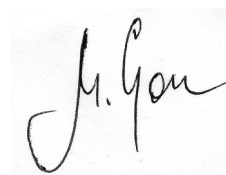


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

**Поп Михайло Михайлович**



УДК 535.3; 539.213; 539.219.1

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ  
НЕКРИСТАЛІЧНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ НА ОСНОВІ СУЛЬФІДУ  
МИШ'ЯКУ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** кандидат фізико-математичних наук, с.н.с.,  
**Шпак Іван Іванович**,  
доцент кафедри фізики напівпровідників,  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
МОН України

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, с.н.с.,  
**Гомоннай Олександр Васильович**,  
завідувач відділу матеріалів функціональної  
електроніки,  
Інститут електронної фізики НАН України

доктор фізико-математичних наук, с.н.с.,  
**Стронський Олександр Володимирович**  
завідувач відділу фізики оптоелектронних приладів,  
Інститут фізики напівпровідників  
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Захист відбудеться “29” квітня 2016 р. о 14<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. № 181.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий “27” березня 2016 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01

доктор фіз.–мат. наук, професор .....  ..... Міца В. М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Використання халькогенідних стекел в якості елементів приладів ІЧ оптики, оптоелектроніки, електронної техніки, оптоволоконних пристроїв зв'язку, чутливих середовищ інфрачервоних систем, потребує глибокого вивчення змін структури і властивостей. В цих матеріалах спостерігаються ефекти радіаційно- і фотостимульовані зміни оптичних і фізико-хімічних властивостей, моно- і бістабільне перемикавання та інше, які відкривають можливість їх використання для запису і відтворення оптичної інформації, створення фоторезистів з високою роздільною здатністю, фотоелектричних перетворювачів енергії, оптичних дозиметричних систем.

Халькогенідним склоподібним напівпровідникам (ХСН), завдяки особливостям електронної та атомної будови, притаманні унікальні фізичні властивості, які істотно змінюються при модифікуванні (зміна хімічного складу та технології одержання, дія зовнішніх чинників). Тому вивчення взаємозв'язку електронної та атомної структури і локальних та інтегральних фізичних властивостей модифікованих ХСН є необхідним і корисним як для вирішення ряду фундаментальних проблем фізики неупорядкованого стану, так і для цілеспрямованого і прогнозованого їх застосування.

Одними з найперспективніших і найбільш вивченими в цьому плані є об'ємні стекла і аморфні плівки з високим вмістом халькогену (сірки, селену), зокрема  $As_2S_3$  та  $As_2Se_3$ . Відповідно, значний інтерес викликають некристалічні матеріали в системах As-S-Se та As-Sb-S. Об'ємні стекла та аморфні плівки даних систем з малим вмістом селену та сурми практично не вивчені, що і визначило актуальність роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дана робота виконана у Державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» на кафедрі фізики напівпровідників та у науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла в межах держбюджетних науково-дослідних тем: «Модифікування халькогенідних матеріалів для оптимізації активних елементів твердотільних фотореєструючих та дозиметричних систем» ДР – 0105U009103, «Формування нанокомпозитиних твердотільних структур на основі некристалічних халькогенідів для оптимізації активних елементів функціональних систем» ДР – 0109U000863.

**Метою** даної роботи є отримання та фундаментальні дослідження структури та властивостей стекел і плівкових конденсатів халькогенідних систем на основі миш'яку і сурми та їх трансформації у залежності від хімічного складу та дії зовнішніх чинників (лазерне опромінення, температура) а також можливості прикладного застосування таких матеріалів для голографії і оптичної літографії.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **задачі:**

1. Дослідити структуру ближнього порядку об'ємних стекол в системах As-S-Se і As-Sb-S та вплив на неї флуктуаційних неоднорідностей.
2. Дослідити оптичні властивості об'ємних стекол і аморфних плівок As-S-Se та As-Sb-S в області фундаментального поглинання та визначити чинники, які впливають на формування краю поглинання.
3. Дослідити композиційні залежності оптичних і рефрактометричних параметрів об'ємних стекол і аморфних плівок в системах As-S-Se і As-Sb-S та описати їх в рамках існуючих моделей.
4. Дослідити вплив лазерного випромінювання та відпалу на оптичні характеристики тонкоплівкових конденсатів ХСН.
5. Визначити склади найбільш fotocутливі тонкоплівкові матеріали в системах As-S-Se та As-Sb-S та використати їх в якості неорганічних фоторезистів.

**Об'єкт дослідження** – фото-термостимульовані процеси в змішаних стеклах та аморфних плівках халькогенідів миш'яку та сурми.

**Предмет дослідження** – композиційні закономірності оптико-спектроскопічних і рефрактометричних характеристик, фото- та термоіндуковані ефекти в халькогенідах миш'яку та сурми.

**Методи дослідження.** Спектроскопія комбінаційного і мандельштам-бріллюєнівського розсіювання світла, оптичне поглинання, еліпсометрія.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Вперше досліджено спектри мандельштам-бріллюєнівського (МБР) розсіювання світла стекол систем As-S-Se та As-Sb-S та встановлено їх мікрогетерогенну будову.
2. Виявлено, що у процесі дослідження спектрів МБР об'ємних стекол As-S-Se та As-Sb-S з вмістом селену та сурми більше 5 та 8 ат.%, відповідно, при використанні He-Ne лазера (1,96 eV) відбувається їх фоторозм'якшення та фотопотемніння, які суттєво впливають на структурно-чутливі параметри об'ємних стекол.
3. Установлено, що в об'ємних стеклах і аморфних халькогенідних плівках As-S-Se та As-Sb-S експоненціальна форма краю поглинання визначається електрон-фононою взаємодією (ЕФВ), а його енергетичне положення та ширина – впливом різних типів розупорядкування: композиційного, структурно-топологічного, температурного.
4. Показано, що в об'ємному склі  $As_2S_3$  віяло Урбаха спостерігається при  $T \geq 250$  К, а в аморфній плівці  $As_2S_3$  і при  $T < 250$  К. Такий же характер краю поглинання мають об'ємні стекла і аморфні плівки систем As-S-Se та As-Sb-S. При переході від скла до аморфної плівки  $As_2S_3$  електрон-фононна взаємодія істотно зростає. Відпал плівок призводить до теплової стабілізації структурних дефектів.
5. Вперше досліджено вплив опромінення та відпалу на оптичні властивості плівок  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  з малим вмістом сурми ( $0 \leq y \leq 12$ ). Показано, що фото-

експонування та відпал призводять до зсуву краю власного поглинання у довгохвильову область і зростання показника заломлення, причому рівень фотоструктурних змін оптичних параметрів після відпалу зменшується.

6. Виявлено, що в системах As-S-Se та As-Sb-S найбільш fotocутливими є аморфні плівки з вмістом селену 12 ат.% та сурми 4 і 6 ат.%, відповідно. Плівки даних складів використані при виготовленні оригіналів оптичних дисків.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в тому, що отримані результати розширюють наукове підґрунтя для розуміння впливу мікрогетерогенної будови та флуктуаційних неоднорідностей в модифікованих халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми на фотоіндуковані процеси, що є визначальним для створення на основі ХСН елементів оптики та середовищ для голографії та оптичного запису інформації. Завдяки хімічній і фото-термічній модифікації можна досягнути прогнозованої та керованої зміни структурних і оптико-рефрактометричних параметрів стекол і плівок. Результати досліджень використані при виготовленні оригіналів оптичних дисків в Інституті проблем реєстрації інформації НАН України та Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, а також для розширення тематики лабораторних робіт при вивченні курсу «Світлочутливі матеріали та фізичні основи оптичної і фотоелектричної реєстрації інформації».

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем проведено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних по напрямку фізико-хімічні та оптичні властивості аморфних стекол та тонких плівок системи As-S-Se та As-Sb-S; підготовлено до досліджень зразки об'ємних стекол та аморфних плівок; досліджено край фундаментального поглинання [1-5, 7-11, 13-23, 25, 27-33, 35-40, 42], спектральні і температурні залежності показника заломлення [4, 7, 13-17, 20-23, 27-29, 31-33, 35, 39, 40, 42]; проаналізовано спектри КРС, МБР та проведено математичну обробку одержаних результатів [6, 12, 24, 26, 34, 35, 37]. Запропоновано склади плівок для виготовлення оригіналів оптичних дисків [41].

Постановка задач дослідження, аналіз та обговорення одержаних результатів, формулювання основних наукових положень і висновків здійснювались разом з науковим керівником. Підготовка матеріалів для опублікування одержаних результатів проводилась разом з співавторами.

Здобувач особисто виступав з доповідями на наукових конференціях [17-25, 28, 29, 33-36, 40].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень доповідалися на Всеукраїнських і Міжнародних конференціях, нарадах, семінарах і симпозіумах: Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем (Ужгород, Україна, 2007); III Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, Україна, 2008); Міжнародна конференція «Наноструктурні системи: Технології –

структура – властивості – застосування (НСС-2008)» (Ужгород, Україна, 2008); Международный симпозиум «Нанофотоника» (Ужгород Україна, 2008); IV Міжнародна наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем» (Львів, Україна 2008); XII міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, Україна 2009); IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Запоріжжя, Україна, 2009); International meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-2)» Uzghorod, Ukraine, 2009); Fourth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications «ІСООРМА 2010» (Budapest, Hungary, 2010); II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина» (Киев, Украина, 2010); XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures «ІСРТТФН-ХІІІ» (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011); Mediterranean - East Europe meeting Multifunctional Nanomaterials «Nano Euro Med 2011» (Uzhgorod, UKRAINE, 2011); V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-5». Ужгород, Україна, 2011; Clusters and nanostructured materials «CNM-3» (Uzhhorod, Ukraine, 2012); VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-6» (Чернівці, Україна, 2013); XIV International Conference «Physics and technology of thin films and nanosystems» «ІСРТТФН-ХІV» (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013). Clusters and nanostructured materials «CNM-4» (Uzhhorod Vodohraj Ukraine, 12-16 October 2015); XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems «ІСРТТФН-ХV» (Ivano-Frankivsk, May, 11-16, 2015).

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано 42 друкованих робіт, у тому числі 16 статей у фахових наукових журналах і 26 тез доповідей наукових конференцій.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається з вступу, п'ятих розділів, висновків, списку використаної літератури. Робота викладена на 149 сторінках, містить 79 рисунків і 12 таблиць. Список літератури налічує 171 джерело.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета і визначені задачі досліджень, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок дисертанта та наведено дані про апробацію результатів дисертаційних досліджень і публікації за матеріалами дисертації.

**Перший розділ** присвячений огляду літературних даних про особливості структури, властивостей і фото- та термоструктурних перетворень в некристалічних халькогенідних напівпровідниках на основі сульфїду миш'яку. Розглянуті існуючі моделі структури даних матеріалів, визначено роль структурних дефектів у формуванні їх ближнього та середнього порядку. Зроб-

лено висновок про метастабільність ХСН, яка проявляється як на рівні атомної, так і на рівні електронно-дефектної підсистем. Обґрунтовано вибір матеріалів для дослідження.

У **другому розділі** дисертації наведено опис методів одержання халькогенідних стекол As-S-Se і As-Sb-S та тонких плівок на їх основі, методики структурних та оптичних досліджень: МБР, комбінаційного розсіяння світла (КРС), оптичного поглинання. Розглянуто методики розрахунків оптичних констант та параметрів склоподібних сплавів та аморфних плівок.

У **третьому розділі** наведені результати досліджень спектрів КРС та МБР склоподібних сплавів  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ .

Спектри МБР об'ємних стекол даної системи складаються з незміщеного центрального компоненту з інтенсивністю  $I_P$  і пари смуг, що відповідають поздовжнім гіперзвуковим хвилям з інтенсивністю  $I_{MB}$ . За відношенням цих компонентів визначені структурно-чутливі параметри стекол: співвідношення Ландау-Плачека  $R_{Л-П}$ , швидкість поздовжніх гіперзвукових хвиль  $V_L$ , адіабатичну пружньооптичну постійну  $(p_{12})_{ad}$ , високочастотний поздовжній пружній модуль  $M_\infty$  і втрати на розсіювання  $(\alpha_P, \alpha_{MB})$ .

При вмісті Se до 5 ат.% параметри змінюються дуже слабо. Подальше зростання концентрації Se у складі об'ємних стекол супроводжується значною їх зміною. Розраховані за величиною частотного зсуву  $\Delta\nu$  швидкості поздовжніх гіперзвукових хвиль в межах похибок вимірювань співпадають з швидкостями, визначеними акустичним методом. Це свідчить про відсутність дисперсії швидкості звуку при кімнатній температурі на частотах 30 МГц – 15 ГГц. Зменшення швидкості гіперзвуку при зростанні концентрації Se у складі об'ємних стекол обумовлене як різницею силових постійних зв'язків As-S(Se), так і зниженням жорсткості структурно-хімічного каркасу стекол.

Концентраційні залежності  $R_{Л-П}$  і втрат на розсіювання носять монотонно зростаючий характер. Це показує на збільшення ізобаричних флуктуацій концентрації, які «заморожені» в інтервалі склування, оскільки незначна зміна статичної ізотермічної стисливості  $(\beta_{Tf,0})$  і температури розм'якшення  $(T_g)$  при варіації складу не може забезпечити концентраційну поведінку  $R_{Л-П}$ . Збільшення втрат на розсіювання світла при зростанні вмісту Se на довжині хвилі 632.8 нм, підтверджує припущення про визначальну роль «заморожених» флуктуацій концентрації в релеєвському розсіянні багатокомпонентних стекол і показує, що саме флуктуації концентрації відповідають за значні втрати в цих сплавах.

Структурні дослідження показали, що вже незначні добавки селену призводять до порушення зв'язності структурно-хімічного каркасу вихідного скла, утворення обривів зв'язків, кінці яких насичуються селеном. Це, очевидно, призводить до диспергування неперервної тривимірної сітки скла з утворенням ліквуючих ділянок, які слабо утримуються між собою ван-дерваальсівськими зв'язками. При цьому слід враховувати, що флуктуації густини, «заморожені» при  $T = T_g$ , при подальшому охолодженні посилюються

за рахунок мікроскопічних внутрішніх напружень або за рахунок взаємодії з мікродомішками.

Результати досліджень спектрів МБР об'ємних стекол  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  показують, що, як і для стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ , спектр розсіяного світла складається з центральної компоненти з інтенсивністю  $I_P$  і пари поздовжніх гіперзвукових хвиль з інтенсивністю  $I_{MB}$ . Визначені структурно-чутливі параметри досліджуваних стекол. Розрахунки показали на відсутність дисперсії швидкості гіперзвуку при кімнатній температурі на частотах 30 МГц – 16 ГГц. При збільшенні вмісту сульфїду сурми у складі об'ємних стекол спостерігається лінійне зростання величини поздовжнього гіперзвуку, що пов'язано як з різницею силових постійних зв'язків As(Sb)-S, так із збільшенням жорсткості їх структурно-хімічного. Збільшення швидкості звуку в стеклах підтверджує цей висновок.

Симбатна поведінка концентраційних залежностей співвідношення Ландау-Плачека  $R_{ЛП}$  та коефіцієнту екстинкції  $\alpha_{MB}$  показує на визначальну роль флуктуацій концентрації у релеїському розсіюванні досліджених стекол. Незначне зменшення  $R_{ЛП}$  і втрат на розсіювання  $\alpha_{MB}$  при  $y \leq 8$  теж свідчить про посилення зв'язності структурного каркасу стекол при заміщенні атомів As на Sb.

При збільшенні вмісту Se від 5 ат.% та Sb від 8 ат.% відбувається суттєве збільшення параметра  $R_{Л-П}$ , яке характеризує рівень розупорядкування. Зростання параметра  $R_{Л-П}$  може бути обумовлено фотопластичним ефектом, який виникає при опроміненні халькогенідних матеріалів лазером з довжиною хвилі 632,8 нм, енергія якого близька до оптичної ширини забороненої зони відповідних халькогенідних матеріалів. Даний ефект супроводжується фотопотемнінням ХСН.

На основі аналізу спектрів КРС показано, що халькогенідні об'ємні стекла системи As-S-Se та As-Sb-S мають мікрогетерогенну будову. Їхня матриця, побудована переважно структурними одиницями  $AsS_{3/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$  та  $SbS_{3/2}$ , які пов'язані між собою через двічі координовані атоми халькогену та містить значну кількість структурних угруповань із гомополярними зв'язками As-As, S-S, Se-Se.

У четвертому розділі показано, що спектрально-температурні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha(h\nu)$  у склоподібних сплавах  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  в області краю власного поглинання в інтервалі температур 77-330 К відповідають експоненціальній залежності

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{E_g^*(X, T) - h\nu}{W(X, T)} \right], \quad (1)$$

де  $\alpha_0$  – емпіричний параметр,  $E_g^*$  – оптична ширина забороненої зони, яка визначалась на рівні поглинання  $10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $h\nu$  – енергія фотонів,  $W(X, T)$  – енергетична ширина експоненціального краю поглинання. Параметр  $W(X, T)$  у виразі (1) характеризує протяжність хвостів густини станів усередині оптичної ширини забороненої зони. Його можна розглядати як міру розупорядку-



вання матеріалу. У загальному випадку відображає вклад статичного і динамічного розупорядкувань. Значення параметру  $W(X, T)$  оцінювали в діапазоні  $10^2-10^3 \text{ см}^{-1}$ .

Заміщення атомів сірки на атоми селену призводить до зсуву краю поглинання в низькоенергетичну область більш ніж на 0.52 eV. При цьому величина  $W(X, T)$  зменшується від 81.4 меВ для  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  до 66.8 меВ для  $\text{As}_{40}\text{S}_{10}\text{Se}_{50}$  (рис. 1.а).

Величина  $E_g^*$  визначається парціальними вкладом значень величин оптичної ширини забороненої зони вихідних компонентів. Зі збільшенням вмісту Se у складі об'ємних стекел  $E_g^*$  зменшується (рис. 1.а, вставка). Незначне відхилення залежності  $E_g^*(x)$  від лінійного закону має структурне походження та свідчить про статистичний характер розподілу структурних угруповань в матриці стекел і наявність в ній певної кількості молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками. Крім того, така поведінка залежності  $E_g^*$  від  $x$  може бути пов'язана з перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними зв'язками і різницею електронегативностей катіонів або аніонів (компонент S и Se), пропорційних флуктуаціям потенціалу.

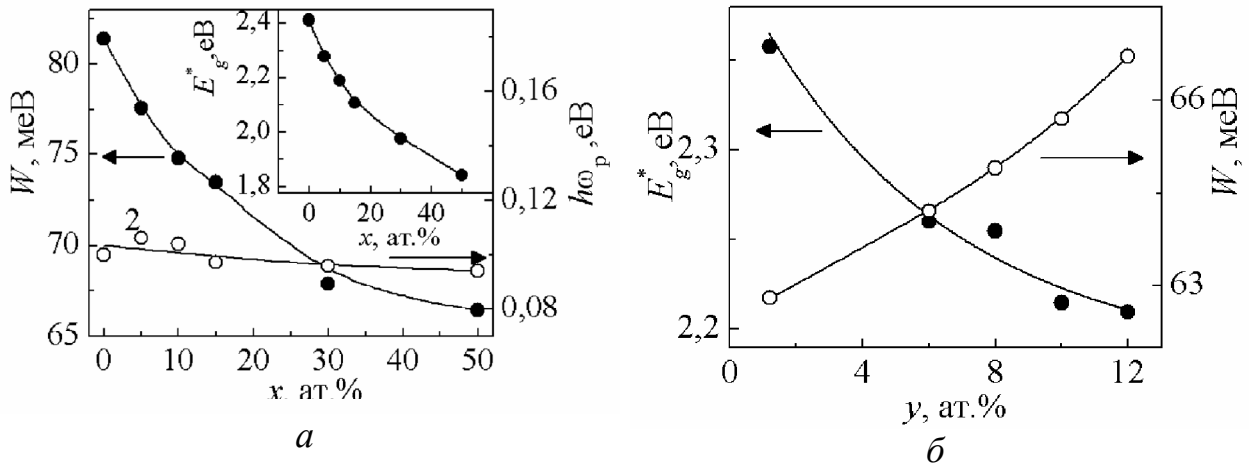


Рис.1. Концентраційні залежності параметрів краю поглинання енергетичної ширини краю  $W$ , енергії ефективного фону  $h\omega$  та оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  об'ємних стекел  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  (а) та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  (б)

Аналіз залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від енергії фотонів  $h\nu$  для об'ємних стекел системи As-S-Se і As-Sb-S в інтервалі температур 77-330 К, показує, що криві для різних температур добре апроксимуються прямими лініями у напівлогарифмічних координатах. З ростом температури в інтервалі  $T \leq T^*$  ( $T^*$  – певна характеристична температура) спостерігається паралельне зміщення прямих, які описують спектральні залежності коефіцієнта поглинання. При подальшому збільшенні температури  $T > T^*$ , експериментальні прямі продовжують зміщуватись у низькоенергетичну область, але стають більш пологими. Така зміна форми краю поглинання (тобто зміна його енер-

гетичного положення та нахилу краю) при заміщенні S на Se визначається впливом композиційного розупорядкування.

Встановлено, що з підвищенням температури  $E_g^*$  зменшується, а  $W$  збільшується. Така поведінка залежностей викликана зміною співвідношення між вкладами статичного структурного та температурного розупорядкування. Розрахована відносна зміна величин температурного та статичного структурного розупорядкувань.

З температурних залежностей оптичної ширини забороненої зони розраховано параметри електрон-фононної взаємодії (ЕФВ). Зроблена оцінка енергії ефективного фонону. Для склоподібних сплавів  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  значення параметру  $\sigma_0 < 1$ . Це свідчить про сильну електрон-фононну взаємодію в досліджуваних матеріалах. Встановлено, що зі збільшенням вмісту селену у складі стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  параметр  $\sigma_0$  зростає, тобто ЕФВ зменшується але залишається сильною. Однак перехід  $S \rightarrow Se$  слабо впливає на зміну енергії ефективного фонону.

Аналіз спектральних залежностей коефіцієнта поглинання об'ємних стекол  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  різних складів показав, що збільшення вмісту сурми призводить до зсуву спектрів поглинання у довгохвильову область при незначній зміні нахилу (рис. 1.б). Це свідчить про зменшення  $E_g^*$  при переході від  $As_2S_3$  до  $Sb_2S_3$ . Зменшення оптичної ширини забороненої зони при зміні складу визначається співвідношенням парціальних вкладів величин оптичної ширини забороненої зони вихідних компонентів ( $E_g^* = 2.41$  eV для  $As_2S_3$  і  $E_g^* = 1.61$  eV для  $Sb_2S_3$ ).

Проведена оцінка енергій ефективних фононів, що відповідають за зсув граничних рівнів енергетичних зон. Параметри  $\sigma_0$  та  $\hbar\omega_p$  із збільшенням вмісту сурми зменшуються. Це засвідчує зростання електрон-фононної взаємодії у даних матеріалах.

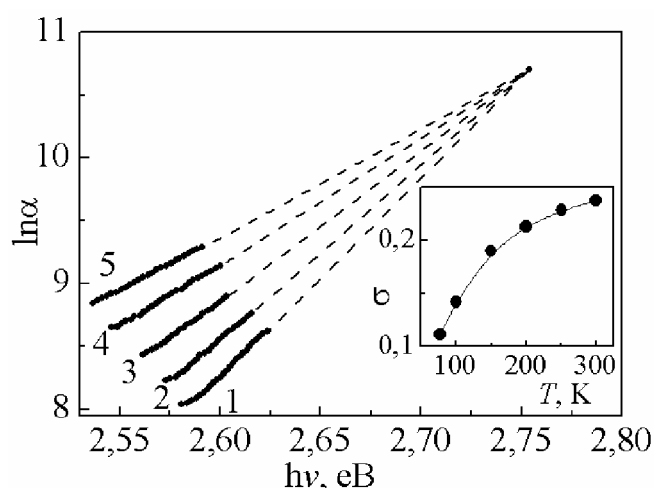


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для плівки  $As_2S_3$  при різних температурах  $T$ , К: 1 – 77, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, та 5 – 300. На вставці показана температурна залежність параметру крутизни  $\sigma$

Для порівняння оптичних параметрів було проведено спектральні дослідження при різних температурах об'ємного скла, свіжоприготованої та відпаленої аморфної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  і проаналізовано в рамках моделі Урбаха.

При збільшенні температури в досліджуваних халькогенідах спостерігається зміщення спектрів пропускання у червону область і зниження коефіцієнта пропускання. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha$ , який визначається як  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , були проаналізовані в експоненціальній області (рис. 2). Показано, що температурна поведінка спектрів поглинання в цій області описується відомим правилом Урбаха і визначаються виразом (1).

Для тонкої плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  значення параметра електрон-фононої взаємодії  $\sigma_0 < 1$ , це свідчить про сильну ЕФВ у даному матеріалі.

Зі спектрів пропускання аморфної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$ , розраховано дисперсію показника заломлення. Спостерігається зсув дисперсії показника заломлення в червону область зі зростанням температури, що відповідає зсуву краю поглинання. Температурна зміна показника заломлення при цьому складає  $dn/dT = 2.4 \times 10^{-4}$  при  $\lambda = 750$  нм. Відпал плівок призводить до збільшення показника заломлення (для свіжоприготованої плівки  $n = 2.421$ , а для відпаленої –  $n = 2.460$ ).

З підвищенням температури оптична ширина забороненої зони плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  нелінійно зменшується, а нахил краю  $W$  нелінійно зростає. Температурні залежності  $E_g^*$  і  $W$  добре описуються в рамках моделі Ейнштейна. Порівняння краю поглинання об'ємного скла і аморфної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  показує, що, якщо в склі  $\text{As}_2\text{S}_3$  віяло Урбаха спостерігається при  $T \geq 250$  К, то в тонких плівках  $\text{As}_2\text{S}_3$  воно спостерігається і при низьких температурах (рис.2). Такий же характер краю поглинання мають і інші досліджені об'ємні стекла системи As-S-Se та As-Sb-S.

Значення оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  тонких плівок дещо менше, ніж у склі. У той же час значення нахилу краю  $W$  для плівок у два рази більше. При переході від об'ємного скла до аморфної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  електрон-фононна взаємодія істотно зростає. Відпал призводить до зсуву спектрів пропускання плівок у червону область спектру, зменшення  $E_g^*$  і  $W$  свідчить про їх структурне упорядкування. Вклад структурного розупорядкування у нахил краю відпалених плівок збільшується, що вказує на теплову стабілізацію структурних дефектів. Крім того, у відпаленій плівці спостерігається зменшення електрон-фононої взаємодії (параметр  $\sigma_0$ ) та збільшення енергія ефективних фононів  $\hbar\omega_p$ , що беруть участь у формуванні урбахівського краю поглинання.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень оптичних характеристик тонких плівок на основі стекл систем As-S-Se і As-Sb-S, розглянуто вплив лазерного опромінення та температури на оптичні параметри.

Встановлено, що при введенні в сульфід миш'яку селену (до 15 ат.%) та сурми (до 12 ат.%) край поглинання зміщується у довгохвильову область спектру, засвідчуючи зменшення  $E_g^*$  (рис. 3). Показники заломлення  $n$  аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) і  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  ( $0 \leq y \leq 12$ ), визначені на

довжині хвилі 710 нм, з ростом концентрації Se і Sb зростають (рис. 3). Крім того, збільшення вмісту селену та сурми у складі стекол призводить до зсуву кривих дисперсії показника заломлення у довгохвильову область спектру.

Зменшення оптичної ширини забороненої зони викликане структурною перебудовою при переході від  $\text{As}_2\text{S}_3$  до  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та від  $\text{As}_2\text{S}_3$  до  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Нахил краю при цьому змінюється слабо. Це означає, що тип структурної матриці при варіації складу аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  і  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  залишається практично незмінним. Основними структурними одиницями є тригональні піраміди  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ ,  $\text{SbS}_{3/2}$ ,  $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$ ,  $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$ . Однак, в матриці плівок присутня і значна кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками.

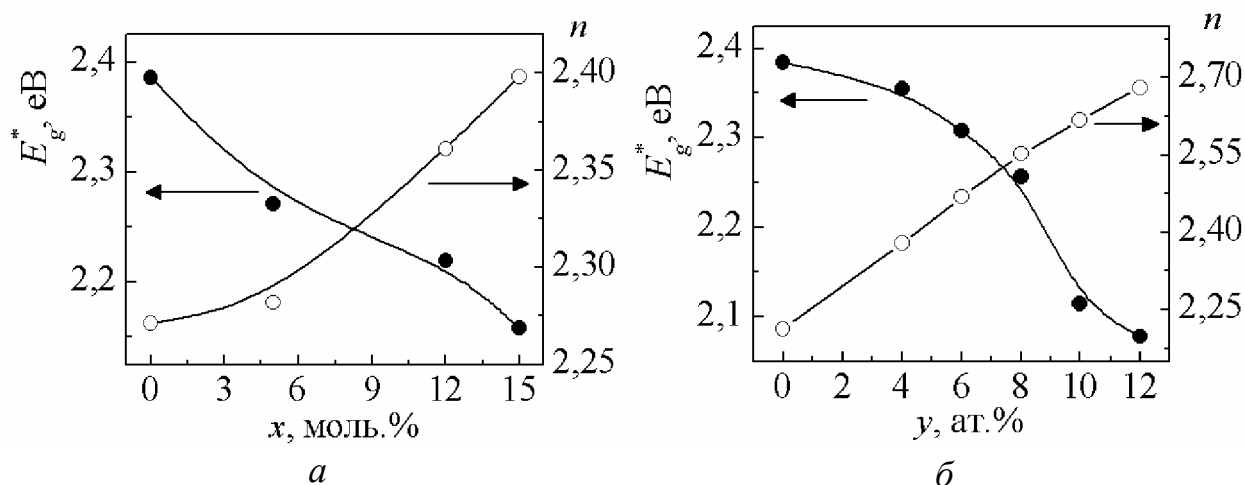


Рис. 3. Композиційні залежності показника заломлення та оптичної ширини забороненої зони плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  (а) та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  (б)

При лазерному опроміненні ( $\lambda = 530$  нм,  $E = 95$  мВт/см<sup>2</sup>) аморфних плівок спостерігається зсув спектрів пропускання у довгохвильову область спектру (проходить фотопотемніння плівок), що свідчить про зменшення оптичної ширини забороненої зони. Залежності величини зсуву  $\Delta E$  краю пропускання плівок на рівні 0.2 аморфних плівок систем As-S-Se і As-Sb-S від часу експозиції наведені на рис. 4. Видно, що максимальний зсув краю пропускання при однакових умовах експозиції спостерігається для плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ ,  $\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$  і  $\text{As}_{34}\text{Sb}_6\text{S}_{60}$ . Необхідно відмітити, що для всіх досліджених плівок рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів зменшується при збільшенні часу опромінення.

Зміна положення краю поглинання, значень  $E_g^*$  та  $n$  аморфних плівок обумовлена структурними перетвореннями, які відбуваються в них під дією лазерного опромінення. Як уже відмічалось, аморфні плівки систем As-S-Se та As-Sb-S мають мікрогетерогенну будову. Їх матриця побудована переважно структурними угруповуваннями з гетерополярними зв'язками ( $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ ,  $\text{SbS}_{3/2}$ ), але містить і структурні фрагменти з гомополярними зв'язками. Опромінення плівок призводить до розриву і перемикання

зв'язків миш'як–миш'як та халькоген–халькоген у структурних фрагментах типу  $As_4S_4$  та ланцюжках халькогену з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками As-S, As-Se та Sb-S. Це, в свою чергу, спричиняє полімеризацію молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, в сітку тригональних пірамід  $AsS(SE)_{3/2}$ ,  $As(Sb)S_{3/2}$  при слабкій зміні кутів S(Se)-As-S(Se)-, S-As(Sb)-S- зв'язків. Руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків може супроводжуватися генерацією структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену (наприклад  $As_2^-$ ,  $As_4^+$ ,  $S_3^+$ ,  $S_1^-$ ). Крім того, можлива і бездефектна фотополімеризація молекулярних фрагментів типу  $As_4S_4$  і  $S_2$  в структурну сітку  $AsS_{3/2}$ . Вища, у порівнянні з  $As_{40}S_{60}$ , світлочутливість аморфних плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  з  $x = 12$  ат. % і  $y = 4$  і  $6$  ат. % може бути свідченням більшої розупорядкованості їх матриці за рахунок підвищеного вмісту структурних фрагментів з гомополярними зв'язками.

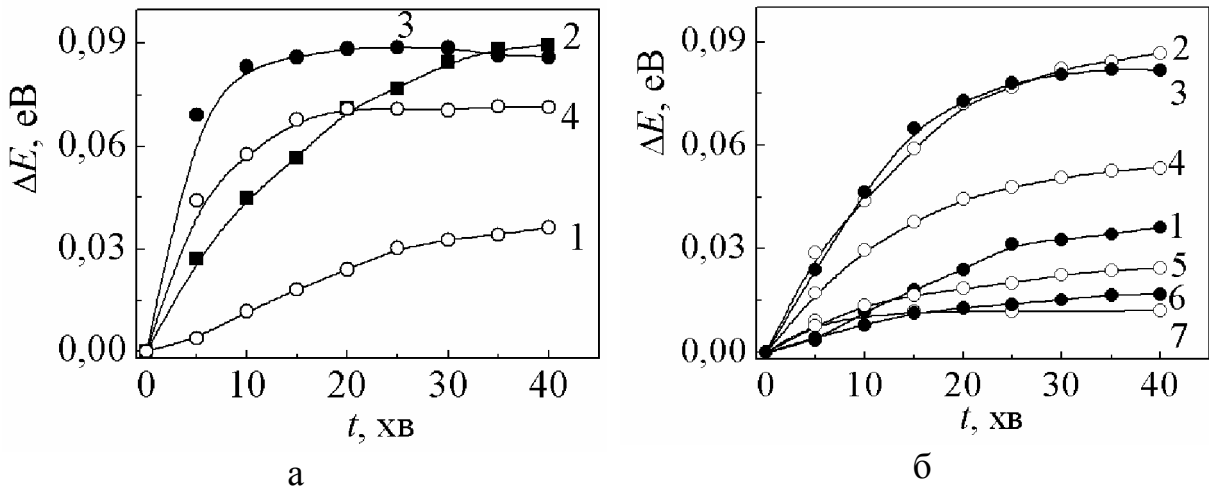


Рис. 4. Залежність зсуву краю пропускання аморфних плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  (а) та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  (б) на рівні пропускання 0.2 від часу експозиції.  $x$ , ат. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 12, 4 – 15;  $y$ , ат. %: 1 – 0; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 12; 7 – 28

З метою встановлення впливу температури на фотоіндуковані зміни оптичних параметрів досліджені спектри пропускання відпалених при температурах 323, 373 та 423 К протягом 1 год. аморфних плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  та 423 К протягом 1 год. аморфних плівок  $As_{36}Sb_4S_{60}$ . Слід відмітити, що вказані температури значно нижчі за температуру розм'якшення  $T_g$  плівки. Показано, що при збільшенні температури відпалу  $T_{відп}$  край поглинання зсувається у довгохвильову область спектру, що свідчить про зменшення оптичної ширини забороненої зони плівок. Показник заломлення плівок при збільшенні  $T_{відп}$  зростає.

Зміна оптичних параметрів плівок при відпалі обумовлена термоструктурними перетвореннями. Як і у випадку опромінення, при відпалі плівок відбувається розрив і перемикавання гомополярних зв'язків у молекулярних

фрагментах типу  $As_4S_4$  та  $S(Se)_n$ , які приймають участь у побудові структурної сітки плівок, з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками. При цьому термополімеризація молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками в структурну сітку типу  $AsS_{3/2}$  може проходити як по бездефектному механізму, так і з утворенням структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену (S або Se).

Дослідження спектрів пропускання опромінених після відпалу аморфних плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  показали, що зміщення краю поглинання, а, відповідно, і зміна  $E_g^*$  та  $n$  під дією світла в них менші, ніж у невідпалених. Нижчий рівень фотоструктурних перетворень у відпалених плівках обумовлений тим, що в їх матриці після відпалу знаходиться значно менша кількість структурних угруповань з гомополярними зв'язками, які можуть полімеризуватися при опроміненні.

Одержані результати свідчать про можливість використання аморфних плівок систем As-S-Se та As-Sb-S в якості неорганічних резистивів для голографії та оптичного запису інформації.

Показано, що в області прозорості спектральні залежності показника заломлення аморфних плівок вивчених систем з малим вмістом Se та Sb задовільно описуються в рамках одноосциляторної моделі. Розраховані параметри цієї моделі  $E_0$  і  $E_d$  ( $E_0$  – енергія власних коливань електронного осцилятора,  $E_d$  – дисперсійна енергія). Виявлено, що при зростанні вмісту Se і Sb у складі аморфних плівок систем As-S-Se і As-Sb-S, відповідно, параметр  $E_0$  зменшується. Встановлено, що для вивчених аморфних плівок даних систем справедливе співвідношення  $E_0 \approx 2E_g^*$ .

Опромінення та відпал плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  ( $x = 12$ ) та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  ( $y = 4, 6$  та  $8$ ) призводить до зменшення енергії електронного осцилятора. Дисперсійна ж енергія  $E_d$  при відпалі та опроміненні зростає. Координаційні числа  $N_c$ , визначені з урахуванням  $E_d$ , для свіжоприготованих плівок вказаних складів, складають 2.75, 2.73, 2.61 та 2.53, відповідно, що дещо нижче, ніж значення  $N_c = 3$ , характерне для стехіометричних сполук ( $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $Sb_2S_3$ ). Менші значення  $N_c$  свідчать про наявність в матриці досліджуваних плівок певної кількості структурних груп з гомополярними зв'язками (наприклад, As-As, S-S). Опромінення і відпал призводять до збільшення  $E_d$  і, відповідно, значень  $N_c$ . Зростання  $N_c$  при опроміненні і відпалі обумовлена полімеризацією молекулярних груп у матриці плівок, яка супроводжується зменшенням числа гомополярних зв'язків.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Результати вимірювань спектрів МБР халькогенідних склоподібних сплавів систем As-S-Se та As-Sb-S вказують на відсутність дисперсії швидкості звуку майже до частот  $\sim 15$  ГГц. Співвідношення Ландау-Плачека в склоподібних сплавах даних систем сильно залежить від хімічного складу ( $R_{Л-П} = 56,8$  для  $As_2S_3$  і 110 для  $As_{40}S_{50}Se_{10}$ ). У процесі дослідження спектрів

МБР об'ємних стекел з вмістом селену та сурми більше 5 та 8 ат.%, відповідно, при  $E_{36} = 1,96$  eV виявлено їх фоторозм'якшення та фотопотемніння. Встановлено, що зміна структурно-чутливих параметрів, які визначаються із спектрів МБР (зростання параметрів  $R_{Л-П}$ ,  $\alpha_P$ ), при варіації складу сплавів характеризує ступінь розвитку флуктуаційних неоднорідностей густини і концентрації в них. При цьому мікронеоднорідна будова флуктуаційної природи, яка забезпечує нерегулярність густини, і, відповідно, показника заломлення цих сплавів, відповідає як за механізм оптичних втрат в них, так і за структурну невпорядкованість, яка призводить до зміщення і розмиття краю власного поглинання при зміні складу.

2. Встановлено, що стекла  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  з малим вмістом селену та сурми мають мікрогетерогенну будову. Їх матриця побудована в основному тригональними пірамідами  $AsS_{3/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$ ,  $SbS_{3/2}$ , але містить і значну кількість молекулярних одиниць з гомополярними зв'язками ( $As_4S(Se)_4$ ,  $S(Se)_n$ ), відносний вміст яких залежить від хімічного складу об'ємних стекел.

3. На основі досліджень спектрів пропускання склоподібних сплавів  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  в інтервалі температур 77-300 К визначені параметри краю власного поглинання  $E_g^*$  та  $W$ . Показано, що експоненціальна форма краю поглинання визначається електрон-фононню взаємодією, а його енергетичне положення і ширина – впливом різних типів розупорядкування (температурним, структурним, композиційним). Зроблена оцінка вкладів структурного, динамічного розупорядкування в розмиття краю поглинання.

4. На основі температурно-спектральних залежностей коефіцієнта поглинання стекел і аморфних шарів  $As_2S_3$  визначено вплив температурного і структурного розупорядкування на формування урбахівського хвоста. В склі  $As_2S_3$  віяло Урбаха спостерігається при  $T \geq 250$  К, а в тонких плівках  $As_2S_3$  і при нижчих температурах ( $T < 250$  К). Такий же характер краю поглинання мають стекла і плівки системи As-S-Se та As-Sb-S. Побудовані температурні залежності оптичної ширини забороненої зони і енергії Урбаха та дисперсія показника заломлення в інтервалі температур 77-300 К. Встановлено, що при переході від об'ємного скла до аморфної плівки  $As_2S_3$  електрон-фононна взаємодія істотно зростає, а їх відпал призводить до теплової стабілізації структурних дефектів.

5. Встановлено, що край фундаментального поглинання плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) і  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  ( $0 \leq y \leq 12$ ) із збільшенням вмісту Se та Sb, температури і часу опромінення зсувається у довгохвильову область спектру, засвідчуючи зменшення оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$ . Показники заломлення при цьому зростають від 2.27 до 2.40 і від 2.21 до 2.68 відповідно. Зміни оптичних параметрів плівок при їх опроміненні та відпалі викликані процесами фото- і термоструктурних перетворень, в результаті яких відбувається розрив та перемикання гомополярних зв'язків As-As, S-S, Se-Se в молекулярних фрагментах  $As_4S(Se)_4$  і ланцюжках  $S(Se)_n$  з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками As-S і As-Se.

6. Виявлено, що рівень фотоструктурних змін оптичних параметрів у відпалених плівках досліджуваних систем As-S-Se та As-Sb-S значно нижчий, ніж у свіжоприготованих, що свідчить про меншу кількість в матриці відпалених плівок структурних фрагментів з гомополярними зв'язками, які можуть полімеризуватися внаслідок дії лазерного опромінення.

7. При однакових умовах експозиції максимальні зсув краю поглинання та зміни оптичних характеристик мають місце в плівках з вмістом селену 12 ат.% (система As-S-Se) та сурми 4 і 6 ат.% (As-Sb-S). Аморфні плівки даних складів реалізовані в якості неорганічних резистів для виготовлення голографічних дифракційних ґраток та оригіналів оптичних дисків.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Публікації в наукових фахових виданнях*

1. Фотостимульовані зміни оптичних властивостей тонких плівок сульфідів германію та миш'яку / [В. М. Мар'ян, Г. Т. Горват, **М. М. Поп** та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №3. С.
2. Фото- та термоіндуковані зміни оптичних параметрів тонких плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  / [**М. М. Поп**, Е. В. Гера, О. Г. Гуранич та ін.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2008. – № 23. – С. 110–117.
3. Optical absorption and disorder in the  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  vitreous alloys / [**М. М. Поп**, I. I. Shpak, M. I. Kozak, and D. G. Semak] // Glass Physics and Chemistry. – 2009, V. 35, N. 2. – P. 158–162.
4. Photo-thermoinduced changes of transmission spectra of  $As_{40-x}Sb_xS_{60}$  amorphous layers. / [V. M. Rubish, E. B. Gera, **М. М. Поп** et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2009. – V. 12, № 3. – P. 251-254.
5. Electron-Induced Changes of Optico-refractometric Parameters of Glassy Alloys of the  $Sb_2S_3$ - $GeS_2$  System / [**М. М. Поп**, M. O. Malets, I. I. Shpak, D. G. Semak] // Ukrainian Journal of Physics. – 2010, Vol.55, № 8, p.911-915.
6. Релеївське і мандельштам-бріллюенівське розсіювання в хальконідних сплавах системи As-S-Se / [**М. М. Поп**, А. А. Когутич, С. І. Перечинський та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, №4. – С. 957–961.
7. Urbach absorption edge and disordering processes in  $As_2S_3$  thin films / [I. P. Studenyak, M. Kranjčec, **М. М. Поп**] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011 V. 357, №22-23. – P. 3866–3869.
8. Influence of composition and temperature on the band gap of glassy melts  $As_2S_3$ - $Sb_2S_3$  / [**М. М. Поп** and I. I. Shpak]// Glass Physics and Chemistry. – 2012. – V. 38, № 2, – P. 196–200.
9. Optical absorption edge of  $As_{40-x}Sb_xS_{60}$  glassy alloys / [**М. М. Поп** and



- I. I. Shpak] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2012.- V. 79, № 2. – P. 248-253.
10. Refractometric studies of chalcogenide glasses in Ag–As–S system / [O. I. Shpak, **М. М. Поп**, I. I. Shpak, I. P. Studenyak] // Optical Materials – 2012 V 35 P. 297–299.
  11. Optical absorption edge in  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  superionic glasses / [I. P. Studenyak, M. Kranjcec, Yu. Yu. Neimet, **М. М. Поп**] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2012. – V. 15, N 2. – P. 147 – 151.
  12. Релеївське і Мандельштам-Бріллюенівське розсіювання в хальконідних сплавах системи As-Sb-S / [**М. М. Поп**, I. I. Шпак, С. І. Перечинський, Ю.М.Височанський, М.Ю.Риган] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – № 34. – С. 48-53.
  13. Photo- and thermally-induced changes in the optical properties of Ge-S-Se amorphous films / [V. M. Rubish, E. V. Gera, M. O. Durcot, **М. М. Поп**, S.O. Kostyukevich, A.A. Kudryavtsev, O.S. Mykulanynets-Meshko, M.Yu. Rigan] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2013. – V. 16, N 4.
  14. Оптичні властивості плівок Ge–S(Se)–In / [Г. Т. Горват, **М. М. Поп**, В. Р. Романюк, В. М. Різак.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – № 34. – С. 72-79.
  15. Фотоіндуковані зміни оптичних характеристик аморфних плівок системи  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-SbSI}$  / [М. О. Дуркот, В. М. Мар'ян, **М. М. Поп**, та ін.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2014. – № 35 – С. 67–73.
  16. Вплив лазерного випромінювання на оптичні характеристики плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) / [Е. В. Гера, О. М. Дуркот, В. М. Мар'ян, О. А. Микайло, **М. М. Поп**, В. М. Рубіш, П. П. Штець] // ФХТТ. – 2014. – Т 15, № 4. – С 741-746.

*Матеріали наукових конференцій*

17. Фотоіндуковані ефекти у тонких плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників / [**Поп М. М.**, Гера Е. В., Шпак І. І. та ін..] // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – Одеса, 2008. – С. 186.
18. Вплив умов одержання та проміжних металевих шарів на адгезійну міцність тонкопліткових конденсатів ХСН / [Лукач О. М., Мар'ян В. М., **Поп М. М.** та ін.] // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – Одеса, 2008. – С. 343.
19. Структурне та динамічне розупорядкування в скловидних сплавах системи As-S-Se / [**Поп М. М.**] // Наноструктурні системи: Технології – структура – властивості – застосування. Ужгород “Водограй”, 2008. – С. 252.
20. Вплив лазерного опромінення та відпалу на оптичні параметри плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  / [**Поп М. М.**, Гера Е. В., Гуранич П. П. та ін.] // Наноструктурні системи: Технології – структура – властивості – застосування. Уж-

- город “Водограй”, 2008. – С. 148.
21. Фотоіндуковані ефекти в плівках  $As_{40-x}Sb_xS_{60}$  / [Гера Е. В., **Поп М. М.**, Мар’ян В. М., та ін.] // Наноструктурні системи: Технології – структура – властивості – застосування. Ужгород “Водограй”, 2008. – С. 51.
  22. Photoinduced effects in thin films of As and Sb chalcogenides / [Gera E. V., Maryan V. M., **Pop M. M.**, et al.] // CLUSTERS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (CNM-2) Uzhgorod Vodohraj Ukraine, 2009.
  23. Influence of laser illumination on the transmission spectra of  $As_{40}S_{55}Se_5$  films. / [**Pop M. M.**, Gera E. V., Guranich O. G. et al.] // CLUSTERS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (CNM-2) Uzhgorod Vodohraj Ukraine, 27-30 September 2009.
  24. Raleigh-mandelstam-brillouin light scattering in As-S-Se glassy alloys / [**Pop M. M.**, Yevych R. M., Perechinsky S. I. et al.] // CLUSTERS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (CNM-2) Uzhgorod Vodohraj Ukraine, 2009.
  25. Вплив композиційного розупорядкування на оптичні параметри скловидних халькогенідних сплавів системи Ag-As-Se / [**М. М. Поп**, І. І. Шпак] // Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем. Ужгород, 2007. – С. 39.
  26. Релеївське мандельштам-бріллюенівське розсіювання світла в скловидних сплавах системи As-S-Se / [**М. Поп**, М. Козак, Р. Євич, та ін.] // IV Міжнародна наукова конференція “Фізика неупорядкованих систем”, Львів, Україна, 2008. – С. 129-130.
  27. Фотоиндуцированные изменения оптических параметров аморфных слоев  $As_{40-x}Sb_xS_{60}$  / [Марьян В. М., Рубиш В. М., **Поп М. М.** та ін.] // Тез. докл. Междунар. симпозиума «Нанопотоника». – Ужгород, Украина, 2008. – С. 63.
  28. Вплив опромінення на структуру і оптичні властивості аморфних плівок  $As_{28}Sb_{12}S_{60}$  / [Гера Е. В., **Поп М. М.**, Гуранич О. Г., та ін.] // XII міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, Івано-Франківськ, 2009., – С. 152-153.
  29. Оптичні властивості тонких плівок на основі сульфїду миш’яку / [**Поп М. М.**, Гера Е. В., Мар’ян В. М., та ін.] // IV Українську наукову конференцію з фізики напівпровідників (УНКФН-4) “УНКФН-4”, Україна, Запоріжжя, 2009 р.
  30. On the Urbach rule and disordering processes in  $As_2S_3$  thin films / [I. P. Studenyak, M. Kranjcec, **M. M. Pop**] // Fourth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 2010), Budapest, Hungary, 2010. – P. 78-79.
  31. Влияние лазерного излучения на структуру и оптические свойства аморфных пленок ХСП / [Э. В. Гера, **М. М. Поп**, А. А. Тарнай и др.] // II Международная научная конференция Наноструктурные материалы: Беларусь-Россия-Украина, 2010. – С. 559. – ISBN: 978-966-02-5783-2
  32. Optical properties of As-Sb-S-J amorphous films / [Rubish V. M., Gera E. V.,

- Pop M. M.**, et al.] // XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (ICPTTFN-XIII), Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011. – P. 50.
33. Optical properties and thermal stability of As-S-Se amorphous films for information recording / [Petrov V. V., Kryuchyn A. A., Kostyukevych S. O., **Pop M. M.** et al.] // Mediterranean - East Europe meeting. Multifunctional Nanomaterials: Nano Euro Med 2011, Uzhgorod, Ukraine, 2011. – P. 141.
  34. Мандельштам-бріллюенівське розсіювання світла в скловидних сплавах системи As-Sb-S / [**Поп М. М.**, Євич Р. М., Перечинський С. І.] // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5). Ужгород, 2011. – С. 450.
  35. Light scattering in As-Sb-S glassy alloys / [**Pop M. M.**, Shpak I. I., Perechinsky S. I., Vysochanskii Yu. M.] // Clusters and nanostructured materials (CNM-3). Uzhhorod Vodohraj Ukraine, 14-17 October 2012, 14-17 October 2012. –P. 105.
  36. Optical absorption edge of As-Sb-S glassy alloys / [**Pop M. M.** and Shpak I. I.] // Clusters and nanostructured materials (CNM-3). Uzhhorod Vodohraj Ukraine, 14-17 October 2012, 14-17 October 2012. P. 106.
  37. Дослідження мікронеоднорідної структури стекол системи As-S-Se методами КР та МБР спектроскопії / [**Поп М. М.**, Шпак І. І., Рубіш В. М., Перечинський С. І.] // Тез. доп. VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-6), Чернівці, Україна, 2013. – С. 217-218.
  38. Процеси розупорядкування та вплив температури в стеклах системи As-Sb-S / [**Поп М. М.**, Шпак І. І.] // Тез. доп. VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-6), Чернівці, Україна, 2013. – с. 214-215.
  39. Influence of laser illumination and annealing on the optical parameters of  $(As_2S_3)_{100-x} (Sb_2S_3)_x$  amorphous layers / [Maryan V. M., **Pop M. M.**, Yasinko T. I. et al.] // Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Conf. “Holoexpo-2009” –Kiev, Ukraine, 2009. – P. 229-230.
  40. Photoinduced effects in the thin films of As and Sb chalcogenides / [Gera E. V., Maryan V. M., **Pop M. M.** et al.] // Mat. 2<sup>th</sup> Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-2)”. – Uzhgorod, Ukraine, 2009. – P.120.
  41. Optical recording media on the amorphous chalcogenides basis / [Shtets P. P., Rubish V. M., **Pop M. M.**, et al.] // Clusters and nanostructured materials (CNM-4) Uzhhorod Vodohraj Ukraine, 12-16 October 2015. – P. 38. – ISBN 978-966-02-7711-3
  42. Optical properties of  $(As_2S_3)_{100-x} (Sb_2S_3)_x$  amorphous films with small content of antimony / [Maryan V. M., **Pop M. M.**, Gera E. V., et al] XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems Ivano-Frankivsk, May, 11-16, 2015. – P.279.

## АНОТАЦІЯ

**Поп М. М. Спектрофотометричні дослідження модифікованих некристалічних халькогенідів на основі сульфїду миш'яку. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню структури і властивостей об'ємних стекел та аморфних плівок в системах As-S-Se та As-Sb-S з малим вмістом селену та сурми та їх трансформації при зміні хімічного складу, термообробці та лазерному опроміненні.

На основі результатів дослідження спектрів комбінаційного і мандельштам-брїллоєнівського розсіювання світла встановлена мікрогетерогенна будова об'ємних стекел вказаних систем. Матриця цих стекел, побудована переважно структурними одиницями  $AsS_{3/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$  та  $SbS_{3/2}$ , які пов'язані між собою через двічі координовані атоми халькогену, та містить значну кількість структурних угруповань із гомополярними зв'язками As–As, S–S, Se–Se.

Досліджені спектри оптичного поглинання об'ємних стекел і аморфних плівок систем As-S-Se та As-Sb-S та розраховані їх оптичні параметри. Показано, що в досліджуваних матеріалах експоненціальна форма краю поглинання визначається електрон-фононою взаємодією, а його енергетичне положення та ширина – впливом різних типів розупорядкування: композиційного, структурно-топологічного, температурного.

Досліджено вплив опромінення та відпалу на оптичні характеристики аморфних плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ . Показано, що їх дія призводить до полімеризації молекулярних груп з гомополярними зв'язками, що приймають участь у формуванні матриці плівок, яка супроводжується зсувом краю поглинання у довгохвильову область і зростанням показника заломлення. Встановлена роль у цьому процесі структурних дефектів над- і недокоординованих атомів As(Sb) і S(Se). Показана залежність оптичних властивостей досліджених матеріалів від умов модифікування.

На основі проведених досліджень виявлені найбільш фоточутливі матеріали, які можуть бути використані в якості реєструючих середовищ для голографії та оптичного запису інформації.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, аморфні плівки, модифікування, коефіцієнт поглинання, фотоструктурні перетворення, оптичні параметри, неорганічні резисти.

## АННОТАЦИЯ

**Поп М. М. Спектрофотометрические исследования модифицированных некристаллических халькогенидов на основе сульфида мышьяка.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2016.

Диссертационная работа посвящена исследованию структуры и свойств объемных стекол и аморфных пленок в системах As-S-Se и As-Sb-S с небольшим содержанием селена и сурьмы и их трансформации при изменении химического состава, термообработке и лазерном облучении.

На основе результатов исследования спектров комбинационного и мнделштам-бриллоуновского рассеивания света установлено микрогетерогенное строение объемных стекол указанных систем. Матрица этих стекол построена преимущественно структурными единицами  $AsS_{3/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$  и  $SbS_{3/2}$ , которые связаны между собой через дважды координированные атомы халькогена, и содержит значительное количество структурных группировок с гомополярными связями As-As, S-S, Se-Se.

Исследованы концентрационные зависимости объемных стекол и аморфных пленок систем As-S-Se и As-Sb-S. Показано, что увеличение содержания селена и сурьмы в составе стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  и  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ , а также температуры приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны. Проанализировано температурное поведение параметров урбаховского края поглощения. Показано, что в исследуемых халькогенидах мышьяка и сурьмы экспоненциальная форма края поглощения определяется электрон-фононным взаимодействием, а его энергетическое положение и ширина – влиянием различных типов разупорядочения: композиционного, структурно-топологического, температурного.

Исследовано влияние лазерного облучения и отжига на оптические характеристики аморфных пленок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  и  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ . Показано, что их действие приводит к полимеризации молекулярных групп с гомополярными связями, принимающих участие в формировании матрицы аморфных пленок, которая сопровождается сдвигом края поглощения в длинноволновую область спектра и ростом показателя преломления. Установлена роль в этом процессе структурных дефектов над- и недокоординированных атомов As(Sb) и S(Se). Показана зависимость оптических свойств исследованных материалов от условий модифицирования.

На основе проведенных исследований обнаружены наиболее фоточувствительные материалы, которые могут быть использованы в качестве регистрирующих сред для голографии и оптической записи информации.

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, пленки, модифицирование,

коэффициент поглощения, фотоструктурные преобразования, оптические параметры, неорганические резисты.

## ABSTRACT

**Pop M.M. Spectrophotometric study of modified noncrystalline chalcogenides based on arsenic sulfide.** – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2016.

The thesis is devoted to the investigation of the structure and properties of bulk glasses and amorphous films in As-S-Se and As-Sb-S systems with low content of selenium and antimony and their transformation by the chemical composition changing, heat treatment and laser irradiation.

Based on the studies of Raman and Brillouin-Mandelstam light scattering spectra the microheterogeneous structure of bulk glasses of these systems has been found. The matrix of glasses built mainly by structural units  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$  and  $\text{SbS}_{3/2}$ , which are interconnected through two coordinated chalcogen atoms and contains a significant amount of structural groups with As-As, S-S, Se-Se homopolar bonds.

Optical absorption spectra of bulk glasses and As-S-Se, As-Sb-S amorphous films were investigated, also calculated their optical parameters. It is shown that in the investigated materials the shape of exponential absorption edge is determined by the electron-phonon interaction and its energy position, width is defined by the influence of different types of disordering: compositional, structural - topological, thermal.

The irradiation and annealing effects on the optical properties of amorphous films  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  and  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  have been investigated. It is shown that their action leads to the polymerization of molecular groups with homopolar bonds participating in the formation of the film matrix, which accompanied by shifting of the absorption edge in the long-wavelength range and increasing the refractive index. The role in this process of structural defects of over- and uncoordinated As (Sb) and S (Se) atoms was established. It was shown the dependence of the optical properties of the investigated materials from the modification conditions.

Based on these studies were revealed the most photosensitive materials that can be used as recording media for holography and optical recording media.

**Keywords:** chalcogenide glasses, amorphous films, modification, absorption coefficient, photostructural transformation, optical parameters, inorganic resists.

Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Times New Roman.  
Друк офс. Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,82.  
Тираж 100 шт. Замовлення № 29.

Видавництво «Бреза».  
м. Ужгород, вул. Університетська, 21/220. Тел./факс: (0312) 64-37-22  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4815 від 25.02.2015р.  
Друк: ФОП Сабов А.М., тел.: 050-43-22-437