль-дисперсію матеріалу. Сила електронного осцилятора F і сила ґраткового осцилятора E_1^2 не зв'язані з яким-небудь певним резонансом в матеріалі, а є середніми значеннями електронних резонансів і резонансу ґратки відповідно [5].

Поблизу краю фундаментального поглинання дисперсія n досить добре описується одноосциляторною моделлю, для якої враховується лише вклад електронного осцилятора:

$$n^2 - 1 = \frac{F}{E_0^2 - E^2} \quad (5)$$

З певним наближенням одноосциляторну модель розрахунку дисперсійних характеристик можна використати і в рамках моделі середовища з усередненими параметрами.

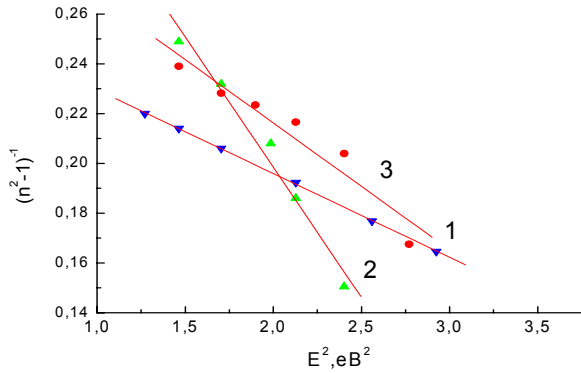


Рис. 4. Залежність $(n^2 - 1)^{-1}$ від E^2 для неоднорідних структур, модифікованих телуrom: 1 – $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$, 2 – $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$ (15 ат.%), 3 – $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$ (10 ат.%).

Для характеристики дисперсності речовини, що відображає її хімічну природу і будову, введено поняття дисперсійної енергії $E_d = F/E_0$ і тому рівняння (5) можна записати у вигляді:

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d \cdot E_0} \quad (6)$$

Графічне зображення $(n^2 - 1)^{-1}$ від E^2 дає пряму лінію, тангенс нахилу якої відповідає значенню $1/E_d E_0$, а точка перетину з віссю ординат $-E_0/E_d$. На рис. 4 представлено залежності $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$ для модифікованих структур $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$, з яких визначено значення величин E_d, E_0 (табл. 2).

Одержані параметри дисперсійної залежності використані для оцінки степені іонності досліджуваних плівок згідно формули Таббса

$$f_i = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \quad [6], \text{ значення яких приведені в табл. 2. Із}$$

аналізу рис. 3 - 4 та табл. 2 слідує, що зі збільшенням концентрації Te ефективний показник заломлення n (на $\lambda = 1$ мкм), енергія власних коливань електронного осцилятора E_0 та дисперсійна енергія E_d зменшуються, а ступінь іонності зв'язків збільшується.

До безумовних переваг оптичних методів дослідження речовин відносяться безконтактність і неруйнівність. Виявилось, що саме поляризаційні характеристики випромінювання, відбитого від поверхні, особливо чутливі до стану речовини на поверхні та в приповерхневому шарі, товщина якого обмежується глибиною проникнення світла у зразок.

Розглядалася модель тришарової структури “оточуюче прозоре середовище – поглинаюча плівка товщиною d – поглинаюча підкладка”. Визначення показника заломлення n , коефіцієнта поглинання α та товщини d неоднорідних плівок $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{X}$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Te}$) на поверхні за вимірними залежностями $\Delta(\varphi)$ і $\Psi(\varphi)$ в широкому діапазоні кутів φ дає можливість вирішення оберненої еліпсометричної задачі. На рис. 5 представлені експериментальні залежності еліпсометричних кутів Ψ та Δ від кута падіння φ для зразків $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{X}$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Te}$).

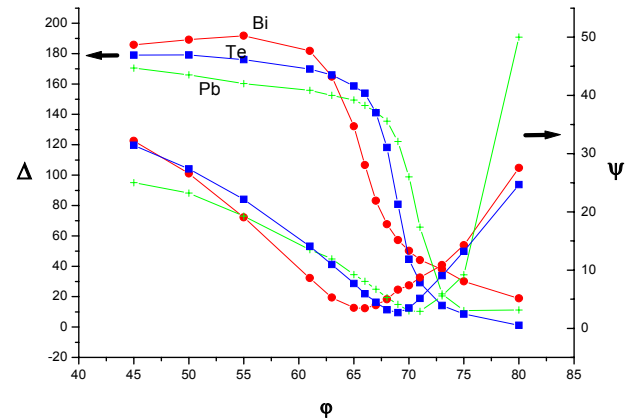


Рис. 5. Експериментальні залежності еліпсометричних кутів Ψ та Δ від кута падіння φ для зразків $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{X}$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Te}$).

Так як досліджувані поверхні плівок є досить гладкими (їх шорсткість складає порядка $5 \div 10$ нм при товщинах плівок $400 \div 1000$ нм), то відбивання світла від них може бути описане на основі скалярної теорії дифракції Кірхгофа.

Для розв'язання оберненої задачі еліпсометрії використано кути Δ та Ψ , виміряні за допомогою еліпсометра з метою знаходження невідомих оптичних параметрів системи, що досліджується. Проведено порівняння оптичних параметрів плівок на довжині хвилі $\lambda = 0,6328$ мкм, розрахованих еліпсометричним та спектрофотометричним методами (табл. 3) [7].

Таблиця 2

Ефективний показник заломлення n (на $\lambda = 1$ мкм), усереднена енергія власних коливань електронних осциляторів E_0 , енергія E_d , яка характеризує дисперсію n в залежності від концентрації введеного модифікатора Te, ступінь іонності f_i .

Склад	Концентрація, ат. %	$n, (\lambda=1\text{мкм})$	E_d, eV	E_0, eV	$f_i, \%$
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	-	2,43 ₅	13,61	3,15	48,1
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$	10	2,30 ₇	7,02	1,81	50,8
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}:\text{Te}$	15	2,26 ₀	7,59	2,24	54,3

Таблиця 3

Оптичні параметри плівок ($\lambda=0,6328\mu\text{м}$).

Склад	d, (нм)	n (еліпс.)	n (сп.фот.)	α (еліпс.) (см ⁻¹)	α (сп.фот.) (см ⁻¹)
<Ge ₂ S ₃ :Al>(2ат.%)	467	3,160	3,153	0,0178	0,0081
<Ge ₂ S ₃ :Te>(30.7ат.%)	456	2,210	2,240	0,1039	0,0925
<Ge ₂ S ₃ :Bi>(14ат.%)	865	2,009	2,008	0,0637	0,0431
<Ge ₂ S ₃ :Pb>(12ат.%)	546	2,881	2,876	0,0749	0,0255

Як видно з таблиці 3, спостерігається задовільна кореляція оптичних параметрів, розрахованих різними методами.

Висновки

Методом термічного випаровування у вакуумі одержано тонкоплівкові градієнтні структури <Ge₄₀S₆₀:X> (X-Bi, Pb, Te). Концентраційний розподіл складових компонент, досліджений методом маспектроскопії пост-іонізованих нейтральних частинок, узгоджується з прогнозуванням профілю градієнтної структури.

Виявлено, що по мірі збагачення шарів модифікатором (Bi, Pb, Te), край поглинання зміщується в довгохвильову область спектру, зменшується різкість наростання поглинання градієнтної плівки, що характеризує збільшення степені розупорядкування одержаної структури. Визначені оптичні параметри модифікованих тонкоплівкових структур еліпсометричним і спектрофотометричним методами.

Встановлено, що зі збільшенням концентрації введеного модифікатора значення показника заломлення на визначеній довжині хвилі ($\lambda = 1 \mu\text{м}$) зменшується, а степінь іонності зв'язків збільшується.

- [1] Н.В. Юркович, А.В. Лада, В.Ю. Лоя, И.М. Миголинец, С.С. Крафчик, О.И. Пагулич. Особенности получения неоднородных структур Ge₂S₃+Al (Bi, Pb, Te) заданным распределением компонент // *Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»*, Харьков, ННЦ ХФТИ, сс. 138-139 (2002).
- [2] Н.В. Юркович. *Модельовання та фізичні властивості модифікованих структур на основі склоподібних халькогенідів германію*. Автореферат дис. канд. фіз.-мат. н., Ужгород, 16 с (2004).
- [3] Н.В. Юркович, І.Й. Росола, І.М. Миголинец, А.В. Лада. Вплив концентрації модифікатора на край власного поглинання структур змінного складу Ge₂S₃+Bi (Pb, Te) // *Фізика і хімія твердого тіла*. **2**(4), сс. 669-672 (2001).
- [4] І.Й. Росола. Дисперсія показателя преломлення в стеклах As₂S₃-GeS₂ // *УФЖ*, **27**(9), сс. 1410-1411 (1982).
- [5] S.H. Wemple. Refractive-index behaviour of amorphous semiconductors and glasses // *Phys.Rev.B*. **7**(8), pp. 3767-3777 (1973).
- [6] M.R. Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline iconicity // *Phys.Stat.Sol.*, **41**(1), pp. K61-K64 (1970).
- [7] Н.В. Юркович, І.М. Миголинец, В.Р. Романюк, А.В. Лада, В.Ю. Лоя. Оптичні властивості неоднорідних модифікованих структур на основі склоподібного Ge₂S₃ // *IX Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок»*, Івано-Франківськ, **2**, С.133 (2003).

N.V. Yurkovych¹, G.T. Gorvat¹, I.J. Rosola¹, I.M. Mygotynets¹,
V.R. Romanyuk³, V.U. Loya², A.A. Mos'pak¹

Concentration Dependences of Optical Properties of the Modified Structures of Type <Ge₄₀S₆₀:X> (X-Te, Bi, Pb)

¹Uzhgorod National University, Ukraine

²Electronic Physics Institute of NASU, Ukraine

³Physicists of Semiconductors Institute of NASU, Ukraine

Thin films gradient structures are got <Ge₄₀S₆₀:X> (X-Bi, Pb, Te) by the method of thermal evaporation in a vacuum. Influence of the entered modifier is explored on optical properties. On the measure of enrichment glowed by a modifier (Bi, Pb, Te), near absorption is displaced in the longwave region of spectrum, the value of index of refraction diminishes on a certain wave-length ($\lambda = 1 \mu\text{м}$) and is multiplied the degree of ion binding. The optical parameters of films are certain on a wave-length $\lambda = 0,6328 \mu\text{м}$ ellipsometrical and spectrophotometrical methods.