

CERCETAREA SPECTRELOR DE TRANSMISIE ȘI ABSORBȚIE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE TIP ZnS_xSe_{1-x}

Mihail POPA, dr., conf. univ.,
Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Summary: *The reflection and transmission spectra (in the range from 300nm to 1400nm) were recorded using a PMQ – II (Carl Zeiss, Jena) spectrophotometer.*

The absorption coefficient, α , was determined from transmission spectra. The values of optical band gap, E_g , have been determined by extrapolating the linear portions of curves $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ for $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$. For the analysed samples these values ($E_g = 2.68 - 3.5eV$) are in a good agreement with the values of band gap energy obtained for bulk crystals.

Key-words: *reflection spectrum, absorption spectrum, a semiconductor band gap width, spectrophotometer.*

I. Introducere

Studiul unor proprietăți optice ale straturilor subțiri semiconductoare, cum ar fi spectrele de transmisie, reflexie și absorbție, dispersia indicelui de refracție în anumite domenii spectrale,

precum și influența tratamentului termic asupra acestora, permite obținerea de informații importante privind structura de benzi energetice a semiconductorilor și mecanismul de interacțiune a radiației electromagnetice cu stratul subțire. Corelând aceste rezultate, cu cele obținute în studiul fenomenelor de transport ale acestora, se pot obține informații exacte cu privire la mulți parametri fizici și caracteristicile principale ale materialelor semiconductoare.

Scopul lucrării este de a prezenta unele rezultate experimentale obținute la studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri semiconductoare de ZnS_xSe_{1-x} .

II. Considerații teoretice

Când un fascicul de lumină monocromatică trece printr-un strat subțire, intensitatea sa scade atât datorită reflexiei la suprafața stratului, cât și datorită absorbției luminii în strat [1-4].

Dacă J_0 reprezintă intensitatea luminii incidente, J_R – intensitatea luminii reflectate, J_T – intensitatea luminii transmise, J_A – intensitatea luminii absorbite, atunci în acord cu legea conservării energiei există o relație evidentă

$$\frac{J_R}{J_0} + \frac{J_T}{J_0} + \frac{J_A}{J_0} = 1, \quad (1)$$

sau

$$R + T + A = 1, \quad (2)$$

în care R reprezintă coeficientul de reflexie, T este coeficientul de transmisie, iar A – fracțiunea de lumină absorbită.

Pe măsură ce fasciculul de lumină străbate stratul subțire, intensitatea luminoasă scade, astfel încât după parcurgerea distanței dx din interiorul semiconductorului, scade cu valoarea dJ . Această variație (scădere) va fi evident proporțională cu grosimea dx , precum și cu intensitatea luminoasă în punctul x , adică [1,3,5],

$$-dJ = \alpha J dx. \quad (3)$$

Integrând această relație se obține

$$\int_{J_0}^J \frac{dJ}{J} = -\int_0^d \alpha dx, \quad (4)$$

de unde

$$J = J_0 e^{-\alpha d} = J_0 e^{-\frac{d}{L_\lambda}}, \quad (5)$$

în care $L_\lambda = \frac{1}{\alpha}$ este lungimea de absorbție, iar d – grosimea stratului.

Dacă se ține seama de reflexia la suprafața stratului, atunci în loc de J_0 se va lua $J_0(1 - R)$ și relația (5) se scrie sub forma

$$\int_{J_0(1-R)}^J \frac{dJ}{J} = -\int_0^d \alpha dx \quad (6)$$

și deci legea de absorbție a luminii devine [1,3,5,6]

$$J(d) = J_0(1 - R) e^{-\alpha d}. \quad (7)$$

Dependența coeficientului de transmisie de frecvența luminii folosite, $T(\nu)$, de lungimea de undă, $T(\lambda)$, sau de energia fasciculului incident, $T(h\nu)$, se numește *spectru de transmisie*. Analog, dependențele $\alpha(\nu)$, $\alpha(\lambda)$ sau $\alpha(h\nu)$ reprezintă *spectrul de absorbție*.

Un eșantion este format din două componente principale: suportul transparent din sticlă și stratul subțire de ZnS_xSe_{1-x} . În acest caz, coeficientul de transmisie a eșantionului va fi

$$T_{es} = \frac{J_{T_2}}{J_0} = \frac{J_{T_2}}{J_{T_1}} \cdot \frac{J_{T_1}}{J_0} = T_{sup} \cdot T_{str}. \quad (8)$$

De aceea, pentru determinarea experimentală a coeficientului de transmisie s-au parcurs următoarele etape:

- măsurarea coeficientului de transmisie a eșantionului (suport + strat) (T_{es}),
- măsurarea coeficientului de transmisie a suportului (T_{sup}),
- calcularea coeficientului de transmisie a stratului subțire conform relației

$$T = T_{str} = \frac{T_{es}}{T_{sup}} \cdot 100 \% \quad (9)$$

Formula de calcul a coeficientului de absorbție [1-5] este

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (10)$$

După cum s-a constatat, în cazul straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} reflexia este mică, sub 1% [7]. În acest caz, formula (10) poate fi redusă la relația

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (11)$$

Teoria cuantică a tranzițiilor directe permise stabilește pentru coeficientul de absorbție următoarea relație [1-5]:

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (12)$$

unde mărimea

$$A = \frac{(2m_r^*)^{3/2} \cdot n}{2\pi^2 \hbar^2 c} \cdot P(\omega) \quad (13)$$

este constantă, $P(\omega)$ este probabilitatea tranziției electronului, $m_r^* = \frac{m_e^* \cdot m_g^*}{m_e^* + m_g^*}$ este masa efectivă

redusă a electronului și golului, n este indicele de refracție a stratului, $h\nu - E_g$ – energia fotonului incident.

În majoritatea semiconductorilor de tip $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, etc.) și $A^{III}B^V$ (InSb, GaAs, etc.) [7] au loc tranziții directe permise.

Să considerăm că în cazul straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} , studiați de noi, la marginea benzii de absorbție intrinsecă, dependența coeficientului de absorbție de energia fotonilor este dată de relația (12). Ridicând la pătrat această relație obținem

$$\alpha^2(h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g). \quad (14)$$

Reprezentând în coordonate $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ se obține o dependență liniară și extrapolând-o pentru $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$ se poate determina lărgimea benzii interzise E_g la temperatura înregistrării spectrului de absorbție.

III. Detalii și rezultate experimentale. Analiză

Pentru studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au fost înregistrate spectrele de transmisie în domeniul spectral 330–1750 nm, utilizând spectrofotometrul de tip HITACHI U-3400.

Spectrometru HITACHI U-3400 conține o sursă de lumină, care poate fi o lampă specială pentru măsurători în ultraviolet sau o lampă de incandescență pentru măsurători în domeniul vizibil și infraroșu apropiat. Radiația electromagnetică este descompusă de un monocromator care folosește ca element dispersiv o prismă. Ca detector de radiație se folosește un fotomultiplicator, pentru domeniul ultraviolet al spectrului sau o celulă fotoelectrică pentru domeniul vizibil. Între fanta de ieșire a monocromatorului și detector este fixat un dispozitiv în care se introduc probele ce trebuie studiate.

Inițial, spectrele de transmisie obținute au fost analizate în funcție de grosimea straturilor. Grosimea straturilor subțiri reprezintă un parametru important în studiul proprietăților optice și fotoelectrice. Se pot obține straturi cu grosimi prestabilite și aceasta permite prepararea unor eșantioane speciale pentru studiul acestor proprietăți.

În Fig. 1. sunt prezentate spectrele de transmisie pentru straturile subțiri de $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ de grosimi diferite. Transmisia probelor D4 și D8 (Fig. 1) cresc brusc până la o valoare maximă și apoi scad lent în domeniul 500-600 nm, după care evoluția spectrelor depinde de grosimea straturilor. În proba D4 (Fig. 1), cu grosimea $d = 0,5 \mu\text{m}$, apar trei maxime și minime ale transmisiei, iar în proba D8, cu grosimea $d = 0,9 \mu\text{m}$ – cinci. Spectrele de transmisie pentru probele cu grosimi și mai mari de $1 \mu\text{m}$ sînt formate dintr-un ansamblu de maxime și minime, iar diferența dintre transmisia maximă și cea minimă scade odată cu creșterea grosimii straturilor subțiri.

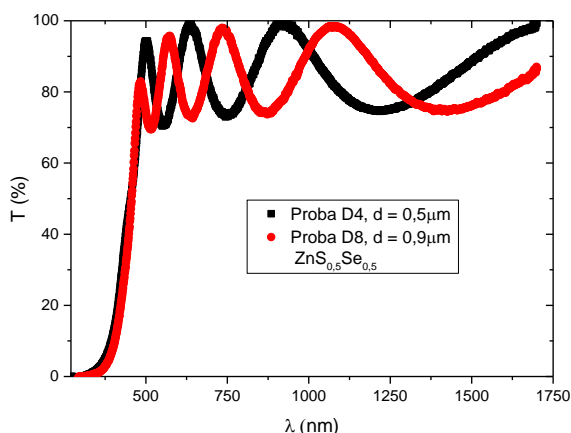


Fig. 1. Evoluția în funcție de grosime a spectrelor de transmisie pentru straturile subțiri de $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$

Prezența în spectrele de transmisie a maximelor și minimelor, datorate interferenței fasciculelor rezultate prin reflexiile multiple pe suprafețele stratului, este un indiciu că probele sunt uniforme din punct de vedere al grosimii și că suprafețele straturilor sunt plane. De altfel, acest fapt a fost pus în evidență și prin studii de microscopie de forță atomică [9], din care rezultă că rugozitatea suprafeței libere a stratului este mică. O rugozitate mare sau o neuniformitate a grosimii ar fi dus la dispariția interferenței, adică la dispariția minimelor și maximelor de interferență din spectrele de transmisie [10, 11].

O altă analiză s-a făcut în funcție de creșterea concentrației de S și micșorare a concentrației de Se (Fig. 2). Se observă că odată cu creșterea lui x marginea spectrului de transmisie se deplasează în zona lungimilor de undă mai mici, de la 420 nm până la 300nm.

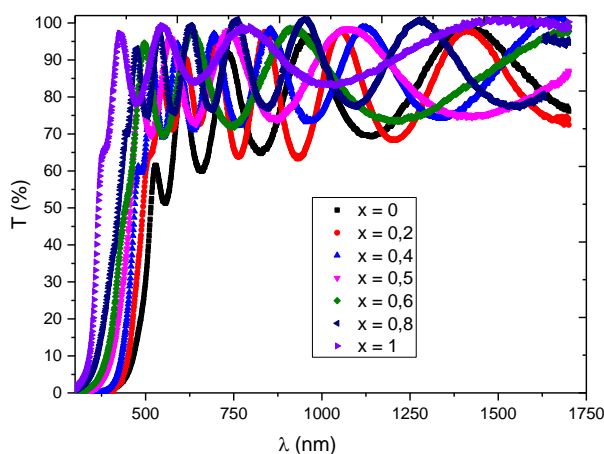


Fig. 2. Evoluția în funcție de x a spectrelor de transmisie ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

Coefficientul de absorbție al straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} , a fost calculat din spectrul de transmisie, folosind relația (11).

În domeniul energiilor mici ale fotonilor coeficientul de absorbție prezintă o valoare diferită de zero, care poate fi atribuită absorbției luminii la limitele dintre cristalite [12].

Valoarea mai mare a coeficientului de absorbție α în domeniul energiilor mai mari ale fotonilor, din fața marginii absorbției fundamentale, se poate datora defectelor de structură, care acționând asemănător impurităților, determină apariția unor nivele localizate în banda interzisă, de pe care au loc tranziții electronice ca urmare a absorbției radiației incidente.

Autorii lucrărilor [12] și [13] au explicat forma respectivă a spectrelor de absorbție prin rugozitate mică a straturilor subțiri de ZnSe, ceea ce conduce la ideea unor dimensiuni mici ale cristalitelor și respectiv un înalt grad de cristalizare.

În Fig. 4 sunt prezentate dependențele $\alpha^2(h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru șapte straturi subțiri de $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Creșterea grosimii probelor conduce la creșterea absorbției optice și, respectiv, a lărgimii optice a benzii interzise rezultate din dependența liniară $\alpha^2(h\nu)^2 = f(h\nu)$. Valorile găsite ale lui $E_g = 2,68 - 3,50\text{eV}$ sunt în bună concordanță cu cele stabilite pentru cristalele de ZnSe și ZnS.

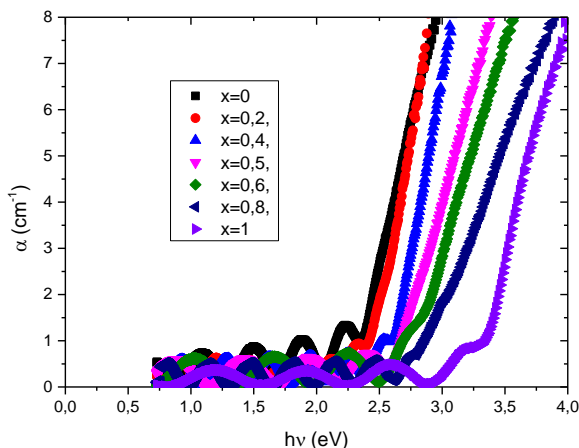


Fig. 3. Evoluția spectrelor de absorbție ale straturilor subțiri de $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

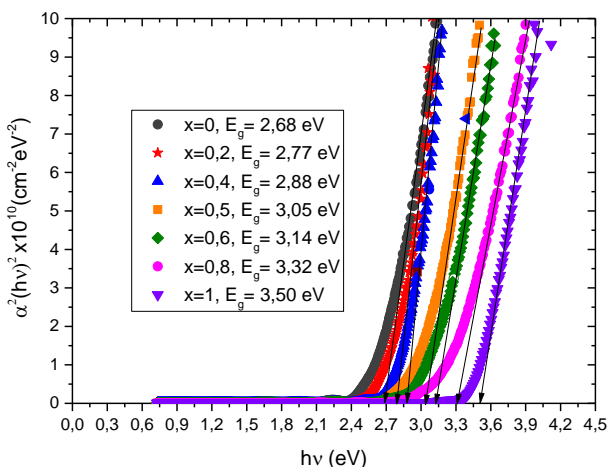


Fig. 4. Dependențele $\alpha^2(h\nu)^2 = f(h\nu)$ ale straturilor subțiri de $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

IV. Concluzii

Particularitatea caracteristică semiconductorilor este creșterea bruscă a coeficientului de absorbție intrinsecă într-un interval spectral mic, când energia fotonilor incidenti devine aproximativ egală cu lărgimea benzii interzise. Regiunea de creștere bruscă a coeficientului de absorbție α se numește marginea benzii de absorbție intrinsecă și este legată de caracteristicile tranzițiilor electronilor din banda de valență în banda de conducție, de unde provine și denumirea de mecanism de absorbție bandă-bandă. Studiul marginii absorbției intrinseci a oferit informații despre lărgimea benzii interzise, despre stările electronice la marginea inferioară a benzii de conducție și marginea superioară a benzii de valență și, de asemenea, despre caracterul și mărimea probabilităților de tranziție.

Bibliografie:

1. SPÂNULESCU, I., *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, București, Editura Științifică, 1975.
2. DIMA, I., LICEA, I., *Fenomene fotoelectrice în semiconductori și aplicații*, București, Editura Academiei R.S.România, 1980.
3. SPÂNULESCU, I., *Celule solare*, București, Editura Științifică și Enciclopedică, 1983.
4. SPÂNULESCU, I., *Dispozitive semiconductoare și circuite integrate analogice*, București, Editura Victor, 1998.
5. BURSUC, I., SULITANU, N., *Solidul. Fenomene. Teorii. Aplicații*, București, Editura Științifică, 1991.
6. KITTEL, C., *Introducere în fizica corpului solid*, Editura Tehnică, București, 1973.
7. AMBRICO M., PERNA G., SMALDONE D., SPEZZACATENA C., STAGNO V. AND CAPOZZI V., *Structural and optical parameters of ZnS_xSe_{1-x} films deposited on quartz substrates by laser ablation*, Semicond. Sci. Technol. 13 (1998), p. 1446-1455.
8. NICOLAESCU, I., *Introducere în fizica corpului solid*, Pitești, Editura „Cultura”, 1997.
9. RUSU, G.I., POPA, M.E., RUSU, G.G., SALAORU, I., *On The Electronic Transport Properties of Polycrystalline ZnSe Films*, Appl. Surface Science, 218 (2003), p. 222-230.
10. SWANEPOEL, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, în J. Phys. E: Sci. Instrum, 1983, V. 16, p. 1214-1222.
11. SWANEPOEL, R., *Determination of the surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films*, în J. Phys. E: Sci. Instrum, 1984, V. 17, p. 896-903.
12. BENNETT, H.E., and BENNETT, J.M., *Physics of Thin Films* (G.Hass and R.E.Thun, eds) vol. 4, Academic Press, New York, 1987, p. 1-96.
13. MOSS, T.S., BURRELL, G.Z., ELLIS, B., *Semiconductor Optoelectronics*, New York, Butter Worts, 1973.