

**APLICAREA MODELELOR WEMPLE – DIDOMENICO ȘI SELLMEIER PENTRU
DETERMINAREA CONSTANTELOR OPTICE ALE STRATURILOR DE ZnS_xSe_{1-x}**

Popa Mihail, *dr. în științe fizico-matematice, conf. univ., Facultatea de Științe Reale, Economice și ale Mediului, USARB*

The paper presents the results of calculations of several optical parameters of ZnS_xSe_{1-x} thin films using Swanepoel method, model of single oscillator Wemple – DiDomenico and model of single oscillator Sellmeier.

INTRODUCERE

Articolul respectiv are scopul de a prezenta valorile calculate și extrapolate, precum și dispersia unor parametri optici, având ca dispoziție doar spectrele de transmisie ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} . Din analiza limitei inferioare a spectrului de transmisie se pot obține unele informații referitoare la structura straturilor studiate. Dacă, la temperatura camerei, spectrul de transmisie dinspre lungimi de undă mici este abrupt, compusul semiconductor nu prezintă abateri de la stoichiometrie și concentrația defectelor structurale este mică.

DETALII EXPERIMENTALE

Straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$) cu grosimi cuprinse între 0,2 și 1,0 μm au fost preparate prin metoda evaporării termice în volum cuasiînchis. În calitate de suporturi au fost folosite sticlă Corning. Analiza XRD au stabilit că straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au o structură cubică, de tip blendă de zinc, cu o puternică orientare a cristalitelor după planul cristalin (111). Analizele SEM și AFM au arătat că filmele sunt omogene, continue și stoichiometrice. Spectrele de transmisie ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au fost înregistrate în domeniul spectral 330–1750 nm, folosind spectrofotometrul de tip HITACHI U-3400.

REZULTATE EXPERIMENTALE

I. Determinarea indicelui de refracție ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

Etapele de calcul a indicelui de refracție pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au fost următoarele:

a) Calcularea indicelui de refracție a suportului, n_s , din spectrul de transmisie a acestuia, $T_{sup} = f(\lambda)$ cu ajutorul relației [1-7]

$$n_s = \frac{1}{T_{sup}} - \sqrt{\left(\frac{1}{T_{sup}^2} - 1\right)}; \quad (1)$$

b) Trasarea înfășurătorilor minimelor și maximelor de interferență în spectrul de transmisie al unui strat subțire $T = f(\lambda)$ și determinarea pentru fiecare lungime de undă a unor perechi de valori T_M și T_m ;

c) Calcularea coeficientului N ;

d) Calcularea valorilor lui n .

În domeniul spectral investigat suporturile din sticlă folosite la prepararea straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au prezentat o transmisie optică practic constantă, variația fiind de doar 0,5 %, de la 92,0 % pentru $\lambda = 600 \text{ nm}$ pînă la 92,5% pentru $\lambda = 1400 \text{ nm}$. De aceea, în toate calculele s-a considerat transmisia optică a suportului valoarea de 92,3% (care reprezintă o medie ponderată pe intervalul considerat).

În Fig. 1 este reprezentată dispersia indicelui de refracție funcție de lungimea de undă pentru șapte straturi subțiri de ZnS_xSe_{1-x} . Se observă că indicele de refracție se micșorează atât cu creșterea lungimii de undă a radiației electromagnetice utilizate, cât și cu mărirea coeficientului x (creșterea conținutului de sulf S și micșorarea conținutului de seleniu Se) pentru fiecare din eșantioanele examinate. De exemplu, pentru $\lambda = 616 \text{ nm}$ indicele de refracție se reduce de la $n = 2,77$ (pentru $x = 0$) pînă la $n = 2,27$ (pentru $x = 1$), iar pentru $\lambda = 1726 \text{ nm}$ indicele de refracție se reduce de la $n = 2,06$ (pentru $x = 0$) pînă la $n = 1,95$ (pentru $x = 1$). Această scădere poate fi corelată cu creșterea coeficientului de transmisie și scăderea coeficientului de absorbție. Pe de altă parte, această evoluție se datorează probabil reducerii dimensiunilor cristalitelor și creșterii compactității straturilor [7].

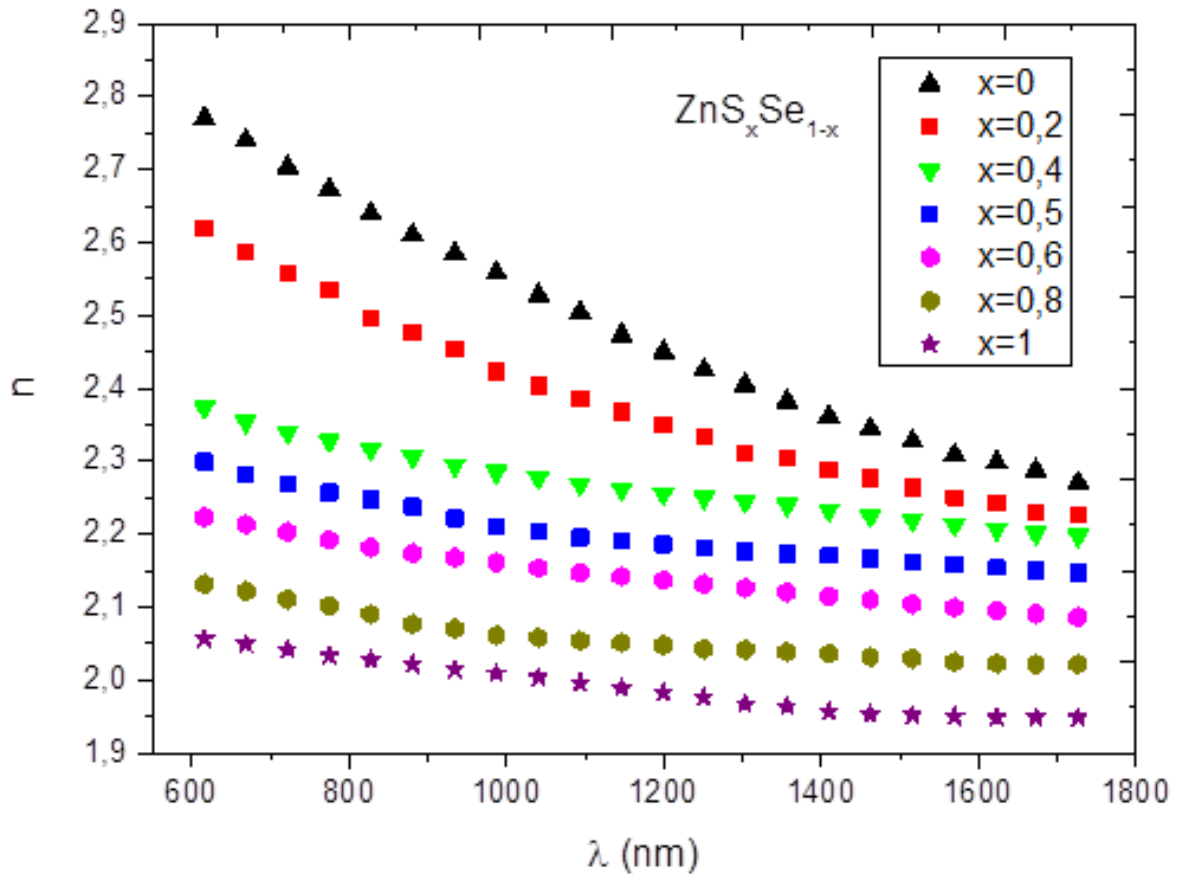


Fig. 1. Dispersia indicelui de refracție pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} .

Fiecare din dependențele de tip $n(\lambda)$ au fost extrapolate după legi pătratice de dispersie reprezentate prin linii continue. Legile de dispersie ale indicelui de refracție pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} sunt prezentate sumativ în Tabelul 1.

Tabelul 1. Dispersia $n = f(\lambda)$ pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

Nr. ord.	x	$n = f(\lambda)$
1.	0	$3,26732 - 0,00102\lambda + 2,69969 \times 10^{-7}\lambda^2$
2.	0,2	$3,05717 - 8,44061 \times 10^{-4}\lambda + 2,10684 \times 10^{-7}\lambda^2$
3.	0,4	$2,58808 - 5,80716 \times 10^{-4}\lambda + 1,43421 \times 10^{-7}\lambda^2$
4.	0,5	$2,51703 - 4,31306 \times 10^{-4}\lambda + 1,28291 \times 10^{-7}\lambda^2$
5.	0,6	$2,37929 - 2,91936 \times 10^{-4}\lambda + 9,25239 \times 10^{-8}\lambda^2$
6.	0,8	$2,27222 - 2,88166 \times 10^{-4}\lambda + 8,33986 \times 10^{-8}\lambda^2$
7.	1	$2,18828 - 2,27322 \times 10^{-4}\lambda + 4,97754 \times 10^{-8}\lambda^2$

P.A. Ilenikhena [8] relatează pentru straturile subțiri de ZnS depuse prin reacții chimice variația indicelui de refracție între 1,14 și 2,59 pentru energii ale fotonului cuprinse între 1,46 eV ($\lambda = 850\text{nm}$) și 4,14 eV ($\lambda = 300\text{nm}$). Același cercetător recomandă că materialele cu valorile mici ale indicelui de refracție ar putea fi utile pentru aplicații în acoperiri antireflex. Astfel de filme cu indice de refracție mai mici decât 1,9 ar putea fi folosite pentru a reduce coeficientul de reflexie în dispozitivele fotovoltaice de la 0,36 până la 0,04 și creșterea transmisiei până la 0.91 - 0.96 [9, 10]. Connolly [11] relatează dispersia indicelui de refracție pentru cristalele de ZnSe între 2,598 eV ($\lambda = 621\text{nm}$) și 2,451 ($\lambda = 1724\text{nm}$) cu o rată de dispersie $\frac{dn}{d\lambda} = -0,86760\mu\text{m}^{-1}$, iar Marple [12] relatează dispersia $n(\lambda)$ cuprinsă între 2,586 ($\lambda = 621\text{nm}$) și 2,444 ($\lambda = 1732\text{nm}$) cu o rată de dispersie $\frac{dn}{d\lambda} = -0,88296\mu\text{m}^{-1}$. Dispersii similare ale indicelui de refracție pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} sunt relatate de Ambrico M. [13] și Venkata Subbaiah [14].

II. Modelul unui singur oscilator

2.1. Modelul unui singur oscilator după Wemple-DiDomenico

În modelul unui singur oscilator, propus de Wemple și DiDomenico [3-7, 13, 15, 16] dispersia indicelui de refracție în domeniul de transparentă (pentru energii ale fotonilor mai mici decât lărgimea benzii interzise) poate fi descrisă prin relația

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

în care E_0 este un parametru a cărui valoare este egală cu aproximativ dublul lărgimii benzii interzise ($E_0 \cong 2E_g^{opt}$), $h\nu$ este energia fotonului, iar E_d este un parametru de dispersie. Construind graficul de tipul $(n^2 - 1)^{-1} = f(h\nu)^2$ obținem o linie dreaptă, iar din panta graficului determinăm termenul $E_0 E_d$. Prin extrapolarea graficului, pentru cazul când termenul $1/(n^2 - 1) \rightarrow 0$, obținem valoarea $E_0^2 = (h\nu_0)^2$, de unde rezultă că $E_0 = h\nu_0$. Cunoscând aceste date putem calcula valorile E_d .

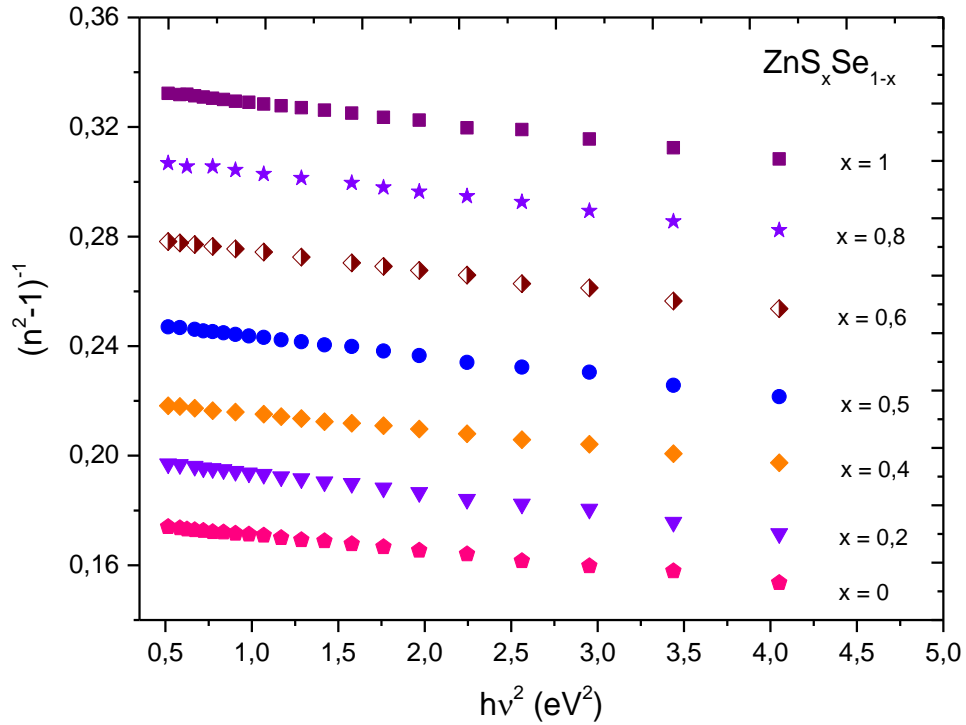


Fig. 2. Graficele de tip $(n^2 - 1)^{-1} = f(h\nu)^2$ pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} .

În Fig. 2 sunt reprezentate dependențele de tip $(n^2 - 1)^{-1} = f(h\nu)^2$ pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} depuse pe sticlă. Din panta dependenței liniare au fost obținute valorile respective ale lui E_d și E_0 , care sunt ilustrate în Tabelul 2. Valorile raportului E_0/E_g sunt cuprinse între intervalul 1,98–2,02. Energia de dispersie E_d este o măsură a puterii medii a tranzițiilor optice interbandă. În special, Wemple [15] a constatat că E_d nu depinde de benzile interzise sau densitatea de volum a electronilor de valență, dar a găsit că se supună unei relații empirice simple:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e. \quad (3)$$

unde N_c este numărul de coordinare al cationului cel mai apropiat vecin de anion, Z_a este valența chimică oficială a anionului și N_e reprezintă numărul efectiv de electroni de valență pe anioni. Coeficientul β este un parametru de rang doi și reprezintă un indice de identificare a legăturii chimice în structura cristalină. β putea lua valori mai mici de unu și pentru legătura ionică acesta a fost estimat egal cu $\beta_i = 0,26 \pm 0,04$ pentru halogenuri și oxizi, iar pentru legătura covalentă $\beta_c = 0,37 \pm 0,05$ în zincblende, schelite și structuri like-diamant. În compușii puri de ZnS și ZnSe cristalin legătura este puternic covalentă, iar β_c calculat s-a dovedit a fi egal cu 0,41 pentru ZnS și 0,42 pentru ZnSe [15].

Tabelul 2. Parametrii de dispersie din modelul unui singur oscilator Wemple-DiDomenico

Nr. ord	Compusul	d, μm	r_d , nm/s	T_{sub} , K	E_0 , eV	E_d , eV	E_0 / E_g
1	ZnSe	0,55	1,73	300	5,28	26,86	1,98
2	ZnS _{0,2} Se _{0,8}	0,71	1,82	300	5,57	25,46	2,00
3	ZnS _{0,4} Se _{0,6}	0,78	1,86	300	5,78	24,39	2,02
4	ZnS _{0,5} Se _{0,5}	0,52	1,73	300	6,12	23,66	1,99
5	ZnS _{0,6} Se _{0,4}	0,41	1,51	300	6,32	22,81	2,00
6	ZnS _{0,8} Se _{0,2}	0,22	1,23	300	6,70	21,56	2,01
7	ZnS	0,41	1,52	300	7,07	20,88	2,02

2.2. Modelul unui singur oscilator după Sellmeier

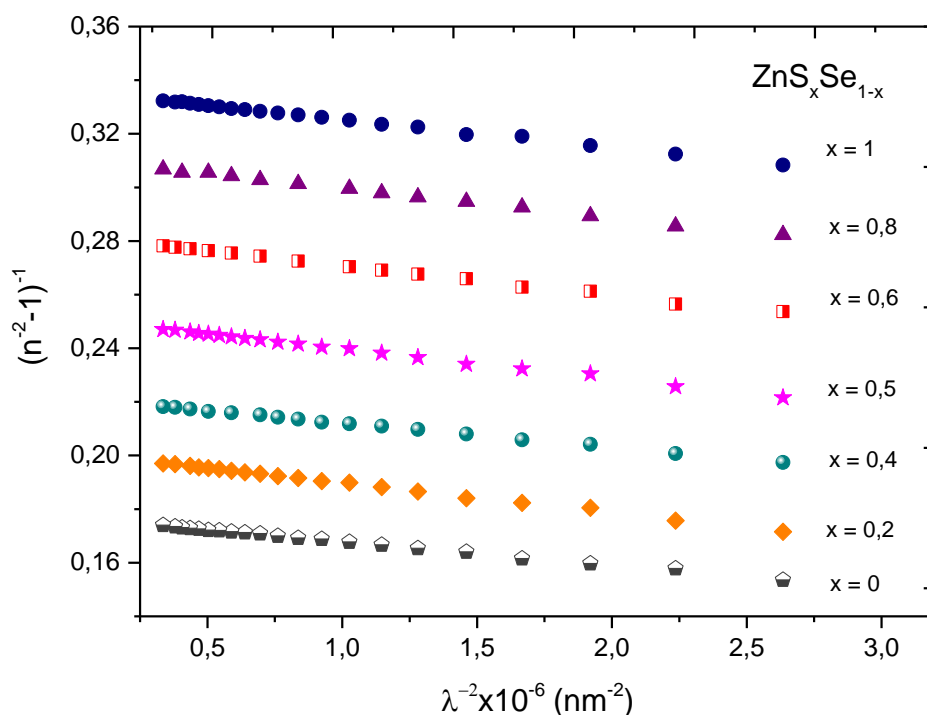


Fig. 3. Modelul unui singur oscilator Sellmeier pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}.

Dispersia indicelui de refracție pentru majoritatea materialelor mai poate fi exprimată și prin relația de dispersie Sellmeier [17]

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - \lambda^2}, \quad (4)$$

unde S_0 este tăria oscilatorului cu lungimea de undă λ_0 ($E_0 = hc/\lambda_0$). Construind graficul de tip $(n^2 - 1)^{-1} = f(1/\lambda^2)$ obținem o linie dreaptă, iar din panta graficului determinăm termenul S_0 .

Prin extrapolarea graficului, pentru cazul când termenul $1/(n^2 - 1) \rightarrow 0$, obținem valoarea $1/\lambda_0^2 = 1/\lambda^2$, de unde rezultă că $\lambda_0 = \lambda$.

În Fig. 3 sunt reprezentate dependențele de tip $(n^2 - 1)^{-1} = f(1/\lambda^2)$ pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} depuse pe sticlă. Din panta dependenței liniare au fost obținute valorile respective ale lui λ_0 și S_0 , care sunt ilustrate în Tabel 3.

Tabelul 3. Parametrii de dispersie din modelul unui singur oscilator Sellmeier

Nr. ord	Compusul	d, μm	r_d , nm/s	T_{sub} , K	λ_0 , nm	$S_0 \cdot 10^{14}$, m^{-2}
1	ZnSe	0,55	1,73	300	224	26,86
2	ZnS _{0,2} Se _{0,8}	0,71	1,82	300	217	25,46
3	ZnS _{0,4} Se _{0,6}	0,78	1,86	300	209	24,39
4	ZnS _{0,5} Se _{0,5}	0,52	1,73	300	200	23,66
5	ZnS _{0,6} Se _{0,4}	0,41	1,51	300	192	22,81
6	ZnS _{0,8} Se _{0,2}	0,22	1,23	300	186	21,56
7	ZnS	0,41	1,52	300	175	20,88

III. Determinarea coeficientului de extincție ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

Coeficientul de extincție ale straturilor subțiri poate fi calculat prin relația [1,4,5, 13,14]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}, \quad (5)$$

unde α este coeficientul de absorbție, care în domeniul absorbției medii și slabe, se determină din relația [1, 4, 5]

$$x = \exp(-\alpha d) \Rightarrow \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{x}. \quad (6)$$

Absorbanța x a fost determinată prin una din metode propuse de Swanepoel. Pentru a utiliza împreună datele transmisiei maxime T_M și celei minime T_m absorbanța trebuie calculată după relația [1, 13]

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_s^2)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - n_s^2)}, \quad (7)$$

unde

$$F = \frac{8n^2 n_s}{T_i}, \quad (8)$$

iar

$$T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m}. \quad (9)$$

În Fig. 4 sunt prezentate graficele de tip $k(\lambda)$ pentru șapte straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}, calculate după relațiile (7)-(9). Se poate observa, că coeficientul de extincție k , pentru comparație, este de mai mult de o sută de ori mai mic decât indicele de refracție n , scade nesemnificativ pe măsură ce crește lungime de undă. Valorile mici ale coeficientului de extincție k pot fi asociate valorilor reduse ale coeficientului de absorbție în domeniul respectiv de lungimi de undă λ .

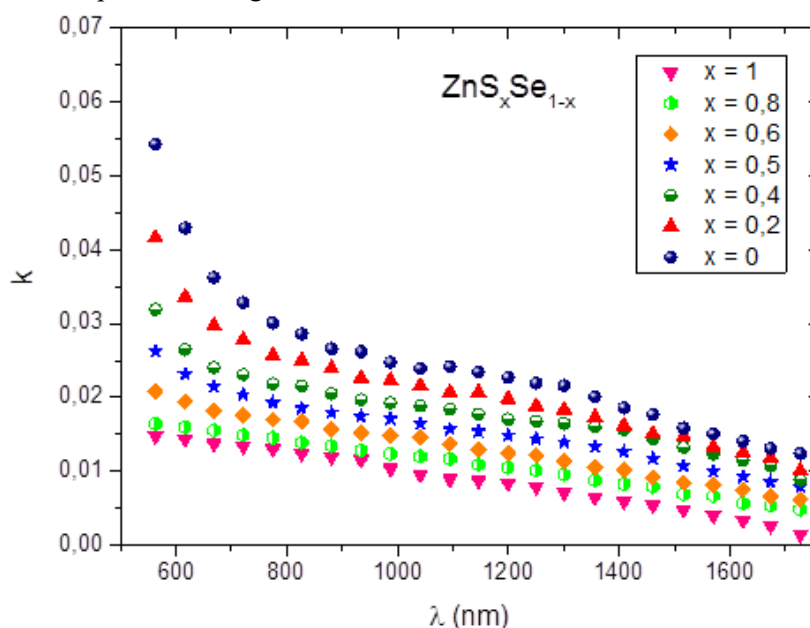


Fig. 4. Dependența coeficientului de extincție de lungimea de undă pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}.

P.A. Ilenikhena [8] relatează pentru straturile subțiri de ZnS depuse prin reacții chimice variația coeficientului de extincție cuprinse între $0,867 \times 10^{-2}$ și $1,127 \times 10^{-2}$.

CONCLUZII:

1. Indicele de refracție n și coeficientul de extincție k au fost determinate din spectrele de transmisie prin metoda Swanepoel. S-a constatat că dispersiile de tip $n(\lambda)$ sunt negative, iar cele de tip $k(\lambda)$ sunt pozitive.
2. Prin modelul unui singur oscilator Wemple–DiDomenico a fost determinat parametrul $E_0 = 5,28 - 7,07 \text{ eV}$, egal aproximativ cu dublul lărgimii benzii interzise, și parametru de dispersie $E_d = 26,86 - 20,88 \text{ eV}$.
3. Prin modelul unui singur oscilator Sellmeier au fost calculate puterea (tăria) oscilatorului $S_0 = (26,86 - 20,88) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ și lungimea de undă $\lambda_0 = (224 - 175) \text{ nm}$ ($E_0 = hc/\lambda_0$).

Bibliografie:

1. Swanepoel, R. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. In: J. Phys. E: Sci. Instrum, 1983, V. 16, pp. 1214-1222.
2. Swanepoel, R. *Determination of the surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films*. In: J. Phys. E: Sci. Instrum, 1984, V. 17, pp. 896-903.
3. Margues, E.; Ramires-Malo, J.; Villares, P.; Jimenes-Garay, R.; Ewen, P.J.; Owen, A.E. *Calculation of the thickness and optical constants of amorphous arsenic sulphide films from their transmission spectra*. In: J. Phys. D: Appl. Phys, 1992, V. 25, pp. 535-541.
4. Margues, E.; Ramires-Malo, J.B.; Villares, P.; Jimenes-Garay, R.; Swanepoel, R. *Optical characterization of wedge-shaped thin films of amorphous arsenic trisulphide based only on their shrunk transmission spectra*. In: Thin Solid Films, 254 (1995) 83.
5. Meng, L.; Andritschky, M.; Dos Santos, M.P. *The effect of substrate temperature on the properties of d.c. reactive magnetron sputtered titanium oxide films*. In: Thin Solid Films, 223 (1993) 247.
6. Clark, A.H. *Optical Properties of Polycrystalline Semiconductor Films in Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, edited by Lawrence Kazmerski. New York, Academic Press, 1980, pp. 135-152.
7. Popa, M. *Cercetări privind structura și morfologia suprafeței, proprietățile electrice, optice și luminescente ale straturilor subțiri semiconductoare de ZnSe*. Iasi: Ed. PIM, 2014, p. 186.
8. Ilenikhena, P.A., *Comparitive Studies of Improved Chemical Bath Deposited Copper Sulphide (CuS) and Zinc Sulphide (ZnS) Thin Films at 320K and Possible Applications*. In: African Physical Review (2008) 2:0007.
9. Brinker, C.J.; Harrington, M.S., *Sol-gel derived antireflective coatings for silicon*. In: Solar Energy Materials, Volume 5, Issue 2, August 1981, pp. 159-172.
10. Pettit, R.B.; Brinker, C.J. *Use of sol-gel thin films in solar energy applications*. In: Solar Energy Materials, Volume 14, Issues 3–5, November 1986, pp. 269-287.
11. Connolly, J.; DiBenedetto, B., and R. Donadio. *Specifications of Raytran material*. Proc. SPIE, 181, 141-144 (1979).
12. Marple, D.T.F. *Refractive index of ZnSe, ZnTe, and CdTe*. In: J. Appl. Phys. 35, 539-542 (1964).
13. 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*. In: Semicond. Sci. Technol, 13 (1998), pp. 1446-1455.
14. Venkata Subbaiah, Y.P.; Prathap, P.; Reddy, K.T.R.; Mangalaraj, D.; Kim, K. and Junsin, Yi, *Growth and characterization of ZnS_xSe_{1-x} films deposited by close-spaced evaporation*. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 40 (2007) 3683-3688.
15. Wemple, S.H.; DiDomenico, M. *Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials*. Phys. Rev. B, 3(4) (1971) 1338.
16. Wemple, S.H. *Refractive-Index Behavior of Amorphous Semiconductors and Glasses* In: Phys. Rev. B, 7(8) (1973) 3767.
17. Berge, T. *Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula*. In: Applied Optics, vol. 23, Issue 24 (1984), pp. 4477-4485.