SINTEZA, CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI OPTICA MATERIALELOR VITROASE $(As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ SUB FORMĂ MASIVĂ ȘI PELICULE SUBȚIRI

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND OPTICS OF VITROUS MATERIALS $(As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ IN BULK AND THIN FILMS

CZU: 539.213:539.23 **https://doi.org/10.59295/spd2025e.113**

Oxana IASENIUC
ORCID: 0009-0000-2019-4824
E-mail: oxana.iaseniuc@ifa.usm.md
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Victor VERLAN
ORCID: 0000-0002-0758-6409
E-mail: vverlan@ ifa.usm.md
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Summary.*In this work, new glassy compositions $(As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ with x = 0 – 0.10 were synthesized, and thin films were obtained by thermal evaporation in vacuum. Structural and compositional characterization was performed by SEM, EDS, XRD and UV-VIS spectroscopy. The results revealed the amorphous and homogeneous nature of the samples, as well as a high optical transmission in the range of 0.4–0.9 μm, with an absorption edge between 1.96–2.06 eV. A significant photoinduced effect was observed upon irradiation with violet light, manifested by a shift of the absorption edge towards the IR. The materials show potential for applications in optoelectronics, holographic memory and IR waveguides.*

Keywords: *Chalcogenide glasses, As, S, Se, Sn, EDS, SEM, XRD, optical transition*

INTRODUCERE

Sticlele calcogenice (SC) din sistemul As-S-Se-Te sunt importante pentru contribuția lor în fizica semiconductorilor datorită ușurinței de formare, transmisiei optice excelente a infraroșu, rezistenței la condiții dure atmosferice și stabilității chimice, precum și pentru o gamă largă de aplicații tehnice, cum ar fi ghiduri în infraroșu, dispozitivele de comutare acusto-optică, dispozitivele ovonice, mediile de înregistrare holografică, optica difractivă, cristalele fotonice, senzorii de gaze, etc. [1-2].

Materiale sticloase au un nivel scăzut de fononi și sunt considerate principalele componente ale compozițiilor pentru aplicații în dispozitive pasive și active, cum ar fi amplificatoarele cu laser, cu fibră și componente neliniare [3]. proprietăților lor fizice și

optice, care se schimbă sub influența factorilor externi (iradierea cu lumină și încălzire [1]). Ele posedă proprietăți unice la acțiunea luminei, cum ar fi fotoîntunecarea, fotoexpansiunea uriașă și fotofluiditatea [4,5].

Indicele de refracție ridicat și transparența în domeniul infraroșu a SC sunt utilizate în telecomunicații și dispozitive medicale pentru spectroscopie, imagistică și senzori de diagnosticare, în dispozitive optice avansate, cum ar fi filtrele și multiplexoarele, etc.

Conform Research Methodology of Cognitive Market Research [6] dimensiunea pieței sticlei calcogenice este în creștere și se apreciază la 300 de milioane USD în 2024 și se preconizează că va ajunge la 500 de milioane USD până în 2033. Interesul special pentru aplicațiile peliculelor amorfe de calcogenice este legat de doparea cu impurități metalice, care modifică proprietățile optice, fotoelectrice și de transport de lumină [3].

Această lucrare prezintă extinderea rezultatelor noastre experimentale anterioare [7,8] privind compozițiile calcogenice multicomponente. Scopul acestei lucrări este de a investiga influența dopării cu staniu asupra structurii, compoziției și proprietăților optice ale sistemului calcogenic $As_{45}S_{15}Se_{40}$, în vederea identificării potențialului aplicativ în optoelectronică. În lucrare s-au obținut compozițiile cuaternare vitroase noi $(As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$, cu x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10.

MATERIAL ȘI METODĂ

Metodele de investigare

Probele au fost analizate utilizând un difractometru (XRD) Rigaku SmartLab cu o țintă de cupru (cu $\lambda = 1{,}540598$ Å), o tensiune a tubului de 45 kV și un curent al tubului de 200 mA. Difractogramele au fost înregistrate la temperatura camerei pe o gamă largă de unghiuri 2θ (15-90 grade) cu un pas de scanare de 0,6 grade.

Măsurarea EDX a compoziției chimice a fost făcută cu ajutorul spectrometrului de fluorescență de raze X, aparat X-Calibur, fabricat de Xenemetrix (Israel). Analiza spectrului a fost efectuată în programul XRS-FP. Imaginile SEM au fost înregistrate în aceeași locație pe probă utilizând detectoare de electroni secundari de contrast de fază și de electroni de transmisie.

Măsurătorile de transmisie optică în domeniul UV-VIS au fost efectuate la temperatura camerei pe probe de pelicule subțiri, utilizând spectrometele Specord și Cary 7000 Universal Measurement Spectrophotometer.

2.2. Sinteza materialului vitros

Semiconductorii noi vitreoși $\underline{As_{45}S_{15}Se_{40}}_{1-x}\underline{Sn_x}$, x=0,0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,07, 0,10, au fost preparați din elemente cu puritate 4N As, Sn, S, Se (obținute de la Aldrich Chemical Co.) prin metoda convențională de sinteză a compușilor vitroși: călire topire - omogenizare - răcire bruscă. Compușii inițiali au fost plasați și amestecați în 9 fiole de cuarț, care au fost apoi evacuate până la o presiune de $P \sim 10^{-5}$ Torr și sigilate. În cele din urmă, fiolele cu amestecurile au fost topite la 850-900 °C într-un cuptor rotitor

timp de 10 ore pentru omogenizare și apoi răcite brusc la temperatura camerei. O parte din lingourile sintetizate au fost măcinate în pulberi cu o dimensiune a granulelor de aproximativ d=100 nm și au fost utilizate pentru măsurările XRD și EDX și depunerea prin evaporare a straturilor subțiri .

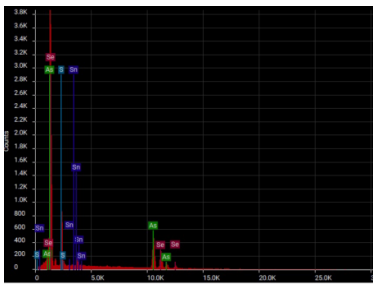
2.3. Prepararea peliculelor subțiri

Peliculele subțiri au fost depuse termic prin evaporare în vid (10^{-5} mm Hg) utilizând un evaporator de molibden complex „cvasi-închis". În construcția vaporizatorului este prevăzut un capac special cu multe găurele pentru a asigura un flux uniform pe substrat, astfel încât să se poată obține o grosime uniformă a peliculei pe o suprafață de 100 cm^2 [7, 8]. În acest scop, instalația de vid VUP-4 a fost echipată cu înregistrarea și menținerea constantă a temperaturii evaporatorului cu stabilizatorul VRT-2. Peliculele au fost obținute pe substraturi din sticlă la temperatura de cameră. Temperatura de evaporare a materialului $\underline{A}S_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ constantă în timpul evaporării a asigurat menținerea unei rate de condensare constante în timpul perioadei de evaporare. Grosimea straturilor depuse preliminar a fost determinată de timpul de evaporare. Distribuția uniformă a grosimii pe întregul strat a fost, de asemenea, asigurată prin selectarea distanței dintre substrat și evaporator (21 cm). Pelicule amorfe Au fost obținute transparente cu grosimi de 125 ÷ 2000 nm. Structura materialului masiv și a peliculelor subțiri investigate prin metoda XRD arată că toate materiale sunt amorfe.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Analiza cantitativă și distribuția componenței elementale a compoziției As45S15Se40)1-xSnx, x=(0 -- 0.10).

Probele au fost analizate utilizând spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDS) în două moduri: cartografierea ariei probei și statistica profilului compoziției cantitative pe aceeași suprafață. Analiza cantitativă a fost efectuată la o mărire de x20K. Proba cu peliculă subțire prezintă o morfologie a suprafeței netede (Fig. 1). Variațiile de contrast observate în imagini indică o distribuție uniformă a celor patru componente (Sn, As, S, Se) în materialul final. După cum arată imaginile probei investigate, nu se observă variații de neomogenitate. Se observă o distribuție spațială destul de uniformă a elementelor (Fig. 1).



a

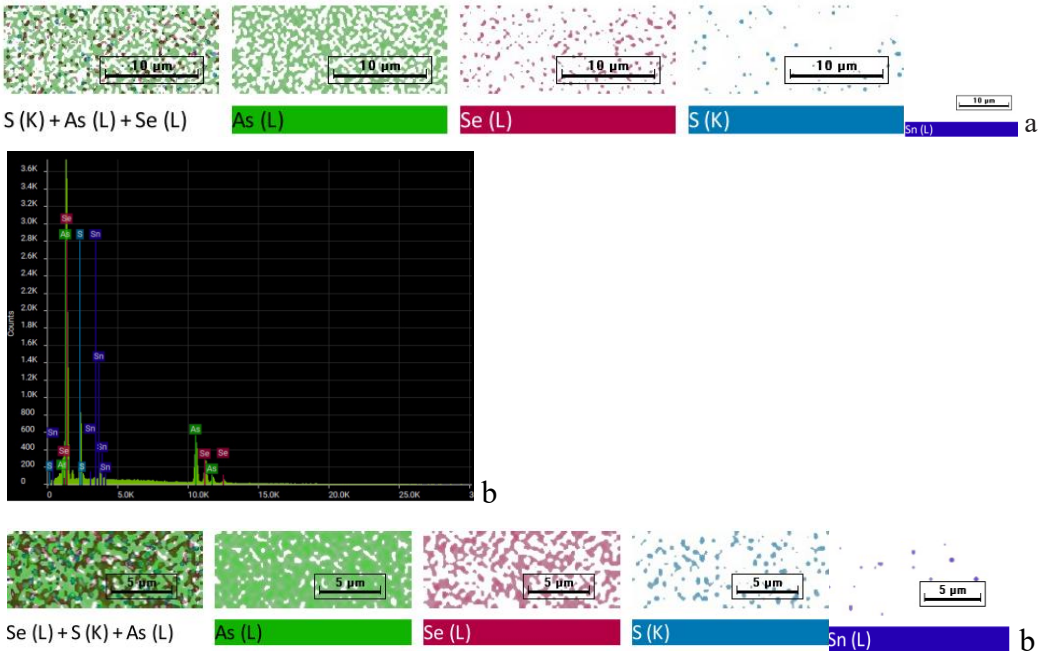


Figura 1. Imaginile și distribuția elementelor pe arie a straturilor subțiri $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x=0 (a) și 0.1 (b))

Se observă o bună coincidență a procentelor elementală medii măsurate ale componentelor cu cele calculate (Tab. 1). Măsurătorile compoziției elementale în diferite locuri ale probei au arătat aceeași compoziție, ceea ce confirmă în continuare și omogenitatea elementară a probelor și a confirmat compozițiile materialelor $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x=0 – 0.1). Precizia elementală a analizei EDS este de 0.02%. Tab.1 arată că compoziția chimică corespunde valorilor medii pentru toate compozițiile investigate. Există o diferență nesemnificativă în compoziția probelor.

Tabel 1. Statistica EDS și analiza cantitativă elementale a compozițiilor pe aria straturilor subțiri $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x=0 – 0.10)

x =		0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.10
$As_{45(1-x)}$	Calc., %	45	44.55	44.1	43.65	43.2	42.75	42.3	41.85	40.5
	Media măsurată,%	44.71	44.30	43.91	43.33	40.02	42.10	41.58	41.08	39.91
$S_{15(1-x)}$	Calc., %	15	14.85	14.7	14.55	14.4	14.25	14.1	13.95	13.5
	Media măsurată,%	15.21	14.19	14.91	14.84	14.82	14.53	14.40	14.21	13.90
$Se_{40(1-x)}$	Calc., %	40	39.6	39.2	38.8	38.4	38	37.6	37.2	36
	Media măsurată,%	40.41	40.10	39.61	39.10	38.92	38.50	37.63	37.25	36.55

Sn_x	Calc., %	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.10
	Media măsurată,%	0	0	0.01	0.03	0.03	0.05	0.06	0.07	0.09

Măsurările XRD a probelor masive în formă de pulbere

Fig. 2 prezintă graficul măsurărilor distribuției intensității de difracție a razelor X pentru compoziția $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x = 0 – 0.1), în care se evidențiază vârfuri largi specifice materialelor sticloase și amorfe cu maximele la 2θ = 18, 33, 55, și 90 ^{0}. Apariția vârfurilor largi, fără maxime ascuțite, confirmă natura amorfă a materialului. Rețeaua XRD de material vitros este construită din unități piramidale trigonale $AsS_{3/2}$, $AsSe_{3/2}$, care sunt interconectate prin punți As-S-Se-As [8]. Aceste vârfuri sunt generate de ordinea pe distanțe scurte a componentelor compozite în rețeaua amorfă. Influența adaosului lui Sn nu se observă în difracția XRD în compozitul amorf.

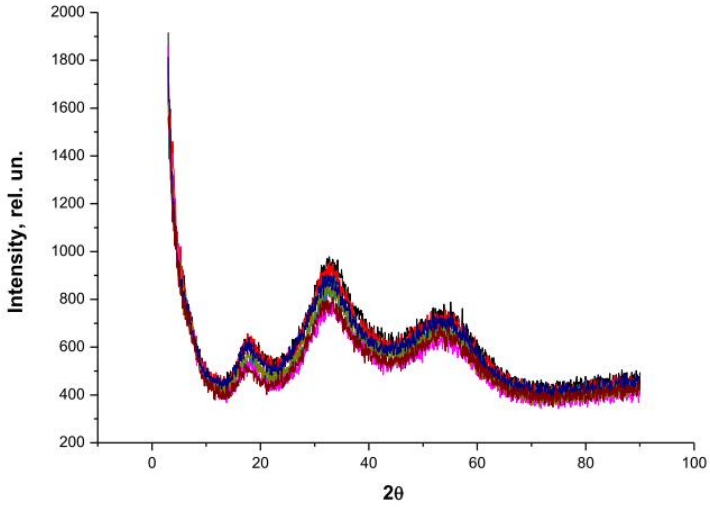


Figura 2. Măsurările difracției razelor Roentgen probelor pulbere pentru compoziția $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x = 0 – 0.1)

Transmisia optică

Spectrul de transmisie optică T(λ) al straturilor subțiri de $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x=0 – 0.1) în intervalul 500 – 900 nm este prezentat pe Fig.3, 4. Diapazonul spectral al transmisiei are trei domenii: la inițială îi cauzată de absorbția lui Urbach, ulterior cauzată de pragul de absorbție și urmată de efectele oscilatoare a T(λ) care apar datorită reflexiilor multiple dintre interfețele unei pelicule subțiri cu aerul și substratul, atunci când grosimea peliculei este apropiată de lungimea de undă a luminii. Ultimul efect produce interferență în spectrul de transmisie. La lungimi de undă mai mari decât banda interzisă și neglijând absorbția și împrăștierea luminii în domeniul IR, valorile maxime de

transmisie corespund transmisiei substratului singur, în timp ce transmisia minimă apare atunci când reflexiile celor două suprafețe ale peliculei interferează în faza opusă.

Spectrele pragului de absorbție optică (Fig. 3) ale sistemului $\underline{As_{45}}\underline{S_{15}}\underline{Se_{40}}$ cu adaos de staniu sunt asemenea ca ale sistemului fără staniu (x=0) și sunt caracteristice semiconductorilor chalcogenici amorfi.

Coeficientul de absorbție α optică α a fost calculat din graficul T(λ) după legea lui Bouguer – Lambert-Beer cu formula $T=T_0e^{-\alpha d}$ de aici $\alpha = \ln(T_0/T)/d$, unde T_0 este transmisia inițială a straturilor.

Pragul de absorbție optică a fost analizat cu ajutorul graficului lui J. Tauç [9]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

unde A este parametrul lățimii franjei care caracterizează calitatea si parametrii peliculei.

Intervalul de energie optică al materialului este calculat din tangenta părții liniare a acestei relații. Calculele efectuate din grafic dau valorile pentru A1= 571 $eV^{-1/2}cm^{-1/2}$ (x=0) și A2= de 600 $eV^{-1/2}cm^{-1/2}$(x=0.1). Indicele m este determinat de tipul de tranziție optică în material. În cazul nostru m are valoarea 1/2 ceea ce se conclude pentru tranziția directă permisă a electronilor. Această dependență oferă o valoare corectă a intervalului de bandă optică E_g, determinată ca diferența de energie dintre începuturile cozilor exponențiale ale benzilor de conducție permise [10, 11]. Energiile benzii interzise E_g a fost determinată prin extrapolarea porțiunii liniare a graficului Tauc (1) (Fig. 4b) și pentru tranziție directă permisă. E_g = 1.96 și 2.04 eV pentru x=0 și 0.1 de staniu.

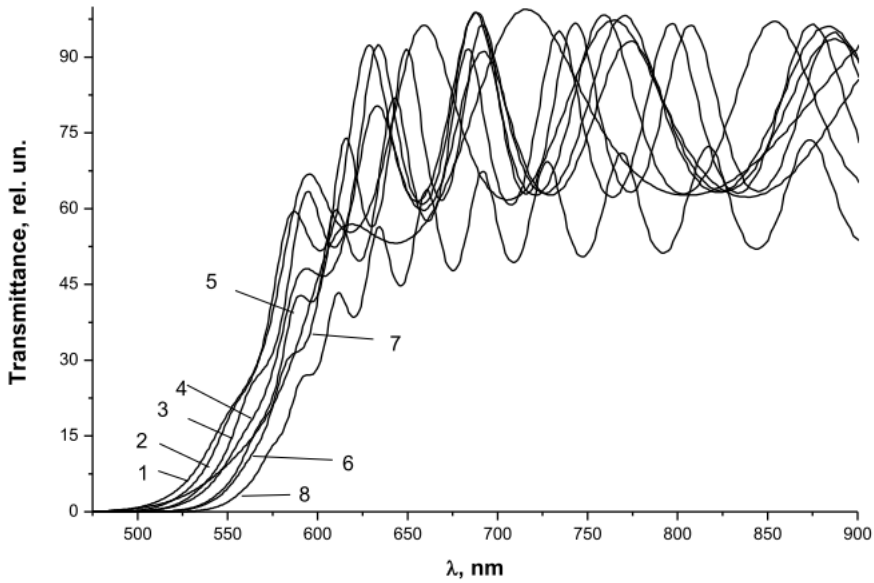


Figura 3. Spectrele de transmisie al straturilor subțiri $(As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ x=0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5), 0.05 (6), 0.07 (7), 0.10 (8)

ab c

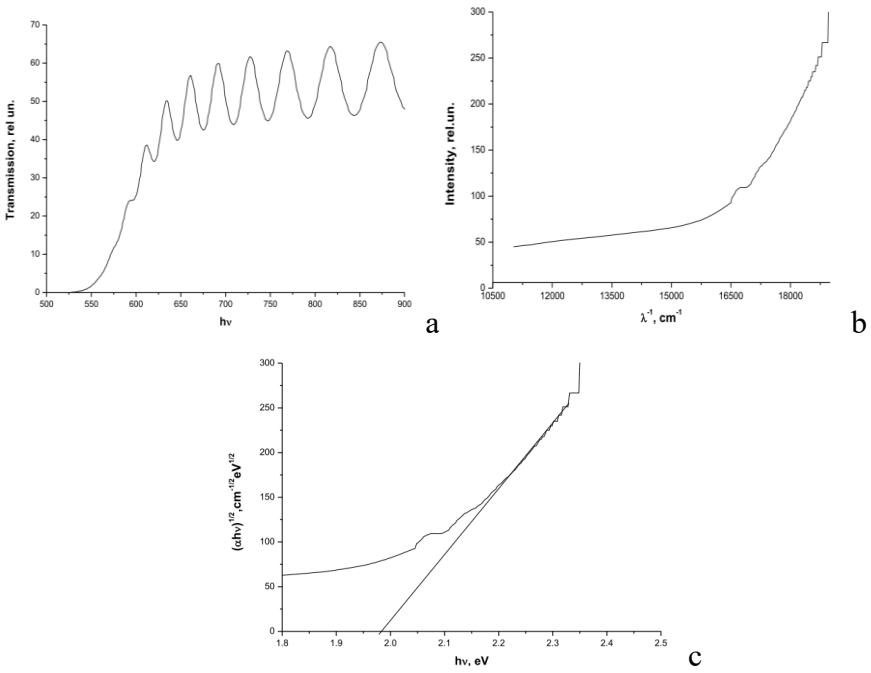


Figura 4. Spectrele de transmisie a peliculei subțiri amorfe $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x=0) (a), de absorbție (b) și dependența spectrală în coordonatele lui Tauc (E_g = 1.98 eV), (c). Grosimea probei d=1982 nm

Materialul vitros a straturilor subțiri de compoziție $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x=0 și 0.1) a fost expus iluminării cu lumină violetă a laserului cu λ=532 nm și puterea 120 mW timp de 30 minute. După aceea, a fost măsurat spectrul de transmisie. Sub expunerea luminii, s-a observat sensibilitatea la iradierea cu lumină violetă cu o deplasare spre roșu a marginii fundamentale de absorbție optică cu ~ 10 -15 nm.

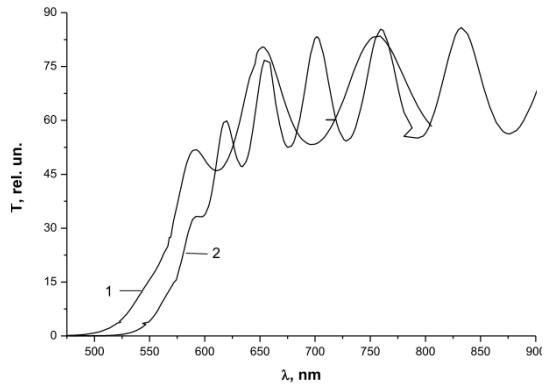


Figura 5. Spectrele de transmisie ale peliculei subțiri amorfe $As_{45}S_{15}Se_{40}$ inițial (1) și după expunerea cu lumină ultravioletă (2)

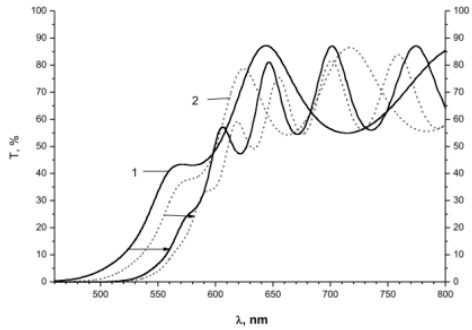


Figura 6. Spectrele de transmisie ale peliculelor subțiri amorfe $(As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ cu (x=0 (1) și 0.1 (2) inițial și după expunerea cu lumina ultravioletă

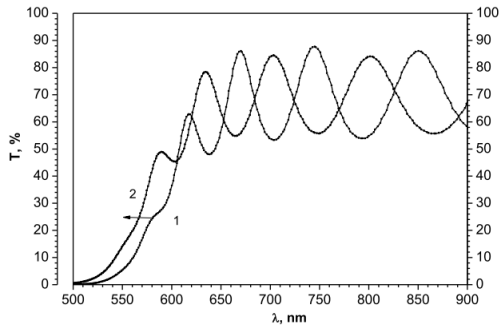


Figura 7. Spectrele de transmisie ale peliculelor subțiri amorfe $As_{45}S_{15}Se_{40}$, după expunerea luminii violete inițial (1) și ulterior după tratarea termică (2)

Acțiunile cu lumina UV și tratarea termică aduce la o deplasare reversibilă. Din spectrele de transmisie (Fig. 7) este evident că tratamentul termic și expunerea la lumină a probelor duce la o deplasare inversă a marginii de absorbție în poziție inițială și recoacerea peliculelor subțiri vitroase de $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x=0 – 0.1). Dependența T(λ) se aproape de poziția inițială și nu se observă modificările constantelor optice.

Conform explicației efectului de fotoîntunecare din [12], după iluminarea cu lumină a peliculei are loc reacția de polimerizare. Efectul polimerizării la fotoîntunecare duce la diferite aplicații practice: modificare a materialului duce la mărirea ratei de gravare a peliculei subțiri cu soluții alcaline [13, 14]. În acest caz, fotopolimerizarea este considerată a fi principalul mecanism care duce la aceste modificări. Investigațiile detaliate și a unei serii de modele avansate pentru interpretarea fenomenului de fotoîntunecare în peliculele de sticlă calcogenică sub iluminare nu au o explicație clară până în prezent [15]. Probabil deplasarea spre roșu a marginii de absorbție, care indică îngustarea spațiului optic al peliculei la fotoîntunecare, se datorează lărgirii benzii de valență, al cărei vârf este format în principal de stări cu deplasării lor relative. Atomul de calcogen cu legături duble covalente posedă o pereche singulară de electroni, care

parțial sunt libere în sticlă. Aceste legături sunt rupte sub iluminare UV, iar numărul lor se modifică după relaxare.

CONCLUZII

A fost realizată sinteza și caracterizarea compozițiilor vitroase $As_{45}S_{15}Se_{40})_{1-x}Sn_x$ (x = 0 – 0,1) sub formă masivă și pelicule subțiri. Studiile structurale au confirmat natura amorfă și omogenă a materialelor obținute, iar investigațiile optice au arătat o transparență ridicată și o bună stabilitate a parametrilor spectrali. Efectele fotoinduse observate deschid perspective pentru utilizarea acestor materiale în memorii optice, rețele fotonice și aplicații IR avansate. De asemenea, aceste efecte induse de iradiere cu lumina violetă pot fi utilizate pentru a forma diverse componente optice, inclusiv ghiduri de undă și rețele de suprafață, legături homo- și heteronucleare care afectează densitatea amorfă a defectelor de stare.

REFERINȚE:

1. FERDINAND CHRISTY A., SHEKHAWAT M.S., Models of Disordered Matter: A Brief Overview In book Kurt Binder and Walter Kob, Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics, World Scientific, Hackensack, NJ, 171 (2005).`
2. SANGEETHA G., A.G. GAYATHRI et al., Ge rich Chalcogenide material for Non volatile memory applications.Materials Today-Proceedings, 2999 (2017); https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.182
3. M. S. IOVU, S. D. SHUTOV, and M. POPESCU. Optically and thermally induced modifications of the optical constants of amorphous $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ thin films, J. Non-Cryst. Sol., 299-309, 924, (2002).
4. IASENIUC OXANA. Phenomena of photoconductivity in amorphous $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ thin films Materials Science and Condensed Matter Physics Editia 7. 2014. Chișinău, Republica Moldova.
5. YOVU M., SERGEEV S., IASENIUC O.. Electron-beam recording of the diffraction gratings in the $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ amorphous thin films Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications Nr. 7-8(12) / 2018 / ISSN 1842-6573 /ISSNe 2065-3824
6. Research Methodology of Cognitive Market Research [https://www.cognitive-marketresearch.com/research-methodology]
7. IASENIUC O., YOVU M. Study of Some Photoelectrical Properties of $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$), In book "Amorphous Thin Films Multidisciplinarity in Modern Science for the Benefit of Society" 2017. Chișinău, Republica Moldova. ISBN 978-9975-9787-1-2.
8. Iaseniuc O., Yovu M., Sergeev S., Cojocaru I., Prisakar A., Photoinduced effects and recording of diffraction gratings in amorphous (As4S3Se3)1-x:Snx

thin films,. In book: Materials Science and Condensed Matter Physics, Ed. 7, 16-19 septembrie 2014, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Institutul de Fizică Aplicată, 2014, Ediția 7, p. 256.

9. IASENIUC O., Effects of the annealing and exposure on the optical and photo-induced properties of amorphous $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ thin films Nanotechnologies and Biomedical Engineering Editia 2. 2013. . ISBN 978-9975-62-343-8.
10. TAUC J., The optical properties of solids, North-Holland, Amsterdam, 1970.
11. TANAKA KEIJI, Structural phase transitions in chalcogenide glasses. Phys. Rev. B 39(2), 1270 (1989).
12. KOSTYUKEVYCH S. Fabrication of holographic diffraction gratings based on As2S3 layers. Technical Physics, 2003, vol. 48, no. 1, p. 115–117.
13. JAIN H., VLCEK M., Glasses for lithography, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1401-1406.
14. LYUBIN V.. Chalcogenide glassy photoresists: History of development, properties, and applications, Phys. Status Solidi (b), 246 (2009). 1758-1767.
15. DE NEUFVILLE J.P., MOSS S.C., OVSHINSKY S.R., Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films, J. Non-Cryst. Solids, 13 (1974) 191-223.