

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МЕТАСЕЛЕНОАРСЕНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. В. Лада, В. А. Зубань, А. Н. Борец и М. И. Головей

По интерференционным спектрам пропускания тонких слоев в видимой и средней ИК области спектра определены показатели преломления пленок LiAsSe_2 , NaAsSe_2 , KAsSe_2 , RbAsSe_2 и CsAsSe_2 , нанесенных на подложки из KCl . Приблизительно оценены пороговые энергии по началу резкого спада кривой пропускания (LiAsSe_2 — 1.52 эв, NaAsSe_2 — 1.56 эв, KAsSe_2 — 1.62 эв, RbAsSe_2 — 1.80 эв, CsAsSe_2 — 1.86 эв). Методом дифференциального термического анализа определены температуры плавления пленок. Наблюдается закономерность в росте пороговой энергии при возрастании атомного веса щелочного металла. Значительный спад коэффициента S ($\Delta E = Cn^{-4}$) с ростом атомного веса элемента первой группы объясняется возрастанием доли ионной составляющей химической связи в ряду $\text{LiAsSe}_2 \rightarrow \text{CsAsSe}_2$. С целью исследования ИК поглощения проводились измерения спектров внутреннего отражения $R_{\perp} = f(h\nu)$ на границе пленка—воздух в поляризованном излучении (элемент НПВО из KRS-5 , полуцилиндр). На пленках NaAsSe_2 , KAsSe_2 обнаружены четкие полосы поглощения в области 0.08—0.4 эв (слабо наблюдаемые в спектрах пропускания из-за наличия интерференции), связанные со значительным влагосодержанием этих пленок.

Полупроводниковые пленки метаселеноарсенидов щелочных металлов исследованы мало. В литературе имеются данные по технологии получения упомянутых тонких пленок и температурным исследованиям длинноволнового края основной полосы поглощения [1]. Физико-химические свойства массивных образцов веществ LiAsSe_2 , NaAsSe_2 , KAsSe_2 , RbAsSe_2 , CsAsSe_2 изучались в работах [2–5]. Энергии активации, оцененные из температурных зависимостей электропроводности для компактных образцов [3], возрастают при переходе от метаселеноарсенида лития к метаселеноарсениду цезия: 1.10 эв (LiAsSe_2), 1.57 эв (NaAsSe_2), 1.63 эв (KAsSe_2), 1.80 эв (RbAsSe_2), 2.00 эв (CsAsSe_2). Рост энергии активации с увеличением атомного веса щелочного металла наблюдается также и в метатио- и метаселеновисмутитах щелочных металлов [6]. Недавно [15] были выполнены интерференционные исследования дисперсии показателей преломления пленок метатио- и метаселеновисмутитов щелочных металлов в ИК области спектра. За последние годы были проведены исследования некоторых физико-химических свойств LiAsSe_2 [13, 14, 16], а также исследования защитных свойств лучестойких защитных покрытий LiAsSe_2 для окон из кристаллов NaCl , KCl [17, 18].

В данной работе проведены измерения пропусканий пленок метаселеноарсенидов щелочных металлов в видимой и средней ИК области спектра при комнатной температуре. Для исследования использовались пленки на подложках-сколах из монокристаллов KCl , полученные по ранее описанной методике [1, 16, 17]. С целью определения показателей преломления упомянутых выше пленок проводились исследования интерференции в спектрах пропускания достаточно тонких слоев. Для оценки положения края пропускания длинноволновой части основной полосы поглощения использовались наиболее толстые пленки ($d \approx 10$ мкм), так как при соответствующих оптических плотностях контрастность интерференции резко снижалась и искажения в области края пропускания были менее существенны. Проведены также измерения ИК спектров

внутреннего отражения (на границе пленка—воздух) пленок LiAsSe_2 , NaAsSe_2 и KAsSe_2 .

Как известно, условия интерференционных максимумов на слоях в вакууме и на прозрачных подложках совпадают и определяются толщиной d и показателем преломления n слоя

$$2\pi n d \tilde{\nu}_S - \Theta = S\pi, \quad (1)$$

где S — порядок интерференционного максимума,

$$\Theta \approx \text{arctg} \frac{2k}{1 - n^2 - k^2}$$

фазовый угол при нормальном отражении [7, 8], $\tilde{\nu}_S$ — спектрометрическая частота в максимуме. В экспериментальных условиях интерферен-

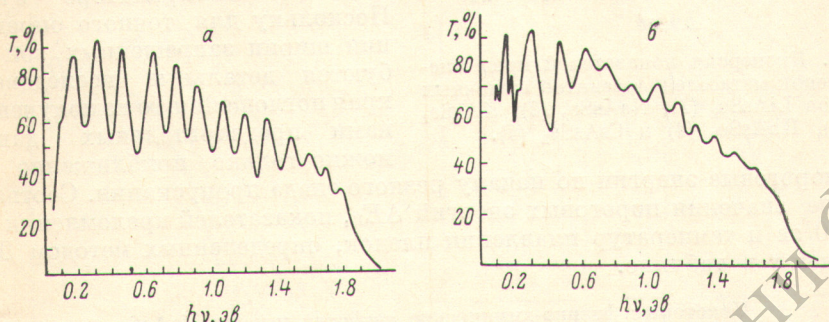


Рис. 1. Интерференция в спектрах пропускания пленок LiAsSe_2 , $d=1.3$ (2) мкм (а) и KAsSe_2 , $d=1.6$ (8) мкм (б).

ционных измерений ($k^2/n^2 \ll 1$ и $|\Theta| < 2\pi n d \tilde{\nu}$, поэтому интерференцию в пройденном излучении можно приближенно описать следующим выражением для пропускания [9]:

$$T = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{(1 - r e^{-\alpha d})^2 + 4r e^{-\alpha d} \sin^2(2\pi d n \tilde{\nu})}, \quad (2)$$

где r — отражательная способность поверхности слоя, α — коэффициент поглощения. В области прозрачности зависимость $T=f(\tilde{\nu})$ определяется в основном членом, содержащим квадрат синуса фазовой толщины пленки (2).

Для удобства анализа интерференции и более надежного определения порядка полос целесообразно строить зависимость пропускания от энергии падающих квантов в $h\nu$ или от $\tilde{\nu}$. В этом случае интерференционные максимумы эквидистантны, а кривая $T=f(\tilde{\nu})$ по своему характеру близка к синусоидальной зависимости [9], так как при разложении в ряд Фурье периодическая функция $T=f(\tilde{\nu})$ может быть представлена в виде

$$T(\tilde{\nu}) \approx \frac{A_0}{2} + A_1 \cos(4\pi n d \tilde{\nu}). \quad (3)$$

На рис. 1, а, б приведены интерференционные спектры пропускания пленок LiAsSe_2 и KAsSe_2 . Кривые интерференции на пленках NaAsSe_2 , RbAsSe_2 и CsAsSe_2 различных толщин, которые использовались для определения зависимостей $n=f(h\nu)$, здесь не приводятся. Четкая интерференция и эквидистантность экстремумов в шкале энергий позволяли надежно определять порядок полос, начиная с первой (рис. 1, а). Из-за наличия более заметных полос поглощения (например, KAsSe_2 , рис. 1, б) первая и некоторые другие интерференционные полосы искажены. На рис. 2 представлены результаты анализа экстремумов пропускания для пленок метаселеноарсенитов щелочных металлов. Выделяемые энергетические интервалы в условиях эксперимента (спектрометр ИКС-12) в области 0.1 эв составляли 10^{-4} эв, а в области 1 эв — 10^{-3} эв. Поэтому основную погрешность при определении показателя преломления вносили ошибки

в измерении толщин пленок, которые тщательно определялись на интерференционном микроскопе МИИ-4. Поскольку адгезия пленки с подложкой хорошая, а сама подложка сравнительно мягкая, то для получения резкой границы пленки использовалась нить из фосфористой бронзы

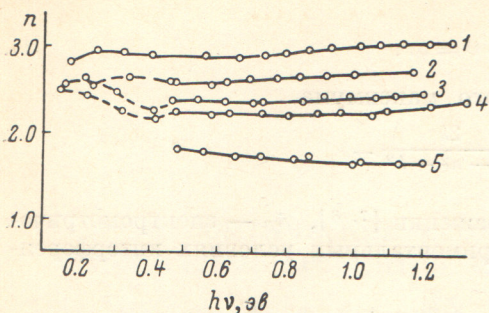


Рис. 2. Дисперсия показателей преломления пленок метаселеноарсенидов щелочных металлов LiAsSe_2 (1), NaAsSe_2 (2), KAsSe_2 (3), RbAsSe_2 (4) и CsAsSe_2 (5).

определение толщины по глубине царапины сопряжено с большей погрешностью). Относительная ошибка в определении показателя преломления не превышала 2—3%. На рис. 3 представлены пропускания наиболее толстых пленок MeAsSe_2 в области краевого поглощения (исследования проводились на монохроматоре УМ-2). Поскольку для точного определения ширины запрещенных зон требуются детальные исследования края поглощения, то из полученных нами предварительных данных можно только приблизительно оценить пороговые энергии по началу резкого спада пропускания. Соответствующие значения пороговых энергий $\Delta E_{\text{п}}$, показателей преломления при $h\nu=1.0$ эв и температур плавления пленок, определенных методом ДТА, приведены в таблице.

Некоторые физико-химические свойства пленок MeAsSe_2

Пленки соединения	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta E_{\text{п}}, \text{эв}$	n при $h\nu = 1.0 \text{ эв}$	$C = \Delta E_{\text{п}} n^4$
LiAsSe_2	509	1.52	3.04	130
NaAsSe_2	435	1.56	2.72	85
KAsSe_2	270	1.62	2.45	58
RbAsSe_2	220	1.80	2.25	46
CsAsSe_2	205	1.86	1.78	19

Таким образом, наблюдавшаяся на массивных образцах закономерность роста энергии активации при возрастании атомного веса щелочного металла подтверждается и для пороговых значений энергии, оцененных по пропусканию пленок метаселеноарсенидов. Кроме того, это качественно согласуется со значениями n , так как известно, что для многих полупроводников ширина запрещенной зоны пропорциональна n^{-4} [8]

$$\Delta E = \frac{C}{n^4}. \quad (4)$$

Но если для большинства веществ определенного типа величина C постоянна, то для метаселеноарсенидов щелочных металлов коэффициент C сильно падает при росте атомного веса элемента первой группы. Возможно это связано с возрастанием доли ионной составляющей химической связи в ряду $\text{LiAsSe}_2 \rightarrow \text{CsAsSe}_2$ [10, 16].

С целью сравнения спектров поглощения пленок LiAsSe_2 , NaAsSe_2 и KAsSe_2 в средней ИК области спектра и устранения интерференционных искажений нами проведены измерения отражения (R^\perp) по схеме, используемой в спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [11]. Измерения R^\perp проводились в поляризованном излучении (электрический вектор перпендикулярен плоскости падения) на полупроводниковом элементе KRS-5. Благодаря преимуществам метода НПВО (отсутствие интерференции) [11] в спектрах R^\perp на пленках NaAsSe_2 и KAsSe_2 обнаружены четкие полосы поглощения в области 0.08—0.4 эв (рис. 4). Такие же полосы поглощения наблюдались ранее и в спектрах

R^{\perp} [13]. На пленке LiAsSe_2 в этой области поглощение слабое, но имеется спад отражения R^{\perp} при $h\nu \approx 1.0$ эв. Краевое поглощение в спектрах R^{\perp} этих пленок, полученных с помощью спектрометра ИКС-12 и переоборудованной приставки ИПО-12, нельзя полностью исследовать, но начало резкого спада в области края LiAsSe_2 и NaAsSe_2 хорошо согласуется со значениями для пороговых энергий, оцененных из спектров пропускания. Интересно, что найденное значение $\Delta E_{\text{П}}$ (см. таблицу) для LiAsSe_2 существенно превышает энергию активации для массивного образца [3] (1.1 эв). По-видимому, найденная в работе [3] энергия активации соответствует поглощению в LiAsSe_2 при 1.0 эв (рис. 4).

Вопрос о природе наблюдающихся полос поглощения в NaAsSe_2 и KAsSe_2 обсуждался нами ранее [13] и было указано, что по своему энергетическому положению эти полосы поглощения отвечают колебаниям ОН

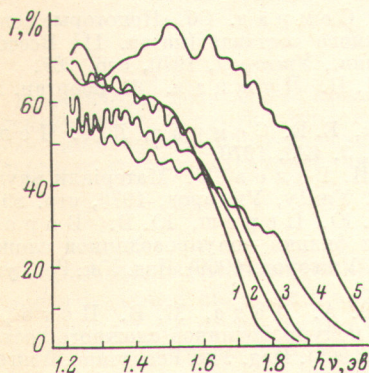


Рис. 3. Спектры пропускания пленок метаселеноарсенидов щелочных металлов LiAsSe_2 , $d=11.6$ мкм (1), NaAsSe_2 , $d=9.4$ мкм (2), KAsSe_2 , $d=9.8$ мкм (3), RbAsSe_2 , $d=12.8$ мкм (4), CsAsSe_2 , $d=7.9$ мкм (5).

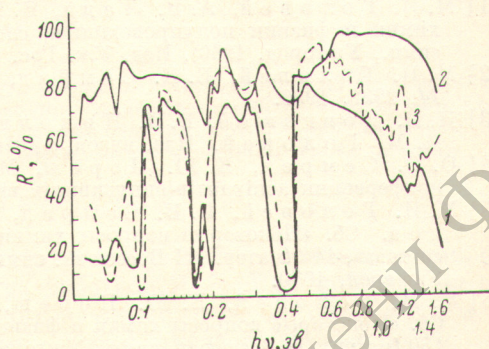


Рис. 4. Спектры $R^{\perp}=f(h\nu)$ пленок метаселеноарсенидов: 1 — LiAsSe_2 , $d=13.5$ мкм, 2 — NaAsSe_2 , $d=9.2$ мкм, 3 — KAsSe_2 , $d=9.5$ мкм.

Элемент НПВО (полудилиндр) из КРС-5, $\theta=45^\circ$.

в спектре поглощения воды [12]. В работе [17] отмечалось, что NaAsSe_2 и KAsSe_2 в отличие от LiAsSe_2 являются сильно гигроскопичными веществами. Рис. 4 убедительно демонстрирует этот факт, так как вода характеризуется сильным поглощением при следующих энергиях (в эв; в скобках указано значение показателя поглощения, согласно работе [12]): 0.4 (0.31); 0.2 (0.13); 0.1 (0.2); 0.08 (0.44). Низкая гигроскопичность и высокая прозрачность пленок LiAsSe_2 при $h\nu \approx 0.117$ эв ($\lambda=10.6$ мкм) была использована нами ранее [17, 18] в качестве критерия для отбора лучстойких защитных покрытий для кристаллов NaCl , KCl .

Остановимся кратко на количественном обосновании наблюдаемого уровня поглощения на молекулах H_2O в спектрах R^{\perp} (рис. 4). Это проще сделать для пленки KAsSe_2 , так как показатели преломления КРС-5 (элемента НПВО) и KAsSe_2 почти одинаковы (для $h\nu \approx 0.4$ эв $n=2.4$). Поскольку полное внутреннее отражение имеет место на границе пленка—воздух (угол падения $\theta=45^\circ$), то при толщине пленки 9.5 мкм луч проходит в пленке KAsSe_2 путь 27 мкм. При измерениях пропускания пленки толщиной 1.7 мкм соответствующее поглощение приводит только к искажениям интерференционной картины (рис. 1, б). Ясно, что в области полос поглощения $R^{\perp}=e^{-\alpha_{\text{H}_2\text{O}} l_{\text{эфф}}}$, где $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициент поглощения, $l_{\text{эфф}}$ — эффективная длина пути, которая отвечает толщине слоя воды, дающего такое же ослабление, как и влажосодержащая прозрачная среда. При $h\nu=0.4$ эв для KAsSe_2 $R^{\perp} \approx 0.1$ (рис. 4), т. е. $l_{\text{эфф}} \approx 2$ мкм, так как при показателе поглощения $0.3 \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1.2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Отсюда ясно, что наблюдающееся поглощение обусловлено не только сорбированной пленкой воды, потому что при внутреннем отражении на границе KAsSe_2 —вода эффек-

тивная толщина не превышает $d_{\text{эфф.}}^{\perp} \approx 0.4$ мкм [11]. Кроме того, отличие между полосами поглощения в спектрах R^{\perp} и R^{\parallel} [13] несущественно, что тоже свидетельствует о поглощении влагой по всей толщине влагосодержащей пленки, так как $d_{\text{эфф.}}^{\parallel}$ существенно превышает $d_{\text{эфф.}}^{\perp}$ [11].

Зная плотность KAsSe_2 (3.23 г/см³, [10]) и $l_{\text{эфф.}} \approx 2$ мкм, находим, что наблюдающийся уровень поглощения при 0.4 эв (рис. 4) отвечает влагосодержанию пленки KAsSe_2 , не превышающему 2—3%. Из аналогичных оценок следует, что влагосодержание пленок NaAsSe_2 достигает 10% и больше. Из приведенных результатов (рис. 4) точно определить влагосодержание пленок LiAsSe_2 нельзя, но оно, очевидно, намного меньше, чем влагосодержание KAsSe_2 .

Литература

- [1] М. И. Головей, А. В. Лада, Е. Е. Семрад. Сб. «Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава» (матер. III Всесоюз. симп., Ужгород, 1969). Изд. Уж. Гос. унив., Ужгород, 1970, стр. 267.
- [2] М. И. Головей, Е. Е. Семрад, Н. П. Лужная. Ж. неорган. хим., 14, 2932, 1969.
- [3] Н. И. Довгошей, В. И. Николюк, Е. Е. Семрад, Д. В. Чепур, И. М. Головей. Изв. вузов, физика, 3, 138, 1970.
- [4] О. О. Семрад, Е. Ю. Переш, М. И. Головей. Матеріали наукової конференції аспірантів-випускників вид. УжДУ, Ужгород, 1970, стр. 89.
- [5] М. И. Головей, Е. Е. Семрад, Е. Ю. Переш, Ю. В. Ворошилов. Сб. «Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава», 144 (матер. III Всесоюз. симп., Ужгород, 1969). Изд. Уж. Гос. унив., Ужгород, 1970.
- [6] М. И. Головей, Е. Ю. Переш, В. А. Лада, М. В. Поторий. Сб. «Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава», 150 (матер. III Всесоюз. симп., Ужгород, 1969). Изд. Уж. Гос. унив., Ужгород, 1970.
- [7] Т. Мосс. Оптические свойства полупроводников. ИЛ, М., 1961.
- [8] Н. Хевенс. Сб. «Физика тонких пленок», 2, 136. Изд. «Мир», М., 1967.
- [9] А. Н. Борец. Автореф. канд. дисс., Киев, 1966(а); Оптичні властивості напівпровідників, част. 1, вид. УжДУ, Ужгород, 1972(б).
- [10] Е. Е. Семрад. Автореф. канд. дис., Киев, 1972.
- [11] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. Изд. «Мир», М., 1970.
- [12] В. М. Золотарев. Сб. «Структура и роль воды в живом организме», вып. 3, 97. Изд. ЛГУ, 1970.
- [13] В. А. Зубань, А. В. Лада, А. Н. Борец, М. И. Головей. Сб. «Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников», 50. Матер. I Республ. совещ., Ужгород, 1972.
- [14] Е. Е. Семрад, И. М. Головей, А. В. Лада, В. М. Рыковскова. Сб. «Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников», 97. Матер. I Республ. совещ., Ужгород, 1972.
- [15] А. В. Лада, И. М. Головей, А. Н. Борец. Сб. «Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников», 47. Матер. I Республ. совещ., Ужгород, 1972.
- [16] А. В. Лада. Автореф. канд. дисс., Львов, 1973.
- [17] М. И. Головей, А. Н. Борец, А. В. Лада, Е. Е. Семрад, Б. П. Ковач, В. А. Зубань, К. Ю. Демко. Статья депонирована в ВНИЦ, Ужгород. 1973.
- [18] А. Н. Борец, М. И. Головей, А. В. Лада, В. А. Зубань, Л. В. Лада, Д. Ш. Ковач, К. Ю. Демко, О. И. Юрко, Г. Д. Пуча, В. Ю. Лоя. Статья депонирована в ВНИЦ, Ужгород, 1974.

Поступило в Редакцию 15 августа 1972 г.