

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 539.213.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОВИДНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

О. І. Власенко^{)}, А. О. Губанова^{**)}, Ц. А. Криськов^{**)}, І. В. Лисий^{*)},
В. П. Папуша^{*)}, В. М. Сопінський^{*)}, О. В. Стронський^{*)}*

^{*)} Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
03028, м. Київ, проспект Науки, 41, e-mail: lisy@ua.fm

^{**)} Кам'янець-Подільський державний університет, 32300,
м. Кам'янець-Подільський, вул. І.Огієнка, 61, e-mail: fizkaf@ua.fm; тел.: (03849)31601

Анотація

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОВИДНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

*О. І. Власенко, А. О. Губанова, Ц. А. Криськов, І. В. Лисий,
В. П. Папуша, В. М. Сопінський, О. В. Стронський*

Наведені результати дослідження оптичних властивостей (ширина забороненої зони, показник заломлення та спектри пропускання у видимій та інфрачервоній ділянках) халькогенідних скловидних напівпровідників As_xS_{100-x} , синтезованих різними методами.

Ключові слова: халькогеніди As_xS_{100-x} , технологія синтезу, оптичні параметри, спектри пропускання

Abstract

RESEARCH OF OPTICAL PROPERTIES OF CHALCOGENIDES GLASSY SEMICONDUCTOR MATERIALS

*O. I. Vlasenko, A. O. Gubanov, Ts. A. Kryskov, I. V. Lysy,
V. P. Papusha, V. M. Sopinsky, A. V. Stronsky*

The results of research of optical properties (width of the energy gap, refractive index and spectrums of transmission in visible and infra-red areas) of the chalcogenides glassy semiconductors As_xS_{100-x} , synthesized by different methods.

Keywords: chalcogenides As_xS_{100-x} , technology of synthesis, optical parameters, transmission spectra

Аннотация**ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*О. И. Власенко, А. А. Губанова, Ц. А. Крыськов, И. В. Лысый,
В. П. Папуша, В. М. Сопинский, А. В. Стронский*

Приведены результаты исследований оптических свойств (ширина запрещенной зоны, показатель преломления и спектры пропускания видимой и инфракрасной областей) халькогенидных стеклообразных полупроводников As_xS_{100-x} , синтезированных разными методами.

Ключевые слова: халькогениды As_xS_{100-x} , технология синтеза, оптические параметры, спектры пропускания

Вступ

Скловидні халькогенідні напівпровідники As_xS_{100-x} вивчаються як активні елементи пристроїв оптоелектроніки [1-6] завдяки їх перспективності для створення елементів оптичної пам'яті, дифракційних ґраток надвисокої щільності, оптичних волокон, покриттів для отримання голографічних зображень тощо.

Основні складнощі практичного застосування таких матеріалів обумовлені тим, що це є неупорядковані системи. Тому фізичні параметри синтезованих сполук суттєво залежать від технологічних умов (методу та температури синтезу, швидкості охолодження тощо). Введення у склоподібні та аморфні халькогенідні напівпровідники модифікаторів з певними концентраціями призводить до значних змін в їх властивостях, внаслідок чого з'являється можливість керування їх характеристиками. Теоретичне прогнозування має низьку ефективність, оскільки впорядкування структурних елементів може мати багато варіантів. Основним методом залишається вивчення впливу умов синтезу сполук на їх фізичні властивості. У цій роботі аналізується такий вплив на окремі оптичні параметри, які визначають перспективність сполук для різноманітних оптичних застосувань та оптоелектроніці.

Технологія синтезу та підготовка зразків

Синтез сполуки здійснено безпосереднім сплавленням речовин стехіометричного As_2S_3 та As_xS_{100-x} складу у вакуумованих кварцових ампулах та хімічним транспортом у замкнених системах. Використані речовини чистотою ОСЧ 9-5, які зважували на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до 0,5 мг. Вакуумовані до зали-

шкового тиску $3 \cdot 10^{-4}$ Па і герметизовані ампули розміщували у двозонних електропечах опору. Для контролю температури використані термопари "хромель-алюмель" [7]. Зміну та стабілізацію температури в електропечах здійснювали за допомогою високоточних регуляторів ВРТ-3, для чого сигнал термопар зменшували до необхідної величини подільником напруги. Щоб підвищити однорідність складу сполук в процесі їх синтезу, електропіч здійснювала 3 цикли по 10 коливань у кожному відносно горизонтального положення на кути $\pm 30^\circ$.

Для прямого сплавлення реалізовано три діапазони температур (К): $T_1=(860...880)$; $T_2=(1110...1130)$ і $T_3=(1350...1360)$. Перший діапазон відповідає температурі початку формування хімічної сполуки, другий є оптимальним для її синтезу і третій є межею, при якій сполука починає руйнуватись. Оскільки сполука є неупорядкованою і лише за оптимальних умов наближається до скловидного стану, досліджено вплив швидкості охолодження на її основні оптичні параметри (показник заломлення та ширину забороненої зони). У випадку контрольованого охолодження електропечей отримана швидкість порядку 10^{-2} К/с, за якої можлива квазірівноважна зміна структури сполуки. У режимі вимкненої електропечі та відкритих теплових обмежувачах швидкість охолодження досягала 1,5 К/с. Найбільша швидкість охолодження до 150 К/с отримана швидким зануренням ампул, нагрітих до температури синтезу, у великий об'єм води з льодом. Така швидкість охолодження забезпечувала "заморожування" структури сполуки при її переході з рідкого у твердий стан. Методом хімічного транспорту сполуки синтезовані при температурах до 1120 К з різницею температур між зонами випарювання та конденсації понад 200 К.

З синтезованих сполук за допомогою алмазних пил вирізались тонкі зразки циліндричної форми, поверхня яких шліфувалась та полірувалась алмазними пастами різної зернистості до досягнення дзеркального рівня чистоти. Оброблені поверхні промивались у киплячому спирті для видалення залишків алмазних паст. Товщина таких зразків складала (1,5...2) мм. Тонкі плівки на діелектричних (скло, кварц) та напівпровідникових (Si) підкладках отримані методом термічного вакуумного напилення.

Хімічний склад синтезованих сполук досліджували методом дисперсійного рентгенівського аналізу. Реперними сполуками служили: для сірки — FeS_2 , а для селену — $InAs$. Для прикладу результати такого аналізу одного із зрізків показані на рис. 1.

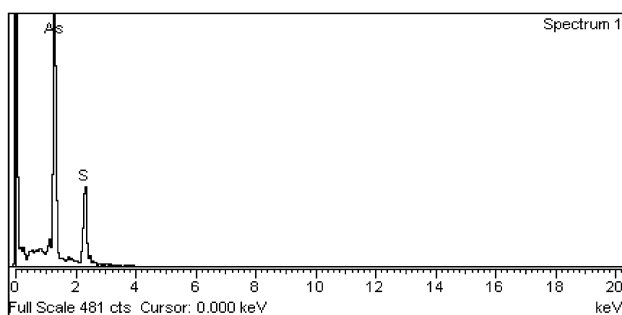


Рис. 1. Результати дисперсійного рентгенівського аналізу зразка As_xS_{100-x}

Дослідження оптичних параметрів сполук та їх аналіз

Показник заломлення виміряно методом еліпсометрії [8]. Результати вимірювань для зразків, синтезованих прямим сплавленням компонентів, наведені у табл. 1 та показані на рис. 2.

Таблиця 1

Зміни показника заломлення об'ємних зразків As_2S_3 в залежності від температури синтезу та швидкості охолодження

Температура синтезу, К	Швидкість охолодження, К/с		
	10^{-2}	1,5	150
$T_1=(860...880)$	2,712	2,69	2,664
$T_2=(1110...1130)$	2,705	2,65	2,602
$T_3=(1350...1360)$	2,602	2,59	2,58

Аналіз табличних та графічних даних свідчить про те, що найбільші зміни показника

заломлення характерні для зразків, синтезованих в області температур (1110...1130)К. Відносна зміна показника заломлення складає 1,8%, тобто суттєво залежить від умов загартування стекол [4].

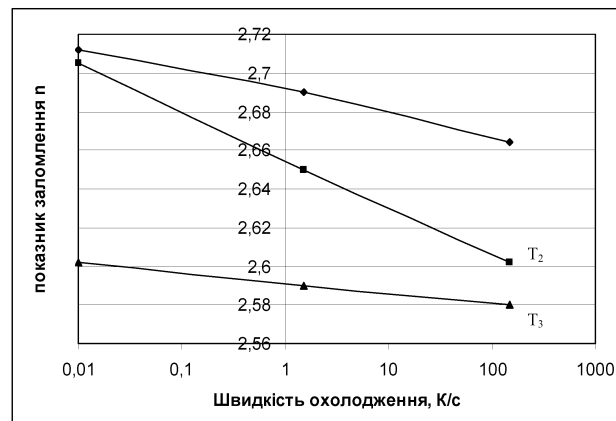


Рис. 2. Зміни показника заломлення для різних температур синтезу в залежності від швидкості охолодження зразків (температури синтезу вказані біля кривих)

Для зразків, синтезованих методом хімічного транспорту числові значення показника заломлення та ширини забороненої зони наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Показник заломлення та ширина забороненої зони зразків As_2S_3 , синтезованих хімічним транспортом

Сполука	Показник заломлення	Ширина забороненої зони, еВ
As_2S_3	2,594...2,598	2,196
$As_2S_3:Zn$	2,586...2,589	2,136
$As_2S_3:NH_4Cl$	2,582...2,585	2,19
$As_2S_3:CdI_2$	2,6...2,613	2,1

З даних табл. 2 видно, що введення модифікуючої домішки в халькогенідне скло призводить до змін значень показника заломлення та ширини забороненої зони. Відмінність у їх числових значеннях пов'язана з різною структурою стекол та характеру домішок в одній і тій же матричній структурі.

Спектри пропускання об'ємних та плівкових зразків досліджені: у видимій ділянці спектру (0,4...0,8) мкм при освітленні лампою розжарення та реєстрацією випромінювання, яке пройшло крізь зразок, за допомогою фотоелектронного помножувача ФЕУ-100; в інфрачервоній ділянці (2,25...5,0) мкм джерелом випромінювання був глобар, а реєстратором —

болометр. Всі вимірювання виконані при кімнатній температурі. Зразки спектрів для видимої та інфрачервоної ділянок спектру показані на рис. 3 і 4 відповідно.

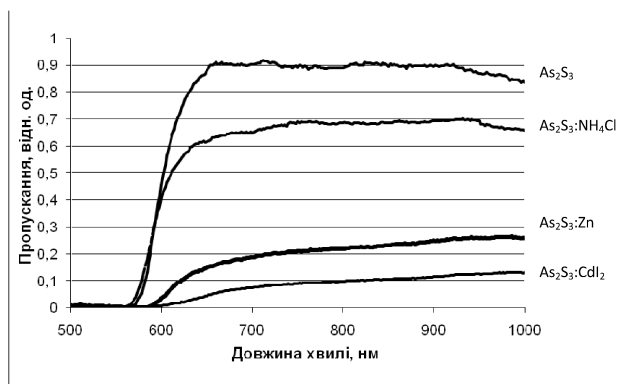


Рис. 3. Спектри пропускання світла об'ємними зразками

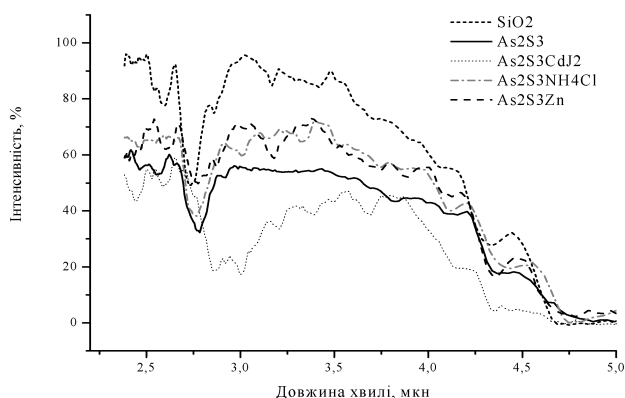


Рис. 4. Спектри пропускання тонких плівок, напелених на підкладки кварцу

З рис. 3 видно, що зразки мають найбільше пропускання для нелегованого скла, а пропускання легованих послідовно зменшуються із введенням NH_4Cl , Zn , CdI_2 (в такій же послідовності зменшується ширина забороненої зони), а також погіршується оптична якість зразків.

У інфрачервоній ділянці спектру ситуація дещо інша. Плівки з вмістом йоду і в цьому спектральному діапазоні мають найменше пропускання. Взагалі, всі плівки достатньо прозорі в

області довжин хвиль від 2,5 до 4,25 мкм, проте їх пропускання здатність дещо менша, ніж у видимій області.

Таким чином, зміни умов синтезу сполуки та додаткових домішкових компонентів дають змогу отримувати матеріали з різними значенням показника заломлення, ширини забороненої зони, тобто керувати оптичними параметрами матеріалів.

Результати, наведені у цій роботі, отримані при виконанні держбюджетної науково-дослідної теми 0107U004351.

Література

1. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоёв, нанесенных на металлические подложки //ФТТ. — 1966. —Т.8. №2. — С.571-572.
2. Семак Д.Г., Микла В.И. Физические основы оптической записи на слоях ХСП //Квантовая электроника. —Киев: Наукова думка. —1986. — Т.30. —С.58-68.
3. Hisakuni H., Tanaka K. Optical Microfabrication of Chalcogenide glasses //Science. —1995. —V.270. — P.974-975.
4. Катцир А. Волоконные световоды в медицине // В мире науки. —1989. —№7. —С.62-68.
5. Стронский А.В. Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников в голографии, оптоэлектронике и информационных технологиях //Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. —2004. —Т.30. —С.73-96.
6. Intel держит в руках первый прототип PRAM // <http://www.3dnews.ru>.
7. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Лах В.И. Температурные измерения /Справочник. —К.: Наукова думка. —1984. —496 с.
8. Lysy I.V., Vlasenko O.I., Sopinsky M.V., Gubanova A.O., Kryskov Ts.,A. Ellipsometric measurements of the refractive index of chalcogenide and chalcogenide-based bulk glassy samples. //3-rd Int. Conf. on Materials Science and Condensed Matter Physics. 3-6 October, 2006. Chisinau, Moldova (abstract), — p. 100.