

УДК 535.343.2, 535.583.1, 535.399

В.В. Кузьма, М.М. Поп, І.І. Сакалош, І.І. Макауз, І.Й. Росола,  
Б.В. Біланич, В.М. Різак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

E-mail: [kuzmavasil.v@gmail.com](mailto:kuzmavasil.v@gmail.com)

## СПЕКТРИ ПРОПУСКАННЯ ПЛІВОК СИСТЕМИ Ge-As-Se

Представлено результати дослідження спектрів пропускання аморфних плівок Ge-As-Se, напилених у вакуумі. Розраховано спектральні, поляризаційні й дисперсійні характеристики тонких плівок Ge-As-Se у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 400-800$  нм.

**Ключові слова:** халькогенідні плівки, спектральні параметри, Ge-As-Se.

### Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) привертають до себе постійно зростаючу увагу через широкі можливості практичного застосування та як унікальний об'єкт теоретичних досліджень. Завдяки високій світлочутливості аморфні плівки на основі ХСН знаходять практичне використання в голографії та різних елементах оптичного запису інформації [1-3]. Розвиток оптоелектроніки та твердотільної електроніки потребує постійної розробки нових та вдосконалення вже відомих матеріалів [4]. Завдяки своїй прозорості в інфрачервоній області, фоточутливості і залежності властивостей від зміни складу зразка халькогенідні склоподібні напівпровідники системи Ge-As-Se привернули до себе значну увагу через їх потенційне використання в інтегральній оптоелектроніці, особливо в інфрачервоній області спектру [5]. Зміна складу приводить до зміни фізичних властивостей, наприклад таких як оптична ширина забороненої зони і показник заломлення [6].

У роботі наведено результати досліджень спектрів пропускання та розрахунків оптичних параметрів аморфних плівок системи Ge-As-Se у залежності від зміни складу.

### Методика експерименту

Для проведення досліджень було виготовлено аморфні плівки наступних скла-

дів:  $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ ,  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ ,  $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$  і  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ . Плівки одержували методом термічного випаровування стекол аналогічних складів у вакуумі ( $10^{-3}$  Па) на підкладки з кварцового скла при використанні установки ВУП-5. Вакуумну систему додатково охолоджували рідким азотом. Середня швидкість конденсації плівок становила 10 нм/с. Товщину плівок  $d$  вимірювали за допомогою інтерферометра Лінніка МІІ-4 [7]. Товщина отриманих плівок складала 1,4 – 1,6 мкм.

Спектри пропускання осаджених тонких плівок у вакуумі були отримані використовуючи спектрофотометр з поляризатором Глана. Показник заломлення  $n$  і ширина забороненої зони  $E_g^{opt}$  визначались зі спектрів оптичного пропускання, за допомогою методів Сванепула [9] і Тауца [10].

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.

### Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано спектри пропускання плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ . Показник заломлення плівок визначався в області пропускання із формули (2):

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

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

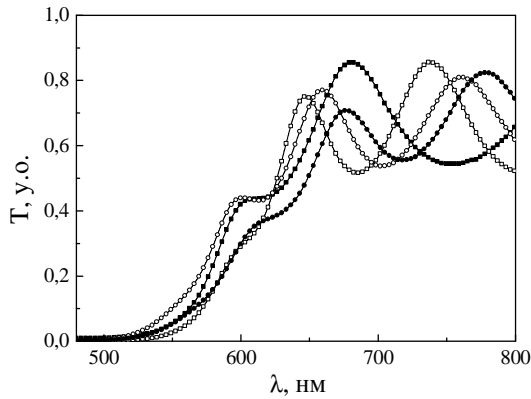


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання  $T(\lambda)$  плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ :  
 (■ –  $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ , □ –  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ , ○ –  $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ , ● –  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ ).

За формулами у 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.

На рис. 2 наведено спектральну залежність показника заломлення досліджуваних плівок, яка розраховувалась зі спектрів пропускання.

Як добре відомо [11], поглинання у цій області довжин хвиль залежить від переходів між станами в одній зоні і локалізованими станами в хвості зони. Зазначимо, що багато аморфних матеріалів мають саме такий тип поглинання [11].

Значення оптичної ширини псевдозабороненої зони плівок вищенаведених сплавів, визначені шляхом екстраполяції залежностей  $(\alpha; hv)^{1/2} \sim f(hv)$  до  $\alpha^{1/2} = 0$

(рис. 3), наведено в таблиці 1.

Як бачимо з рис. 2, показник заломлення тонких плівок  $n$  зменшується із збільшенням середнього координаційного числа  $Z$  (таб. 1).

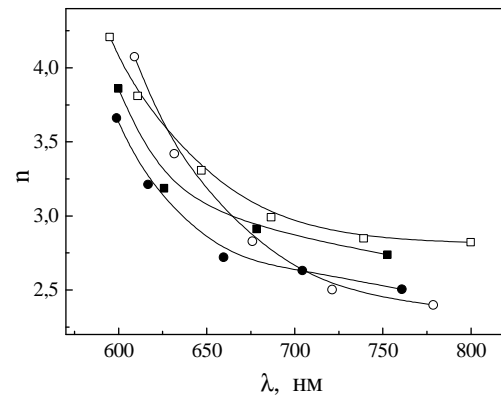


Рис. 2. Спектральна залежність показника заломлення для аморфних плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ :  
 (■ –  $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ , □ –  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ , ● –  $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ , ○ –  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ ).

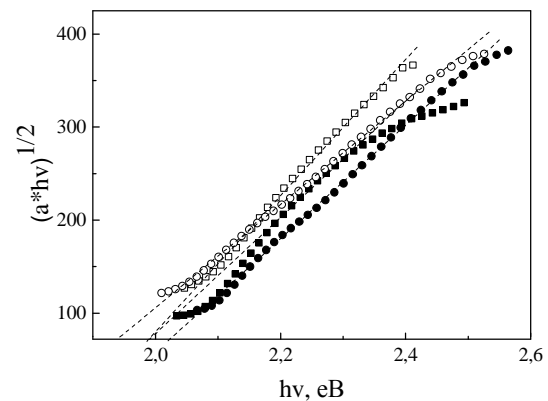


Рис. 3. Залежність  $(\alpha hv)^{1/2}$  від енергії фотонів для плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ : (■ –  $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ , □ –  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ , ● –  $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ , ○ –  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ )

Зміну оптичної ширини можна пояснити в рамках моделі Мота і Девіса [11] згідно якої, ширина локалізованих станів в області краю поглинання залежить від ступеня впорядкованості аморфної структури.

Таблиця 1. Оптичні параметри плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ .

Склад	$Z$	$E_g^{opt}, eV$	$E_d, eV$	$E_0, eV$	$n$ ( $\lambda=780 \text{ нм}$ )	$n_\infty$	$f_b, \%$
$\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$	2,12	2,00	10,32	2,63	2,74	2,22	50
$\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$	2,56	1,94	15,66	3,06	2,82	2,47	44
$\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$	2,64	2,07	9,51	2,76	2,51	2,11	54
$\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$	2,72	1,93	8,02	2,68	2,40	2,00	57

Дещо завищені значення оптичної ширини забороненої зони ( $E_g^{opt}$ ) у плівці

$\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$  пояснюється однотипністю каркасу ланцюжкових зв'язків на основі

структурних одиниць  $\text{SeSe}_{2/2}$ , а порівняно нижче значення  $E_g^{opt}$  у плівки  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$  може бути зв'язане з перебудовою структури і переходом до пірамідальної будови структурних зв'язків  $\text{AsSe}_{3/2}$ . Зростання  $E_g^{opt}$  у плівці  $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$  трактується переходом структурних одиниць від пірамідальних  $\text{AsSe}_{3/2}$  до тетраедричних  $\text{GeSe}_{4/2}$ . А от низьке значення  $E_g^{opt}$  у плівці  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  свідчить про закінчення даної трансформації, а також про наявність додаткових структурних одиниць типу  $\text{AsSe}_{4/2}$  (див. таб. 1).

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

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

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 неподільної пари електронів з валентного стану до стану зони провідності [12].

За допомогою співвідношення (5) значення показника заломлення при великих довжинах хвиль  $\lambda = \infty$  [13] визначено і наведено у таблиці 1:

$$n_\infty = \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_0}} \quad (5)$$

З графіка залежності  $(n-1)^{-1}$  від  $(h\nu)^2$  для досліджуваних плівок визначено 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 цієї прямої лінії до прямої  $(h\nu) \rightarrow 0$  визначено статичний показник заломлення для плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ .

Використовуючи одноосциляторну модель Вемпле ДіДоменіко, можна порівняти визначене значення ширини оптичної щілини  $E_g^{opt}$  із відомим емпіричним співвідношенням  $E_0 \approx 2 \cdot E_g^{opt}$ .

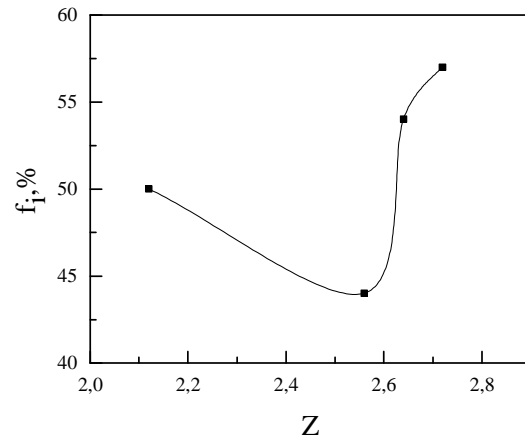


Рис. 4. Залежність ступеня іонності  $f_i$  плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$  від середнього координаційного числа  $Z$ .

Параметри дисперсійної залежності речовини використані для оцінки ступеня іонності:

$$f_i = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \quad [14] \text{ (див. таб. 1).}$$

На рис. 4 представлено залежність середнього координаційного числа (СКЧ)  $Z$  від величини ступеня іонності (СІ) аморфних плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ . Мінімальне значення СІ плівок біля значення СКЧ рівного 2,56 підтверджує вже відомі факти про наявність структурного переходу від двовимірної до тривимірної структурної сітки [15].

## Висновки

Спектрофотометричним методом отримано спектри оптичного пропускання аморфних плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ . За допомогою їх аналізу визначено показник заломлення та оптичну ширину забороненої зони ( $E_g^{opt}$ ) досліджуваних матеріалів. Експериментальним шляхом визначено вплив ступеня впорядкування аморфної структури плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$  на поведінку  $E_g^{opt}$ . Також розраховано дисперсійну енергію і енергію ефективного дисперсійного осцилятора. Ступінь іонності зв'язків чітко підтверджує наявність у аморфних плівках системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$  структурного переходу від двовимірної до тривимірної структурної сітки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. Фото-термоструктурні перетворення

халькогенідів. Ужгород: – Закарпаття, 1999. – 392с.

2. Teteris, M. Reinfelde. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies // *J. of Optoelectronics and Advanced Mat.* - V5. - №5. - P.1355 – 1360.
3. S.A. Kostyukevych, G.M. Morozo-vska, V.I. Minko, P.E. Shepeliavyi, A.A. Kudryavtsev, V.M. Rubish, V.V. Rubish, I.V. Tverdokhleba, A.S. Kostyukevych, S.V. Dyrda. Recording the highly efficient diffraction gratings by using He-Cd laser // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* - V 7. - №4, P. 472– 477.
4. Munzar M., Tichý L., Tichá H. Some optical properties of Ge–S amorphous thin films // *Current Appl. Phys.* – 2002. – V.2. – P. 181 – 185.
5. Wang R. P. *Amorphous Chalcogenides: Advances and Applications.* Boca Raton: – CRC Press, 2014. – P. 303.
6. Kumar R., Kumar A., Rangra V.S. A Study of Physical Properties of Ge-Se-In Glassy Semiconductors // *Optoelec. & Adv. Mater.* – 2010. – V.4. – №10. – P. 155 – 1558.
7. Мешалкин А. Ю. Андриеш И. С.Абашкин В. Г. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4 // *Электронная обработка материалов.* – 2012. – Т.48.- №6. – С. 114 – 118.
8. 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 C<sub>60</sub> fullerene films on the fundamental absorption edge // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* - 2010. – V.13. - №2. - P. 180 - 185.
9. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* – 1983. – V16. - P. 1214 - 1222.
10. Tauc J. States in the gap // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1972. V.8. -№10. - P. 569 - 585.
11. Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Москва: Мир, 1982. – 658с.
12. Tanaka K. Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films // *Thin Solid Films.* - 1980. - V.66. – P 27100 - 27900.
13. Wemple S. H., DiDomenico Jr M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials // *Physical Review B.* – 1971. – Т. 3. – №. 4. – С. 1338.
14. Tubbs M.R. A spectroscopic interpretation of crystalline iconicity // *Phys. Stat. Sol.* – 1970. – V.41 - №1. - P. K6100 - K64.
15. P. Boolchand, D.G. Georgiev, B. Goodman. Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials,* 2001. – Vol. 3. -№3. – С. 703 - 720.

Стаття надійшла до редакції 21.06.2015

Kuzma V.V., Pop M.M., Sakalosh I.I., Makauz I.I., Rosola I.Y.,  
Bilanich B.V., Rizak V.M

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyna, 54

## THE TRANSMISSION SPECTRUM OF THE FILMS SYSTEM Ge-As-Se

The results of the study of optical properties of thin films of Ge-As-Se deposited in a vacuum are presented. The calculated spectral, polarization and angular characteristics of thin films in the wavelength range  $\lambda = 400-800$  nm.

**Keywords:** chalcogenide films, spectral parameters, Ge-As-Se.

В.В. Кузьма, М.М. Поп, И.И. Сакалош, И.И. Макауз, И.Й. Росола,  
Б.В. Биланич, В.М. Ризак

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

## СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Ge-As-Se

Представлены результаты исследования спектров свойств тонких пленок Ge-As-Se, напыленных в вакууме. Рассчитаны спектральные, поляризационные и угловые характеристики тонких пленок в диапазоне длин волн  $\lambda = 400-800$  нм.

**Ключевые слова:** халькогенидные пленки, спектральные параметры, Ge-As-Se.