

APLICAREA METODEI SWANEPOEL LA DETERMINAREA INDICELUI DE REFRACTIE AL STRATURILOR SUBȚIRI POLICRISTALINE DE ZnS_xSe_{1-x}

*Mihail POPA,
Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți*

Abstract: *The transmission spectra of ZnS_xSe_{1-x} thin films have been investigated in the spectral range of wavelength 300-1750 nm. With the increase of the concentration of S and reducing the concentration of Se takes place displacement fundamental absorption edge to the smaller wavelength zone. From the transmission spectra, using the „envelope” method proposed by Swanepoel, the refractive index was determined. It is noted that the refractive index decreases both the with the increase of the wavelength of the used electromagnetic radiation, as well as with increasing coefficient x for each of the samples examined.*

Introducere

Compușii semiconductori de tip A^{II}B^{VI}, și în mod particular seleniura de zinc ZnSe și sulfura de zinc ZnS, se bucură de un deosebit interes din partea cercetătorilor ca urmare a proprietăților lor semiconductoare care-i fac candidați potențiali în realizarea unor dispozitive electronice și optoelectronice performante. Acești compuși semiconductori au o serie de caracteristici importante, cum ar fi: stabilitate chimică și termică ridicată, coeficient de transmisie mare (75-95%) în domeniul vizibil, valoare mare a lărgimii benzii interzise ($E_g(ZnSe) = 2,67 eV$ și $E_g(ZnS) = 3,50 eV$), conductivitate electrică ridicată etc. La acestea trebuie adăugat faptul că zincul se găsește în cantitate mare în natură și are un preț de cost scăzut.

Combinând în anumite proporții pulberile de ZnSe și ZnS obținem soluțiile solide de ZnS_xSe_{1-x} ($0 < x < 1$). Interesul pentru prepararea și cercetarea proprietăților fizice ale sulfuroselenidelor de zinc este determinată de posibilitatea de variație a proprietăților fizice ale acestora, odată cu schimbarea compoziției lor. Materialul semiconductor de tip ZnS_xSe_{1-x} trebuie să combine caracteristicile optice ridicate ale ZnSe și rezistență mecanică a ZnS.

Straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au fost deja obținute și studiate prin diferite metode ca laser ablation¹, high-pressure sputtering², molecular beam epitaxy³, atomoc layer epitaxy⁴, metalorganic atomic layer epitaxy⁵, metal organic vapour phase epitaxy⁶, close-spaced evaporation⁷.

Articolul respectiv are scopul de a prezenta valorile calculate și extrapolate, precum și dispersia unii parametri optici, avînd 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. Temperatura evaporatorului, T_{ev} , a fost măsurată cu un termocuplu de tip Pt/PtRh și putea varia între 700 K și 1500 K. Temperatura suportului în timpul depunerii, T_{sub} , a fost măsurată cu un termocuplu Fe-Constantan (sau un termocuplu NiCr / NiAl). Analiza XRD au

¹ 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;

² Ganguly A., Chaudhury S. and A.K.Pal, Synthesis of ZnS_xSe_{1-x} ($0 < x < 1$) nanocrystalline thin films by high-pressure sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 (2001) 506-513;

³ Lai L.S., Sou I.K., C.W.Y. Law, K.S. Wong, Z. Yang, G.K.L. Wong, ZnSSe-based ultra-violet photodiodes with extremely high detectivity, *Optical Materials*, Volume 23, Issues 1–2, Pages 27-32;

⁴ C.T. Hsu, Growth of ZnS_xSe_{1-x} layers on Si substrates by atomic layer epitaxy, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 58, Issue 1, 25 February 1999, Pages 6–11;

⁵ J.H. Song, E.D. Sim, K.S. Baek, S.K. Chang, Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} ($x < 0.18$) random and ordered alloys grown by metalorganic atomic layer epitaxy, *Volumes 214–215*, 2 June 2000, Pages 460–464;

⁶ P. Prete, N. Lovergine, S. Petroni, G. Mele, A.M. Mancini, G. Vasapollo, Functional validation of novel Se and S alkyl precursors for the low temperature pyrolytic MOVPE growth of ZnSe, ZnS and ZnSSe, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 66, Issues 2–3, 16 October 2000, Pages 253–258;

⁷ 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, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 3683-3688;

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.

Pentru determinarea grosimii straturilor subțiri au fost folosite trei metode diferite: metoda interferometrică¹², metoda optică³⁴⁵⁶ și metoda SEM. Rezultatele obținute prin aceste trei metode sunt foarte apropiate între ele.

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. Spectrele de transmisie ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

Spectrele de transmisie obținute pentru eșantioanele de ZnS_xSe_{1-x} au fost analizate în funcție de parametrul x (Fig. 1). Odată cu creșterea lui x (creșterea concentrației de S și micșorarea concentrației de Se) are loc deplasarea marginii absorbției fundamentale spre zona lungimilor de undă mai mici, de la 420 nm pînă la 300 nm.

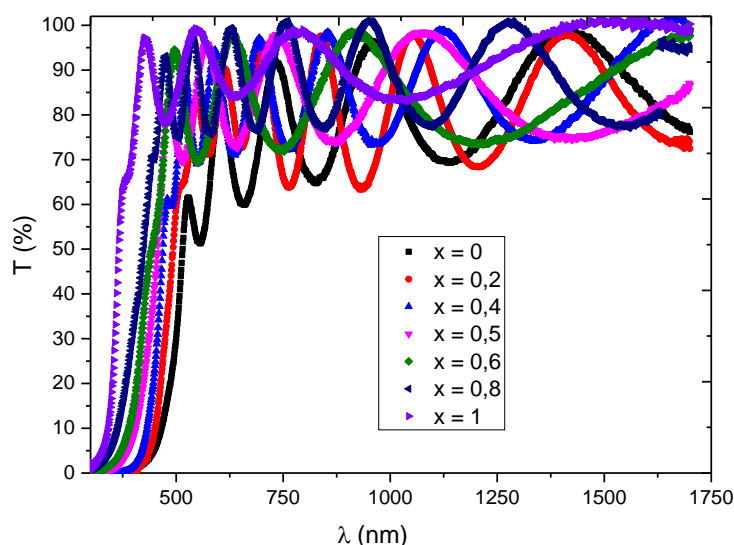


Fig. 1. Evoluția în funcție de x a spectrelor de transmisie ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} .

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

Proprietățile optice ale straturilor subțiri depind foarte mult de tehnica de preparare. Două dintre cele mai importante mărimi optice sunt indicele de refracție n și coeficientul de extincție k (indicele de absorbție) numite *constante optice*. Cantitatea de lumină transmisă prin materialul filmului subțire depinde de cantitatea de lumină reflectată și absorbită de-a lungul direcției de propagare. Acești parametri servesc pentru determinarea altor constante optice ale materialelor respective.

Indicele de refracție ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} a fost determinat din spectrele de transmisie optică folosind metoda “anvelopei” propusă de R. Swanepoel [10-13].

¹ I. Spanulescu, Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora, Ed. Științifică, București, 1975, 320 p.;

² K.L. Chopra, Thin film phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969;

³ Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // J. Phys. E: Sci. Instrum. – 1983. – V. 16. – P. 1214-1222;

⁴ Swanepoel R. Determination of the surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films // J. Phys. E: Sci. Instrum. – 1984. – V. 17. – P. 896-903;

⁵ 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 // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1992. – V. 25 – P. 535-541;

⁶ 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, Thin Solid Films, 254 (1995) 83;

Să considerăm un strat subțire omogen de grosime uniformă d și indice de refracție complex $\tilde{n} = n - ik$, unde n este indicele de refracție și k – coeficientul de extincție. Stratul este depus pe un suport transparent cu indicele de refracție n_s , suportul este considerat neted, fără asperități, având grosimea mult mai mare decât grosimea (d) a stratului și are coeficient de absorbție neglijabil. Un astfel de sistem este prezentat în Fig. 2, plasat în aer cu indicele de refracție $n_0 = 1$.

Spectrele de transmisie prezintă o serie de maxime și minime (Fig. 3), ceea ce înseamnă că pentru o analiză riguroasă a acestor spectre trebuie să se țină seama de interferența datorită reflexiilor multiple în interiorul stratului.

În esență metoda Swanepoel constă în determinarea înfășurătorilor minimelor și maximelor din spectrele de transmisie (Fig. 3). În felul acesta, pentru o anumită lungime de undă, se pot găsi perechi de valori T_M și T_m , ale căror expresii le vom deduce mai jos.

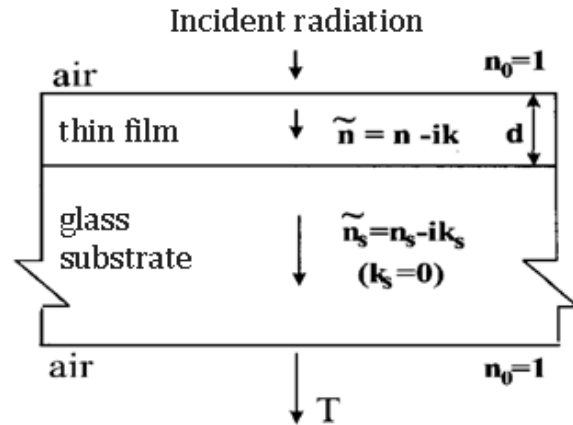


Fig. 2. Sistemul strat-suport din metoda Swanepoel

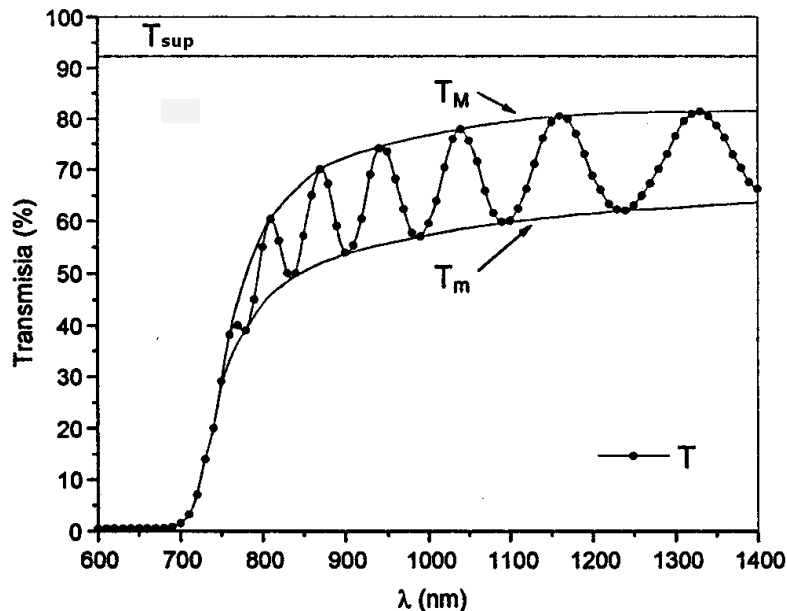


Fig. 3. Maxime și minime de interferență în spectrul de transmisie

Pentru sistemul din Fig. 3, transmisia optică la incidență normală se poate exprima prin relația

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \psi + Dx^2} \quad (1)$$

unde

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 16n^2 n_s, \\ B = (n + 1)^3 (n + n_s^2), \\ C = 2(n^2 - 1)(n^2 - n_s^2), \\ D = (n - 1)^3 (n - n_s^2), \\ \psi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, \\ x = \exp(-ad) \end{array} \right. \quad (2)$$

iar d fiind grosimea stratului.

Valorile transmisiei la extremele franjelor de interferență (T_M și T_m) se obțin din condiția de interferență $\cos \psi = +1$ pentru maxim și $\cos \psi = -1$ pentru minim sau din condiția

$$2nd = m\lambda, \quad (3)$$

m fiind un număr întreg pentru maxime și semiîntreg pentru minimele de interferență. În aceste condiții maxime și minimele de interferență se găsesc pe două curbe (numite înfășurători) și T_M și T_m (Fig. 3) se calculează după relațiile [1, 10-13]:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (4)$$

și

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2}. \quad (5)$$

Trebuie remarcat faptul, că aceste relații sunt valabile numai în domeniul în care *absorbția este mică sau medie*, astfel încât coeficientul de extincție k să poată fi neglijat. În aceste condiții, transformând relațiile (4) și (5), obținem

$$\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_m} = \frac{2C}{A}, \quad (6)$$

iar dacă înlocuim expresiile lui A și C din relația (2), atunci [1, 10-13]

$$n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}}, \quad (7)$$

în care [1, 10-13]

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}. \quad (8)$$

Indicele de refracție calculat din relația (7) poate fi considerat ca o primă aproximație. Dacă se cunoaște grosimea stratului, folosind relația (3), se poate determina ordinul de interferență m . Valorile găsite vor fi approximate ca valori întregi sau semiîntregi, după cum spectrul de transmisie prezintă la lungimea de undă respectivă un maxim sau minim. Utilizând aceste valori ale ordinului de interferență, cu ajutorul relației (3) se poate calcula noile valori ale indicelui de refracție.

Tot din datele spectrului de transmisie putem calcula grosimea stratului subțire, dacă se cunosc indicii de refracție n_1 și n_2 pentru două maxime (sau minime) adiacente, iar λ_1 și λ_2 – respectivele lungimi de undă, folosind relația [10-16]

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}. \quad (9)$$

Ecuatie (12) este foarte sensibilă la erorile lui n și nu este de înaltă precizie.

Etapele de calcul ale 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

$$n_s = \frac{1}{T_{sup}} - \sqrt{\left(\frac{1}{T_{sup}^2} - 1\right)}; \quad (10)$$

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 folosind relația (8);

d) Calcularea valorilor lui n cu ajutorul formulei (7).

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 cu valoarea de 92,3 % (care reprezintă o medie ponderată pe intervalul considerat) (Fig. 3).

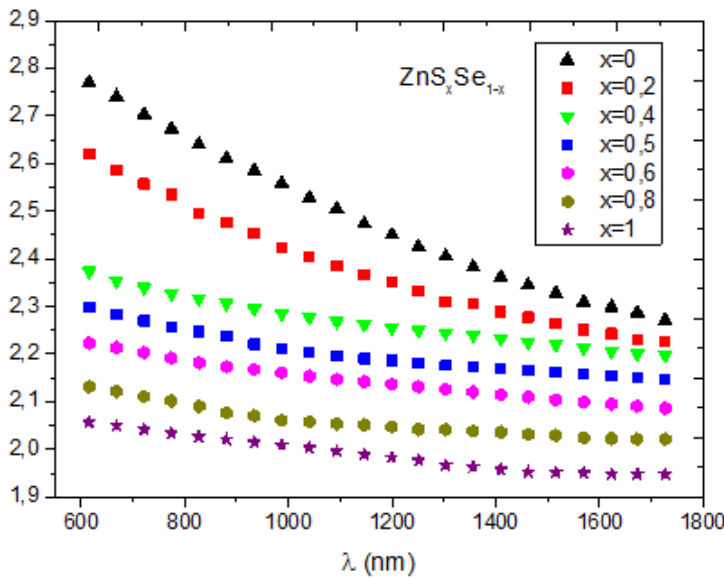


Fig. 4. Dispersia indicelui de refracție pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

În Fig. 4 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 straturilor¹.

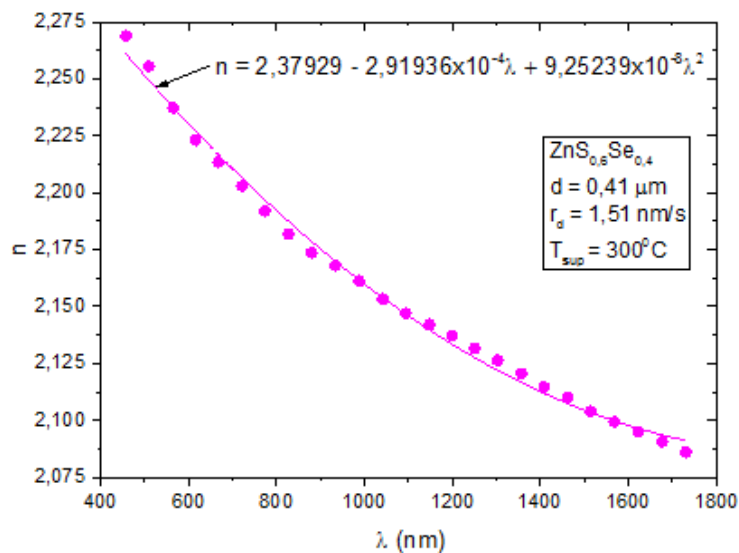


Fig. 5. Dispersia indicelui de refracție pentru stratul subțire de $ZnS_{0,6}Se_{0,4}$

Fiecare din dependențele de tip $n(\lambda)$ au fost extrapolate după legi pătratice de dispersie reprezentate prin linii continue, după modelul prezentat în Fig. 5. Legile de dispersie ale indicelui de refracție pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} sunt prezentate sumativ în Tabelul 1.

¹ Popa M., Cercetări privind structura și morfologia suprafeței, proprietățile electrice, optice și luminescente ale straturilor subțiri semiconductoare de ZnSe, Iasi, Editura PIM, 2014, p. 186;

Tabel 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	$2,18828 - 2,27322 \times 10^{-4}\lambda + 4,97754 \times 10^{-8}\lambda^2$

Ilenikhena [20] 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 ($\lambda = 850nm$)** și **4,14 eV ($\lambda = 300nm$)**. 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 pînă la 0,04 și creșterea transmisiei pînă la 0.91 - 0.96¹. Connolly relatează dispersia indicelui de refracție pentru cristalele de ZnSe între **2,598 eV ($\lambda = 621nm$)** și **2,451 ($\lambda = 1724nm$)** cu o rată de dispersie $\frac{dn}{d\lambda} = -0,86760\mu m^{-1}$, iar Marple relatează dispersia $n(\lambda)$ cuprinsă între **2,586 ($\lambda = 621nm$)** și **2,444 ($\lambda = 1732 nm$)** cu o rată de dispersie $\frac{dn}{d\lambda} = -0,88296\mu m^{-1}$. Dispersii similare ale indicelui de refracție pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} sunt relatate de Ambrico M. și Venkata Subbaiah.

Concluzii

1. Straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au fost preparate pe suporturi de sticlă prin metoda evaporării termice în vid și s-a stabilit că acestea au o structură cubică, de tip blendă de zinc, cu o puternică orientare a cristalitelor după planul cristalin (111).
2. Spectrele de transmisie obținute cu un spectrofotometru prezintă o serie de maxime și minime datorate interferenței fasciculelor rezultate prin reflexiile multiple pe suprafețele stratului.
3. Indicele de refracție n a fost determinat din spectrele de transmisie prin metoda Swanepoel. S-a constatat că dispersiile de tip $n(\lambda)$ sunt negative. Fiecare din dependențele de tip $n(\lambda)$ au fost extrapolate după legi pătratică de dispersie.

¹ Marple D. T. F.. Refractive index of ZnSe, ZnTe, and CdTe, J. Appl. Phys. 35, 539-542 (1964).