

УДК 539.219.1; 538.958

Г.Т. Горват¹, М.М. Поп¹, В.Р. Романюк², В.М. Різак¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000, Ужгород, Україна
e-mail: horvathalina@mail.ru

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Лашкарьова, НАН України

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Ge–S(Se)–In

Ця стаття присвячена дослідженню оптичних властивостей плівок Ge–S(Se)–In, які були осажені зі швидкістю 5 нм/с з використанням термічного випаровування на скляні підкладки з раніше синтезованого матеріалу. Виміряні спектральні, поляризаційні і кутові характеристики тонких плівок в діапазоні довжин хвиль $\lambda=400-1000$ нм. Розраховані оптичні параметри плівок різних складів $(\text{Ge}_{40}\text{S}(\text{Se})_{60})_{100-x}\text{In}_x$.

Ключові слова: халькогенідні стекла, тонкі плівки, оптичні параметри, Ge–S–In, Ge–Se–In.

Вступ

Розвиток оптоелектроніки та твердотільної електроніки потребує постійної розробки нових та вдосконалення вже відомих матеріалів. Тому разом із розробкою нових типів склоподібних матриць, проводиться модифікація вже відомих стекел новими компонентами. Завдяки своїй прозорості в інфрачервоній області, фоточутливості, і, залежності властивостей від зміни складу структури зразка халькогенідні склоподібні напівпровідники привернули до себе значну увагу [100-3]. Аморфні стекла халькогенідів германію (Ge-S, Ge-Se) мотивують багато досліджень із-за їх потенційного використання в інтегральній оптоелектроніці, особливо в інфрачервоній області спектру [4, 5]. Введення ж третього елемента в дані бінарні структури сприяє розширенню діапазону їх основних фізико-хімічних властивостей і, відповідно, оптичних параметрів. Так як відомо, що модифікація хімічних зв'язків приводить до зміни фізичних властивостей, наприклад, таких як оптична ширина забороненої зони і показник заломлення. Нещодавно матеріали на основі систем Ge-S-In та Ge-Se-In були запропоновані, як матеріал для активних оптичних хвилеводів із-за їх відносно низької фононної енергії, високої роздільної здатності та хімічної і термічної стійкості [6-8]. Можливість практичного застосування вимагає функціональності вище-

наведених матеріалів, а отже і вивчення їх властивостей для пояснення спостережуваних явищ, які безпосередньо пов'язані із змінами їх локальної структури.

2. Методика експерименту

Нами були вибрані два склади склоподібних систем Ge-S-In та Ge-Se-In збагачених германієм з різною концентрацією In. Об'ємні матеріали із загальною формулою $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ (або $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$) ($x=0.03, 0.07$ ат.% In) були підготовані безпосереднім синтезом компонент в два етапи, в евакуйованих кварцових ампулах і відкачаних до вакууму 10^{-3} Па. Синтез матриці стекел $\text{Ge}_{40}\text{S}(\text{Se})_{60}$ проводився з попереднім нагріванням зі швидкістю $100^\circ/\text{с}$ до 400°C і витримкою при даній температурі протягом 24 годин, та подальшим нагрівом зі швидкістю $50^\circ/\text{с}$ до 800°C . Гомогенізація розплаву при 800°C відбувалася протягом 74 годин. Після синтезу розплав охолоджувався на повітрі. До одержаних твердотільних розчинів додавалися розраховані в ат.% домішки індію з подальшим синтезом та гомогенізацією за наведеної вище методикою. Аморфна природа зразків підтверджена рентгеноструктурним аналізом за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з мідною мішенню K_α -випромінювання.

Тонкі плівки були осажені термічним випаровуванням стекел з танталового квазізамкненого випаровувача на установ-

ці ВУП-4 [9, 10] на скляні підкладки. Швидкість конденсації складала в середньому 8 нм/с, при вакуумі $\sim 10^{-4}$ Па. Такий низький рівень швидкості осадження плівки використовувався задля забезпечення складу плівки близького до його вихідних об'ємних матеріалів, а також задля попередження можливого розділеного декомпонування плівок. Визначення загальної товщини структур проводилося з застосуванням інтерференційних методів контролю світлом з видимого діапазону спектру, або нанопрофілометром АМВІОХ-ХР1. Товщини плівок складала 100-1,4 мкм.

Спектри відбивання/пропускання осаджених тонких плівок у вакуумі були виконані за допомогою спектрофотометра з поляризатором Глана. Першопринципні розрахунки похибки першого порядку квазі-Літтроу були проведені для кількісної кореляції розсіяного випромінювання та геометричними параметрами [11]. Дана методика дозволяє вимірювати величину спектральної поляризації та кутових особливостей тонких плівок в діапазоні довжини хвилі $\lambda = 400-1000$ нм. Спектри відбивання р-поляризованого світла при декількох кутах падіння і використовувалися для вирішення оберненої спектроскопічної задачі визначення ефективних оптичних параметрів.

Показник заломлення і ширина забороненої зони були визначені із спектрів оптичного пропускання використавши методи Сванепула [12] і Тауца [13].

Прямий метод Сванепула ґрунтується на аналізі інтерференційного спектру та на процедурі побудови плавних обвідних інтерференційних максимумів T_M та мінімумів T_m у спектрах пропускання плівки на плоскопаралельній прозорій підкладці із заздалегідь відомою залежністю показника заломлення підкладки $s(\lambda)$ і подальшим розглядом кривих $T_M(\lambda)$ і $T_m(\lambda)$, як неперервних функцій.

3. Результати та обговорення

На рис. 1 показані спектри пропускання плівок $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ (або $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$). Показник заломлення

плівок визначався в області пропускання із залежності [12]:

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

де

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}. \quad (2)$$

В цих виразах s – показник заломлення підкладки; T_M і T_m – інтерференційні максимуми та мінімуми спектрів пропускання в області довжин хвиль, де відсутня дисперсія показника заломлення. Розрахована по спектрам пропускання спектральна залежність показника заломлення досліджуваних плівок наведена на рис. 2.

Багато аморфних матеріалів мають такий тип поглинання [14] при якому коефіцієнт поглинання знаходиться біля оптичної щілини із більшою енергією фотонів. Поглинання в цій області залежить від переходів між станами в одній зоні і локалізованими станами в хвості зони. Таким чином, розупорядкування відноситься до електронних станів в матеріалів порівняно із порушеннями в розташуванні атомів.

Оптична ширина забороненої зони для Ge-S-In (Ge-Se-In) розраховується виходячи з даних коефіцієнта поглинання за допомогою моделі непрямого переходу запропонованого Тауцом її можна визначити із співвідношення [13]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (3)$$

Тут $\alpha(h\nu)$ – коефіцієнт поглинання, $h\nu$ – енергія фотона, B – константа, яка залежить від матеріалу (наприклад, для плівки GeS_2 – $549 \text{ см}^{1/2} \text{ eV}^{-1/2}$ [15], а для Ge_2Se_3 – $1,26 \cdot 10^4 \text{ см}^{1/2} \text{ eV}^{-1/2}$ [5]) і характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Слід відмітити, що залежність (3) справедлива в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha \geq 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Значення оптичної ширини псевдозабороненої зони плівок вище наведених сплавів, визначені шляхом екстраполяції залежностей $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha^{1/2} = 0$ (рис. 3, 4), подані в табл. 1.

Як бачимо з рис. 2, показник залом-

лення тонких плівок зростає із збільшенням вмісту індію - це може бути пов'язане з тим, що додавання домішки призводить до збільшення щільності матриці скла.

Зміну оптичної ширини можна пояснити спираючись на модель Мота і

Девіса [14] згідно неї, ширина локалізованих станів поблизу краю поглинання залежить від ступеня порушення і наявних дефектів в аморфній структурі. Додавання домішки змінює структуру скла і сприяє

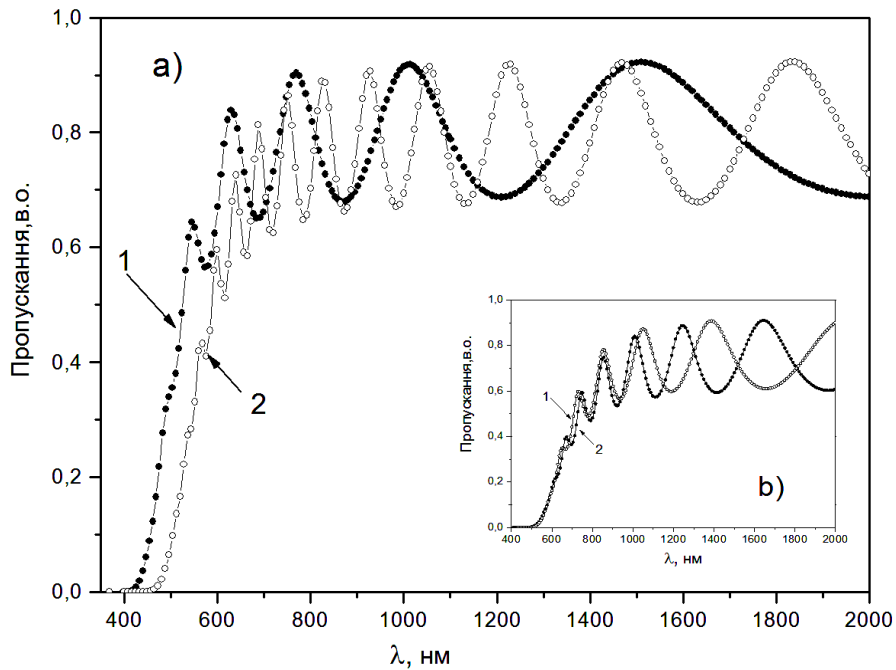


Рис. 1. Залежність спектрів пропускання: а - $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{93}\text{In}_7$ (1) і $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{97}\text{In}_3$ (2); б - $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{93}\text{In}_7$ (1) і $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{97}\text{In}_3$ (2).

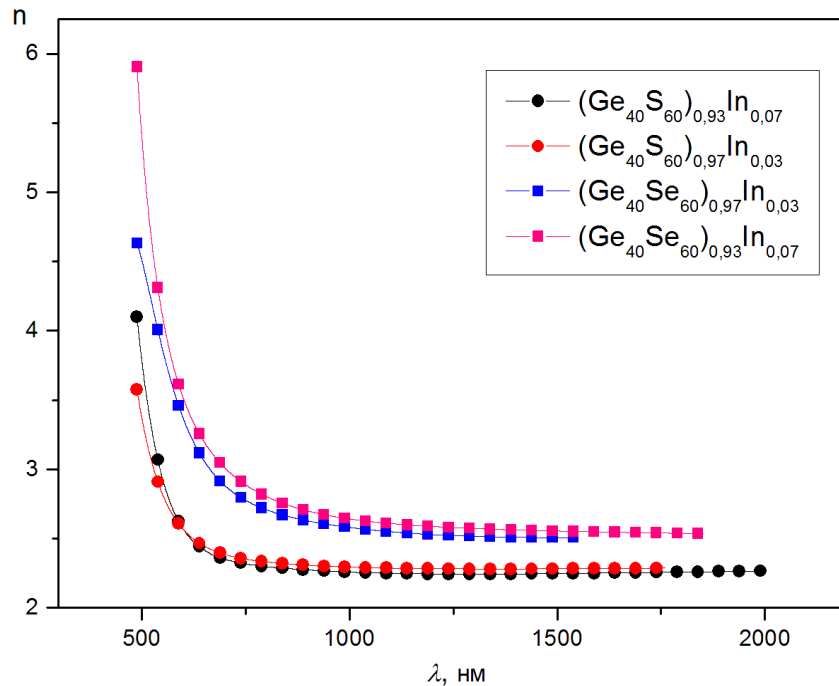


Рис. 2. Дисперсія показника заломлення для аморфних плівок: $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ і $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ ($x=3, 7$ ат.% In).

Оптичні параметри для плівок $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ та $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$

| Склад | E_g^{opt} , eV | E_d , eV | E_0 , eV | n | f_i |
|--|-------------------------|------------|------------|-------|-------|
| $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{97}\text{In}_3$ | 2,168 | 15,811 | 4,347 | 2.268 | 0,524 |
| $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{93}\text{In}_7$ | 2,194 | 15,753 | 4,467 | 2.237 | 0,533 |
| $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{97}\text{In}_3$ | 1,924 | 14,929 | 2,778 | 2.486 | 0,431 |
| $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{93}\text{In}_7$ | 1,915 | 18,330 | 3,930 | 2.478 | 0,463 |

формуванню сильних зв'язків In/S(Se) з подальшим зниженням дефектних станів і скороченням кінця хвоста локалізованих станів в забороненій зоні. Збільшення ширини оптичної зони при збільшенні вмісту домішки також вказує на зв'язок із зменшення щільності дефектних станів.

Дослідження оптичного поглинання в аморфних плівках або $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ показали (рис. 3), що збільшення вмісту In зсуває край поглинання до більш низької енергії, ніж у системі $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$, у якій відбувається зсув краю поглинання до більшої енергії (рис. 4), і відповідно, до зміни показника заломлення та ширини забороненої зони (таблиця 1). Таке зміщення в системі Ge-Se-In може бути зумовлене високим топологічним безпорядком в осаджених плівках.

З іншого боку, варіація оптичної ширини забороненої зони може бути

пояснена з боку зміни середньої енергії зв'язку, яка є енергією стабілізації не скінченно великого скупчення матеріалу на 1 атом і розраховується з використання методу підходу хімічного зв'язку [16]. Так як енергія зв'язку Ge-Ge (260 кДж/моль) набагато менша, ніж енергія зв'язку Ge-Se (557 кДж/моль) можна припустити, що в структурі відбувається заміна зв'язків із меншою/більшою енергією, а отже розупорядкування структури, що в свою чергу робить її нестабільною.

Зміну показника заломлення для досліджуваних структур, також можна проаналізувати використовуючи одноосциляторну апроксимаційну модель Вемпле Ді-Доменіко [17] :

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_0 E_D}{E_D^2 - (h\nu)^2} \quad (4)$$

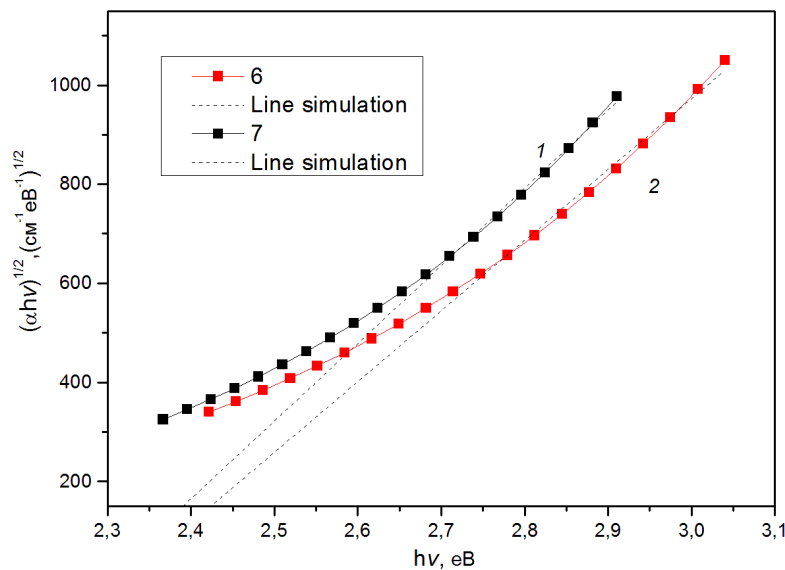


Рис. 3. Залежність краю поглинання від енергії фотонів для плівок $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{93}\text{In}_7$ (1) і $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{97}\text{In}_3$ (2).

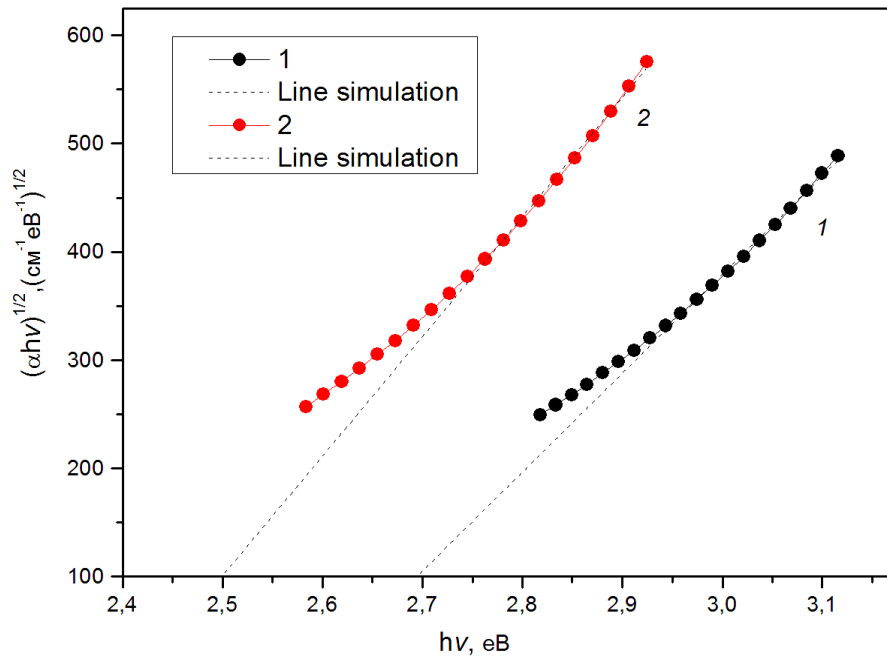


Рис. 4. Залежність краю поглинання від енергії фотонів для плівок $s(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{93}\text{In}_7$ (1) і $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{97}\text{In}_3$ (2).

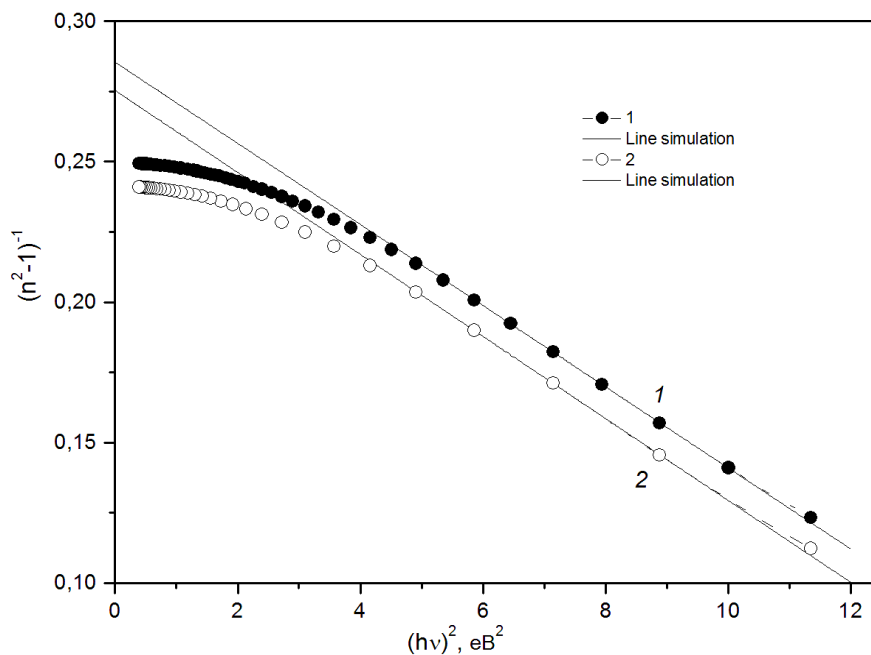


Рис. 5. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від $(hv)^2$ для $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{93}\text{In}_7$ (1) та $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{97}\text{In}_3$ (2).

де E_0 – енергія максимуму смуги поглинання, яка визначає спектральний хід показника заломлення; $E_d = \beta N_c Z_a n_e$ – дисперсійна енергія, яка відображає хімічну природу і будову речовини. E_0 – енергія ефективного дисперсійного осцилятора, яка є середньою енергією переходу з валентного стану зони провідності до стану зони провідності, по суті є усередненою зоною провідності і рівна подвійній оптич-

ній ширині [18].

Побудувавши графік залежності $(n-1)^{-1}$ від $(hv)^2$ для досліджуваних плівок (рис. 5, б) і встановивши пряму лінію експериментальних точок були визначені параметри E_0 , E_d безпосередньо з нахилу $(E_0 E_d)^{-1}$ та перетином E_0/E_d з вертикальною віссю (таблиця 1). Екстраполяцією прямої лінії до прямої $(hv) \rightarrow 0$ визначено статистичний

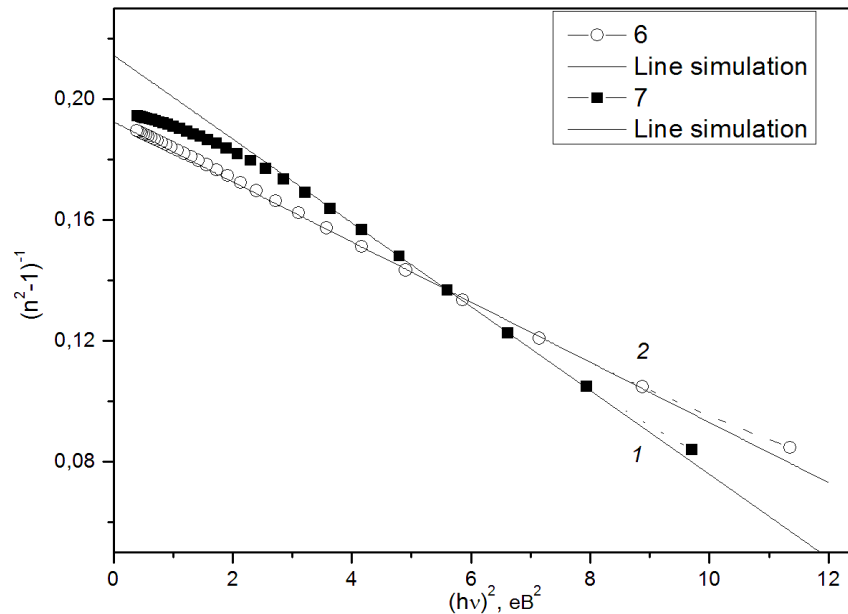


Рис. 6. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від $(hv)^2$ для $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{93}\text{In}_7$ (1) і $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{97}\text{In}_3$ (2).

показник заломлення для плівок $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ і $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ ($x=3, 7$ ат.% In). Використовуючи одноосциляторну модель Вемпле Ді-Доменіко можна вирахувати значення ширини оптичної щілини із використанням дисперсійної сталої $E_0 = 2E_{\text{opt}}^{\text{WD}}$. Одержані значення узгоджуються із вирахованими значеннями. Встановлено координаційне число першої координаційної сфери катіона N_c , параметр іонності β . Параметри дисперсійної залежності речовини використані для оцінки ступеня іонності $f_i = \sqrt{E_0/E_d}$ [19], значення якого наведені в таблиці 1. Із аналізу експериментальних даних слідує, що зі збільшенням вмісту In в системі Ge-S-In енергія власних коливань електронного осцилятора E_0 зменшуються, а дисперсійна енергія E_d та ступінь іонності ковалентних зв'язків збільшуються. Дані зміни пов'язані із перебудуванням типу зв'язків, та зміцненню структури плівки. В

системі Ge-Se-In введення домішки приводить до збільшення дисперсійних параметрів і ступеня іонності, що свідчить про розупорядкування структури плівки та перебудову зв'язків в ближньому порядку.

4. Висновки

Збільшення In від вмісту 3 до 7 ат.% в тонкоплікових структурах $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ і $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ призводить до зсуву краю оптичного поглинання плівок у короткохвильову $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ і довгохвильову $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ області спектру й, відповідно, зменшенням показника заломлення для $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{In}_x$ і зростанням для $(\text{Ge}_{40}\text{S}_{60})_{100-x}\text{In}_x$. Визначені дисперсійні параметри та ступінь іонності досліджуваних плівок, які залежать від кількості In та типу халькогену в системі. Встановлені зміни в системах Ge-S-In та Ge-Se-In може бути корисним в розширенні діапазону можливостей для їх практичного застосування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Iga K., Kokubun Y. Encyclopedic handbook of integrated optics.

Technology & Engineering. – 2006. – 507 p.

2. Teteris J., Reinfelde M. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies // *Optoelec. & Adv. Mater.*, 2003. - 5(5), pp. 1355–1360.
3. Костюкевич С.А., Шепелявий П.Е., Свечников С.В., Москаленко Н.Л., Томчук В.М., Коптюх А.А., Волков А.В., Казанский Н.Л., Костюк Г.Ф. Формирование дифракционных оптических элементов с использованием неорганической лазерной литографии // *Реєстрація, зберігання і обробка даних*, 2002. - 4(3). - С. 3–14.
4. Munzar M., Tichý L., Tichá H. Some optical properties of Ge–S amorphous thin films // *Current Appl. Phys.*, – 2002. – 2. - P. 181–185.
5. Author(s): N.A. Bakr, M.S. Aziz and M. Hammam. Structural properties of Ge_xSe_{100-x} thin films prepared by semi-closed space technique // *Egypt. J. Sol.*, 2000. - 23(1). - P. 45-57.
6. Todorov R., Iliev Tz., Petkov K. Light-induced changes in the optical properties of thin films of Ge–S–Bi (Tl, In) chalcogenides // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2003. - 326&327, P. 263-267.
7. Saffarini G., Saiter J.M., Schmitt H. The composition dependence of the optical band gap in Ge–Se–In thin films // *Optical Materials.* – 2007. – 29. - P. 1143 – 1147.
8. Kumar R., Kumar A., Rangra V.S. A Study of Physical Properties of Ge-Se-In Glassy Semiconductors // *Optoelec. & Adv. Mater.* – 2010. - 4(10). - P. 1554-1558.
9. Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д. Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение). Львов: Вища школа, изд-во при Львовском ун-те, 1987. – 188 с.
10. Гоглидзе Т.И., Дементьев И.В., Ишимов В.М., Сенокосов Э.А. Зависимость основных физических свойств пленок стекол (As₂S₃)_x(As₂Se₃)_{100-x} от скорости их термического напыления // *Неорган. материалы.* – 2008. - 43(1), С. 97-101.
11. Dmitruk N.L., Borkovskaya O.Yu., Havrylenko T.S., Naumenko D.O., Petrik P., Meza-Laguna V., Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) E.V. Effect of chemical modification of thin C₆₀ fullerene films on the fundamental absorption edge // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* - 2010. - 13(2). - P. 180-185.
12. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* – 1983. – 16. - P. 1214-1222.
13. Tauc J. States in the gap // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1972. - 8-10. - P. 569-585.
14. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. - 658 с.
15. Todorov R., Iliev Tz., Petkov K. Light-induced changes in the optical properties of thin films of Ge–S–Bi (Tl, In) chalcogenides // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2003. - 326&327, P. 263-267.
16. Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films // *Optoelec. & Adv. Mater.* – 2002. - 4(3), P. 611 – 629.
17. Wemple S.H. and Didomenico Jr. M. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials // *Phys. Rev. B.* – 1971. – 3. - P. 1338-1351.
18. Tanaka K. Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films // *Thin Solid Films* 66. - 1980. - P 27100-27900.
19. Tubbs M.R. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys. Stat. Sol.* – 1970. - 41(1). - P. K6100-K64.

Стаття надійшла до редакції 28.11.2013

G.T. Horvat¹, M.M. Pop¹, V.R. Romanyuk², V.M. Rizak¹

¹Uzhhorod National University, Pidhirna Str., 46, 88000, Uzhhorod, Ukraine

e-mail: horvathalina@mail.ru

²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine

OPTICAL PROPERTIES OF Ge–S(Se)–In FILMS

This paper concerned studies the optical properties of Ge–S(Se)–In films, which were deposited with a rate of 5 nm/s using thermal evaporation onto glassy substrate from a previously synthesized material. Spectral, polarization and angular characteristics of thin films within the wavelength range of $\lambda=400\text{--}2000$ nm the experimental measured. Optical parameters of the different compositions of $(\text{Ge}_{40}\text{S}(\text{Se})_{60})_{100-x}\text{In}_x$ films were calculated.

Keywords: Chalcogenide glasses, thin-films, optical parameters, Ge–S–In, Ge–Se–In.

Г.Т. Горват¹, М.М. Поп¹, В.Р. Романюк², В.М. Ризак¹

¹Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, 88000, Ужгород, Украина

e-mail: horvathalina@mail.ru

²Институт физики полупроводников им. В. Лашкарева, НАН Украины

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК Ge–S(Se)–In

Эта статья посвящена исследованию оптических свойств пленок Ge–S(Se)–In, которые были депонированы со скоростью 5 нм/с с использованием термического испарения на стеклянные подложки из ранее синтезированного материала. Измерены спектральные, поляризационные и угловые характеристики тонких пленок в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}1000$ нм. Рассчитаны оптические параметры пленок разных составов $(\text{Ge}_{40}\text{S}(\text{Se})_{60})_{100-x}\text{In}_x$.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, тонкие пленки, оптические параметры, Ge–S–In, Ge–Se–In.