

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

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник  
Шпак Іван Іванович  
кандидат фізико-  
математичних наук, с.н.с.

Ужгород – 2016

## ЗМІСТ

	Ст.
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1.	
СТРУКТУРА, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ТА ОПТИЧНІ	
ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ І ТОНКИХ ШАРІВ СИСТЕМ As-S-Se ТА	
As-Sb-S.....	14
1.1. Склоутворення та фізико-хімічні параметри стекол As-S-Se і	
As-Sb-S.....	14
1.2. Структура халькогенідних стекол.....	19
1.3. Структура склоподібних сплавів та плівкових конденсатів систем	
As-S-Se та As-Sb-S.....	23
1.4. Оптичні властивості стекол і аморфних плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ .....	26
1.5. Фотоіндуковані явища в халькогенідних матеріалах.....	29
Висновки до розділу 1.....	37
РОЗДІЛ 2	
ОДЕЖАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ОБ'ЄМНИХ СТЕКОЛ І АМОΡФНИХ	
ПЛІВОК ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЇХ СТРУКТУРИ ТА	
ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	38
2.1. Синтез об'ємних стекол та одержання плівкових конденсатів в	
системах $As_2S_3$ - $As_2Se_3$ та $As_2S_3$ - $Sb_2S_3$ .....	38
2.2. Методика дослідження показника заломлення в стеклах.....	39
2.3. Спектральні методи дослідження в стеклах та плівкових	
конденсатах.....	41
2.4. Методика дослідження мандельштам-брілюєнівського	
розсіювання.....	44
2.5. Методики визначення оптичних констант аморфних плівок.....	47
Висновки до розділу 2.....	53

## РОЗДІЛ 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛУКТУАЦІЙНИХ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ ТА  
МІКРОГЕТЕРОГЕННОЇ БУДОВИ СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВІВ  
СИСТЕМ As-S-Se ТА As-Sb-S МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПІЇ

РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА.....	54
3.1. Застосування мандельштам-брілюєнівського розсіювання для дослідження пружньооптичних параметрів та оптичних втрат в халькогенідних склоподібних напівпровідниках.....	54
3.2. Оптичні втрати, матеріальна дисперсія і мікронеоднорідна будова склоподібних сплавів системи As-S-Se.....	58
3.3. Мандельштам-брілюєнівське розсіювання в об'ємних стеклах системи As-Sb-S.....	61
3.4. Спектри КРС об'ємних стекол системи As-S-Se та As-Sb-S.....	64
Висновки до розділу 3.....	71

## РОЗДІЛ 4

ПРОЦЕСИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ, ТЕМПЕРАТУРНЕ ТА  
СТРУКТУРНЕ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВАХ  
СИСТЕМ As-S-Se ТА As-Sb-S.....

4.1. Оптичні властивості об'ємних стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ в області власного поглинання.....	72
4.2. Край фундаментального поглинання стекол системи $As_{40-y}Sb_yS_{60}....$	79
4.3. Край фундаментального поглинання і ефекти розупорядкування в аморфних плівках $As_2S_3$ .....	84
Висновки до розділу 4.....	92

## РОЗДІЛ 5

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОІНДУКОВАНИХ ЗМІН ОПТИЧНИХ

## ПАРАМЕТРІВ ПЛІВКОВИХ КОНДЕНСАТІВ As-S-Se ТА As-Sb-S.....

5.1. Спектри пропускання плівкових конденсатів $As_{40}S_{60-x}Se_x$	93
--	----

та $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$ .....	93
5.2. Вплив лазерного випромінювання та відпалу на спектри пропускання і оптичні параметри тонких аморфних плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .	98
5.3. Фото- термостимульовані зміни оптичних характеристик плівкових конденсатів $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$ .....	108
5.4. Дисперсія показника заломлення аморфних плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ та $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$ .....	116
5.5. Реєструючі середовища на основі $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .....	122
Висновки до розділу 5.....	125
ВИСНОВКИ.....	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	129

## ПЕРЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ХСН – халькогенідні склоподібні напівпровідники

СО – структурна одиниця

ДТА – диференціально-термічний аналіз

БП – ближній порядок

СП – середній порядок

МБР –мандельштам-бріллюенівське розсіювання світла

КРС – спектри комбінаційного розсіювання світла

XPS – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

## ВСТУП

**Актуальність.** Використання халькогенідних стекол 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 [1 - 2].

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 [3 - 11].

Одними з найперспективніших і найбільш вивченими в цьому плані є об'ємні стекла і аморфні плівки з високим вмістом халькогену (сірки, селену), зокрема  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . 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 нанокompозитиних 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 стекол 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 фоточутливі 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 стекл систем As-S-Se та As-Sb-S та встановлено їх мікрогетерогенну будову.
2. Виявлено, що у процесі дослідження спектрів МБР об'ємних стекл 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 стекл.
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  $\text{As}_2\text{S}_3$  віяло Урбаха спостерігається при  $T \geq 250 \text{ K}$ , а в аморфній плівці  $\text{As}_2\text{S}_3$  і при  $T < 250 \text{ K}$ . 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  $\text{As}_2\text{S}_3$  електрон-фононна взаємодія істотно зростає. Відпал плівок призводить до теплової стабілізації структурних дефектів.
5. Вперше досліджено вплив опромінення та відпалу на оптичні властивості плівок  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  з малим вмістом сурми ( $0 \leq y \leq 12$ ). Показано, що



фотоекспонування 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 фоточутливими 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 до вимірювань; досліджено край фундаментального поглинання [12-16, 18-22, 24-34, 36, 38-44, 46-51, 53], спектральні і температурні залежності показника

заломлення [15, 18, 24-28, 31-34, 38-40, 42-44, 46, 50, 51, 53], проаналізовано спектри КРС, МБР та проведено математичну обробку одержаних результатів [17, 23, 35, 37, 45, 46, 48]. Запропоновано плівки даних складів використати при виготовленні оригіналів оптичних дисків [52].

Дисертант приймав участь у постановці задачі, виконанні, обговоренні та оформленні результатів усіх опублікованих робіт, особисто виступав з доповідями на наукових конференціях [28-35, 38-39, 44-47, 51]. Принципові положення, що захищаються та висновки сформульовані дисертантом самостійно.

### **Апробація результатів дисертації**

Матеріали дисертаційної роботи були представлені у доповідях на наступних міжнародних та всеукраїнських наукових семінарах і конференціях:

- 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 «Нанопотоника» (Ужгород, Украина, 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)» (Uzhgorod, Ukraine, 2009);
- Fourth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 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 (ICPTTFN-XIII) (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) (Uzhgorod, 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» (ICPTTFN-XIV), (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013).
- Clusters and nanostructured materials (CNM-4) (Uzhgorod Vodohraj Ukraine, 12-16 October 2015);
- XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XV) (Ivano-Frankivsk, May, 11-16, 2015).

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано 42 друкованих робіт, у тому числі 16 статей у фахових наукових журналах [12-27], 26 тез доповідей наукових конференцій [28-53].

## **Об'єм та структура роботи**

Дисертація складається з вступу, п'ятих розділів, висновків, списку використаної літератури. Робота викладена на 149 сторінці, містить 76 рисунки і 12 таблиць. Список літератури налічує 176 джерел.

У **вступі** обгрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета і визначені задачі досліджень, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок дисертанта та наведено дані з апробації результатів дисертаційних досліджень і публікації за її матеріалами.

**Перший розділ** присвячений огляду літературних даних про особливості структури, властивостей і фото- та термоструктурних перетворень в некристалічних халькогенідних напівпровідниках на основі сульфиду миш'яку. Розглянуті існуючі моделі структури даних матеріалів, визначено роль структурних дефектів у формуванні їх ближнього та середнього порядку. Зроблено висновок про метастабільність ХСН, яка проявляється як на рівні атомної, так і на рівні електронно-дефектної підсистем. Обгрунтовано вибір матеріалів для дослідження.

**Другий розділ** 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, КРС, оптичного поглинання. Розглянуто методики розрахунків оптичних констант та параметрів склоподібних сплавів та плівок.

У **третьому розділі** розглянуто феноменологічну теорію розсіювання світла в аморфних середовищах, наведено результати досліджень МБР та КРС склоподібних напівпровідників системи As-S-Se та As-Sb-S.

**Четвертий розділ** присвячено розгляду процесів оптичного поглинання в об'ємних стеклах систем As-S-Se і As-Sb-S, в яких реалізуються різні типи розупорядкування: температурне, статичне та структурне, композиційне. Аналізується температурна поведінка параметрів

урбахівського краю поглинання, механізми екситон-фононної взаємодії та вплив температурного і структурного розупорядкування на процеси оптичного поглинання у склоподібних сплавах досліджуваних систем.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень оптичних характеристик тонких аморфних плівок As-S-Se і As-Sb-S, розглянуто вплив лазерного опромінення та температури на оптичні параметри, на основі яких виявлені найбільш фоточутливі матеріали які можуть бути запропоновані у якості реєструючих середовищ для оптичного запису інформації.

## РОЗДІЛ 1.

**СТРУКТУРА, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ТА ОПТИЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ І ТОНКИХ ШАРІВ  
СИСТЕМ As-S-Se ТА As-Sb-S**

**1.1. Склоутворення та фізико-хімічні параметри стекол As-S-Se і As-Sb-S**

Бінарні халькогеніди миш'яку можуть існувати як у кристалічному так і у аморфному та склоподібному станах. Для стекол системи As-S-Se характерна значна область склоутворення (рис.1.1) По розрізу  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  всі склади можна одержати у склоподібному вигляді [2, 54]. Діаграма стану наведена на рис.1.2.

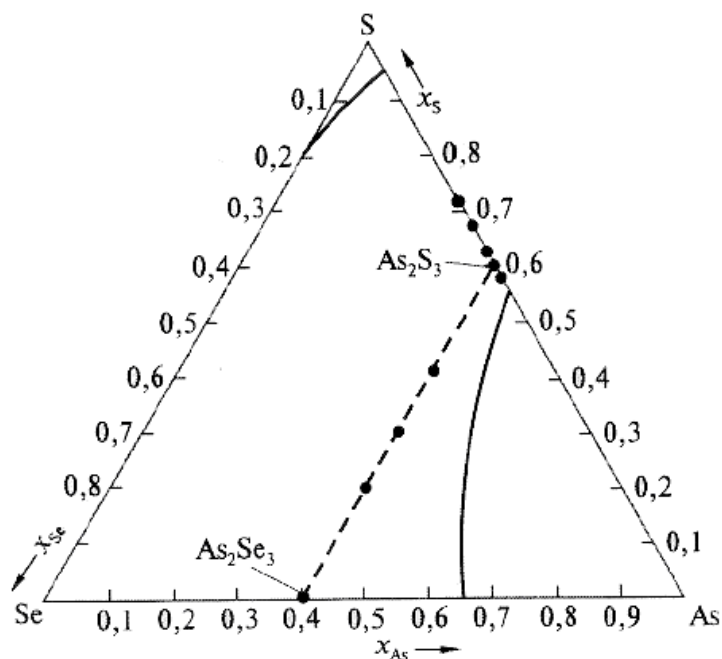


Рис.1.1. Область склоутворення в системі As-S-Se [55].

Склади по розрізам As-S<sub>x</sub> та As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> показані темними крапками.

У системі As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Їх відбувається завдяки заміщенню атомів Se атомами S в ланцюжках As-Se і характеризується зменшенням міжатомних відстаней, тобто взаємодія між атомами відрізняється від статистичного змішування.

Цьому припущенню відповідає спостережуване для стекол розрізу  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$  від'ємне відхилення концентраційної залежності молярного об'єму від адитивності [56].

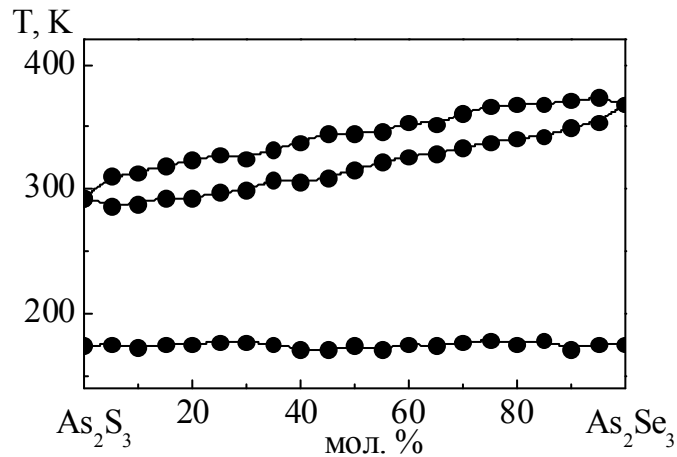


Рис.1.2. Діаграма стану системи  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$  [57].

Склоутворення в системі  $\text{As-Sb-S}$  досліджувалося Б. Т. Коломійцем, Н. А. Горюновою та В. П. Шилю (рис 1.3).

На рис. 1.4 наведена діаграма стану для стекол по розрізу  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ . Температура склування  $T_g$  майже не залежить від складу та змінюється від 460 К для  $\text{As}_2\text{S}_3$  до 466 К для – 66 мол.%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . При більшому вмісті сірки в системі  $\text{As-Sb-S}$  спостерігається розшарування [57].

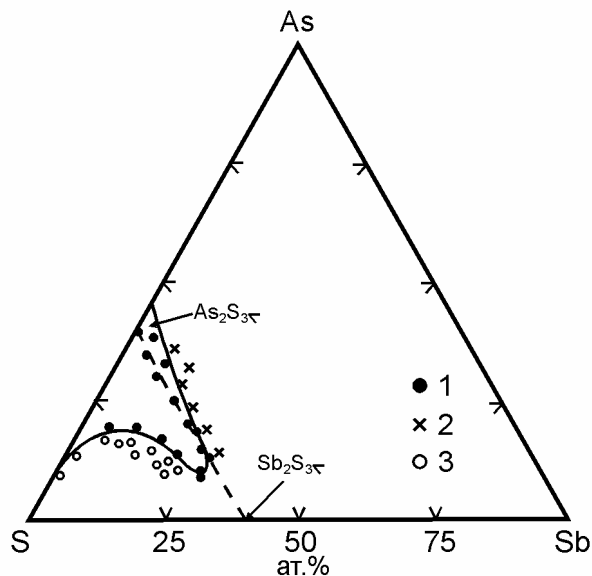


Рис.1.3. Область склоутворення в системі  $\text{As-Sb-S}$ : 1 – аморфний, 2 – кристалічний, 3- розшарування [57].

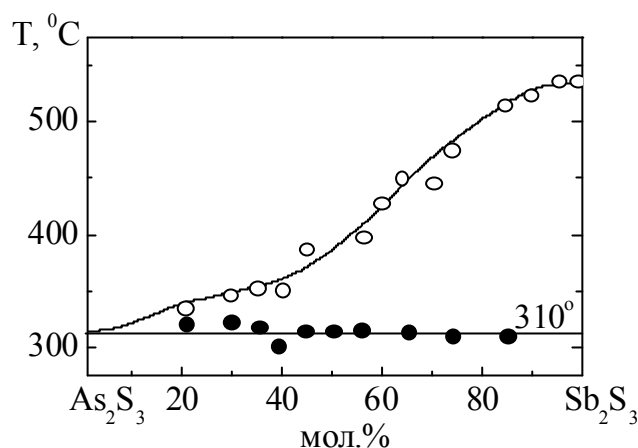


Рис 1.4. Діаграма стану системи  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  [57].

Дослідження кривих диференціально-термічного аналізу (ДТА) стекол системи  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  показали, що на них спостерігаються ефекти розм'якшення, кристалізації і плавлення закристалізованої фази. Виняток становить склоподібний  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ , який закристалізувати не вдається навіть при дуже низьких швидкостях нагрівання. При переході від  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  до  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  температура плавлення  $T_m$  зростає (від 592 до 638 К), а температура склування  $T_g$  зменшується (від 458 до 447 К), причому композиційні залежності  $T_m$  і  $T_g$  практично лінійні. Ці температури відіграють стабілізуючу роль кінетичних чинників при незмінній структурі у процесі охолодження розплавів. Якщо при збільшенні вмісту селену у складі стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$   $T_g$  не змінюється, то густина  $\rho$  і мікротвердість  $H$  значно зростають (рис.1.5,а). Це може бути пов'язано зі зростанням зв'язності структурного остову стекол [58, 59]. Неперервність матриці скла пов'язана з наявністю в її об'ємі певної кількості мікропорожнин, які характеризуються об'ємом  $V_h$  і енергією утворення  $E_h$  [58].

Така поведінка  $V_h$  халькогенідних стекол стає зрозумілою, якщо зважити на той факт, що для склоподібних  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$  характерна двовимірна сітчаста структура на основі пірамідальних угруповань  $\text{AsS}_{3/2}$  і  $\text{AsSe}_{3/2}$  [54]. Крім того, матриця цих стекол містить і значну кількість структурних фрагментів з «неправильними» зв'язками As-As, S(Se)-S(Se),



які теж сприяють розпушуванню структурного остову стекол і, відповідно, збільшенню  $V_h$ . При переході від  $\text{As}_2\text{S}_3$  до  $\text{As}_2\text{Se}_3$   $E_h$  і  $V_h$  зменшуються (рис.1.5,б). Це вказує на те, що при збільшенні вмісту селену у складі стекол відбувається не тільки утворення змішаних структурних одиниць (CO)  $\text{AsS}_2\text{Se}$  і  $\text{AsSSe}_2$ , а й утворення і зростання кількості CO з гомополярними зв'язками Se-Se. Утворення зв'язків Se-Se є більш ймовірним, оскільки воно енергетично вигідніше, ніж заміна атомів сірки в пірамідах  $\text{AsS}_{3/2}$  атомам Se (енергії зв'язків As-S, As-Se і Se-Se складають 260, 230 і 225 кДж/мол, відповідно [2]). При цьому може збільшуватися і число CO з гомозв'язками As-As – енергія зв'язку яких рівна 200 кДж/мол.

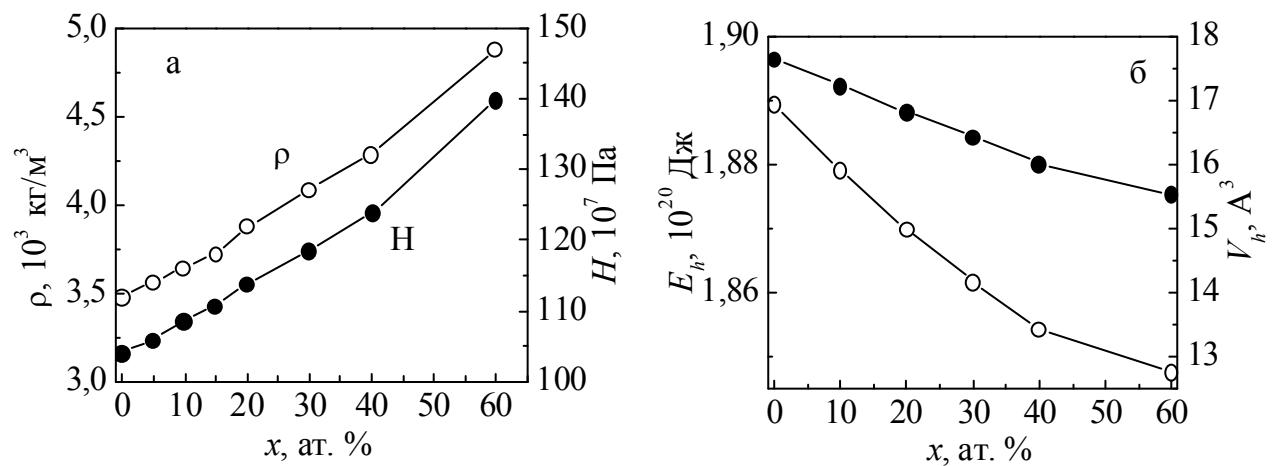


Рис.1.5. Концентраційні залежності густини  $\rho$  і мікротвердості  $H$  (а) та енергії утворення  $E_h$  і об'єму мікропорожнин  $V_h$  (б) стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  [58].

Наявність гнучких селенових ланцюжків, які зв'язують більш складні CO ( $\text{AsS}(\text{Se})_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}(\text{Se})_4$ ,  $\text{AsS}_2\text{Se}$ ,  $\text{AsSSe}_2$ ) сприяє їх щільній упаковці. Крім того, селенові ланцюжки можуть вплітатися в структурну сітку, побудовану пірамідами  $\text{AsS}_{3/2}(\text{Se}_{3/2})$ . Відповідно, атоми селену, які формують такі ланцюжки, частково заповнюють існуючі мікропорожнини, зменшуючи  $V_h$ . З цієї ж причини зменшується і енергія утворення мікропорожнин  $E_h$ .

Невеликі відхилення від адитивності на концентраційних залежностях досліджених (густина  $\rho$  та мікротвердості  $H$ ) і розрахованих ( $E_h$  і  $V_h$ ) параметрів об'ємних  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  свідчать про певне розупорядкування

структури стекол при переході від бінарних ( $\text{As}_2\text{S}_3$  або  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) до потрійних ( $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ ) складів, яке проявляється у збільшенні кількості СО із гомополярними зв'язками [58].

Залежності густини та мікротвердості стекол систем  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  показані на рис. 1.6 [60]. Із збільшенням вмісту  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  їх густина збільшується, а поведінка мікротвердості є аномальною. При малому вмісті  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (до 25 мол.%)  $H$  зменшується, що пов'язано з розупорядкуванням. За даним рентгенівської дифракції [61] встановлено, що в стеклах системи  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  основними зв'язками є  $\text{Sb-S}$  та  $\text{As-S}$ .

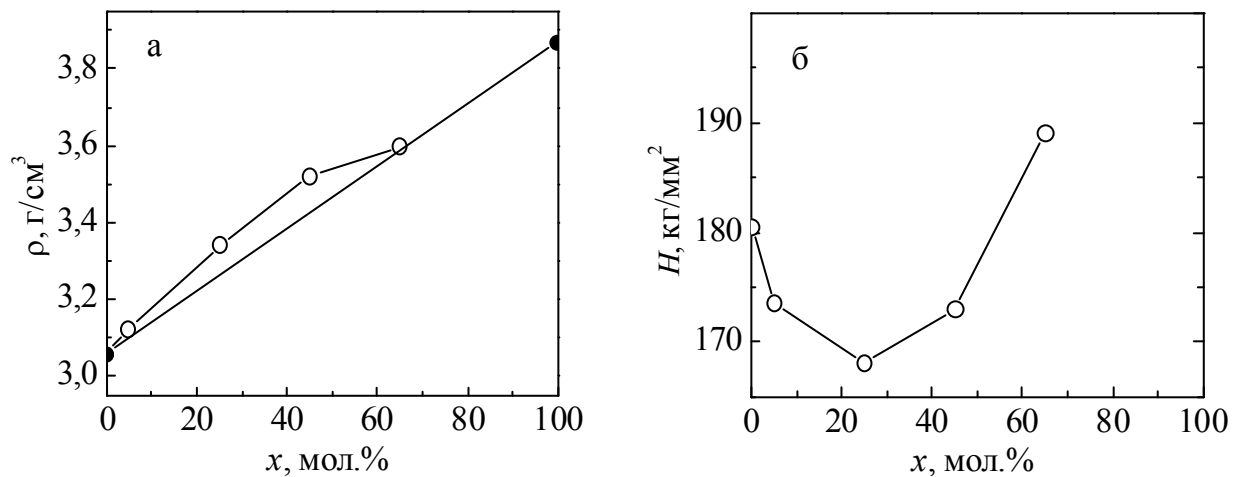


Рис. 1.6. Залежність густини (а) та мікротвердості (б) від складу в стеклах системи  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  (— Теоретично розраховане значення  $\rho$  в стеклах  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) [60].

У таблиці 1.1. наведено деякі характеристичні температурні параметри об'ємних стекол системи  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ . Із збільшенням вмісту  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  температура плавлення  $T_g$  зростає, оптична ширина забороненої зони  $E_g$  зменшується.

Таблиця 1.1.

Характеристичні температури ( $T_g$ ,  $T_x^h$ ,  $T_c^h, T_m$ ) та оптична ширина забороненої зони ( $E_g$ ) стекол системи  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  [61]

% $\text{As}_2\text{S}_3$	$T_g$ (K)	$T_x^h$ (K)	$T_c^h$ (K)	$T_m$ (K)	$E_g$ (eV)
10	493	505	516	812	1.61
25	491	529	532	765	1.80
50	487	568	584	682	1.90
75	485	-	-	-	1.97
100	487	-	-	-	2.15

$T_x^h$  – температура початку кристалізації

$T_c^h$  – пікова температура кристалізації

## 1.2. Структура халькогенідних стекол

Для опису структури ХСН було запропоновано декілька моделей, які враховують характерні для них типи розупорядкування. Найбільш відомими є сіткові, кластерні, фрактальні та кристалітні моделі [62]. На сьогоднішній день визнано, що сіткові моделі найбільш повно відображають структуру скла. Серед них виділяють дві основні – випадкової ковалентної сітки, яка трактує розподіл хімічних зв'язків чисто статистично, та хімічно-впорядкованої сітки, в якій надається перевага гетерополярним хімічним зв'язкам [54, 62, 63]. Ці моделі передбачають наявність ближнього та відсутність дальнього порядку. Однак розвиваються і структурні моделі, що базуються на понятті так званого середнього порядку (СП) [63, 64], який є вищим рівнем структурної організації. Наявність якого може бути обумовлено Ван-дер-Вальсівською взаємодією між структурними одиницями. За величиною відповідної кореляції відстані середній порядок ковалентно-пов'язаних матеріалів поділяють на три групи. Найкоротшій відстані ( $3 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$ ) відповідає ближній СП, який стосується типу і відносної орієнтації пар координаційних поліедрів, що формують базові структурні

одиниці скла, в більшому масштабі ( $5 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$ ) – проміжний СП, що визначається типом і продовженням ближнього СП. Та на відстанях більших ніж  $10 \text{ \AA}$  утворюється дальній СП, зумовлений локальною розмірністю ковалентно-пов'язаної атомної сітки – 1D, 2D або 3D.

В ХСН можливе існування трьох випадків типів структури та переходів між ними шляхом зміни хімічного складу та стехіометрії. Бінарні халькогеніди миш'яку та сурми відносяться до 2D або квазішаруватих ХСН.

Різні види атомних фрагментів та моделі елементарних комірок склоподібних халькогенідів миш'яку різних складів, які найкраще відповідають експериментальним кривим радіального розподілу атомів (КРРА) [65] та спектрам КРС наведені на рис. 1.7 та 1.8.

На основі аналізу КРРА зроблено висновок про мікрогетерогену будову стекол бінарних систем А–Х (А – As, Sb; Х – S, Se). Матриця стекол побудована переважно пірамідальними молекулами  $AX_{3/2}$ , зв'язаними між собою через подвійно координовані атоми халькогена. У сітці стекл присутня значна кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками А–А і Х–Х. При відхиленні складу стекл від стехіометричного ( $A_2X_3$ ) концентрація таких структурних фрагментів зростає.

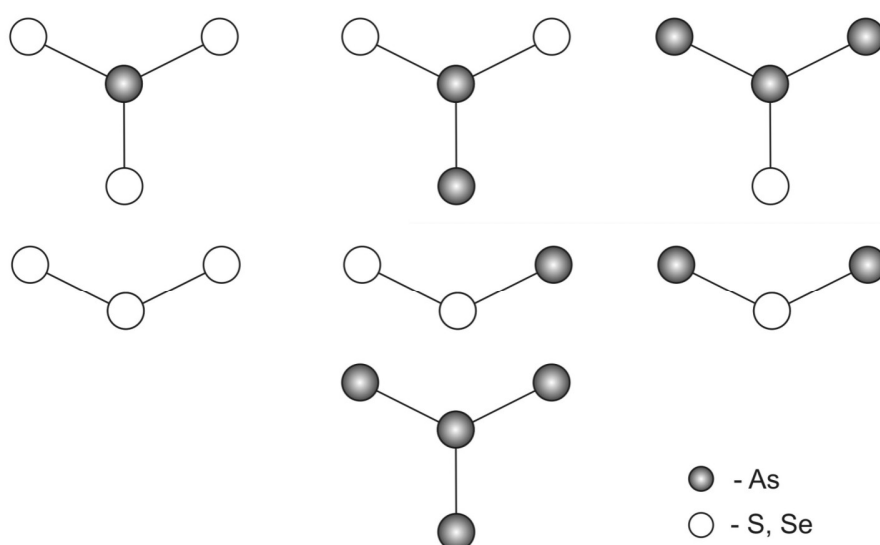


Рис. 1.7. Атомні фрагменти халькогенідів миш'яку [66].

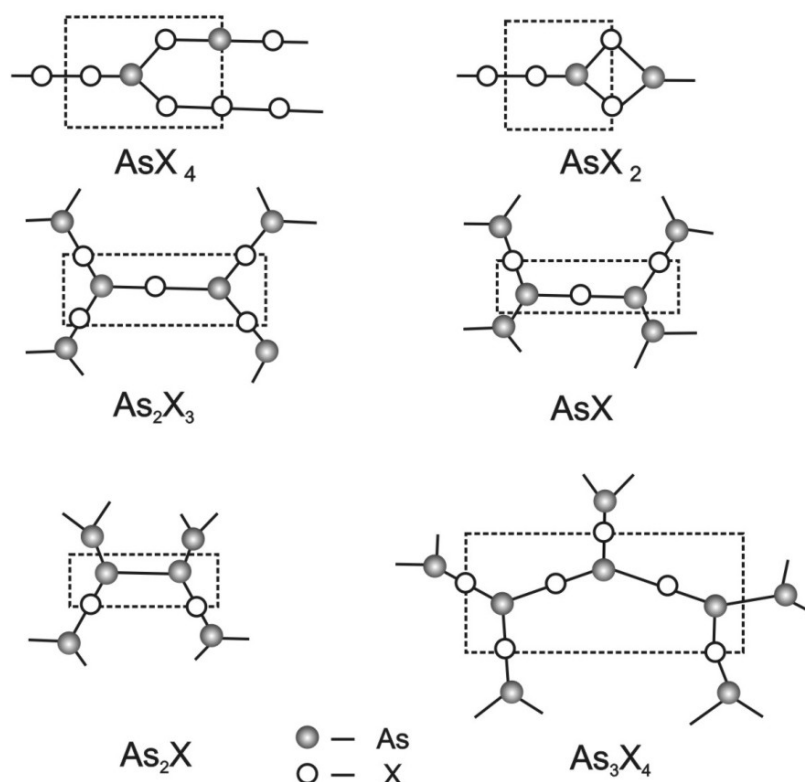


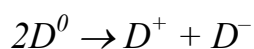
Рис. 1.8. Моделі елементарних комірок склоподібних халькогенідів миш'яку (X – O, S, Se) [66].

У стеклах даного типу немає значної нееквівалентності зв'язків за силою, які ускладнюють чітке визначення їх структурної моделі. Крім того, необхідно враховувати наявність в матриці скла значної кількості дефектів, навіть у стехіометричних складах, які суттєво впливають на густину електронних станів [62]. До таких дефектів відносяться дефекти неправильної атомної координації (тобто дефекти, які пов'язані із зміною валентності атомів), а також дефекти неправильних зв'язків. В умовах жорсткого загартування завжди наявне відхилення від порядку з ідеальними зв'язками внаслідок виникнення певної частини гомополярних зв'язків, які в даних умовах прийнято вважати неправильними. На даний час електронні властивості некристалічних матеріалів пояснюються ближнім і середнім порядком в розташуванні атомів [67, 68].

На відміну від «власних» станів, «дефектні» стани у склі можуть представляти собою глибокі енергетичні рівні. Однак вони мають свої

особливості і багато в чому пояснюють такі незвичайні явища стекло, як діамagnetизм у нормальному стані, закріплення рівня Фермі у широкому температурному інтервалі, ефект порогового електричного перемикання, баричні, фотоіндуковані та радіаційноіндуковані зміни.

Була запропонована феноменологічна модель, згідно з якою дефектні стани у забороненій зоні халькогенідних стекло зумовлені різними зарядовим станом одного і того ж центру, який є обірваним зв'язком [69, 70]. Якщо позначити через  $D^+$ ,  $D^0$  і  $D^-$  – вільні зв'язки, коли на них немає ні одного, є один і є два електрони, відповідно, то реакція



є екзотермічною, внаслідок локальних спотворень ґратки. Всі вільні зв'язки додатньо або від'ємно заряджені. Рівень Фермі визначається енергіями станів  $D^+$  і  $D^-$ , у системі немає некомпенсованих спінів. Нейтральні дефекти  $D^0$  з одним неспареним спіном утворюються тільки при збудженні.

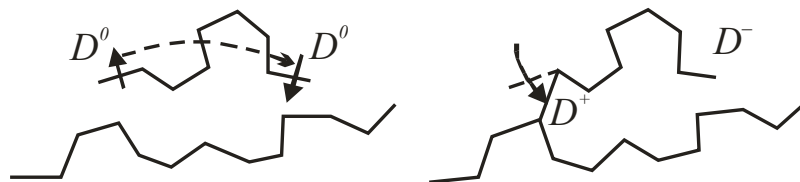


Рис. 1.9. Схема утворення пари протилежно заряджених координаційних дефектів на обірваних ланцюжках аморфного селену [62].

Заряджені дефекти виникають в результаті попарного переключення хімічних зв'язків, зберігаючи загальну електронейтральність склоподібної матриці. Вони формують континуум двохелектронних локалізованих станів в забороненій зоні ХСН. Схема утворення пари  $D^+ - D^-$  центрів у структурній сітці аморфного селену показана на рис.1.9. У процесі такого дефектоутворення не змінюється тип хімічних зв'язків, у той час як у бінарних халькогенідних стеклах типу сульфідів і селенідів миш'яку утворення координаційних дефектів може супроводжуватися суттєвою

змінюю співвідношення між гомо- та гетерополярними хімічними зв'язками. Завдяки сильній електрон-фононній взаємодії будь-яка зміна у такій дефектній підсистемі приводить до перебудови ближнього і середнього порядку, викликаючи полімеризацію або деполімеризацію склоподібної матриці.

На основі розгляду структури і структурних дефектів в ХСН можна відзначити, що вони є метастабільними матеріалами. Метастабільність ХСН визначається як на рівні атомної, так і на рівні електронно-дефектної підсистем. У першому випадку вирішальними є умови приготування стекол (термодинамічна або технологічна метастабільність) і їх хімічний склад, що визначає просторову розмірність структури і специфіку розподілу електронної густини ковалентно-пов'язаної сітки. Метастабільність електронно-дефектної підсистеми визначається типом, концентрацією та просторовим розподілом координаційних дефектних центрів. Обидві підсистеми взаємопов'язані між собою, визначаючи тим самим, загальну метастабільність склоподібної матриці. Іншими словами, зміни в електронно-дефектній підсистемі супроводжуються змінами в атомній, і навпаки. Звідси – висока чутливість халькогенідних стекол до дії різних зовнішніх факторів, таких як температура, тиск, фотоекспонування, високоенергетичне опромінення.

### **1.3. Структура склоподібних сплавів та плівкових конденсатів систем As-S-Se та As-Sb-S**

У роботах [71, 72] показано, що для стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  основним СО є тригональні піраміди  $\text{AsS}_{3/2}$ , за участю яких побудована сітка скла. Також виявлені гомополярні зв'язки As–As, що відповідають СО  $\text{As}_4\text{S}_4$ .

Спектри КРС стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  характеризується переважно коливаннями пірамідальних структурних одиниць  $\text{AsS}_{3/2}$ . Діаметр якої  $\sim 0.35$  нм [73], що майже в два рази менше кореляційної довжини  $2R_0$ . Це свідчить про

наявність середнього порядку в розміщені атомів у структурній сітці стекел  $\text{As}_2\text{S}_3$ , що не узгоджується із молекулярною моделлю. Тому прийнятною є ланцюжкова модель структури халькогенідних пірамідальних стекел [74], яка володіє перевагами як молекулярної, так і шаруватої, та пояснюється як високочастотну, так і низькочастотну області спектра КРС. Відповідно до цієї моделі локальні кластери можуть складатись із ланцюжків, ймовірніше, із двох пірамід  $\text{AsS}_{3/2}$ . Чіткої межі між шаруватою і ланцюжковою моделями немає, оскільки два сусідні паралельні ланцюжки утворюють шаруватий кластер.

Аналогічна ситуація спостерігається і в стеклах системи  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Їхня матриця побудована переважно із  $\text{CO AsSe}_{3/2}$ , в цих стеклах наявні як гетерополярні As-Se так і значна кількість гомополчрних зв'язків As-As, Se-Se [65].

Для стекел  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ , як показано в [75], наявні смуги, які спостерігаються в спектрах КРС для склоподібних  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , що свідчить про взаємний вплив структурних угруповань  $\text{AsS}_{3/2}$  і  $\text{AsSe}_{3/2}$  і появу змішаних структурних пірамідальних одиниць  $\text{AsS}_2\text{Se}$  або  $\text{AsSSe}_2$ . При збільшенні вмісту селену у складі стекел  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  змінюються спектри КРС [75] – зменшується кількості  $\text{CO AsS}_{3/2}$  в матриці скла. У роботі [76], на основі результатів дослідження методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) стекел As-Se-Se також виявлено присутність чотирьох типів пірамідальних одиниць.

Таким чином, аналіз спектрів КРС стекел  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  дозволяє зробити висновок про їхню мікрогетерогенну будову. Їхня структура може бути подана у вигляді матриці, що складається з пірамідальних одиниць  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ ,  $\text{AsSSe}_2$ . Містить вона й значну кількість молекулярних фрагментів  $\text{As}_4\text{S}(\text{Se})_4$  та  $\text{S}(\text{Se})_n$  із гомополярними зв'язками As-As, S-S та Se-Se. Це свідчить про можливість зміни структури, а значить і властивостей стекел шляхом варіації складу і відпалу [77].



В спектрі КРС склоподібного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (рис. 1.10, крива 2) спостерігається інтенсивна широка смуга з максимумом при  $290\text{ см}^{-1}$ , смуга при  $200\text{ см}^{-1}$  і плече в області  $155\text{ см}^{-1}$  [67, 78]. При розгляді спектра КРС цього скла із використанням методики реєстрації спектрів в  $90^\circ$ -геометрії ( $\lambda=1064\text{ нм}$ ) [68, 79] були виявлені смуги з максимумами при  $293$  та  $480\text{ см}^{-1}$ , а при  $155$  та  $200\text{ см}^{-1}$  не спостерігаються (рис. 1.10, крива 1). Це пов'язано, ймовірно, з тим, що вони попадають в область інтенсивного (для даного методу) релєйського розсіювання і не проявляються в спектрі КРС. Смуга при  $293\text{ см}^{-1}$  обумовлена зміною поляризації при валентних коливаннях пар атомів  $\text{Sb-S}$  в тригональних пірамідах  $\text{SbS}_3$ , а слаба смуга при  $480\text{ см}^{-1}$  – при коливаннях молекул  $\text{S}_8$ . Інтенсивна широка смуга поглинання із максимумом при  $290\text{ см}^{-1}$  і слаба в області  $200\text{ см}^{-1}$  проявляється і в спектрах КРС стекол даної системи [80, 81].

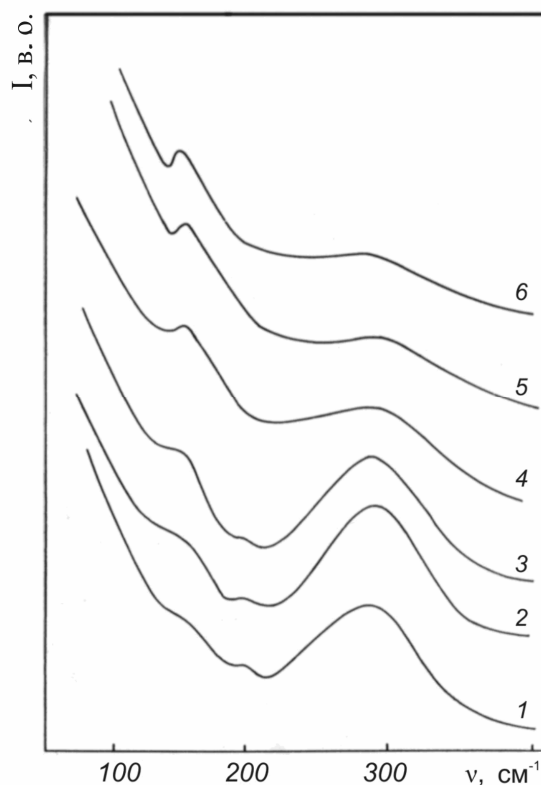


Рис. 1.10. Спектри КРС стекол  $\text{Sb}_x\text{S}_{100-x}$ :  $x = 36$  (1),  $40$  (2),  $43$  (3),  $50$  (4),  $55$  (5),  $60$  (6) [65].

Виявлена для стекол  $\text{Sb}_x\text{S}_{100-x}$  ( $x = 36; 40; 43$ ) смуга при  $200 \text{ см}^{-1}$ , обумовлена тим, що деформаційні моди молекул  $\text{S}_8$  знаходяться поблизу  $200 \text{ см}^{-1}$  [82]. Аналогічна смуга спостерігається і для стекол системи As–S.

Оскільки для стекол, близьких за складом до  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , домінуючою в спектрах КРС є смуга в області  $290 \text{ см}^{-1}$ , а всі інші виражені слабо, можна зробити висновок, що їх матриця побудована в основному пірамідальними структурними одиницями  $\text{SbS}_{3/2}$ , зв'язаними між собою через подвійно координовані атоми сірки. Цей висновок добре корелює з результатами рентгенографічного дослідження стекол системи Sb–S.

В роботах [83, 84] показано, що для стекол As-Sb-S притаманна наявність двох типів пірамідальних одиниць  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{SbS}_{3/2}$ . Збільшення вмісту  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  призводить до зменшення кількості зв'язків As-S-As та до збільшення змішаних зв'язків Sb-S-As максимальне значення яких становить для  $x = 50$ .

#### 1.4. Оптичні властивості стекол і аморфних плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$

Халькогенідні склоподібні напівпровідники прозорі у ближній та середній ІЧ-областях. На рис.1.11 показана типова для ХСН спектральна залежність коефіцієнта поглинання в області краю поглинання [62]. Край оптичного поглинання в напівпровідниках включаючи в себе область міжзонних переходів (С), експоненціальну частину (В) та ділянку (А), яка пов'язана із поглинанням на різних структурних неоднорідностях.

Через відсутність дальнього порядку в халькогенідних стеклах їх смуга поглинання відрізняється від смуги для кристалічних матеріалів [85]. У роботі [86] було показано що домішки відіграють важливу роль при вимірюванні та розрахунку оптично-індукованих властивостей As-вмісних халькогенідів. Температурна залежність краю поглинання для кристалічного та аморфного  $\text{As}_2\text{S}_3$  вперше було досліджено у роботі [87].

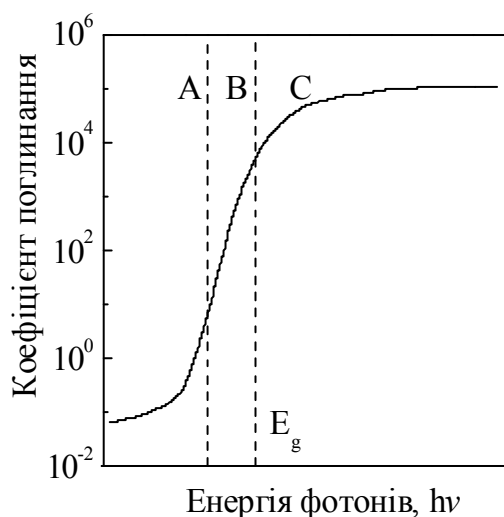


Рис. 1.11. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання для аморфних напівпровідників [62].

Згідно [87], показник заломлення стекол систем As-S та As-Se змінюється від 2 до 3, а для системи  $\text{As}_2\text{Se}_3$ - $\text{As}_2\text{S}_3$  – від 2.5 до 2.7.

У роботі [88] детально досліджено вплив різних факторів на оптичні властивості стекол As-S-Se і встановлено що  $E_g^*$  змінюється від 2.34 eV (для  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) до 1.77 eV (для  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) та показник заломлення змінюється в межах від 2.379 до 2.774 (на 5 мкм), відповідно.

В області прозорості спектральні залежності показника заломлення  $n$  склоподібних сплавів  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  добре описуються в рамках одноосциляторної моделі Уемпла – Ді Доменіко [90]. Для досліджуваних стекол в області прозорості, характерним є збільшення показника заломлення із збільшенням вмісту селену [89].

Так, величини  $n$  для вказаних сплавів на довжині хвилі 5 мкм складають: 2.37, 2.53, 2.66, і 2.81 для  $x = 0, 20, 40$  і 60 ат.% Se, відповідно [54, 89]. Діелектрична стала в оптичній області для стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  складає: 5.62, 6.4, 7.08 і 7.90 для  $x = 0, 20, 40$  і 60 ат.% Se, відповідно.

З ростом вмісту Se в складі стекол показник заломлення  $n$  зростає за майже лінійним законом. Нормальний хід дисперсії  $n(\lambda)$  в області прозорості свідчить про відсутність смуг поглинання в цій частині спектра [65]. При зменшенні  $\lambda$  спостерігається значне зростання  $n$ , обумовлене початком

крайового поглинання. Для склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  у температурному інтервалі 200-400 К залежність  $n(T)$  лінійна, а  $dn/dT = -4.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Для скла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  спостерігається протилежна картина. Температурний коефіцієнт ( $dn/dT$ ) – додатний і за абсолютною величиною ( $+4.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) значно більший, ніж для  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

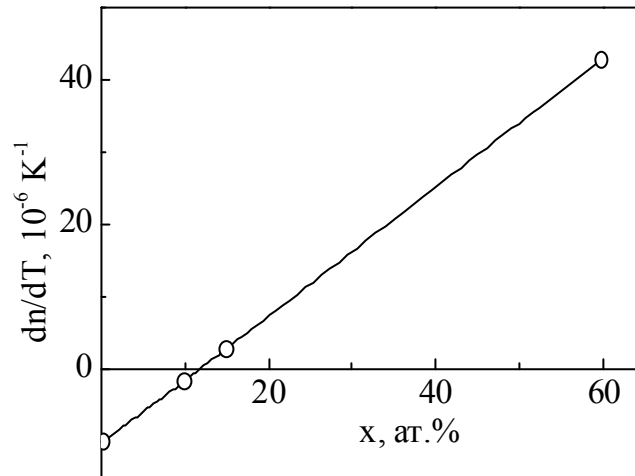


Рис. 1.12. Композиційна залежність  $dn/dT$  стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  [65].

Нульовими значеннями  $dn/dT$  будуть володіти стекла даної системи із вмістом селену в інтервалі концентрацій від 10 до 15 ат. % (рис.1.24). Для  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  і  $\text{As}_{40}\text{S}_{45}\text{Se}_{15}$  значення  $dn/dT$  рівні  $-1.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  і  $+2.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , відповідно. Як показано на рис. 1.12 нульові значення  $dn/dT$  будуть притаманні стеклам  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  з  $x = 11-12$ .

Порівняння краю поглинання кристалічного та аморфного  $\text{As}_2\text{S}_3$ , показує, що при високому рівні поглинання ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) відбуваються переходи з локалізованих валентних станів  $E_v$  у зону провідності  $E_c$ , або навпаки [85]. Для  $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  власне поглинання зумовлено наявністю хвостів зони. Поведінка краю при  $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$  залежить від температурної передісторії зразків.

Таблиця 1.2.

Оптичні параметри аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ , енергія власних коливань електронного осцилятора  $E_0$ , дисперсійна енергія  $E_d$ , показник заломлення при  $\hbar\omega \rightarrow 0$ ,  $n(0)$ , координаційне число  $N_c$ , та оптична ширина забороненої зони  $E_g^{opt}$  [91]

Вміст Se, %	$E_0$ , eV	$E_d$ , eV	$n(0)$	$N_c$	$E_g^{opt}$ , eV
0	4.94±0.03	20.67±0.12	2.277±0.001	3.0±0.3	2.38±0.01
20	4.53±0.03	21.64±0.14	2.404±0.001	3.1±0.3	2.13±0.01
30	4.51±0.04	21.65±0.20	2.454±0.001	3.1±0.3	2.01±0.01
40	4.18±0.02	22.54±0.13	2.528±0.001	3.2±0.3	1.93±0.01
60	3.86±0.02	23.76±0.11	2.674±0.001	3.4±0.3	1.79±0.01

Структура і оптичні властивості стекол та аморфних плівок системи As-S-Se досліджувалась у багатьох роботах [88, 89, 91, 92, 93]. Деякі результати наведені на рис. 1.22 – 1.23 та в таблиці 1.2.

### 1.5. Фотоіндуковані явища в халькогенідних матеріалах

Структура халькогенідних стекол та структурні перетворення, які в них відбуваються залежать від умов отримання та зовнішніх факторів. Ще більшою мірою це стосується аморфних плівок. Структура і рівень її зміни в плівках визначається швидкостями осадження, температурними режимами, матеріалу і поверхневою енергією підкладок, енергією актинічного опромінення і часу експонування, режимами термообробки.

Фотоіндуковані зміни (ФІЗ) спостерігаються як на об'ємних зразках ХСН, так і в тонких плівках, осаджених у вакуумі. Однак в тонких плівках цей ефект виявляється набагато сильніше і має більше особливостей, тому більшість досліджень ФІЗ виконані на тонких шарах. ФІЗ проходять при

опроміненні світлом з області власного поглинання або урбахівського краю поглинання як при кімнатній, так і при низьких температурах. При цьому змінюються оптичні, механічні та хімічні властивості. Головний прояв цих змін – зсув краю фундаментального поглинання (фотопотемніння або фотопросвітлення) халькогенідних аморфних плівок з можливістю його подальшого термовідновлення [94 - 97]. Істотно змінюються також показник заломлення  $n$  [97-99] (наприклад, в [98] показано, що фотостимульовані зміни  $\Delta n$  в режимі насичення для тонкоплівкових  $\text{As}_2\text{S}_3$  складають  $\approx 0.08$ , а в  $\text{As}_2\text{Se}_3 \approx 0.3$ ), коефіцієнт поглинання [100, 101], мікротвердість [102], швидкість хімічного травлення [103, 104].

Особливістю ФІЗ в тонких шарах ХСН є те, що ці зміни мають дві складові – реверсивну і неревверсивну. Необоротні фотоструктурні зміни характерні для свіжоонапиленних плівок, вони є досить значними і пов'язані з фотополімеризаційними процесами [105]. При опроміненні тонких аморфних плівок в більшості випадків спостерігається зсув краю поглинання в довгохвильову область. Після відпалу плівки при температурі склування ( $T_g$ ) спостерігається просвітлення (зміщення краю поглинання в короткохвильову область), проте початкове значення пропускання не відновлюється. Надалі можливі оборотні цикли засвічення і відпалу. Незворотний зсув краю поглинання спостерігається для більшості ХСН. Змінюючи технологічні умови (режими) осадження тонких шарів можна отримати при засвітці зміщення краю і в короткохвильову область.

Внаслідок певних труднощів прямого експериментального виявлення змін локальної атомної структури аморфних напівпровідників під дією фотоекспонування, єдиної моделі щодо природи фотостимульованих ефектів в ХСН не існує. Більшість дослідників віддають перевагу моделі фотоструктурних перетворень [94, 96, 106], пов'язуючи їх зі стабілізацією певних дефектів. При цьому отримують пояснення експериментальні дані з фотоіндукованих ЕПР, месбауерівської спектроскопії, комбінаційного розсіювання [107-109]. Однак, в роботі [110] динамічні ФІЗ, які

спостерігалися безпосередньо в умовах фотоекспонування тонких аморфних плівок ХСН, інтерпретувалися виключно як електронно-діркові процеси перезарядки глибоких дефектних центрів без розриву і перемикання хімічних зв'язків.

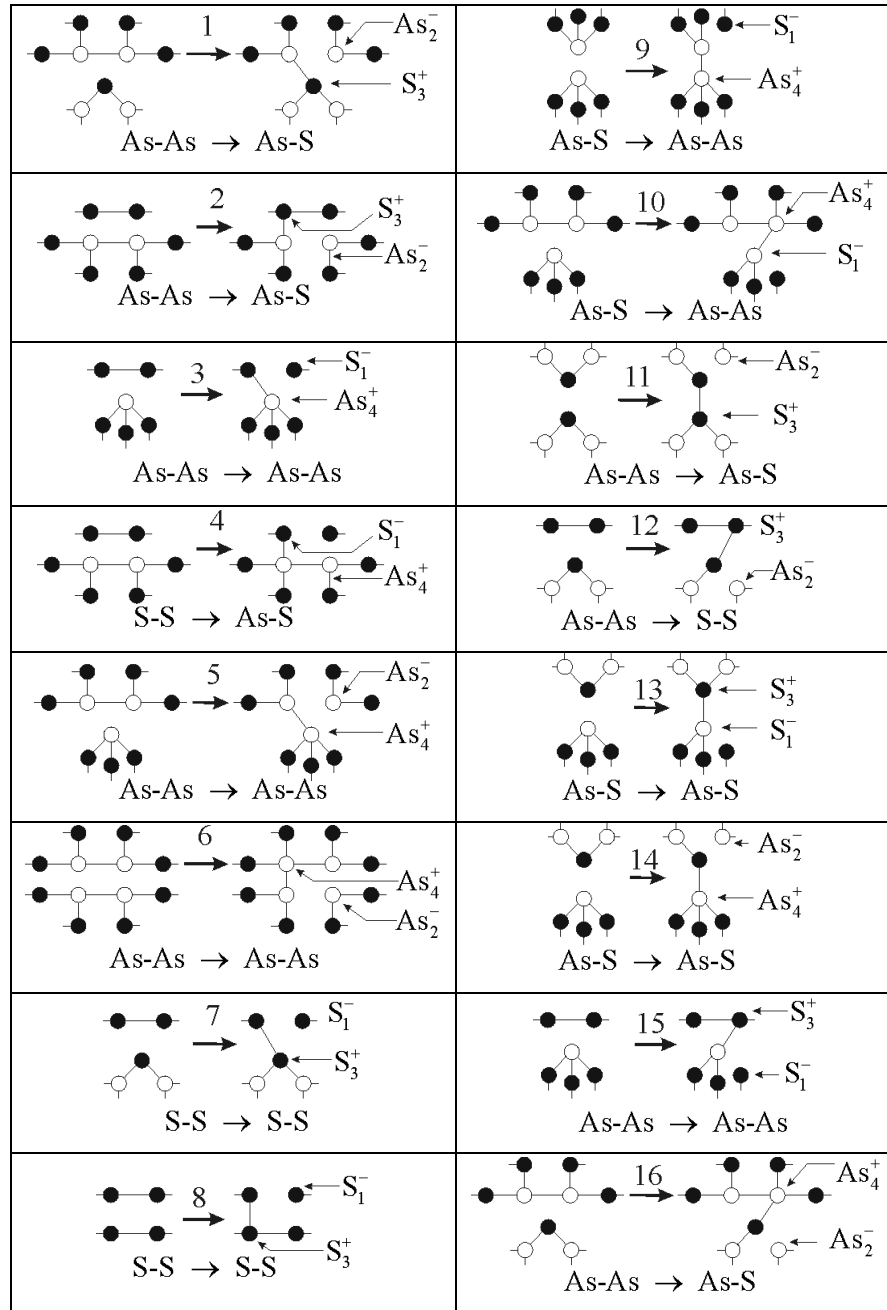


Рис. 1.13. Топологічна схема можливих варіантів координаційних дефектів для  $\text{As}_2\text{S}_3$  пов'язаних з перемиканнями хімічних гомополярних (1 - 8) та гетерополярних (9 - 16) зв'язків. [111].

У роботах [111 – 114] було проаналізовано можливі варіанти топологічних дефектів в халькогенідах As-S-Se та As-Sb-S. Розглянуто основні можливі варіації гетерополярних зв'язків As-S, As-Se в пірамідальних одиницях  $\text{AsS}_{3/2}(\text{Se}_{3/2})$  або мостикових комплексах As-S-As та різновиди гомополярних зв'язків As-As, S-S, Se-Se повністю або частково полімеризованих молекулярних фрагментів. І показано, що для системи  $\text{As}_2\text{S}_3$  можливо 16 топологічних схем координаційних дефектів (рис. 1.13), для  $\text{As}_2\text{Se}_3$  – можливо 4 топологічні схеми координаційних дефектів (рис. 1.14).

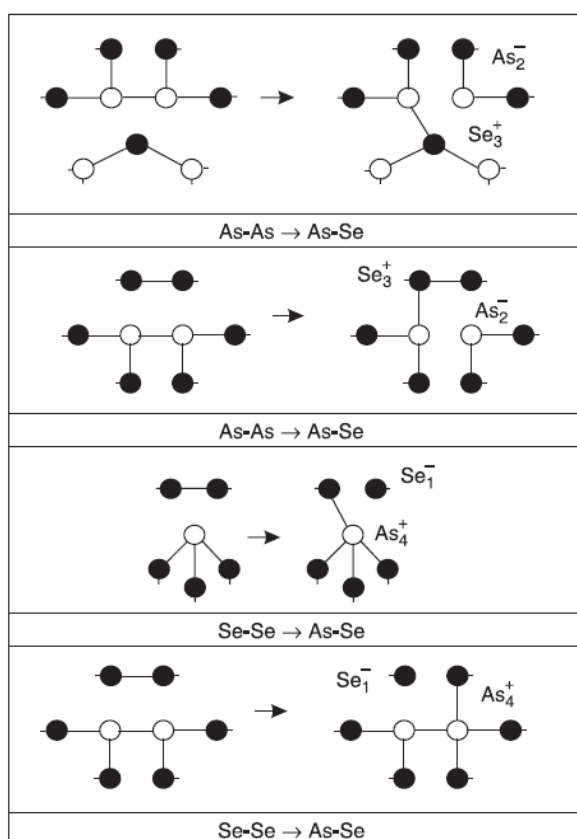


Рис. 1.14 Топологічна схема можливих варіантів координаційних дефектів для  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . [114].

Причина ФІЗ знаходиться у взаємозалежних змінах атомної та електронно-дефектної підсистем  $\text{XCH}$ , тобто можливість таких фотоіндукованих структурних змін і трансформацій електронно-енергетичного спектра, коли певні зміни ближнього порядку (перемикання хімічних зв'язків) формують специфічні, притаманні виключно



неупорядкованому стану, дефектні центри (наприклад,  $\text{As}_2^-$ ,  $\text{S}_3^+$  і  $\text{As}_4^+$ ,  $\text{S}_1^-$  [115]), причому релаксаційні процеси в їх околі можуть поширюватися на кілька міжатомних відстаней (середній порядок).

Вивчення необоротних ФІЗ в аморфних плівках переважно зводиться до аналізу локальних структурних змін, а для цієї мети корисним є аналіз статистики хімічних зв'язків (гомо- і гетерополярних) до і після засвітки. Наприклад, за даними [116], свіжоприготовлена плівка  $\text{As}_2\text{S}_3$ , отримана термічним осадженням у вакуумі, містить близько 32% гомополярних зв'язків (причому більш значна концентрація As–As зв'язків). Після опромінення галогеновою лампою їх частка зменшується до 16%. При відпалі аморфних плівок в їх складі залишилося тільки 10% гомополярних зв'язків. Це свідчить про тенденцію до полімеризації плівки, тобто в результаті дії опромінення відбувається трансформація молекулярних фрагментів, що містять гомополярні зв'язки As–As і S–S, у більш однорідну сітку енергоємніших гетерополярних зв'язків As–S. Руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків супроводжується генерацією особливого типу структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку і халькогена. Можливі схеми утворення пар координаційних дефектів ( $\text{As}_2^-$  и  $\text{S}_3^+$ ) і ( $\text{As}_4^+$  и  $\text{S}_1^-$ ) показані в роботі [115]. Характерно також, що структура аморфних плівок і ступінь її змін ще в більшій мірі, ніж для стекол, залежить від умов отримання і зовнішніх факторів.

На основі даних результатів можна вважати, що структура свіжоприготовлених аморфних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  являє собою суміш пірамідальних структурних груп  $\text{AsS}_3$  і частково полімеризованих неупорядкованих  $\text{As}_4\text{S}_4$  і  $\text{S}_n$  молекул. Опромінення таких аморфних плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків As–As і S–S в молекулах  $\text{As}_4\text{S}_4$  і ланцюжках сірки. Це, в свою чергу, служить причиною полімеризації молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, в сітку тригональних пірамід  $\text{AsS}_3$  при слабкій зміні кутів S–As–S зв'язків.

Відпал призводить до розриву і перемикання зв'язків і супроводжується полімеризацією структури, яка проявляється в істотній зміні кутів S–As–S, обумовлюючи розкид частот деформаційних коливань і розширення їх ліній спектра КРС [65]. Як при відпалі, так і при опроміненні свіжоприготованих плівок, концентрація дефектів, пов'язаних з порушенням координації атомів, зменшується. Однак, домінуючим, ймовірно, є бездефектний механізм незворотної термополімеризації. Збільшення рівноважності процесу наплення сприяє полімеризації молекулярних груп. Це призводить до зменшення частки необоротних фото- і термоструктурних змін [71, 97].

Трансформація хімічних зв'язків супроводжується генерацією особливого типу структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та сірки. Надалі заряджені дефектні стани релаксують в структуру пірамідальних  $\text{AsS}_{3/2}$  одиниць.

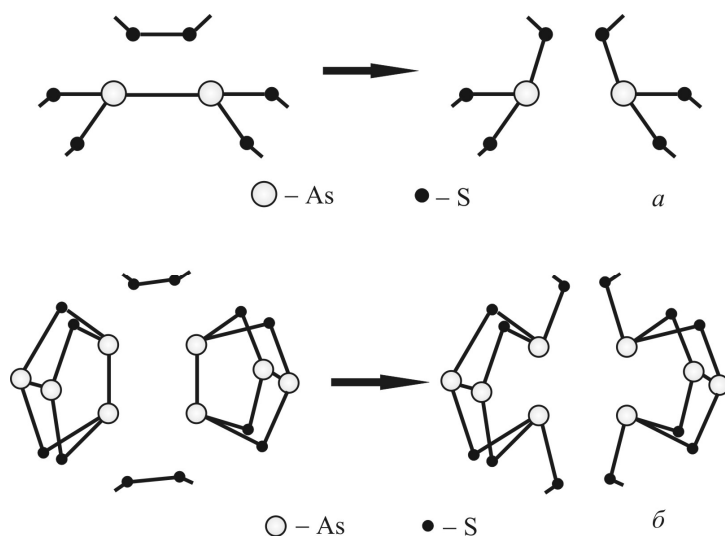


Рис. 1.15. Топологічні схеми незворотної фото- (а) і термо- (б) полімеризації в аморфному  $\text{As}_2\text{S}_3$  [117].

Можлива і бездефектна фото- і термополімеризації молекулярних фрагментів типу  $\text{As}_4\text{S}_4$  і  $\text{S}_2$  в структурну сітку  $\text{AsS}_{3/2}$  (рис. 1.15). Однак, такі трансформації можливі лише при високій концентрації вихідних молекул, так як для їх перебігу необхідно, щоб при одночасному розриві двох гомополярних зв'язків As–As і S–S всі чотири атома були в позиції, якій

відповідає утворення двох іонних зв'язків As–S. Генерація ж пар заряджених дефектів ( $\text{As}_2^-$ ,  $\text{S}_3^+$ ) або ( $\text{As}_4^+$ ,  $\text{S}_1^-$ ) припускає виконання даної умови всього для двох атомів.

Експонування аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  призводить до суттєвого зменшення кількості гомополярних зв'язків внаслідок розриву і перемикання зв'язків As–As і S(Se)–S(Se) в молекулярних фрагментах  $\text{As}_4\text{S}_4$  ( $\text{As}_4\text{Se}_4$ ) і ланцюжках  $\text{S}_n(\text{Se})_n$ . Про це свідчать зменшення інтенсивності (136, 150, 174, 187, 239, 256  $\text{cm}^{-1}$ ) і зникнення (200  $\text{cm}^{-1}$ ) деяких смуг в спектрі КРС опроміненої плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  (рис. 1.16). З термодинамічної точки зору перемикання зв'язків, яке супроводжується зменшенням кількості гомополярних зв'язків, є вигідним. При збільшенні дози експонування процес полімеризації молекулярних груп в основний матриці плівки посилюється [13, 118] і спектр плівки стає подібним спектра скла. Кількість гомополярних зв'язків у плівках  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  зі збільшенням дози експонування зменшується. Термічний відпал також призводить до полімеризації молекулярних груп, причому в деяких випадках він виявляється набагато ефективніше, ніж експонування [89, 118, 119].

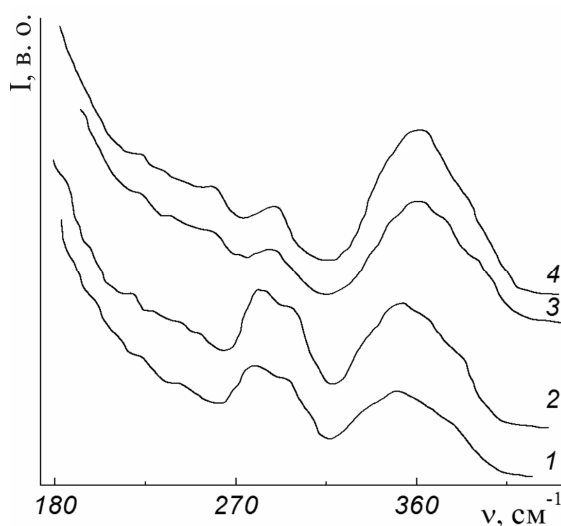


Рис.1.16. Спектри КРС свіжоприготованих (1, 3) і опромінених (2, 4) аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  (1, 2) і  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  (3, 4) [65].

Як було показано [112] в  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  – підсистемі майже не відбувається розрив і перемикання гомо- і гетерополярних зв'язків.

Таким чином, халькогенідні скла  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  і тонкі плівки на їх основі мають мікрогетерогенну будову. Їх матриця побудована переважно структурними одиницями  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ , і  $\text{SbS}_{3/2}$  містить значну кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками  $\text{As-As}$ ,  $\text{S(Se)-S(Se)}$ , а також змішаних  $\text{AsS(Se)}_{3/2}$  та  $\text{Sb-S-As}$  груп. Опромінення і термовідпал аморфних плівок призводять до структурних перетворень, в результаті яких відбувається розрив і перемикання зв'язків  $\text{As-As}$ ,  $\text{S-S}$ ,  $\text{Se-Se}$  в молекулярних фрагментах  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4\text{Se}_4$  і ланцюжках  $\text{S(Se)}_n$  з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками  $\text{As-S}$  і  $\text{As-Se}$ . Важлива роль у цьому процесі належить структурним дефектів над- ( $\text{S}_3^+$ ,  $\text{As}_4^+$ ) і недокоордінованих ( $\text{S}_1^-$ ,  $\text{As}_2^-$ ) атомів миш'яку і халькогена.

## Висновки до розділу 1

1. Зроблено огляд науково-технічної літератури з загальних фізико-хімічних властивостей, структурних особливостей будови, напрямків теоретичних, експериментальних досліджень та практичного застосування халькогенідних сплавів систем As-S-Se та S-Sb-S.
2. Розглянуто можливі типи структурних дефектів халькогенідних матеріалів. На основі розгляду структури і структурних дефектів визначено, що ХСН є метастабільними матеріалами, що обумовлює їх високу чутливість до дії різних зовнішніх факторів. Розглянуто роль структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку і халькогена.
3. Обґрунтовано вибір матеріалів (об'ємні стекла та аморфні плівки систем As-S-Se та S-Sb-S) для досліджень та описано їх основні фізико-хімічні параметри.

## РОЗДІЛ 2.

### ОДЕЖАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ОБ'ЄМНИХ СТЕКОЛ І АМОРФНИХ ПЛІВОК ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

#### 2.1. Синтез об'ємних стекол та одержання плівкових конденсатів в системах $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Склоподібні зразки систем As-S-Se та As-Sb-S (розрізи  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{As}_2\text{Se}_3$  і  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) готувались або шляхом прямого синтезу з особливо чистих елементарних компонентів або із попередньо синтезованих сполук  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  у вакуумованих (0.01 Па) кварцових ампулах протягом 24-48 годин.

Температура гомогенізації розплавів  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  складала 780, 800 та 870 К, відповідно. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводились на повітрі. При таких же умовах одержувались і склоподібні сплави  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  та  $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$ .

Встановлено, що при синтезі сплавів із елементарних компонентів має місце відхилення складів одержаних склоподібних сплавів від заданих у ділянку менших значень халькогена (на 1-3 мас.%), тому у подальшому синтези сплавів даної системи проводили із бінарних сполук  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Оскільки у склад сплавів входить сірка, яка характеризується високою пружністю парів, синтез проводили у декілька етапів, поступово підвищуючи температуру до температури гомогенізації.

Температури гомогенізації розплавів  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 60$ ) і  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  ( $0 \leq y \leq 40$ ) підбиралась для кожного складу і не перевищували  $T_m$  більше, ніж на 50-100 К. Періодично розплави перемішували. Всі сплави систем  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{As}_2\text{Se}_3$  і  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  з вмістом трисульфиду сурми до 60 мол.% охолоджували зі швидкістю  $\sim 10$  К/с. Сплави ж  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  з  $y > 24$

одержувалися у склоподібному вигляді тільки в режимі різкого гартування розплавів.

У деяких випадках для зняття залишкових механічних напруг стекла відпалювались протягом декількох годин при температурах, на 20-30 К нижче температури склування  $T_g$  відповідних сплавів.

Тонкі плівки  $As_{40}S_{60}$ ,  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  та  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  отримані на непідігріваних скляних підкладках шляхом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазізамкннутих ефузійних комірок на удосконаленій вакуумній установці ВУП-5, оснащених системою лазерного контролю товщини. Товщина аморфних плівок складала 1 - 2 мкм. Сталість товщини шарів у робочій зоні забезпечувалась планетарним обертанням підкладок.

## 2.2. Методика дослідження показника заломлення в стеклах

Дисперсія показників заломлення у видимій та ІЧ – областях спектра досліджувалася методом нормального падіння на експериментальній установці, блок-схему якої показана на рис.2.1. Випромінювання від глобара (1) через ІЧ – спектрометр (2) потрапляє на систему дзеркал (3), що розміщена на масці поворотного плоского дзеркала монохроматора ІКС–21 так, щоб після вихідної щілини випромінювання потрапляло на короткофокусне сферичне дзеркало (4), потім на плоске (5), після відбиття від якого розбіжний пучок фокусувався на зразку (6), виготовленому у вигляді призми. Перед зразком (6) було встановлено ІЧ – поляризатор.

Зразок закріплений у кристалотримачі (7), розміщується на рухливому спеціальному столику, котрий закріплений над поворотним шпинделем оптичної ділильної голівки ОДГ – 10 (8), що дозволяє переміщати кристалотримач як уздовж променя так і в площині, перпендикулярній йому а також обертатись навколо осі шпинделя. До обертаючого шпинделя

ділильної голівки кріпиться кронштейн (9) спеціальної конструкції на якому розміщений болометр (10) і еліптичне дзеркало (11). Поворот кронштейну, при нерухомому зразку, здійснюється за допомогою електродвигуна через редуктор, що має сім швидкостей сканування випромінювального кута.

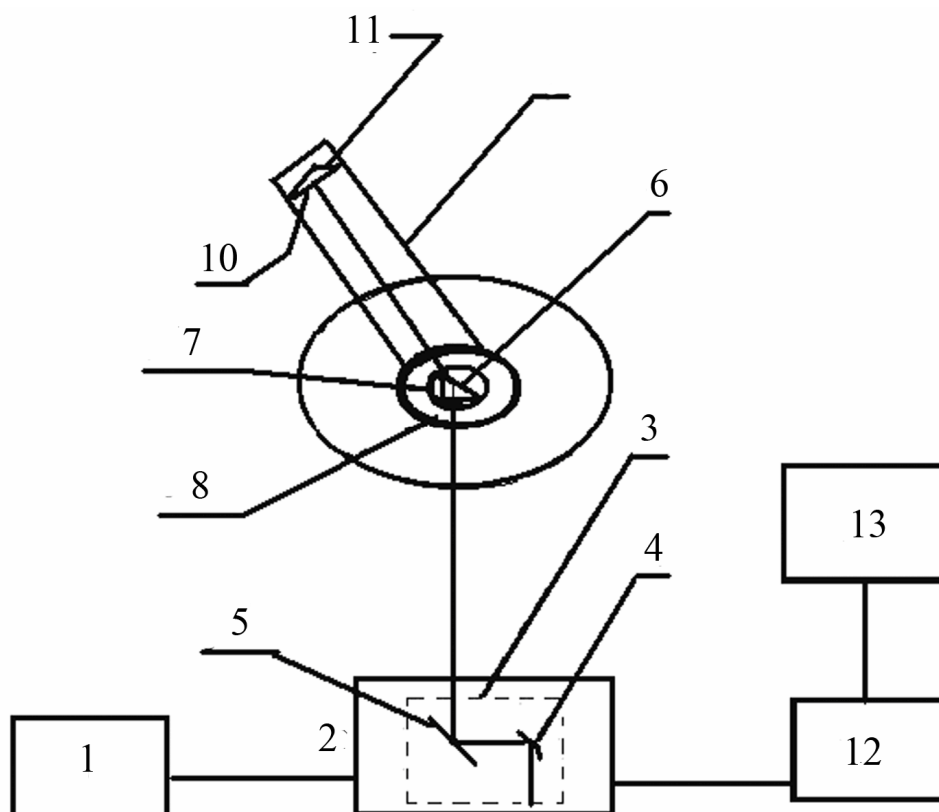


Рис 2.1. Блок-схема температурної рефрактометричної установки: 1 – освітлювач ІКС – 21, 2 – монохроматор ІКС – 21, 3 – система дзеркал, 4 – сферичне дзеркало, 5 – плоске дзеркало, 6 – зразок, 7 – кристалотримач кріостата, 8 – ділильна голівка, 9 – кронштейн, 10 – болометр, 11 – еліптичне дзеркало, 12 – система реєстрації, 13 – потенціометра КСП.

Відлік кута ведеться за допомогою мікроскопа оптичної ділильної голівки. Сигнал від болометра посилюється системою реєстрації (12) ІКС–21 і автоматично записується за допомогою потенціометра КСП – 4 (13).

Заломлюючий кут призми  $\varphi$  визначався на гоніометрі ГС-1,5 з точністю до  $2''$ . Величина показника заломлення розраховувалася за відомою формулою



$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi}, \quad (2.1)$$

де  $\delta$  – кут відхилення променя, який пройшов через призму. Оскільки використовувався метод нормального падіння, то величина заломлюючого кута призми не перевищувала  $\arcsin 0.8/n$ . Похибка у визначенні показника заломлення не перевищувала  $\pm 5 \times 10^{-4}$ .

Еліпсометричні параметри досліджувалися при кімнатній температурі за допомогою лазерного еліпсометра ЛЕФ-3М ( $\lambda = 632.8$  нм).

### 2.3. Спектральні методи дослідження в стеклах та плівкових конденсатах

**2.3.1.** Для дослідження спектрів оптичного поглинання використовувалася установка на базі дифракційного монохроматора МДР-3 (рис.2.2), що дозволило вимірювати коефіцієнти пропускання та відбивання світла у монохроматичному випромінюванні в автоматичному режимі. Виділюваний спектральний інтервал становив близько  $1 \text{ \AA}$ , що відповідає енергетичному інтервалу  $5 \times 10^{-4}$  еВ. Низькотемпературні дослідження проводились з використанням кріостату «УТРЕКС», а температура контролювалася за допомогою мідь-константової термопари та компаратора напруг Р3003. У ролі джерела випромінювання використовувалися лампа розжарювання та галогенова лампа, а у ролі приймача випромінювання – фотоелектронний помножувач ФЕП 100 або напівпровідниковий фотодіод. Значення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  розраховувалися на основі експериментальних значень коефіцієнта пропускання  $T(\lambda)$  та відбивної здатності  $r$  за відомою формулою [120]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-r)^2 + \sqrt{(1-r)^4 + 4T^2 r^2}}{2T} \right], \quad (2.2)$$

де  $d$  – товщина зразка. Відносна похибка у визначенні коефіцієнта поглинання  $\Delta\alpha/\alpha$  не перевищувала 10% при  $0.3 \leq \alpha d \leq 3$  [121].

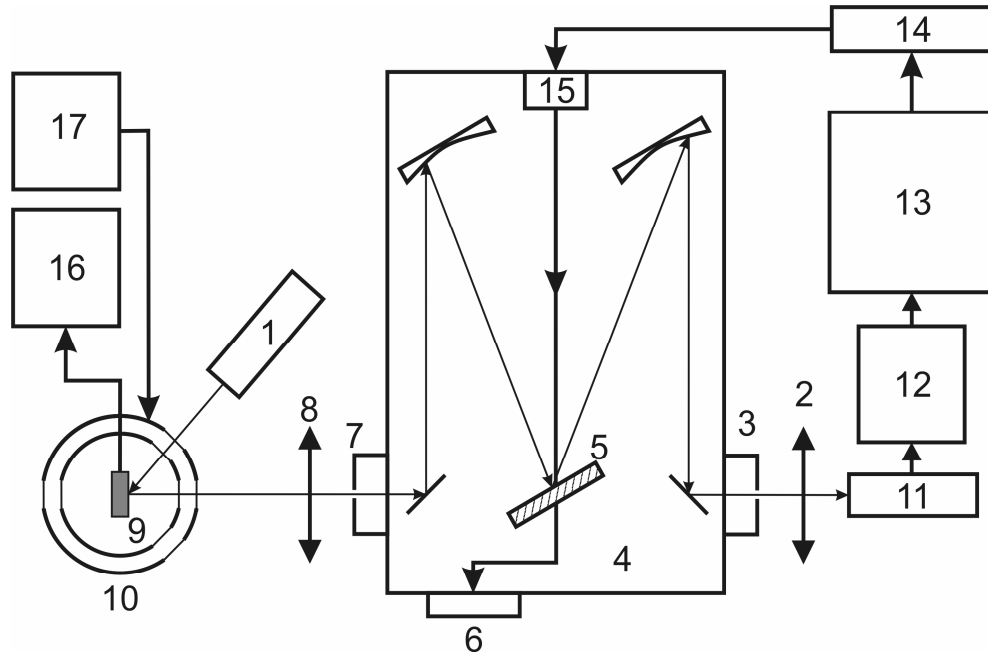


Рис.2.2. Принципова схема експериментальної установки для оптичних досліджень: 1 – джерело світла; 2 – конденсор; 3 – вхідна щілина монохроматора; 4 – монохроматор МДР-3; 5 – дифракційна ґратка; 6 – шкала монохроматора; 7 – вихідна щілина монохроматора; 8 – фокусуючі лінзи; 9 – досліджуваний зразок у кріостаті; 10 – кріостат типу «УТРЕКС»; 11 – фотодетектор на основі ФЕП або напівпровідникового фотодіода; 12 – підсилювач ФЕП або фотодіода; 13 – ПК з вимірювальною платою для автоматизованого збору експериментальних даних; 14 – контролер крокового двигуна; 15 – кроковий двигун; 16 – компаратор Р3003 для контролю температури в робочій камері кріостата; 17 – блок керування нагрівом/охолодженням.

**2.3.2.** Комбінаційне розсіювання світла вивчалися на подвійному ґратковому спектрометрі ДФС-24, в якому диспергуючими елементами служать дві однакові дифракційні ґратки (репліки) з числом штрихів 1200

на 1 мм, що працюють у першому дифракційному порядку. Приймачем світла служив фотоелектронний помножувач ФЕП-79, сигнал з якого подавався на електрофотометр ОФ-1Л, що працював у режимі лічби фотонів. Записуючим пристроєм служив потенціометр ПДА-І (рис. 2.3) [122].

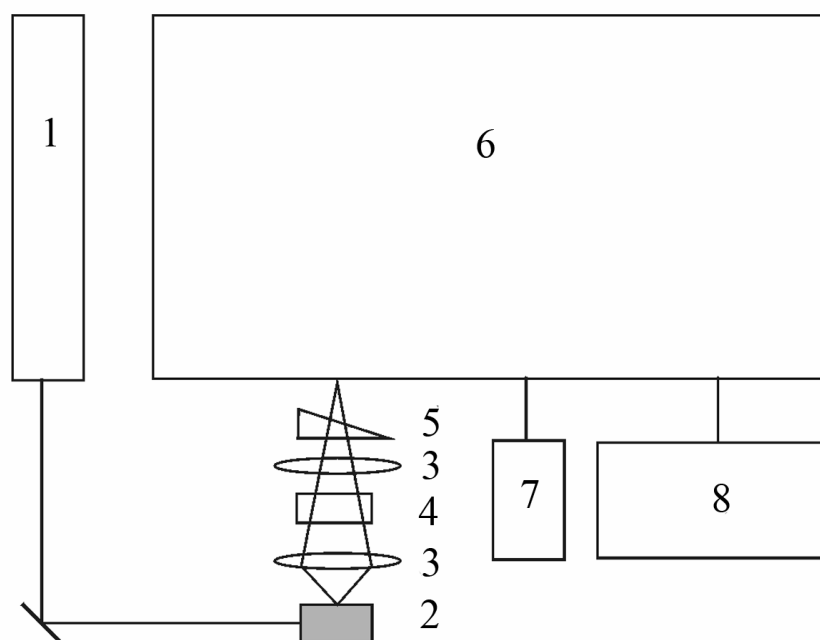


Рис.2.3. Блок-схема установки, для дослідження спектрів КРС: 1 – лазер; 2 – зразок; 3 – конденсор; 4 – аналізатор; 5 –деполяризуючий клин; 6 – спектрометр ДФС-24; 7 – ФЕП-79; 8 – електронно-реєструючий пристрій ОФ-ІЛ.

Для збудження КР використовувався He-Ne лазер ЛГН-215 (50 мВт) з довжиною хвилі  $\lambda = 632.8$  нм, що працює в одномодовому режимі. Для прозорих зразків застосовувались «прямокутна» геометрія розсіювання, а для вузькозонних – геометрія «на відбивання». Спектр розсіювання світла аналізувався з роздільною здатністю  $1\text{см}^{-1}$  у першому випадку, а також  $2 \div 4\text{см}^{-1}$  при геометрії «на відбивання». Відносна похибка вимірювань інтенсивності в максимумах ліній, а також спотворення півширин їх

контурів по відношенню до істинних півширин спектральних ліній були не більше 4 %.

#### **2.4. Методика дослідженні мандельштам-бріллюєнівського розсіювання**

Дослідження мандельштам-бріллюєнівського та квазіпружного розсіювання світла (МБР) проводилось на експериментальній установці, типова схема якої описана в [123]. На рис. 2.4 представлена блок-схема установки, з допомогою якої проводилися дослідження.

Збудження розсіювання проводилось гелій-неоновим лазером ЛГН-215 (1), що працює в одномодовому режимі з довжиною хвилі випромінювання  $\lambda = 632,8$  нм і потужністю близько 50 мВт. Промінь лазерного випромінювання фокусується на зразок лінзою (2), при необхідності повороту площини поляризації падаючого променя, перед лінзою використовувалася пластинка  $\lambda/2$ . Розсіяне світло збирається об'єктивом (3) та фокусується на апертурну діафрагму (4). Далі світло збирається в паралельний пучок лінзою (5) і падає на інтерферометр Фабрі-Перо (7). Для триразового проходження розсіяного світла через інтерферометр встановлено дві трипльпризми (6). Світло, що пройшло, збирається лінзою (8) та фокусується на вихідну діафрагму (9), далі встановлено лінзу (10), у фокальній площині якої знаходиться фотокатод фотоелектронного помножувача (ФЕП) типу ФЭУ-106 (11). Сигнал з ФЕП подається на електрофотометр (12), а далі на двокоординатний самописець (13). Для забезпечення сканування, інтерферометр сполучений з форвакуумним насосом (14) і оскільки зміна показника заломлення повітря або оптична довжина ходу променя в інтерферометрі відбувається лінійно із зміною тиску, до системи «форвакуумний насос – інтерферометр Фабрі-Перо» включено інтегральний перетворювач тиску типу ПТА-0.1 (15).

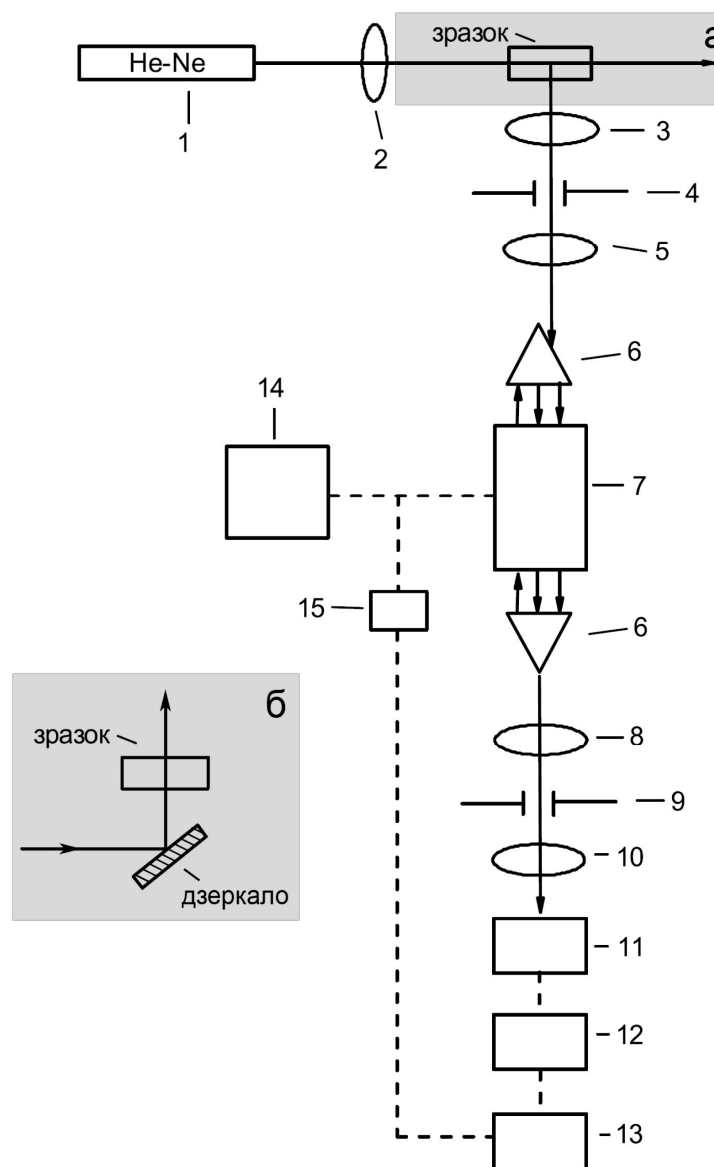


Рис. 2.4. Блок-схема експериментальної установки для дослідження мандельштам-бріллюєнівського розсіювання. *а* –  $90^\circ$  геометрія розсіювання; *б* – геометрія розсіювання назад ( $180^\circ$ ).

Сигнал з даного перетворювача подається на самописець (13), що забезпечує лінійну розгортку спектра розсіювання. У даній установці використаний плоский інтерферометр Фабрі-Перо типу ИТ-51-30, що сканується тиском. Коефіцієнт відбивання пластин  $r = 91.6 \%$ , довжина бази інтерферометра  $D = 1.992$  мм, що відповідає області дисперсії  $\Delta\nu = 1/2D = 2.51\text{см}^{-1}$  [124]. На довжині хвилі випромінювання гелій-неонового лазера та

при даній області дисперсії, роздільна здатність інтерферометра склала  $R = 2.3 \times 10^5$ , а різкість інтерференційних смуг близько 35. Ширина апаратної функції була визначена розділенням незміщеної компоненти спектра різних кристалів та стекол на контурні лінії і склала  $-\delta\nu = 0.041 \text{ см}^{-1}$ . Для одержання найбільш високої різкості інтерференційної картини та її інтенсивності, фокусні відстані всіх використаних лінз та діаметри діафрагм вибиралися згідно роботи [123].

Дослідження розсіювання світла проводилося в двох геометріях: розсіювання під прямим кутом або  $90^\circ$  геометрія (рис. 2.4 вставка а), розсіювання назад або  $180^\circ$  геометрія (рис. 2.4 вставка б).

Для визначення швидкості та затухання гіперзвукових хвиль, спектри розсіювання розкладались на контурні лінії. Спектральні лінії мендельштам-бріллюєнівського розсіювання описувалися формою Лоренца. Маючи частотний зсув та півширину  $\Gamma$  (півширина на половині висоти) компонент МБР можна визначити швидкість  $\nu$  та затухання  $\alpha$  звуку використовуючи наступні формули [123, 124]:

$$\Delta w = \frac{\nu}{c} w_0 \sqrt{(n_i - n_s)^2 + 4n_i n_s \sin^2 \frac{\theta}{2}}, \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{\pi \cdot \Gamma}{\nu} \quad (2.4)$$

де  $\Delta w$  – частотний зсув компоненти МБР,  $w_0$  – циклічна частота випромінювання гелій-неонового лазера,  $c$  – швидкість світла у вакуумі,  $\alpha$  – кут розсіювання,  $n_i$ ,  $n_s$  – показники заломлення падаючого і розсіяного променів, відповідно. Похибка визначення швидкості звуку з МБР не перевищує 3%, а затухання – 10%.

Для визначення параметрів центрального піку, незміщена компонента у спектрі МБР описувалась так званою формою «псевдо Фойхта»<sup>1</sup> [125]

<sup>1</sup> У програмі “Origin” ця функція називається “PsVoigt 2”

$$f(x) = (1 - M)(Gauss) + M(Lorentz),$$

що представляє собою суміш двох спектральних ліній, які описуються формою Гауса і Лоренца з коефіцієнтом суміші  $M$ . Півширина релєївського піку визначалась як півширина лоренціана, що входить як параметр у «псевдо Фойхт».

## 2.5. Методики визначення оптичних констант аморфних плівок

При дослідженні оптичних постійних тонких шарів часто використовується представлена в роботах [126, 127] проста методика визначення оптичних констант тонких аморфних плівок в області слабого поглинання та в області прозорості з використанням даних пропускання цих плівок. Нехай маємо плівку на товстій прозорій підкладці (рис 2.5). Плівка має товщину  $d$ , комплексний показник заломлення  $n = n - ik$ , де  $n$  – показник заломлення  $k$  – коефіцієнт екстинкції, який пов'язаний із коефіцієнтом поглинання  $\alpha$  співвідношенням  $k = \alpha\lambda/4\pi$ . Прозора підкладка має товщину на декілька порядків більшу ніж  $d$ , має показник заломлення  $s$  та коефіцієнт поглинання  $\alpha_s = 0$ . показник заломлення навколишнього середовища (повітря)  $n_0 = 1$ . При розрахунку  $T$  необхідно враховувати всі багатократні відбивання на трьох границях розділу.

Спектр пропускання (рис.2.7) може бути розділений на чотири області. В області прозорості  $\alpha = 0$  тоді пропускання визначається  $n$  та  $s$  через багатократне відбивання. В області слабого поглинання значення  $\alpha$  меле, проте починає зменшуватись пропускання. В області середнього поглинання значення  $\alpha$  більше і пропускання зменшується в основному через вплив  $\alpha$ .

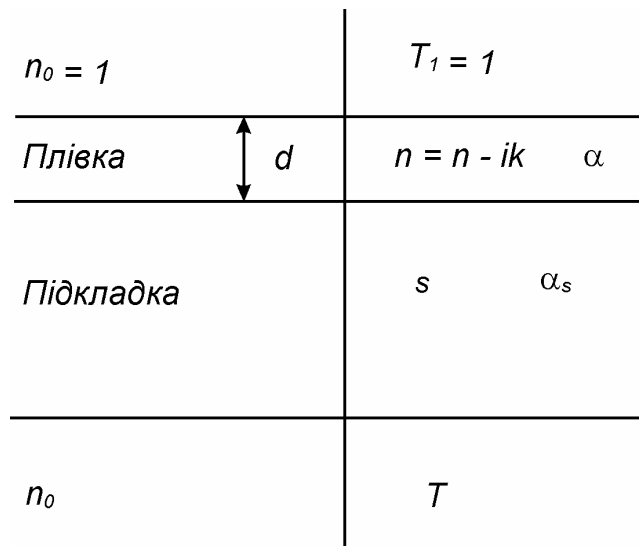


Рис 2.5. Схема пропускання тонкої плівки на підкладці [89].

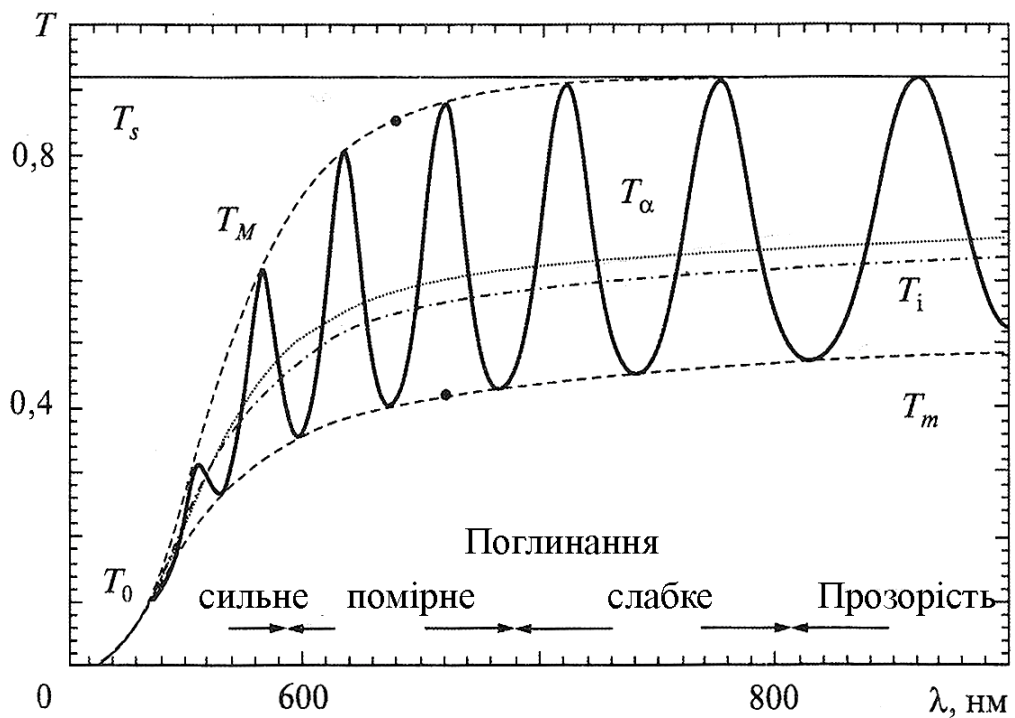


Рис.2.6. Спектр пропускання  $T$  тонкої плівки на товстій прозорій підкладці .

Основне рівняння для інтерференційних смуг має вигляд:

$$2nd = m\lambda, \quad (2.5)$$

де  $m$  – ціле число максимумів. Рівняння (2.5) містить інформацію про добуток  $n$  та  $d$  і нема можливості отримати інформацію окремо по  $n$  та  $d$  при використанні тільки одного рівняння.



Для визначення пропускання в області прозорості використовуючи рівняння

$$n = \left[ M + (M^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (2.6)$$

Тут  $M = \frac{2s}{T_m} + \frac{s^2 + I}{2}$ , де  $T_m$  – функція  $n$  і  $s$ ;  $n$  можна визначити із  $T_m$  з використанням дане рівняння (2.5).

Для визначення показника заломлення використовуючи  $T_M$  і  $T_m$  в області слабкого і середнього поглинання де  $\alpha \neq 0$  та  $x < 1$ , використовується рівняння:

$$n = \left[ N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (2.7)$$

$$\text{де } N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + I}{2}.$$

Дослідження краю власного поглинання для плівок, проводились на монохроматорі (див розд. 2.3.1). Коефіцієнт поглинання визначався із спектрів коефіцієнта пропускання з урахуванням багат шарового відбивання в шарі (рис. 2.5):

$$\alpha = \frac{I}{d} \ln \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{T}, \quad (2.8)$$

$$R_1 = \left( \frac{n_1 - I}{n_1 + I} \right)^2, \quad R_2 = \left( \frac{n_2 - I}{n_2 + I} \right)^2, \quad R_3 = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (2.9)$$

де  $d$  – товщина зразка,  $T$  – коефіцієнт пропускання,  $R_1 - R_2 - R_3$  – коефіцієнти відбивання відповідно підкладки-повітря, плівка-повітря, підкладки-плівка,  $n_1$  – показник заломлення підкладки,  $n_2$  – показник заломлення плівки.

Для визначення  $n$  в області слабкого і середнього поглинання з використанням формули (2.7) необхідно отримати значення  $T_M$  і  $T_m$  для різних довжин хвиль. Якщо  $n_1$  і  $n_2$  – показники заломлення двох сусідніх максимумів або мінімумів при  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$ , тоді товщину шару можна визначити таким чином:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}. \quad (2.11)$$

Також для визначення значення  $m$  та  $d$  можна визначити простим графічним методом. Якщо порядкове число (ціле або напівціле) першого екстремуму  $m_1$ , тоді рівняння (2.5) можна записати наступним чином для екстремумів спектра:

$$2nd = \left(m_1 + \frac{l}{2}\right)\lambda, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

або

$$\frac{l}{2} = 2d \frac{n}{\lambda} - m_1. \quad (2.12)$$

Якщо зобразити залежність  $l/2$  від  $\lambda$ , то отримаємо пряму з нахилом  $2d$  та  $m_1$  при пересіканні прямої з віссю  $y$  (рис. 2.7). З нахилу прямої визначається товщина плівки.

В області фундаментального поглинання дисперсія  $n$  досить добре описується одноосциляторною моделлю [90, 128], для якої враховується лише вклад електронного осцилятора:

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d E_0}, \quad (2.13)$$

де  $E_0$  – енергія власних коливань електронного осцилятора,  $E_d = \frac{F}{E_0}$

дисперсійна енергія ( $F$  – сила електронного осцилятора),  $E$  – енергія, що відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення. Можна припустити, що  $E_0$  приблизно відповідає максимуму уявної частини діелектричної сталої і може бути ідентифікована з середньою енергією переходів із валентної зони в стани зони провідності.

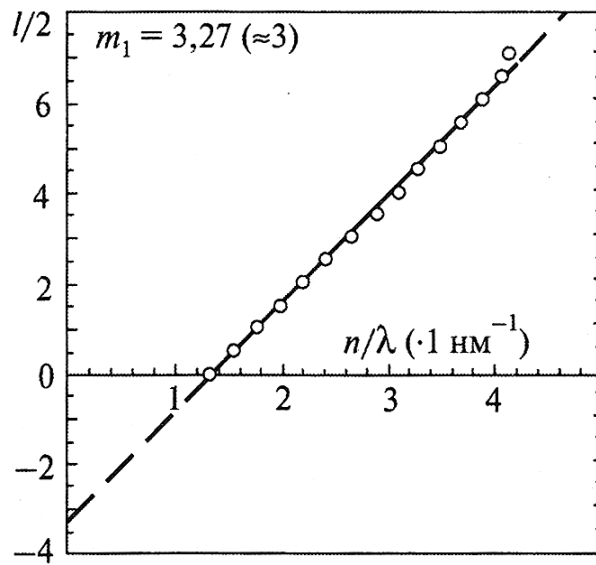


Рис 2.7. Залежність  $l/2$  від  $\lambda$  для визначення порядкового номера і товщини плівки [89].

Графічне зображення  $(n^2 - 1)^{-1}$  від  $E^2$  дає пряму лінію, тангенс нахилу якої відповідає значенню  $\frac{l}{E_0 E_d}$ , а точка перетину з віссю ординат –  $\frac{E_0}{E_d}$ .

Для параметра  $E_d$  відповідає просте емпіричне співвідношення [128]:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e, \quad (2.14)$$

де постійна  $\beta = 0,37 \pm 0,05$  для ковалентних кристалічних та аморфних матеріалів  $N_c$  – координаційне число ближнього до аніона сусіднього

катіона;  $Z_a$  – формальна хімічна валентність аніона;  $N_e$  – ефективне число валентних електронів на аніон ( $9\frac{1}{3}$  для  $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

Величина оптичної забороненої зони  $E_g^*$  визначалось із співвідношення Тауца [129]:

$$\alpha(h\nu) = B \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu}. \quad (2.15)$$

Тут  $\alpha(h\nu)$  – коефіцієнт поглинання,  $h\nu$  – енергія фотона,  $B$  – константа, яка залежить від матеріалу і характеризує нахил краю поглинання. Слід відмітити, що залежність (2.15) справедлива в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання  $\alpha \geq 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

**Висновки до розділу 2**

1. Описано методики одержання халькогенідних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  та аморфних плівок на їх основі.
2. Описано методики оптичних досліджень (КРС та МБР спектроскопія, краю оптичного поглинання) об'ємних стекол та аморфних плівок.
3. Розглянуто методики розрахунків оптичних констант та параметрів об'ємних стекол та аморфних плівок.

### РОЗДІЛ 3.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛУКТУАЦІЙНИХ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ ТА МІКРОГЕТЕРОГЕННОЇ БУДОВИ СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ As-S-Se ТА As-Sb-S МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПІЇ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА.

### 3.1. Застосування мандельштам-брілюєнівського розсіювання для дослідження пружньооптичних параметрів та оптичних втрат в халькогенідних склоподібних напівпровідниках

Для склоподібних речовин спектр МБР включає в себе компоненту релеєвського розсіювання та симетрично розташований відносно нього дублет мандельштам-брілюєнівського розсіювання світла зі зсувом  $\Delta\nu$ , який визначається із співвідношення [130]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = 2n \left( \frac{\nu}{c} \right) \cdot \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3.1)$$

де  $\nu$  – частота падаючого світла,  $n$  – показник заломлення на довжині хвилі падаючого світла,  $\theta$  – кут розсіювання,  $v$  – швидкість розповсюдження повздовжньої гіперзвукової хвилі (для стекол при кімнатній температурі  $v \approx v_\infty$ ),  $c$  – швидкість світла у вакуумі. З урахуванням відсутності дисперсії швидкості звуку в стеклах при кімнатній температурі в області гіперзвукових частот виявляється можливим визначити за допомогою (3.1) миттєвий поздовжній пружний модуль  $M = \rho v_\infty^2$ . В інтенсивність незміщеної компоненти у спектрі розсіяного світла вносять вклад ті флуктуації показника заломлення  $\langle \delta n^2 \rangle$ , які зв'язані з неоднорідностями, що повільно розсмоктуються, та «замороженими» неоднорідностями. До перших відносяться ізобарні флуктуації ентропії (температурні хвилі), які для твердих тіл нехтовно малі; до других – флуктуації густини, зв'язані зі зміною молекулярної упорядкованості  $\langle \delta \rho^2 \rangle$ , та флуктуації концентрації

$\langle \delta c^2 \rangle$ . Мірою розвитку цих флуктуацій служить співвідношення Ландау-Плачека [131]. Компоненти Мандельштама-Бріллюена зв'язані з адіабатичними флуктуаціями тиску (звуковими хвилями), вони не можуть «замерзнути» при переході від рідкого до склоподібного стану, оскільки вони не можуть залишатися нерухомими, а «біжать» по склу зі швидкістю гіперзвуку. Модуляція світла гіперзвуком і призводить до появи чіткої тонкої структури у спектрі розсіювання світла.

Співвідношення Ландау-Плачека можна представити у вигляді суми вкладів від ізобарних флуктуацій густини і флуктуацій концентрації [14]:

$$R_{\text{Л-П}} = \frac{I_p}{2I_{\text{МБ}}} = R_\rho + R_c, \quad (3.2)$$

$$R_\rho = \frac{T_f}{T} (\beta_{T_f,0} \rho v_{T,\infty}^2 - 1), \quad (3.3)$$

де  $T$  – температура вимірювання (кімнатна),  $T_f \sim T_g$  – «фіктивна» (структурна) температура, тобто температура, при якій швидкість структурної перебудови буде нижча швидкості охолодження склоутворюючого розплаву,  $\beta_{T_f,0}$  – статична (рівноважна) ізотермічна стисливість при  $T_f$ ,  $v_{m,\infty}$  – швидкість гіперзвуку при кімнатній температурі і екстраполяції в область нескінченно високих частот; у випадку скла  $v_\infty$  може бути визначена з  $\Delta v$  за допомогою виразу (3.1). Розрахунок складової  $R_c$  досить складний, тому цю величину отримують з експериментально визначеного по спектрам МБР  $R_{\text{Л-П}}$  і розрахованого за допомогою рівняння (3.3) значення  $R_\rho$ .

Визначивши частотні зсуви  $\Delta v_L$  і  $\Delta v_T$  поздовжніх і поперечних компонентів спектра МБР, з (3.1) можна знайти швидкості поздовжніх і поперечних гіперзвукових хвиль у склі. На основі відношення інтенсивностей МБР  $R = I_{\text{МБ}}/I_{\text{МБ}}$  досліджуваного зразка і еталонного (з відомим значення постійної  $(p_{12})_0$ ) можна визначити  $(p_{12})_{ad}$  по формулі:

$$(p_{12})_{ad} = (p_{12})_0 \cdot \sqrt{R\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)} \cdot \left(\frac{n_0}{n}\right)^4 \cdot \left(\frac{n+1}{n_0+1}\right)^2 \cdot \left(\frac{v_L}{v_{LO}}\right). \quad (3.4)$$

В якості еталону був обраний плавлений кварц, для якого всі необхідні параметри добре відомі:  $\rho = 2.20 \text{ г/см}^3$ ,  $n(632.8 \text{ нм}) = 1.457$ ,  $p_{12} = 0.270$  [77, 132]. Інтенсивність поздовжніх компонентів  $I_{MB}$  у стеклах пропорційна коефіцієнту екстинкції  $\alpha_{MB}$  і для одного компонента МБР задається наступною формулою:

$$\alpha_{MB} = \left(\frac{8\pi^3}{3}\right) \cdot \left(\frac{kT}{\lambda^4}\right) \cdot \left(\frac{p_{12}^2}{\rho v_L^2}\right) \cdot n^8. \quad (3.5)$$

Експериментально визначити відношення  $\eta = I_p/I_{MB}$  можна знайти коефіцієнт екстинкції для релеєвського компоненту розсіювання у стеклах ( $\alpha_R = \eta \cdot \alpha_{MB}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )).

Рівень оптичних втрат в оптичних матеріалах визначається розміщенням області («вікна») прозорості, яка обмежена краєм власного поглинання з короткохвильової сторони і багатофононним ІЧ поглинанням з довгохвильової сторони спектра. Цей інтервал залежить від складу скла, і, в першу чергу, від природи халькогену (точніше його поляризованості). Як наслідок, перехід від сульфідних до селенідних і далі до телуридних сплавів характеризується зміщенням області прозорості у довгохвильову сторону. Розсіювання світла в склоподібних матеріалах пов'язано з мікроскопічними неоднорідностями флуктуаційної природи. Пов'язані з флуктуаціями густини і варіації складу втрати на розсіювання складають загальні внутрішні втрати на розсіювання хімічно чистих стекол. Додаткові втрати на розсіювання виникають при наявності неоднорідностей, домішок і відхилень від стехіометрії. Отже, дослідження механізмів розсіювання світла в склоподібних матеріалах дає можливість оцінити мінімальний



рівень втрат в них, а також представляє прикладний інтерес у зв'язку з пошуком оптимальних складів для оптоелектроніки та інших галузей, для яких важливо зниження оптичних втрат.

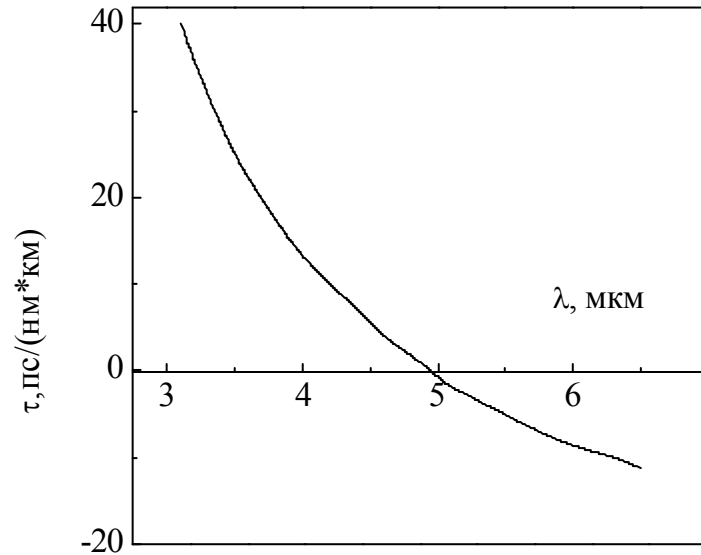


Рис. 3.1. Спектральна залежність матеріальної дисперсії  $\text{As}_2\text{S}_3$  [133].

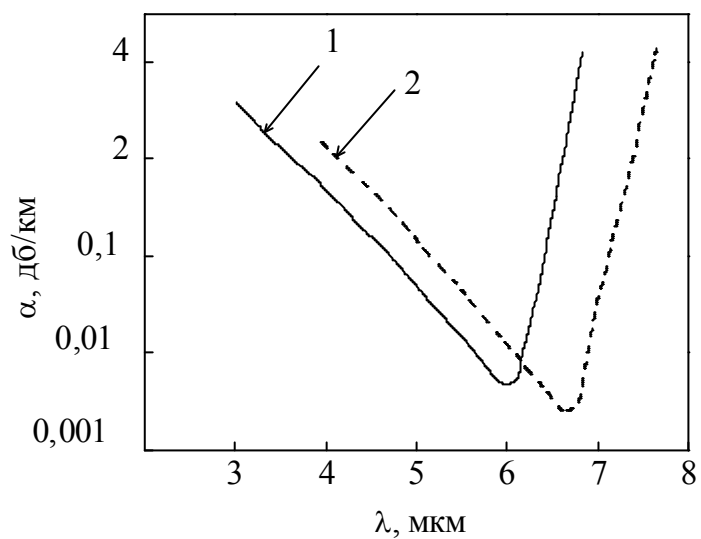


Рис. 3.2. Спектральна залежність оптичних втрат стекол на основі: 1 –  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 2 –  $\text{As}_3\text{Se}_3$  [133].

Для ХСН характерна висока прозорість в ІЧ області спектра. Для склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  матеріальна дисперсія рівна нулю на довжині хвилі  $\sim 5$  мкм (рис.3.1). Для стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$  область, у якій матеріальна

дисперсія рівна нулю, знаходиться в діапазоні 4-6 мкм. Мінімальні оптичні втрати для цих стекол в області прозорості матеріалу з урахуванням втрат на релеєвське розсіювання становлять  $2\text{-}3\cdot 10^{-2}$  дБ/км (рис.3.2). Показник заломлення для  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на довжині хвилі 5 мкм рівний 2.481, а для  $\text{As}_2\text{S}_3$  – 2.406.

### 3.2. Оптичні втрати, матеріальна дисперсія і мікронеоднорідна будова склоподібних сплавів системи As-S-Se

У даному розділі наведені результати досліджень мандельштам-брілюєнівського розсіювання об'ємних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ , ( $x = 0\text{-}15$  ат.%).

Спектри МБР стекол даної системи (рис.3.3) складаються з незміщеного центрального компоненту з інтенсивністю  $I_P$  і пари смуг, що відповідають поздовжнім гіперзвуковим хвилям, з інтенсивністю  $I_{MB}$  [17, 34, 36, 47]. За відношенням цих інтенсивностей можна визначити структурно-чутливі параметри об'ємних стекол (співвідношення Ландау-Плачека  $R_{Л-П}$ , швидкість гіперзвукових хвиль  $V_L$ , адіабатичну пружньооптичну постійну  $(p_{12})_{ad}$ , високочастотний поздовжній пружний модуль  $M_\infty$  і втрати на розсіювання ( $\alpha_P$ ,  $\alpha_{MB}$ )). Концентраційні залежності цих параметрів наведені в табл. 3.1. та на рис. 3.4.

Видно, що при вмісті Se до 5 ат.% параметри змінюються дуже слабо. Подальше зростання концентрації Se у складі стекол супроводжується значною їх зміною. Розраховані за величиною частотного зсуву  $\Delta\nu$  компонент Мандельштам-Бріллюєна та співвідношення (3.1) 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 стекол обумовлене як різницею

силових постійних зв'язків As-S(Se) [54], так і зниженням жорсткості структурно-хімічного каркасу вихідного складу.

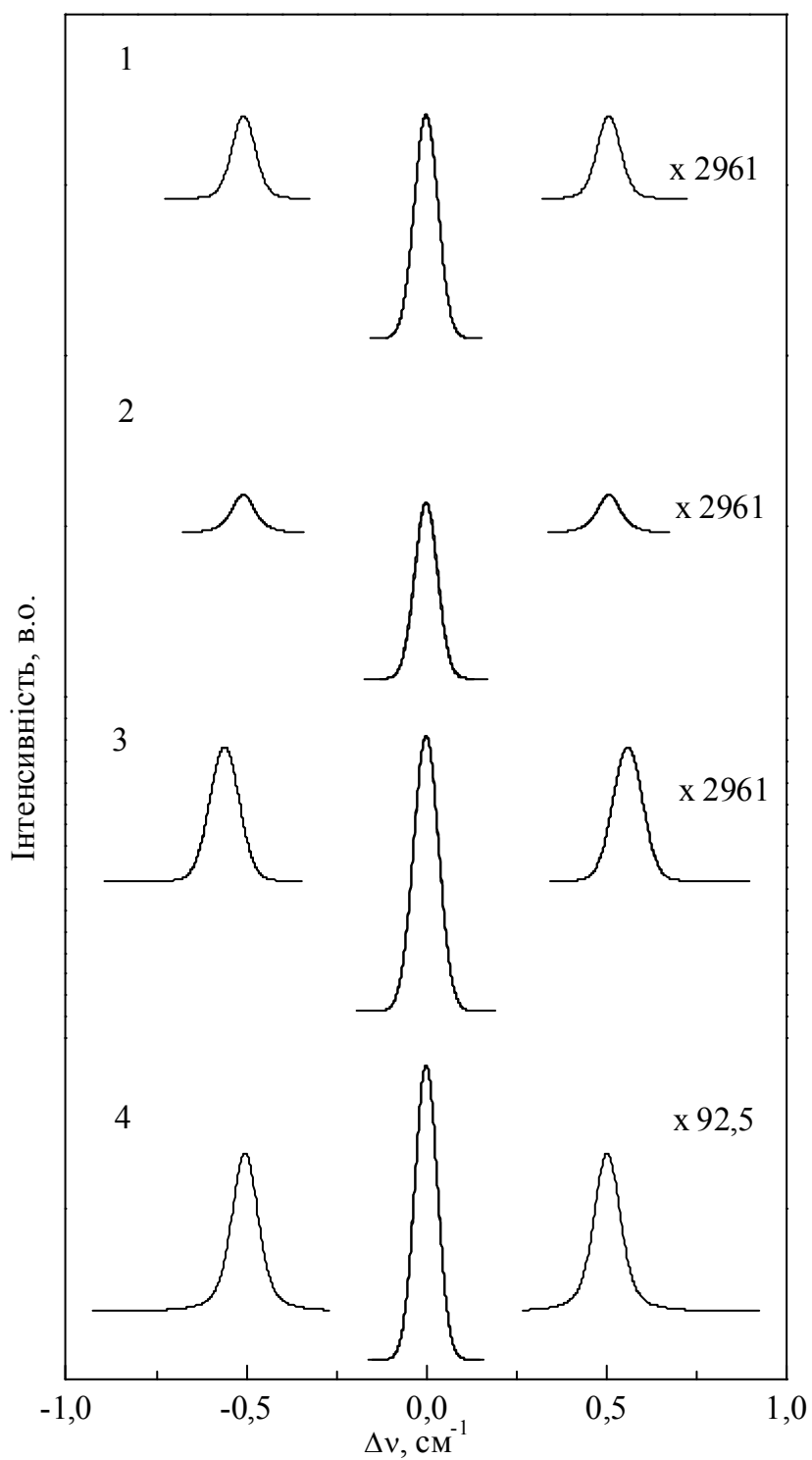


Рис.3.3. Спектри МБР стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ :  $x$ , ат. % 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 12.

Концентраційні залежності  $R_{Л-П}$  і втрат на розсіювання носять монотонно зростаючий характер (рис.3.4). Це показує на збільшення ізобаричних флуктуацій концентрації, які «заморожені» в інтервалі склування, оскільки незначна зміна  $\beta_{T_f,0}$  і  $T_g$  при варіації складу не може забезпечити концентраційну поведінку  $R_{Л-П}$  [14]. Збільшення втрат на розсіювання світла при зростанні вмісту Se на довжині хвилі 632.8 нм (табл. 3.1) підтверджує припущення про визначальну роль «заморожених» флуктуацій концентрації в релеєвському розсіянні багатокомпонентних стекол [14, 130, 131-134] і показує, що саме флуктуації концентрації відповідальні за значні втрати в цих сплавах.

Таблиця 3.1

Показник заломлення  $n$ , частота гіперзвуку  $V_L$ , швидкості гіперзвуку та низькочастотного звуку  $V$ , і адіабатична постійна  $(p_{12})_{ad}$  об'ємних стекол системи As-S-Se

Параметри Склад	$n$ (632.8 нм)	$V$ , ГГц	$V_L$ , м/с гіперзвуку	$V$ , м/с ультразвуку	$M_\infty \cdot 10^{-10}$ , Дж/м <sup>3</sup>	$(p_{12})_{ad}$
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.6107	14.97	2565	2537	2.11	0.22
As <sub>40</sub> S <sub>55</sub> Se <sub>5</sub>	2.63	14.92	2538	2498	2.11	0.23
As <sub>40</sub> S <sub>50</sub> Se <sub>10</sub>	2.69	15.38	2529	2479	2.10	0.29
As <sub>40</sub> S <sub>48</sub> Se <sub>12</sub>	2.71	15.08	2444	2412	2.05	0.32

Дійсно, структурні дослідження показали [89, 131, 135, 136], 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-де-рвальсівськими зв'язками.

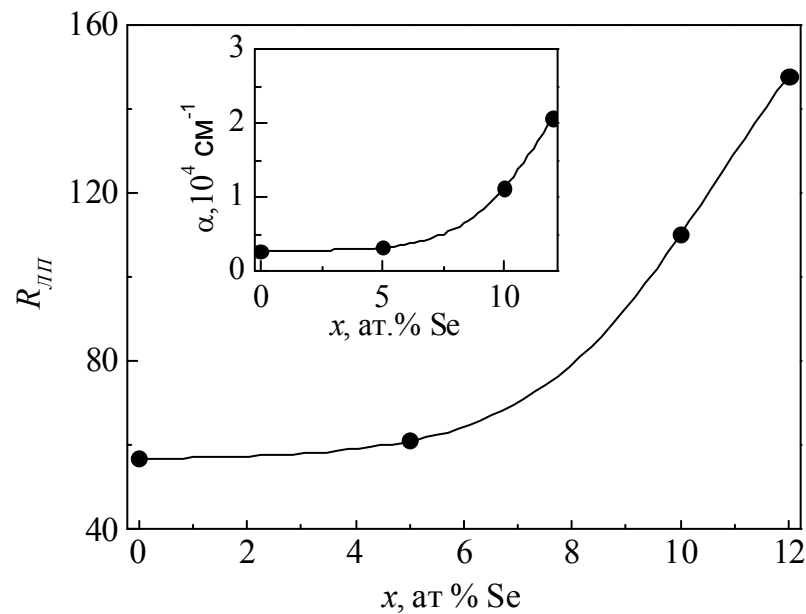


Рис.3.4. Концентраційна залежність співвідношення  $R_{Л-П}$  (1) і  $\alpha$  (2) об'ємних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .

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. Це означає, що існування неоднорідностей технологічного походження впливає на величину співвідношення Ландау-Плачека і, відповідно, вкладу  $R_c$  [55, 63, 133].

### 3.3. Мандельштам-бріллюенівське розсіювання в об'ємних стеклах системи As-Sb-S

Результати досліджень спектрів МБР об'ємних стекол  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  показують, що, як і для стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ , спектр розсіяного світла також складається з центральної компоненти з інтенсивністю  $I_P$  і пари поздовжніх

гіперзвукових хвиль з інтенсивністю  $I_{MB}$  (рис.3.5) [23, 47, 45]. По відношенню цих інтенсивностей визначались структурно-чутливі параметри, концентраційні залежності яких наведені в таблиці 3.2 та на рис. 3.6.

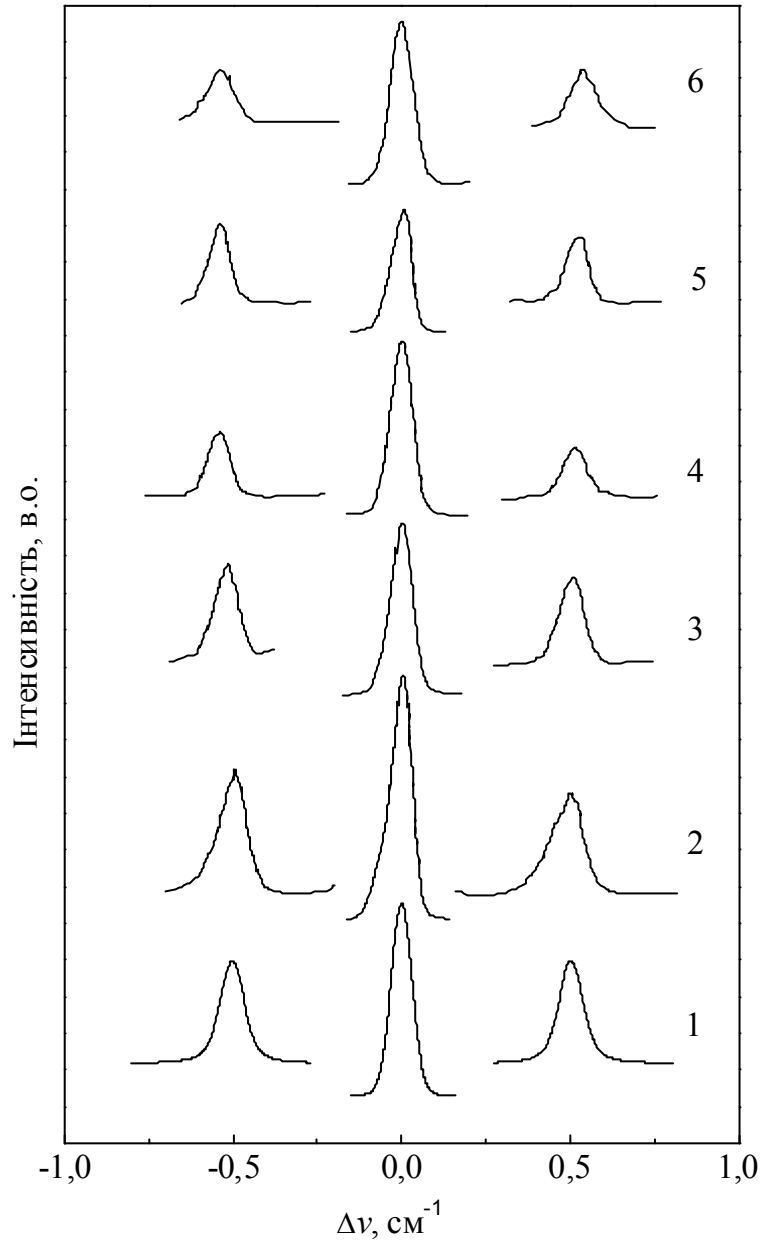


Рис.3.5. Спектри МБР об'ємних стекол  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ . у, ат.%, 1-0, 2-1.2, 3-6, 4-8 5-10, 6-12.

Дані показали на відсутність дисперсії швидкості гіперзвуку при кімнатній температурі на частотах 30 МГц – 16 ГГц. При збільшенні вмісту

сурми проходить лінійне зростання величини поздовжнього гіперзвуку, що пов'язано як з різницею силових постійних зв'язків  $As(Sb)-S$  [58], так із збільшенням жорсткості структурно-хімічного каркасу вихідного складу вже при незначних концентраціях сурми в складі сплавів. Збільшення швидкості звуку в стеклах підтверджує цей висновок.

Як видно з табл. 3.2 і рис. 3.6, спостерігається симбатна поведінка концентраційних залежностей співвідношення Ландау-Плачека  $R_{\text{ЛП}}$  та коефіцієнта екстинкції  $\alpha_{MB}$ . Це показує на визначальну роль флуктуацій концентрації у релеїському розсіюванні досліджених стекл.

Незначна залежність  $R_{\text{ЛП}}$  і втрат на розсіювання  $\alpha_{MB}$  при  $y \leq 8$  моль.% теж свідчить про посилення зв'язності структурного каркасу стекл при заміщенні атомів Sb на As [23].

Результати структурних досліджень об'ємних стекл системи As-Sb-S, методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, наведені нижче, підтверджують дане припущення.

Таблиця 3.2.

Показник заломлення  $n$ , частота гіперзвуку  $\nu$ , адіабатична постійна  $(p_{12})_{ad}$ , коефіцієнт екстинкції  $\alpha_{MB}$  та миттєвий поздовжній пружний модуль  $M_{\infty}$  об'ємних стекл  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$

Склад: у, ат.%	$n(6328 \text{ \AA})$	$\nu$ , ГГц	$(p_{12})_{ad}$	$\alpha_{MB}$ , $10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$M_{\infty} \cdot 10^{-10}$ , Дж/м <sup>3</sup>
0	2.6107	14.6	0.22	11.11	2.43
1.2	2.622	14.6	0.19	8.52	2.34
6	2.646	15.3	0.17	6.92	2.51
8	2.654	15.6	0.19	8.16	2.53
10	2.660	15.8	0.23	11.88	2.45
12	2.671	16.1	0.36	28.93	2.55

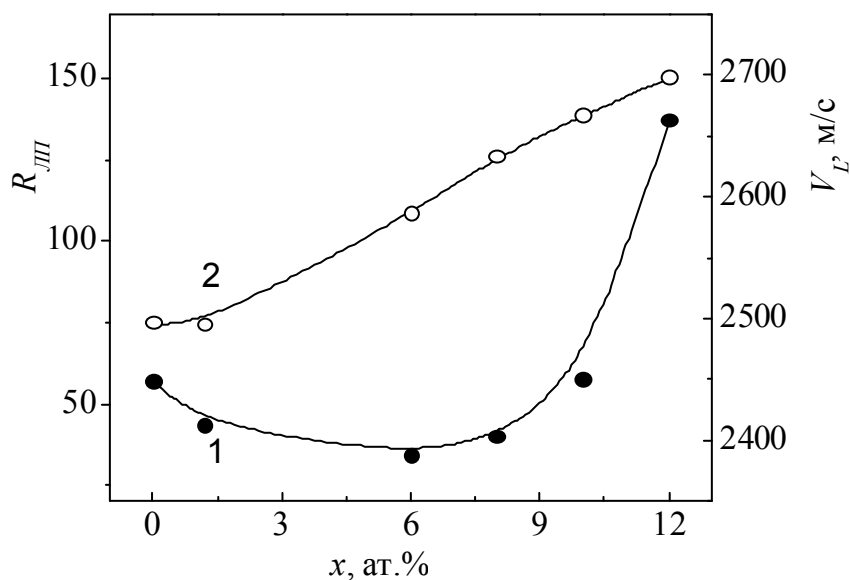


Рис.3.6. Концентраційна залежність співвідношення  $R_{LII}$  (1) і  $V_L$  (2) об'ємних стекол  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ .

При збільшенні вмісту Se від 5 ат.% та Sb від 8 ат.% відбувається суттєве збільшення параметра  $R_{L-II}$ , яке характеризує рівень розупорядкування. Зростання параметра  $R_{L-II}$  може бути обумовлено фотопластичним ефектом, який виникає при опроміненні халькогенідних матеріалів лазером з довжиною хвилі 632.8 нм (1,96 еВ), енергія якого близька до оптичної ширини забороненої зони відповідних халькогенідних матеріалів [137]. Даний ефект супроводжується фотопотемнінням ХСН.

### 3.4. Спектри КРС об'ємних стекол системи As-S-Se та As-Sb-S

Спектри комбінаційного розсіювання світла стекол системи As-S-Se, наведені на рис. 3.7 [47].

Спектри КРС об'ємного скла  $As_2S_3$  (рис. 3.7 крива 1) містить інтенсивну смугу при  $340\text{ см}^{-1}$ , обумовлену коливаннями атомів As і S у тригональних пірамідах  $AsS_3$ , низку слабких смуг в області  $146\text{--}231\text{ см}^{-1}$  та ряд особливостей при  $312, 340, 362, 380\text{ см}^{-1}$  та  $480\text{ см}^{-1}$ . Слабкі смуги 140 і



$162\text{ см}^{-1}$  виявлені і в кристалічному  $\beta\text{-As}_2\text{S}_3$  [88], а смуги  $182$ ,  $230$  і  $362\text{ см}^{-1}$  обумовлені наявністю в матриці скла гомополярних зв'язків As–As [138], які реалізуються в молекулярних фрагментах  $\text{As}_4\text{As}_4$ . Для цієї молекули характерні лінії при  $182$  та  $230\text{ см}^{-1}$ . Слабка особливість при  $380\text{ см}^{-1}$  може бути віднесена до взаємодії між пірамідами  $\text{AsS}_{3/2}$ .

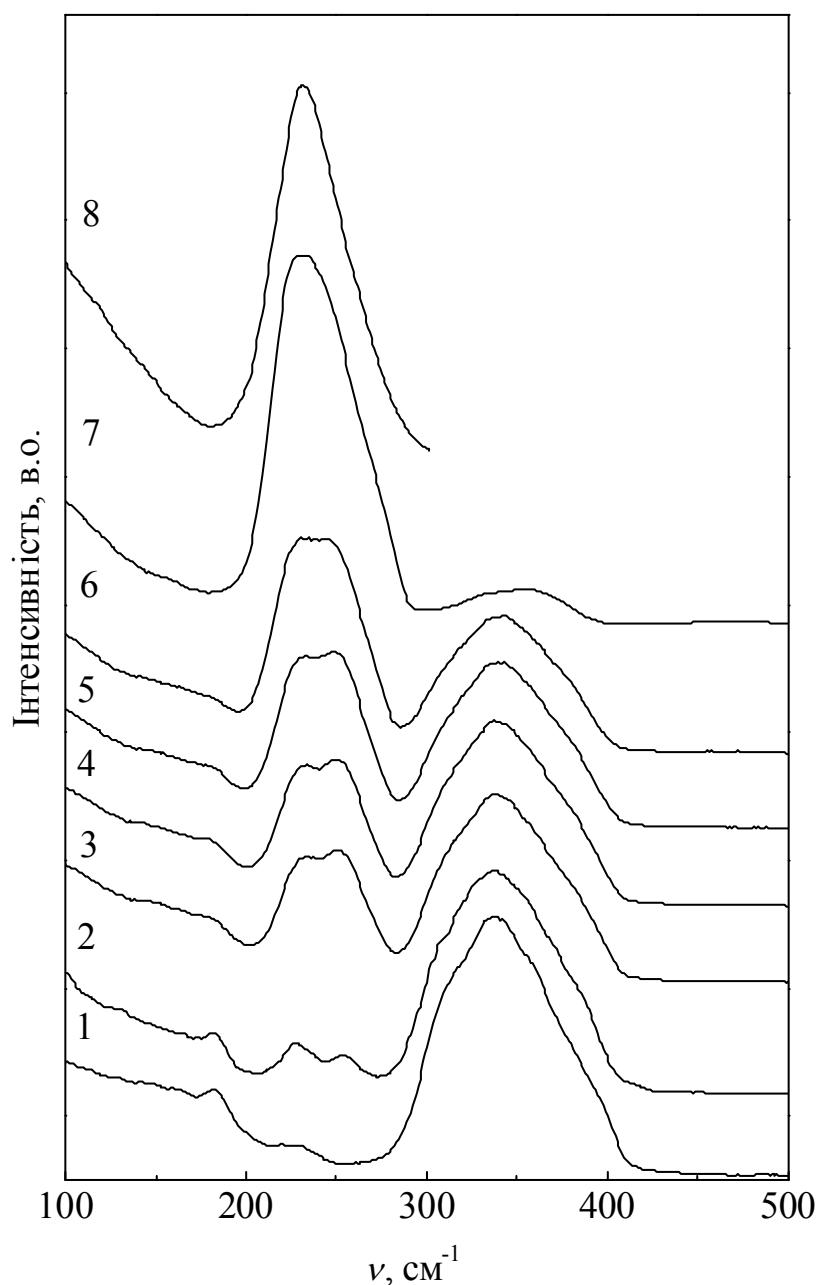


Рис.3.7. Спектри КРС об'ємних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .  $x$ , ат.‰: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 12, 5 - 15, 6 - 20, 7 - 40, 8 - 60.

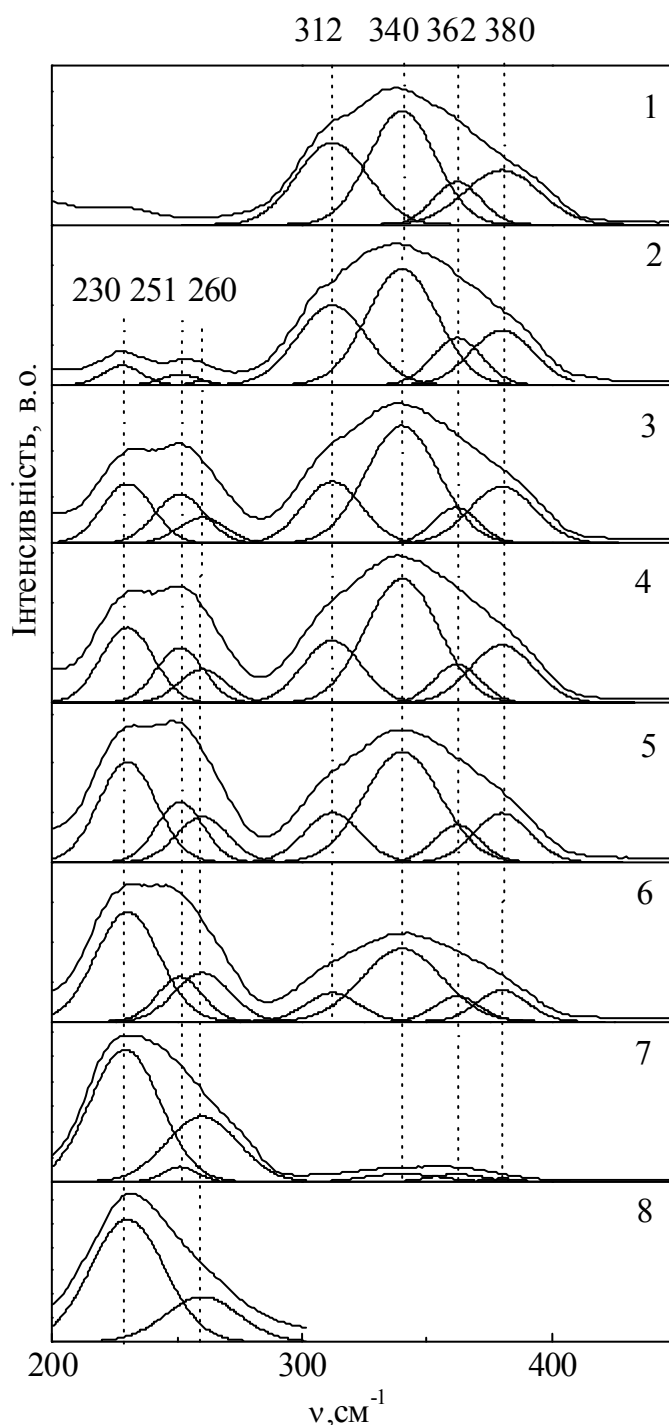


Рис.3.8. Розклад спектрів КРС об'ємних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .  $x$ , ат. %: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 12, 5 - 15, 6 - 20, 7 - 40, 8 - 60.

Спектр КРС склоподібного  $\text{As}_2\text{Se}_3$  містить набагато менше особливостей ніж спектр  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Він виявляє інтенсивну смугу з максимумом при  $230\text{ см}^{-1}$  (рис.3.7, 3.8), яка відповідає симетричним коливанням структурних одиниць  $\text{AsSe}_3$  та особливість в області  $260\text{ см}^{-1}$ ,

яку можна віднести до коливань As-Se-Se-As Слабкі особливості в області  $110\text{--}150\text{ см}^{-1}$  і  $250\text{ см}^{-1}$  пов'язані з наявністю в матриці склоподібного  $\text{As}_2\text{Se}_3$  певної кількості структурних груп із гомополярними зв'язками [138].

При переході від подвійних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}(\text{Se})_{60}$  до потрійних  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  спектри КРС дещо ускладнюються. Вони виявляють двомодовий характер (рис.3.8). Спектри містять, в основному, дві інтенсивні смуги, максимуми яких знаходяться майже при тих же частотах, що й для  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Це свідчить про переважаючу роль структурних одиниць  $\text{AsS}_{3/2}$  і  $\text{AsSe}_{3/2}$  у формуванні матриці стекол системи As-S-Se.

При переході від  $\text{As}_2\text{S}_3$  до  $\text{As}_2\text{Se}_3$  інтенсивність першої монотонно зменшується а другої збільшується. Після розкладу спектрів КРС  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  бачимо що максимуми основних смуг знаходяться при  $230\text{--}250$  та  $338\text{ см}^{-1}$ . При зміні вмісту селену вони зміщуються. Різниця у положенні максимумів цих смуг з їхнім положенням у склоподібних  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$  свідчить про взаємний вплив структурних угруповань  $\text{AsS}_{3/2}$  і  $\text{AsSe}_{3/2}$  і появу змішаних структурних пірамідальних одиниць  $\text{AsS}_2\text{Se}$  або  $\text{AsSSe}_2$ , хоча імовірність перших дуже мала. Обидві смуги є асиметричними. При цьому частотне положення особливостей високочастотної області спектра, яка відповідальна за сульфідну підсистему, практично зберігається ( $312$ ,  $340$ ,  $362$  і  $380\text{ см}^{-1}$ ).

Дещо складнішим є характер зміни спектра в області, відповідальній за селенідну підсистему. В області основного максимуму  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $230\text{ см}^{-1}$ ) знаходяться й особливості, характерні для  $\text{As}_2\text{S}_3$ . В спектрі КРС об'ємних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  виявлені смуги при  $183$ ,  $230$ ,  $251$  і  $260\text{ см}^{-1}$ . Смуку в області  $230\text{ см}^{-1}$  можна віднести до коливань пірамід  $\text{AsSe}_{3/2}$ . Смуку  $183\text{ см}^{-1}$  можна приписати структурним групам, що містять гомополярні зв'язки As-As. Смука при  $251\text{ см}^{-1}$  зумовлена присутністю структурних угруповань  $\text{AsSSe}_2$ . Особливість при  $260\text{ см}^{-1}$  – з Se-Se коливаннями в структурах As-Se-Se-As [139].

Спектри КРС об'ємних стекол  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-y}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$  наведені на рис.3.9. Видно, що при введенні  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  в  $\text{As}_2\text{S}_3$  і при збільшенні його концентрації, максимум основної смуги ( $340\text{ см}^{-1}$ ) зміщується у низькочастотну область спектра (до  $306\text{ см}^{-1}$ ) для скла  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{70}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{30}$  (рис.3.9, крива 7). Це свідчить про поступову заміну атомів As атомами Sb в тригональних пірамідах  $\text{AsS}_{3/2}$  [48]. При цьому проходить руйнування мостикових зв'язків As–S–As і, можливо, утворення змішаних мостиків As–S–Sb.

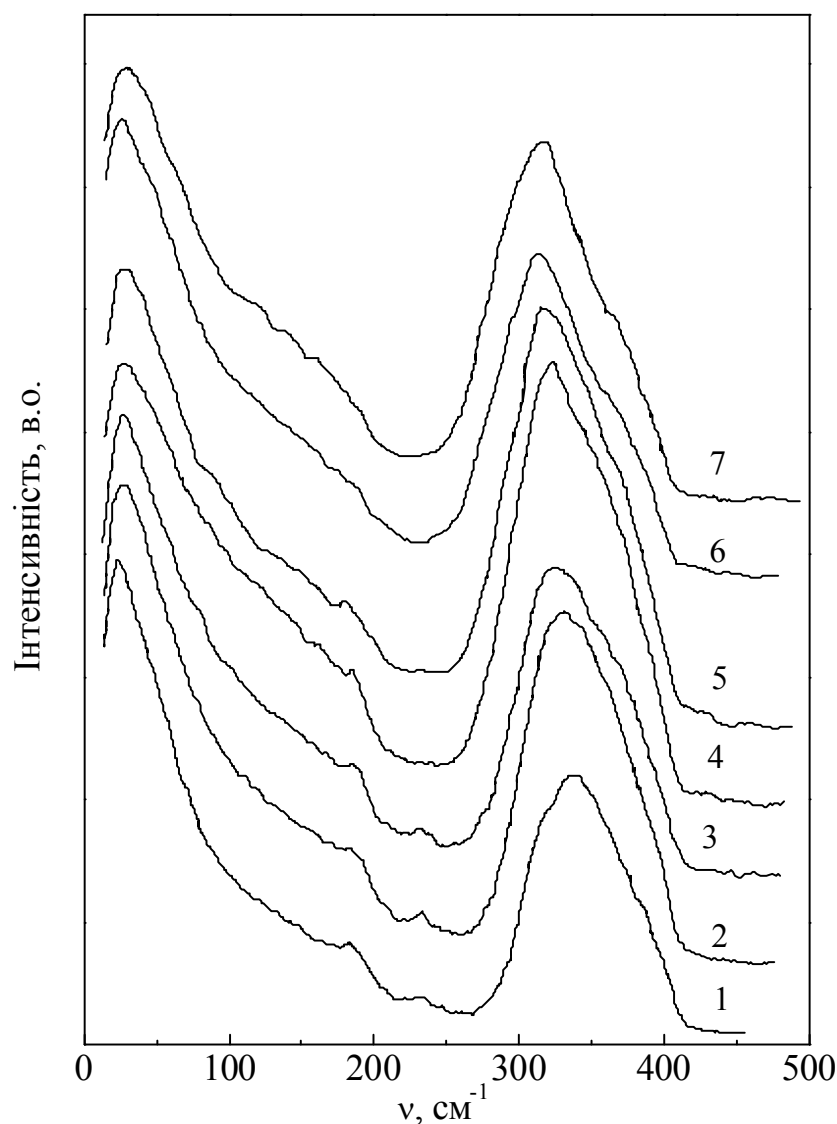


Рис.3.9. Спектри КРС стекол  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-y}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ , ат. %: 1-3, 2-5, 3-10, 4-15, 5-20, 6-25, 7-30.

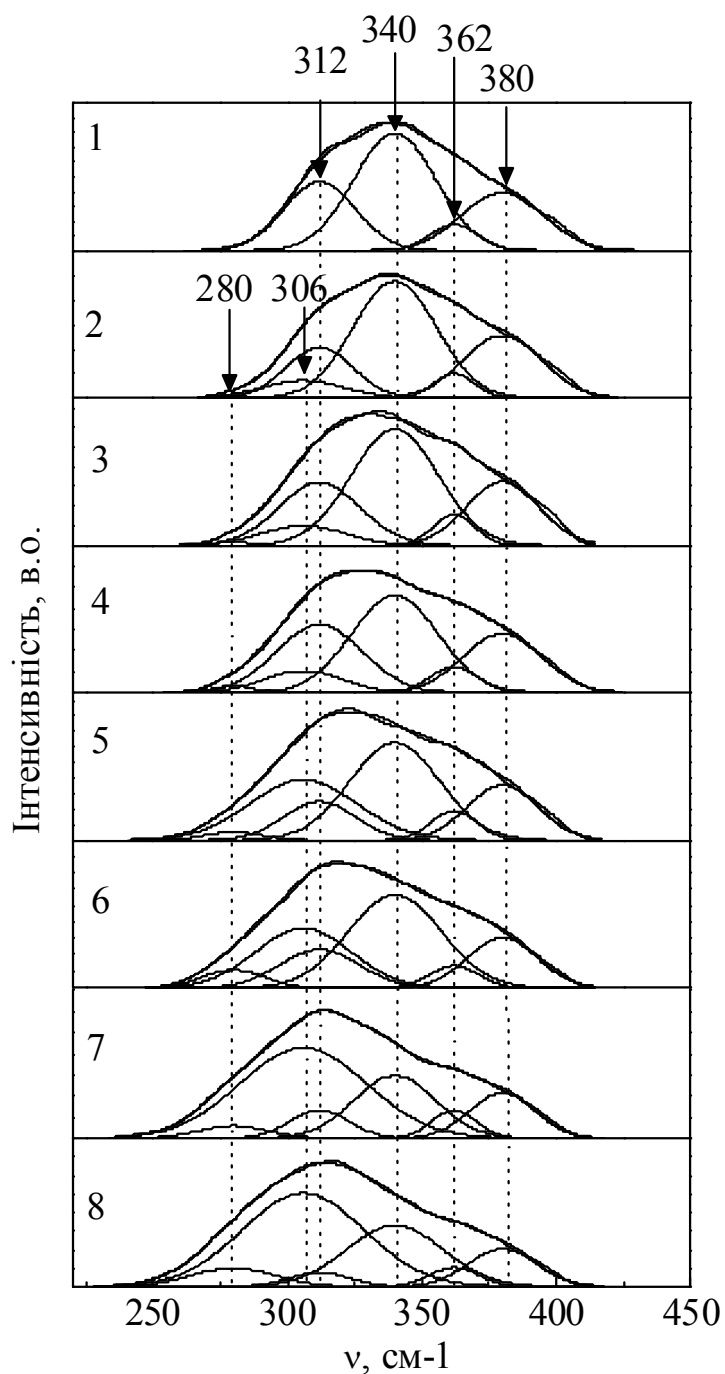


Рис.3.10. Аналіз спектрів КРС стекол  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-y}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ , у, ат.‰: 1-3, 2-5, 3-10, 4-15, 5-20, 6-25, 7-30.

Про утворення таких змішаних мостиків може свідчити поява в спектрах КРС об'ємних стекол системи As-Sb-S слабкої особливості при  $280\text{ см}^{-1}$ . Із збільшення вмісту Sb у складі стекол інтенсивності смуг при  $182$  і  $230\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.9, крива 1), які свідчать про наявність в матриці скла

структурних груп з гомополярними зв'язками As–As, зменшується. Зменшується при цьому і інтенсивність особливостей в області частот більше  $360\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.9, 3.10).

Таким чином, одержані дані дозволяють зробити висновок про мікрогетерогенну будову об'ємних стекол  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-y}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ . Їх матриця побудована переважно тригональними пірамідами  $\text{AsS}_{3/2}$  і  $\text{SbS}_{3/2}$ , містить молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками, концентрація яких зменшується із збільшенням вмісту Sb у складі стекол.

### Висновки до розділу 3.

1. Встановлено, що зміна структурно-чутливих параметрів стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$ , визначених із спектрів МБР, при варіації складу в цілому відображає ступінь розвитку флуктуаційних неоднорідностей густини та концентрації в них. Показано, що мікронеоднорідна будова має флуктуаційне походження, яке забезпечує нерегулярність густини і, відповідно, показника заломлення цих сплавів та визначає механізм оптичних втрат в них.
2. Показано, що концентраційні залежності коефіцієнта екстинкції  $\alpha_{MB}$  і співвідношення Ландау-Плачека  $R_{Л-П}$  для стекол системи As-S-Se носять монотонно зростаючий характер, що вказує на збільшення ізобаричних флуктуацій концентрації. Симбатна поведінка концентраційних залежностей  $R_{ЛП}$  та  $\alpha_{MB}$  виявлена і для стекол системи As-Sb-S. Незначне їх зменшення при  $y \leq 8$  свідчить про посилення зв'язності структурного каркасу стекол при заміщенні атомів As на Sb.
3. Виявлено, що 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.
4. 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  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$  та  $\text{SbS}_{3/2}$ , які пов'язані між собою через двічі координовані атоми халькогену, і містить значну кількість структурних угруповань із гомополярними зв'язками As-As, S-S, Se-Se.

## РОЗДІЛ 4.

### ПРОЦЕСИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ, ТЕМПЕРАТУРНЕ ТА СТРУКТУРНЕ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ As-S-Se ТА As-Sb-S

#### 4.1. Оптичні властивості об'ємних стекол $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ в області власного поглинання

Проведені дослідження показали, що спектрально-температурні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha(h\nu)$  у об'ємних стеклах  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  (рис. 4.1-4.2) в області краю власного поглинання в інтервалі температур 77-330 К відповідають експоненціальній залежності:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{E_g^*(X, T) - h\nu}{W(X, T)} \right], \quad (4.1)$$

де  $\alpha_0$  – емпіричний параметр,  $E_g^*(X, T)$  – оптична ширина забороненої зони, яка визначалась на рівні поглинання  $\alpha_0 = 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $h\nu$  – енергія фотонів,  $W(X, T)$  – енергетична ширина експоненціального краю поглинання. Параметр  $W(X, T)$  у виразі (4.1) характеризує протяжність хвостів густини станів усередині оптичної ширини забороненої зони. Його можна розглядати як міру розупорядкування матеріалу. Згідно формалізму, запропонованому в [129, 140, 141], енергетична ширина краю поглинання є мірою розупорядкування і у загальному випадку відображає вклад статичного і динамічного розупорядкувань. Значення параметра  $W(X, T)$  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 еВ (рис. 4.1). При цьому енергетична ширина експоненціального краю поглинання



(величина, обернена нахилу краю поглинання) 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. 4.3).

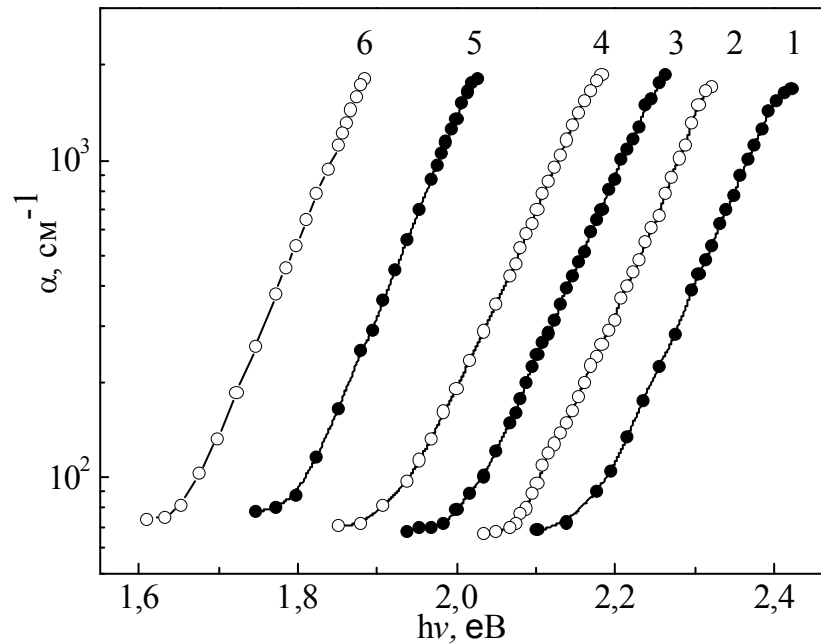


Рис. 4.1. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  при  $T = 300$  К при різних значеннях  $x$ , ат.‰: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 12, 4 - 15, 5 - 30, 6 - 50.

На рис. 4.2 наведені залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від енергії фотонів  $h\nu$  для об'ємних стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  в інтервалі температур 77-330 К.

Видно, що криві для різних температур добре апроксимуються прямими лініями у напівлогарифмічних координатах. З ростом температури в інтервалі  $T \leq T^*$  спостерігається паралельне зміщення прямих, які описують спектральні залежності коефіцієнта поглинання. При подальшому збільшенні температури  $T > T^*$ , експериментальні прямі продовжують зміщуватись у низькоенергетичному напрямку, але стають більш пологими. Така зміна форми краю поглинання (тобто зміна його енергетичного положення та нахилу краю) при заміщенні  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$  визначається впливом композиційного розупорядкування [14].

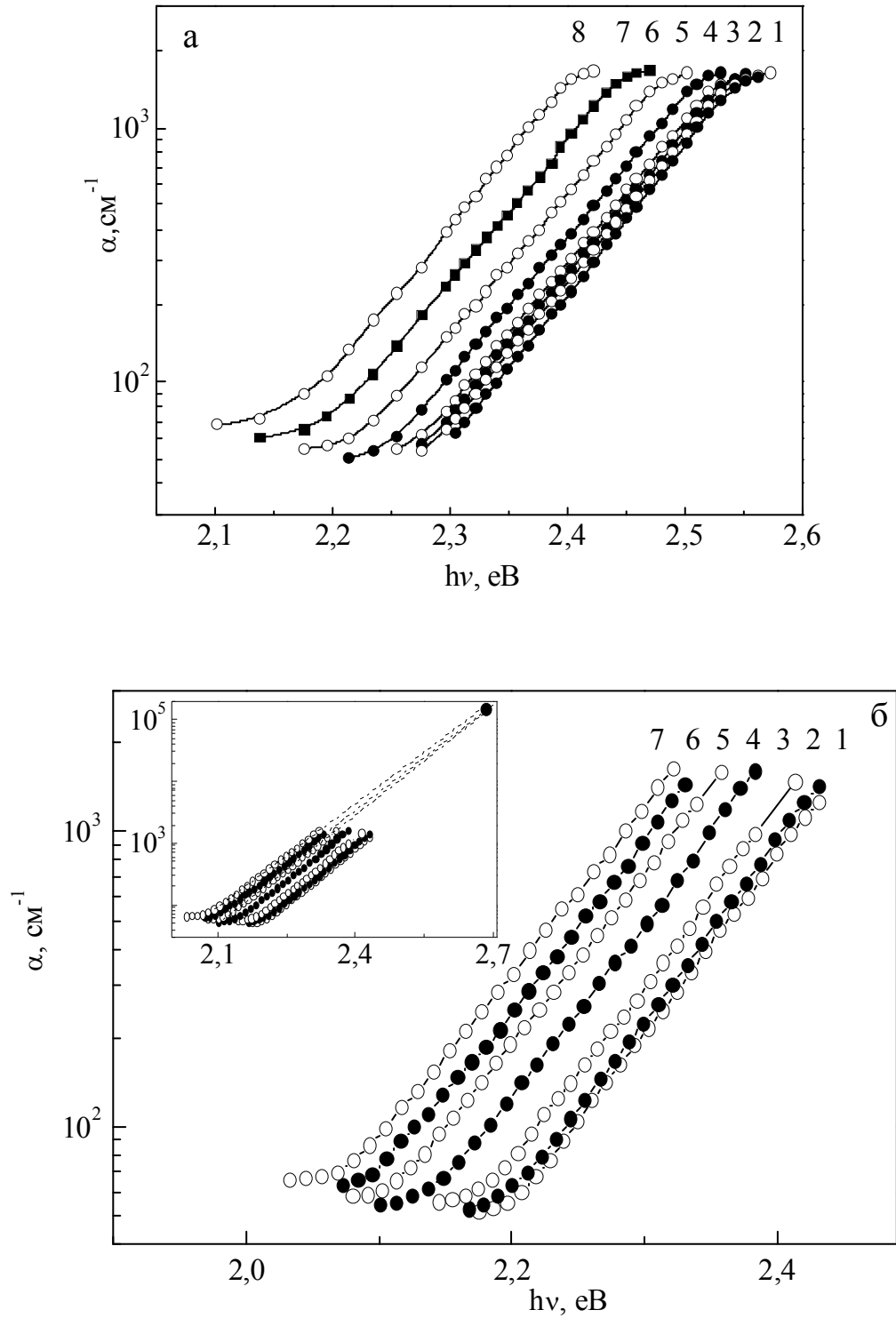


Рис. 4.2 Спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  (а) та  $\text{As}_{40}\text{S}_{55}\text{Se}_5$  (б) при різних температурах.  $T$  К: 1 – 77, 2 – 85, 3 – 100, 4 – 120, 5 – 150, 6 – 200, 7 – 250, 8 – 300.

Зменшення  $E_g^*$  визначається парціальними вкладами значень величин оптичної ширини забороненої зони вихідних компонент (рис. 4.3, вкладка). Незначне відхилення залежності  $E_g^*(x)$  від лінійного закону має структурне походження та свідчить про статистичний характер розподілу структурних угруповань в матриці скла, а також про наявність в ній певної кількості молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками. Таке відхилення пов'язане з перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними зв'язками і різницею електронегативностей катіонів або аніонів (компонент S и Se), пропорційних флуктуаціям потенціалу.

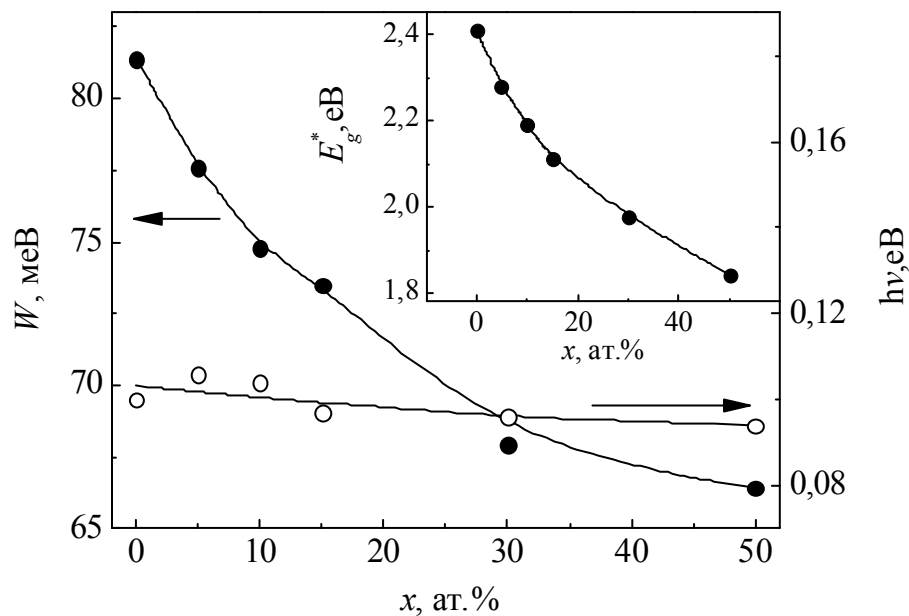


Рис.4.3. Концентраційні залежності параметрів краю поглинання енергетичної ширини краю  $W$ , енергії ефективного фонону  $\hbar\omega$  та оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  об'ємних стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .

Температурні залежності  $E_g^*(T)$  та  $W(T)$  для стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  наведені на рис.4.4. Величину  $dE_g^*/dT$  визначали по нахилу лінійної частини температурної залежності  $E_g^*(T)$ , яка в області низьких температур є нелінійною [54]. Температурні зміни оптичної ширини забороненої зони напівпровідників, як відомо, визнаються двома вкладками – тепловим

розширенням та електрон-фононою взаємодією (ЕФВ). В [68] показано, перший вклад у загальну температурну зміну оптичної ширини забороненої зони складає величину порядку 20%, однак у першому наближенні ним можна знехтувати. Температурна залежність  $E_g^*$  за рахунок ЕФВ може бути описана в моделі Ейнштейна за допомогою співвідношення [142, 143]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (4.2)$$

де  $E_g^*(0)$  – оптична ширина забороненої зони при 0 К,  $S_g^*$  – безрозмірна постійна,  $\theta_E$  – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих осциляторів. Параметри  $E_g^*(0)$ ,  $S_g^*$  і  $\theta_E$  наведені в табл. 4.1. З рис.4.4 видно, що  $E_g^*$  зменшується, а  $W$  збільшується з підвищенням температури. Така поведінка залежностей  $E_g^*(T)$  і  $W(T)$  викликана зміною співвідношення між вкладами статичного структурного та температурного розупорядкування [141, 144].

Для розділення вкладу різних типів розупорядкувань у значення  $W(T)$  застосовувалась методика, запропонована в [144]. При цьому використовувалось відоме співвідношення, яке добре описує температурну залежність  $W$  [142, 143]:

$$W = W_0 + W_1 \left[ \frac{1}{\exp(\Theta_E / T) - 1} \right], \quad (4.4)$$

Тут  $W_0$  і  $W_1$  – сталі величини,  $\theta_E$  – температура Ейнштейна. Порівнюючи співвідношення (4.3) і (4.4) знаходимо, що для досліджених стекл відносна зміна величин температурного та статичного структурного розупорядкувань при  $T = 300$  К знаходиться в інтервалі значень  $W_1 = 4 \div 7$  меВ та  $W_0 = 62 \div 78$  меВ відповідно.

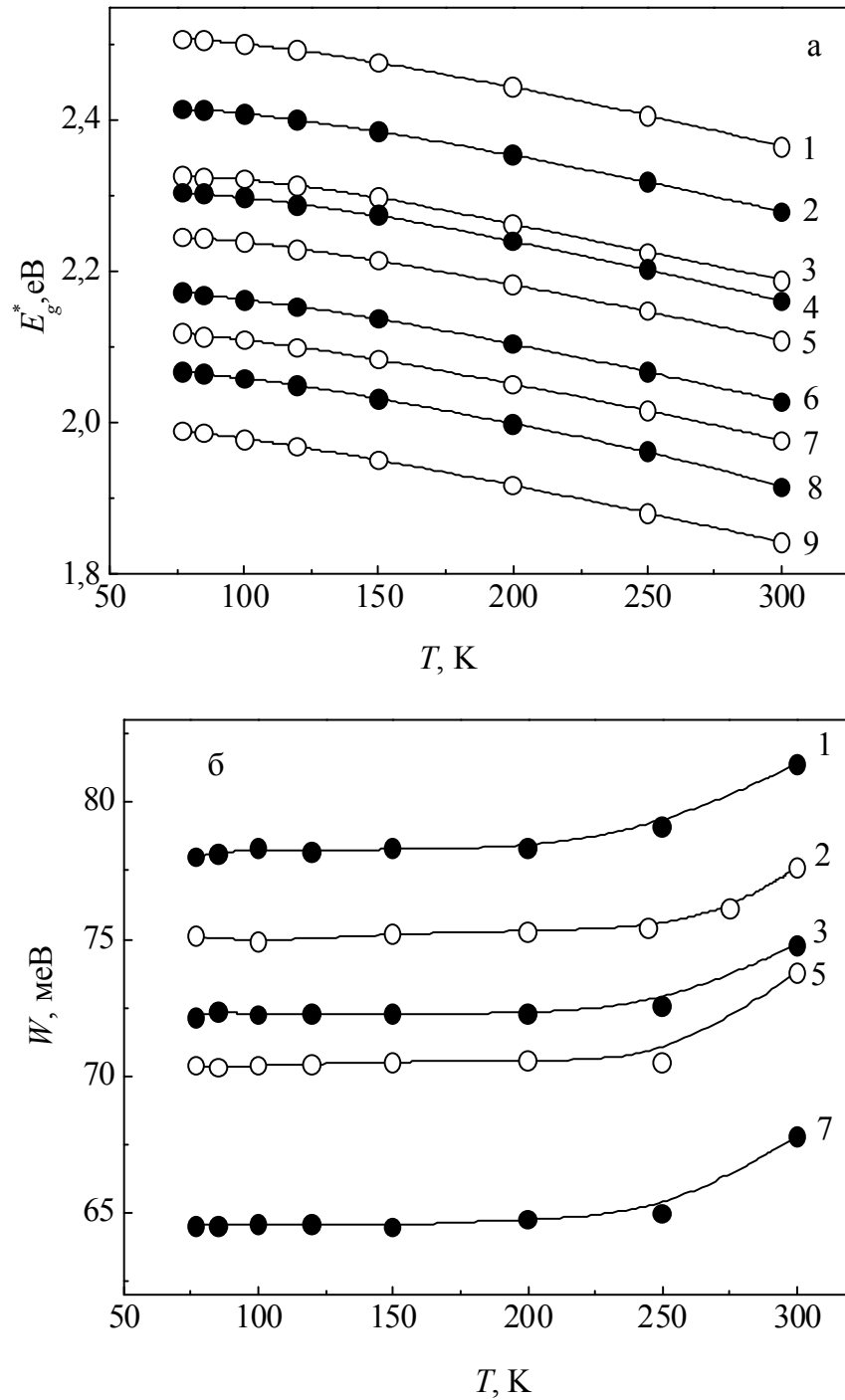


Рис.4.4. Температурні залежності оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  (а) і енергетичної ширини краю поглинання  $W$  (б) об'ємних стекел  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .  $x$ . ат. %: 1–0, 2–5, 3–10, 4–12, 5–15, 6–20, 7–30, 8–40, 9–50 (Суцільними лініями представлені розраховані залежності, отримані за допомогою співвідношень (2) і (4)).

Таблиця 4.1

Параметри моделі Ейнштейна та ЕФВ стекло  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ 

$x$ , ат. %	$E_g(0)$ , eV	$S_g$	$\theta_E$ , K	$W_0$ , meV	$W_1$ , meV	$\sigma_0$	$\hbar\omega_p$ , meV
0	2.5116	10.71	355.4	77.8	6.28	0.64	66.1
5	2.4189	10.22	353.8	74.7	4.52	0.71	72.1
10	2.3314	10.55	353.2	71.9	4.59	0.72	69.1
12	2.308	11.096	368.3	74.3	3.58	0.74	76.6
15	2.2505	9.968	332.04	70.1	4.95	0.7	66.1
20	2.1766	10.17	317.33	73.1	3.77	0.71	70.1
30	2.123	9.849	310.81	64.3	4.29	0.75	62.1
40	2.071	11.04	344.83	85.5	6.06	—	—
50	1.997	9.498	261	62.5	3.86	0.75	60.1

Оцінити енергію ефективного фонона можна по температурній залежності параметра  $\sigma = \frac{kT}{W}$ , який характеризує нахил краю поглинання [144]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left( \frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot th \left( \frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right). \quad (4.5)$$

Тут  $\hbar\omega_p$  – енергія ефективного фонона,  $\sigma_0$  – параметр, пов'язаний з постійною ЕФВ  $g$  співвідношенням  $\sigma_0 = \frac{2}{3}g$  [144]. Для склоподібних сплавів  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  значення параметра  $\sigma_0 < 1$ . Це свідчить про сильну електрон-фононну взаємодію в досліджуваних матеріалах [29, 35, 145, 146]. Встановлено, що зі збільшенням вмісту селену у складі стекло  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  параметр  $\sigma_0$  зростає, тобто ЕФВ зменшується але залишається сильною.

Параметр  $\hbar\omega_p$  має максимальне значення при  $x = 12$ . Однак перехід  $S \rightarrow Se$  слабо впливає на зміну енергії ефективного фонона (рис.4.1).

#### 4.2. Край фундаментального поглинання стекол системи $As_{40-y}Sb_yS_{60}$

На рис.4.5 наведені спектральні залежності коефіцієнта поглинання об'ємних стекол  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  різних складів. Видно, що збільшення вмісту сурми призводить до зсуву спектрів поглинання у довгохвильову область спектра при незначній зміні нахилу [16, 19, 20, 46, 48]. Це свідчить про зменшення  $E_g^*$  при переході від  $As_2S_3$  до  $Sb_2S_3$ .

На рис. 4.6 наведені спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекол  $As_{36}Sb_4S_{60}$  і  $As_{38}Sb_{12}S_{60}$  при різних температурах. З підвищенням температури в інтервалі  $T \leq T^*$  спостерігається паралельне зміщення прямих, які описують спектральні залежності коефіцієнта поглинання. При подальшому збільшенні температури  $T > T^*$ , нахил краю поглинання стає більшим, тобто збільшується розупорядкування.

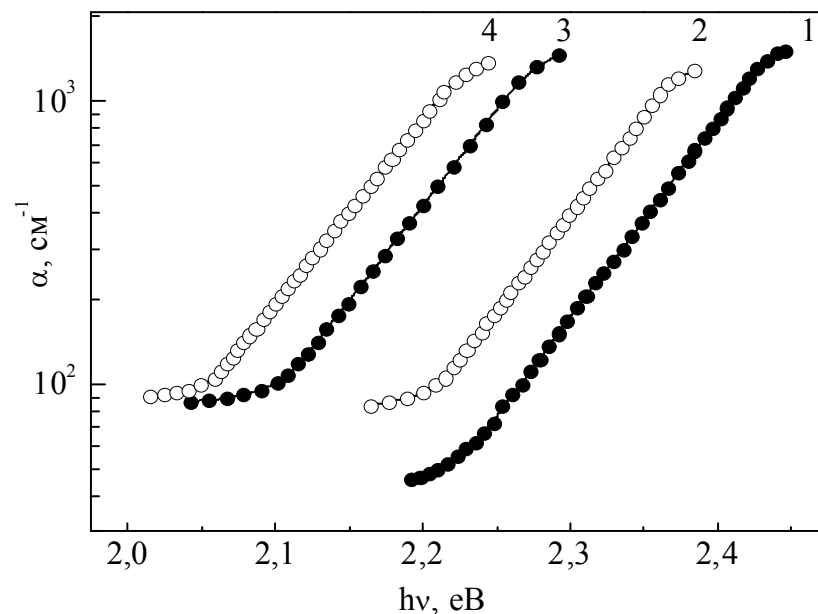


Рис.4.5. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекол  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  при  $T = 300$  К.  $y$ , ат. %: 1 – 1.2, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 12.

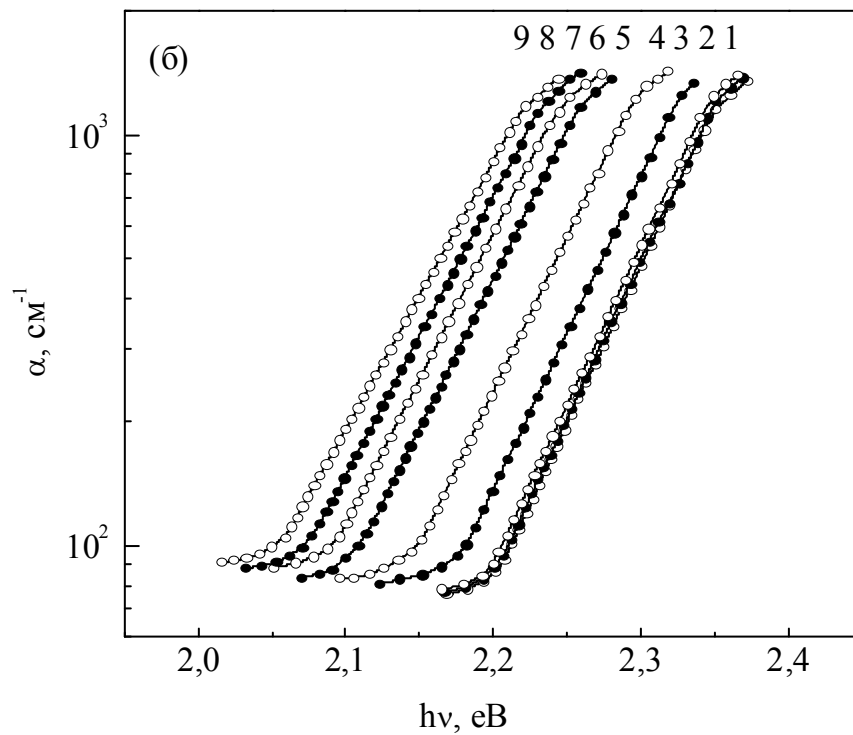
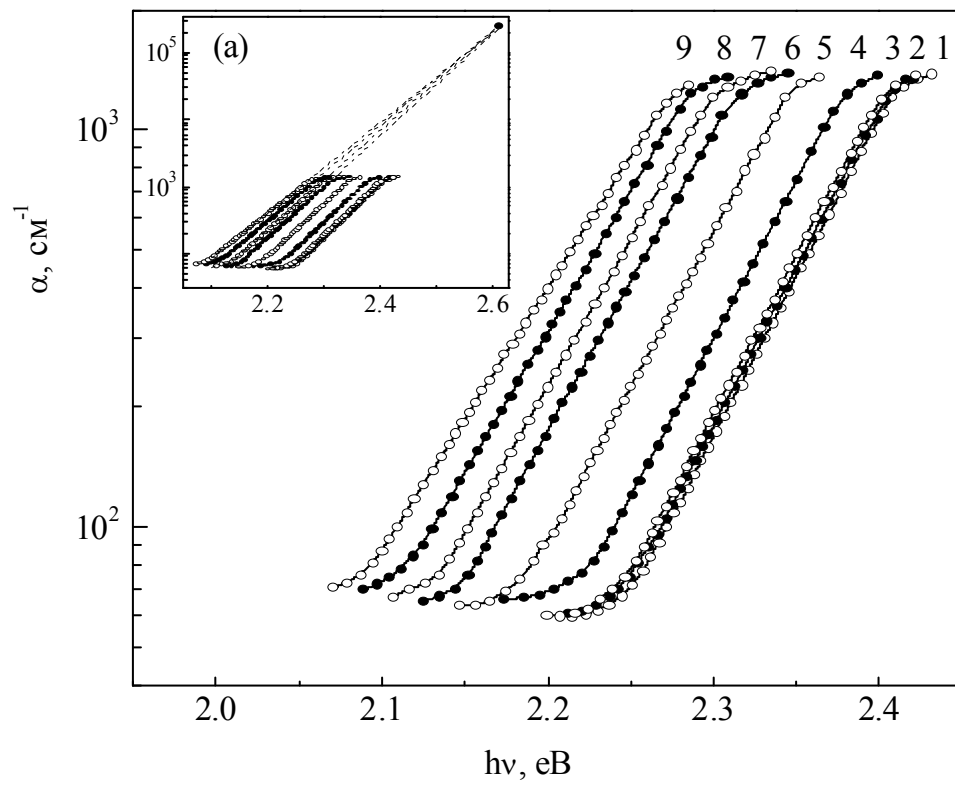


Рис.4.6. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекол  $\text{As}_{36}\text{Sb}_6\text{S}_{60}$  (а) и  $\text{As}_{38}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60}$  (б). Т, К: 1 – 77, 2 – 85, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 270. 8 – 285. 9 – 300.



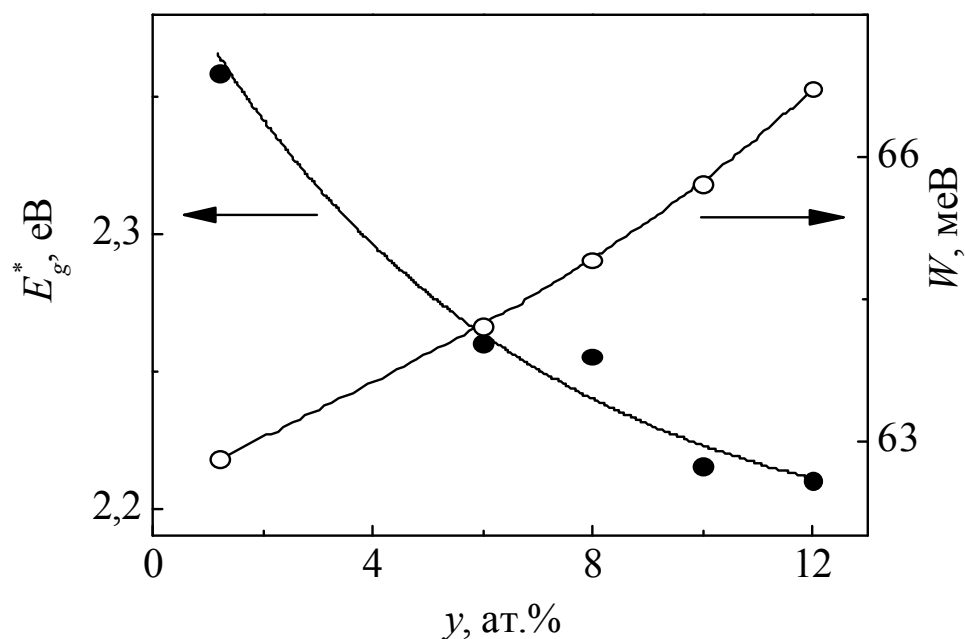


Рис.4.7. Концентраційні залежності параметрів краю поглинання енергетичної ширини краю  $W$  та оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  об'ємних стекол  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$ .

Залежність величини оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  і енергетичної ширини краю поглинання  $W$  від складу для досліджуваних стекол представлена на рис.4.7. Заміщення атомів миш'яку атомами сурми призводить до зсуву краю в низькоенергетичну область більш ніж на 0.2 еВ. Зменшення оптичної ширини забороненої зони при зміні складу визначається співвідношенням парціальних вкладів величин оптичної ширини забороненої зони вихідних компонент ( $E_g^* = 2.41$  еВ для  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $E_g^* = 1.61$  еВ для  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) [147]. Згідно [148, 149] нелінійна залежність  $E_g^*(y)$  характерна для стекол із мікрогетерогенною будовою.

Температурний вплив на оптичну ширину забороненої зони викликаний двома ефектами: тепловим розширенням, обумовленим ангармонізмом коливань атомів, та електрон-фононою взаємодією, яка відображає температурну залежність розподілу фононів (рис. 4.8) [58, 140].

Варшні запропонував наступну формулу для описання залежності ширини забороненої зони від температури [140]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma \cdot T^2}{\Theta + T}; \quad (4.6)$$

Тут  $\gamma$  – емпіричний параметр, а  $E_g(0)$  і  $\Theta$  – ширина забороненої зони (при  $T = 0$  K) і дебаївська температура при температурі абсолютного нуля відповідно. При високих температурах можна використовувати лінійну апроксимацію

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta T, \quad (\beta = \frac{\partial E_g}{\partial T} \text{ – температурний коефіцієнт ширини}$$

забороненої зони). В рамках однофонного наближення і теорії збуджень другого порядку температурна залежність ширини забороненої зони може бути представлена у вигляді [150]

$$E_g(T) = E_g(0) - A \cdot \langle n \rangle. \quad (4.7)$$

Тут  $A$  – параметр Фена,  $\langle n \rangle$  – фактор Бозе-Ейнштейна для фононів з енергією  $\hbar\omega$ . Використовуючи формалізм, запропонований у роботі [64], який на межі високих температур дає взаємозв'язок між параметрами виразів (4.6) і (4.7), проведена оцінка енергій ефективних фононів, що відповідають за зсув граничних рівнів енергетичних зон (табл. 4.2). Отримані значення  $\hbar\omega$  відповідають спектрам оптичних фононів цих сплавів [151]. Параметри  $\sigma_0$  та  $\hbar\omega$  із збільшенням вмісту сурми зменшуються. Це засвідчує зростання електрон-фононної взаємодії у даних матеріалах.

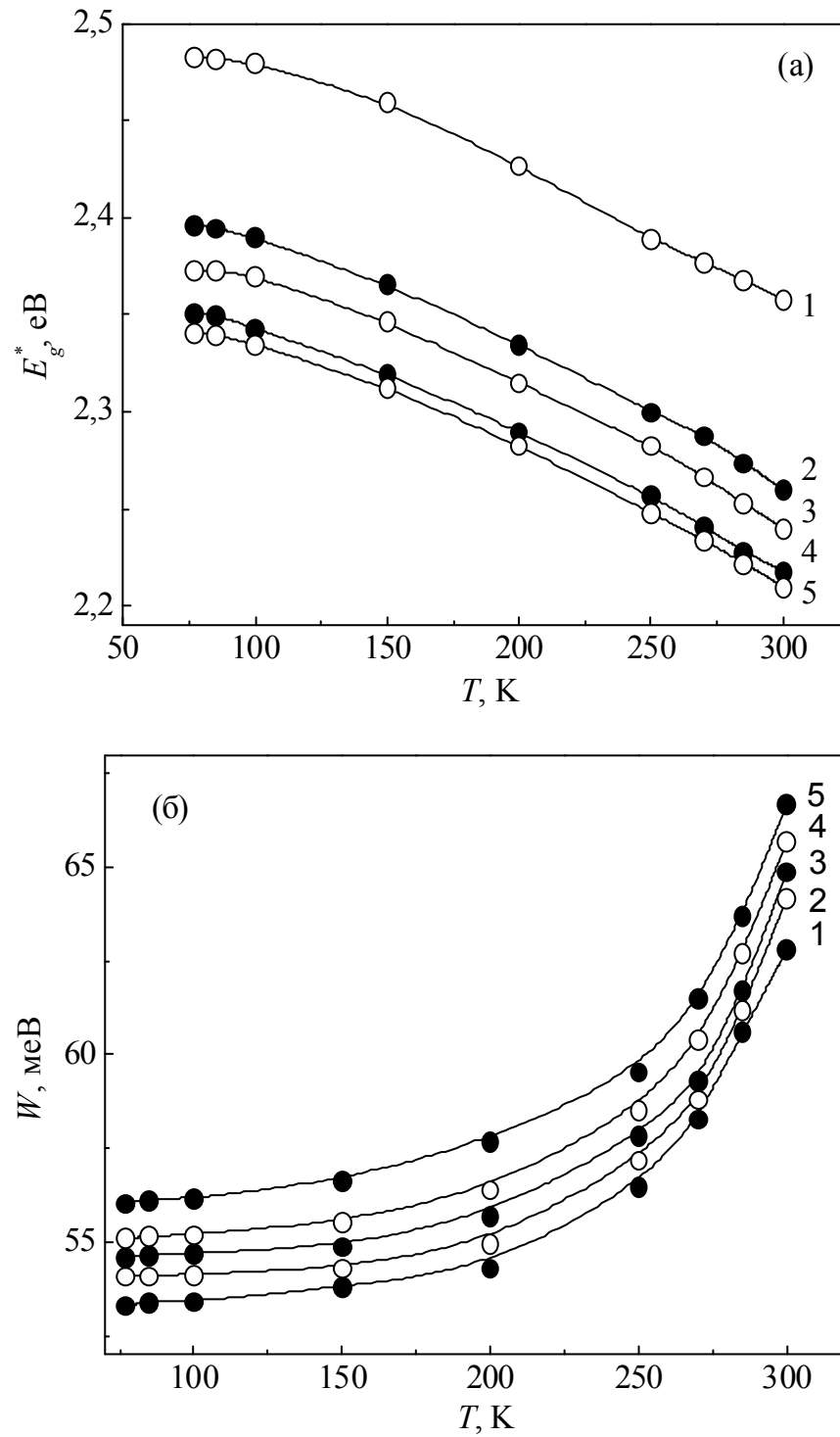


Рис.4.8. Температурна залежність оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  (а) та енергетичної ширини краю поглинання  $W$  (б) для стекол  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$ ,  $y$ , ат. %: 1–1.2, 2–6, 3–8, 4–10, 5–12 19.

Таблиця 4.2.

Параметри моделі Ейнштейна та ЕФВ стеклол  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$ 

Склад	$\text{As}_{38.8}\text{Sb}_{1.2}\text{S}_{60}$	$\text{As}_{34}\text{Sb}_6\text{S}_{60}$	$\text{As}_{32}\text{Sb}_8\text{S}_{60}$	$\text{As}_{30}\text{Sb}_{10}\text{S}_{60}$	$\text{As}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60}$
Параметри					
$E_g^*(0)$ , eV	2.498	2.410	2.402	2.362	2.354
$E_g$ , eV	2.358	2.26	2.255	2.215	2.210
$\Theta_E$ , K	342	348	352	356	365
$\Theta_D$ , K	494	653	769	691	782
$W_0$ , meV	52.3	53.0	54.0	54.4	55.0
$W_1$ , meV	7.9	8.0	8.1	8.4	8.6
$dE_g/dT$ , $10^4$ eV/K	6.8	7.1	7.1	6.8	6.8
$\sigma_0$	0.624	0.611	0.607	0.594	0.588
$\hbar\omega$ , meV	42.5	56.3	66.2	59.6	67.4

### 4.3. Край фундаментального поглинання і ефекти розупорядкування в аморфних плівках $\text{As}_2\text{S}_3$

Для стеклол  $\text{As}_2\text{S}_3$  коефіцієнт поглинання має урбахівську поведінку в інтервалі від  $1 \text{ см}^{-1}$  до  $10^4 \text{ см}^{-1}$  для енергій  $1.9 - 2.3 \text{ eV}$  [89, 152, 153]. При значеннях коефіцієнта поглинання вище  $10^4 \text{ см}^{-1}$ , що спостерігається для плівок, з енергіями більше як  $2.4 \text{ eV}$  для аналізу використовується так звана теорія Тауца [153].

На рис. 4.9 представлені спектри пропускання для аморфних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  у спектральному діапазоні  $400\text{-}800 \text{ нм}$  [18, 21, 22, 40]. При збільшенні температури спостерігається зміщення частини спектрів пропускання у червону область. Крім того, при цьому спостерігається зниження коефіцієнта пропускання. У подальшому експериментальні спектри

пропускання були використані для розрахунку дисперсії показника заломлення  $n$  і коефіцієнта екстинкції  $k$  [18].

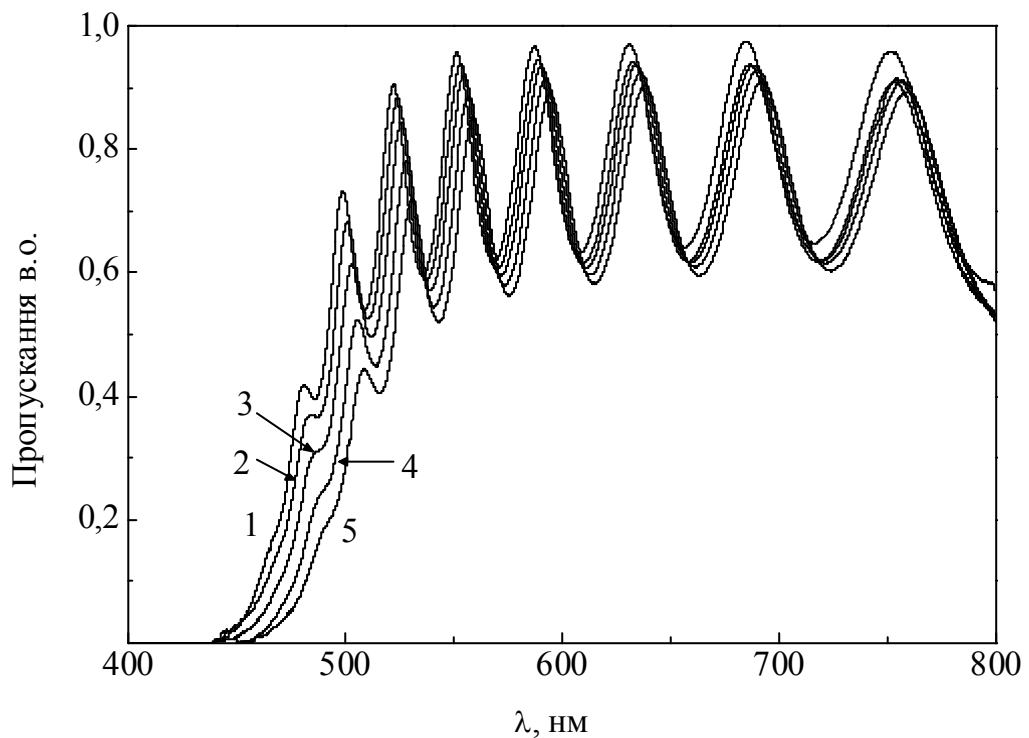


Рис. 4.9. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання для тонких аморфних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250, та (5) 300 К.

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha$ , який визначається як  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , були проаналізовані в експоненціальній області (рис. 4.10). Показано, що температурна поведінка спектрів поглинання в цій області описується відомим правилом Урбаха [154] і визначаються виразом (4.1). Параметри урбахівського краю наведені у табл. 4.3.

Температурну залежність краю поглинання в некристалічних матеріалах, як правило, пов'язані з електрон-фононою взаємодією (ЕФВ). Параметр крутизни  $\sigma$  розраховується з температурних залежностей нахилу краю виходячи з формули Мара (4.5) [144]. Для тонкої плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  значення  $\sigma_0 < 1$  це свідчить про сильну ЕФВ у даному матеріалі [146].

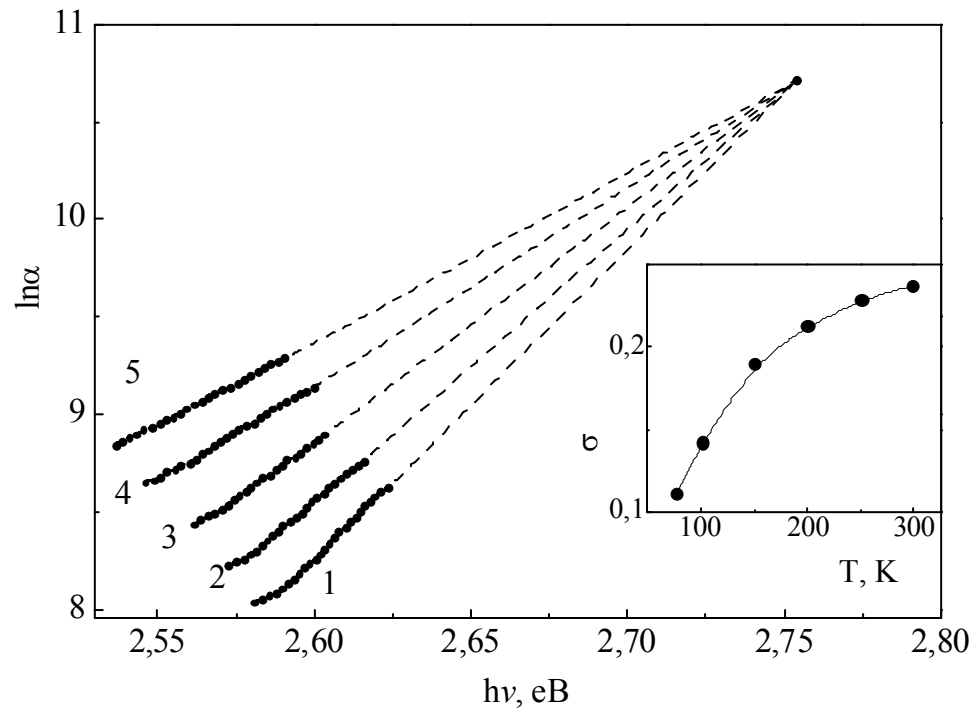


Рис. 4.10. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для аморфних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250, та (5) 300 К. На вставці показана температурна залежність параметра крутизни  $\sigma$ .

Зі спектрів пропускання досліджуваної плівки, за відомою методикою (див. розділ 2.5) розраховано дисперсію показника заломлення (рис. 4.11). В області прозорості дисперсія показника має слабку залежність, а при наближенні до краю пропускання збільшується крутизна зміни показника заломлення. Зсув дисперсії показника заломлення в червону область із зміною температури відповідає зсуву краю поглинання. Температурна зміна показника заломлення при цьому складає  $dn/dT = 2.4 \times 10^{-4}$  при  $\lambda = 750$  нм. Відпал аморфних плівок призводить до збільшення показника заломлення (для свіжоприготованої плівки  $n = 2.421$ , для відпаленої плівки  $n = 2.460$ ).

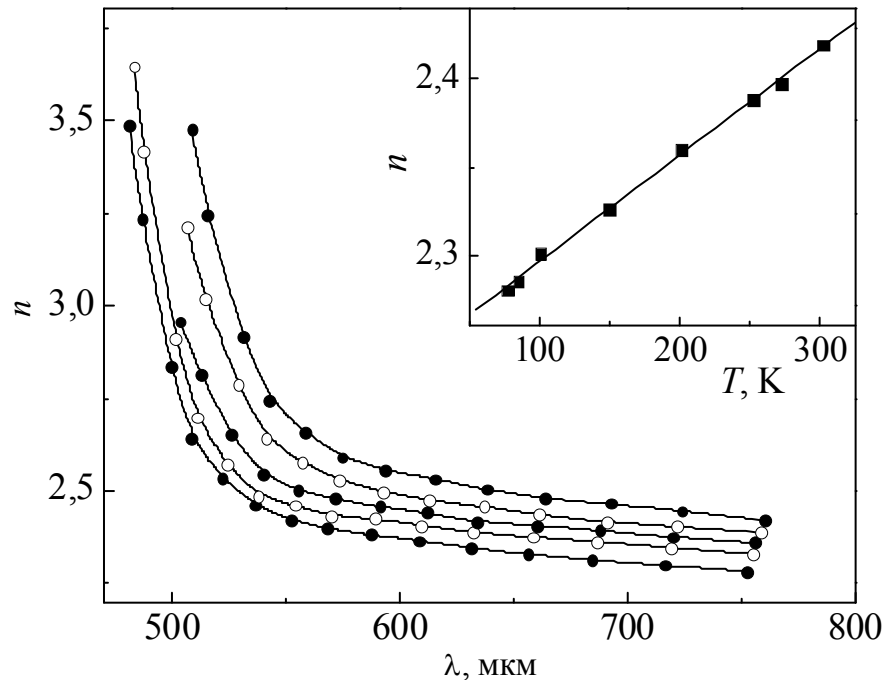


Рис. 4.11. Дисперсія показників заломлення для плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  при різних температурах: 1 – 77, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, та 5 – 300 К. На вставці показана температурна залежність показника заломлення для тонкої плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  при  $\lambda = 750\text{nm}$ .

Таблиця 4.3.

Параметри урбахівського краю поглинання і параметри ЕФВ для скла  $\text{As}_2\text{S}_3$  та свіжоприготованої і відпаленої аморфної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$

Параметр	$g\text{-As}_2\text{S}_3$	невідпалена $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$	відпалена $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$
$\alpha_0, \text{cm}^{-1}$	$2.97 \cdot 10^5$	$5.34 \cdot 10^4$	$9.87 \cdot 10^4$
$E_0, \text{eV}$	2.605	2.754	2.764
$E_g^*, \text{eV}$	2.323	2.318	2.286
$W \text{ meV}$	51.0	109.4	104.2
$\sigma_0$	0.625	0.264	0.301
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	43.9	30.2	42.4
$\theta_E, \text{K}$	510	351	492
$E_g^*(0), \text{eV}$	2.395	2.529	2.442
$S_g^*$	7.6	15.1	15.3

Із температурної поведінки краю оптичного поглинання за відомим правилом Урбаха можна знайти такі параметри як оптична ширина забороненої зони  $E_g^*$  (енергії експоненціального краю поглинання при  $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) і нахил краю оптичного поглинання  $W$  (енергія Урбаха). Температурна залежності оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  та нахилу краю  $W$  наведені на рис.4.12.

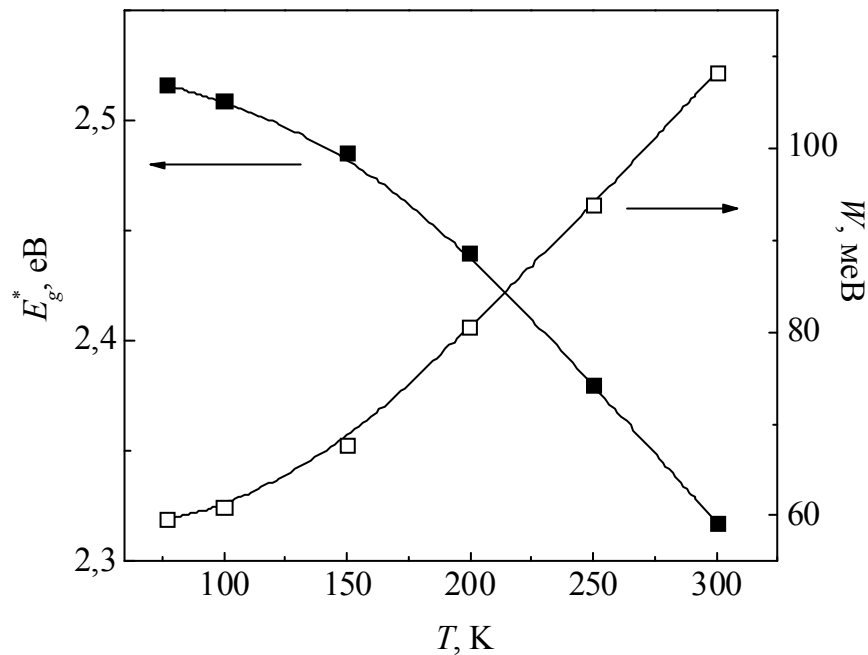


Рис. 4.12. Температурні залежності оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  (1) і нахил краю  $W$  (2) для аморфної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Суцільні і пунктирні лінії проведені за формулами, (4.2) і (4.4) для встановлення експериментальних значень параметрів, які наведені в таблиці 5.1.

Видно, що з підвищенням температури оптична ширина забороненої зони  $E_g^*$  нелінійно зменшується, а нахил краю  $W$  нелінійно зростає. Температурні залежності  $E_g^*$  і  $W$  добре описуються в рамках моделі Ейнштейна (4.2) (див. розділ 4) [143, 155]. Нагадаємо, що  $E_g^*(0)$  і  $S_g^*$  – оптична ширина забороненої зони при 0 K і безрозмірна константа, відповідно,  $\theta_E$  є температура Ейнштейна, яка відповідає середній частоті фононних збуджень системи, не пов'язаних осциляторів;  $W_0$  і  $W_1$  – постійні.



Розраховані параметри  $E_g^*(0)$ ,  $S_g^*$ ,  $\theta_E$  для тонкої плівки наведені в таблиці 4.3.

Поведінка урбахівського краю оптичного поглинання в аморфних матеріалах визначається температурним і структурним розупорядкуваннями. У такому випадку нахил краю  $W$ , який характеризує розмиття краю оптичного поглинання (насправді  $W$  є мірою ступеню розупорядкування), описується рівнянням (4.3) [143, 151]

Температурне розупорядкування виникає через теплові коливань атомів структурної сітки. Структурне розупорядкування в некристалічних матеріалах пов'язане з відсутністю дальнього порядку, наявністю дефектів, неоднорідностей, пор. Абсолютна величина вкладу структурного розупорядкування в нахил краю при  $T = 300$  К становить 57.3 меВ, а його відносний внесок 52.4%.

Порівняння краю поглинання скла і плівки  $As_2S_3$  показує, що, якщо в склі  $As_2S_3$  віяло Урбаха спостерігається при  $T \geq 250$  К (рис. 4.13), то в тонких плівках  $As_2S_3$  воно спостерігається і при низьких температурах (рис.4.10). Такий же характер краю поглинання мають і стекла системи As-S-Se та As-Sb-S (рис.4.2, 4.6). Паралельне довгохвильове зміщення краю оптичного поглинання у цих стеклах і, відповідно, температурна незмінність нахилу краю  $W$  (рис. 4.4.б і 4.8.б) пов'язується нами малим впливом температурного розупорядкування.

Як видно з таблиці 4.3. значення оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  аморфної плівки дещо менше, ніж у об'ємному склі, а у той же час як значення нахилу краю  $W$  для аморфних плівок у два рази більша. При переході від об'ємного скла до аморфної плівки  $As_2S_3$  електрон-фононна взаємодія істотно зростає. Відпал призводить до зсуву спектрів пропускання аморфної плівки у червону область спектра, зменшення оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  а нахил краю оптичного поглинання  $W$  зменшуються, Це свідчить про їх структурне упорядкування.

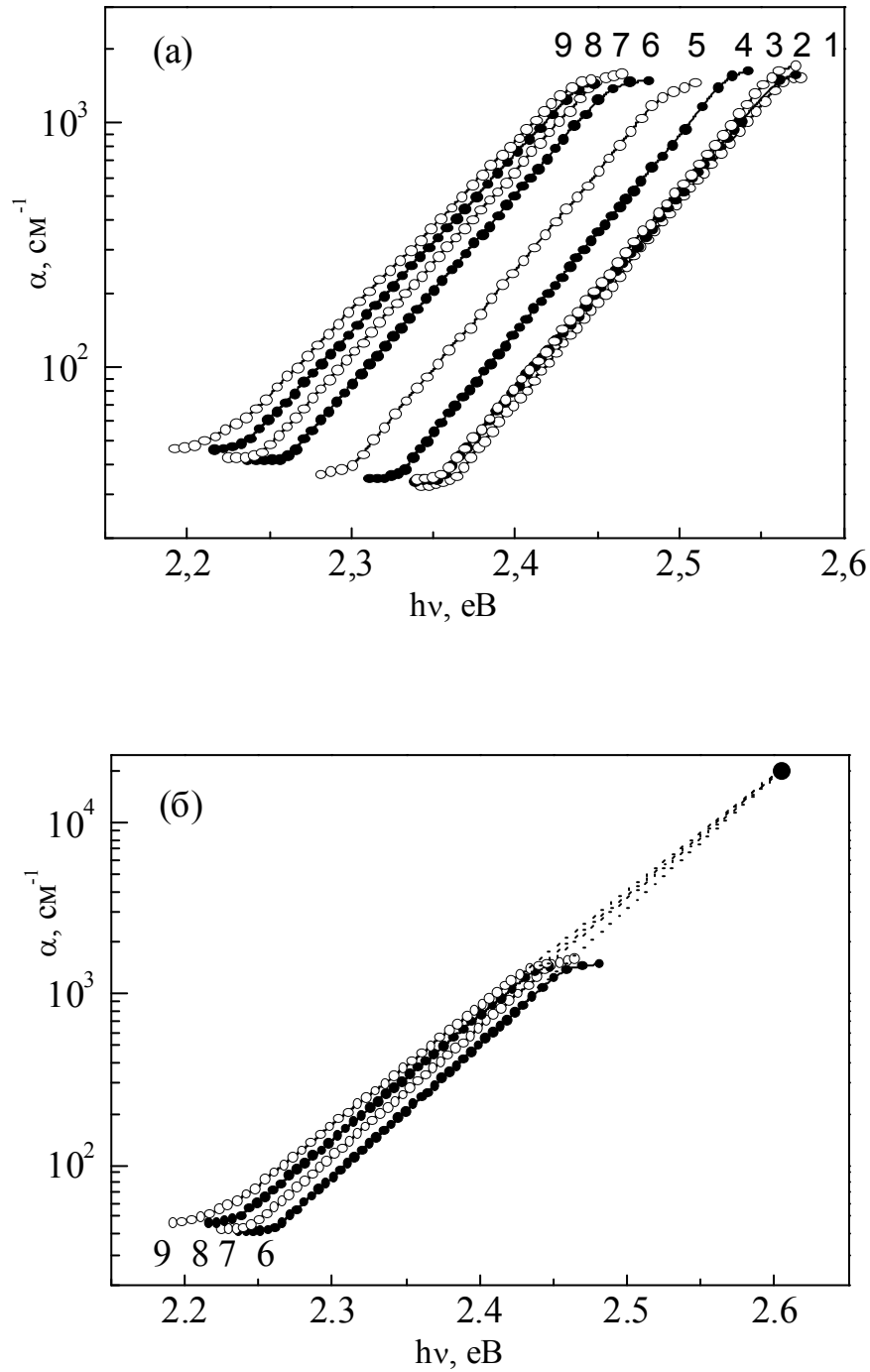


Рис. 4.13. Спектральна залежності коефіцієнта поглинання об'ємного скла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (а), та область виконання правила Урбаха (б) при різних температурах: 1 – 77, 2 – 85, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 270, 8 – 285, 9 – 300 К.

Вклад структурного розупорядкування у нахил краю відпалених аморфних плівок збільшується [18]. Це вказує на теплову стабілізацію

структурних дефектів. Крім того, спостерігається зменшення електрон-фононної взаємодії у відпаленій плівці (параметр  $\sigma_0$ ), а енергія ефективних фононів  $\hbar\omega_p$ , що беруть участь у формуванні урбахівського краю поглинання, збільшується (табл.4.3).

## Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що спектрально-температурні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha(h\nu)$  в об'ємних стеклах і плівках  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  в області краю власного поглинання в інтервалі температур 77-330 К відповідають експоненціальній залежності. Показано, що температурні залежності  $E_g^*$  і  $W$  добре описуються в рамках моделі Ейнштейна.
2. Показано, що для досліджуваних стекол значення параметру  $\sigma_0 < 1$ . Це свідчить про сильну електрон-фононну взаємодію в досліджуваних матеріалах. Зі збільшенням вмісту селену у складі стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  параметр  $\sigma_0$  зростає. ЕФВ зменшується, але залишається сильною. Параметр  $\sigma_0$  із збільшенням вмісту сурми у складі стекол  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  зменшується. Це засвідчує зростання електрон-фононної взаємодії у даних матеріалах. Малі добавки селену та сурми в  $\text{As}_2\text{S}_3$  слабо впливають на величину енергії ефективного фонону.
3. Зроблено порівняння оптичних параметрів скла та плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Показано, що якщо в склі віяло Урбаха спостерігається при  $T \geq 250$  К, то в тонких плівках воно спостерігається і при низьких температурах.
4. Встановлено, що 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-фононної взаємодії  $\sigma_0$  та збільшення енергії ефективних фононів  $\hbar\omega_p$ , що беруть участь у формуванні урбахівського краю поглинання.

## РОЗДІЛ 5.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОІНДУКОВАНИХ ЗМІН ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПЛІВКОВИХ КОНДЕНСАТІВ As-S-Se ТА As-Sb-S

#### 5.1. Спектри пропускання плівкових конденсатів $As_{40}S_{60-x}Se_x$ та $As_{40-y}Sb_yS_{60}$

На рис. 5.1 наведені спектри пропускання свіжоприготованих аморфних плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ . Видно, що при переході від трисульфиду миш'яку до триселеніду миш'яку край поглинання зміщується у довгохвильову область спектра [39, 42, 43, 51, 53]. Зменшення оптичної ширини забороненої зони викликане структурною перебудовою при переході від  $As_2S_3$  до  $As_2Se_3$ . Нахил краю при цьому майже не змінюється. Це означає, що тип структурної матриці при зміні складу аморфних плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  залишається практично незмінним [156-159].

Величину  $E_g$  можна визначити із співвідношення [54]:

$$\alpha(h\nu) \cdot h\nu = B(h\nu - E_g^*)^2, \quad (5.1)$$

яке справедливе в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання  $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $h\nu$  – енергія фотона,  $B$  – константа, яка залежить від матеріалу і характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Значення  $E_g^*$  для аморфних плівок визначене шляхом екстраполяції залежностей  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$  до  $\alpha = 0$  (рис.5.2). Одержане значення оптичної ширини забороненої зони для плівки  $As_{40}S_{60}$  (2.385 eV) добре співпадає із величиною  $E_g^*$  наведеною в [89] (2.38 eV).

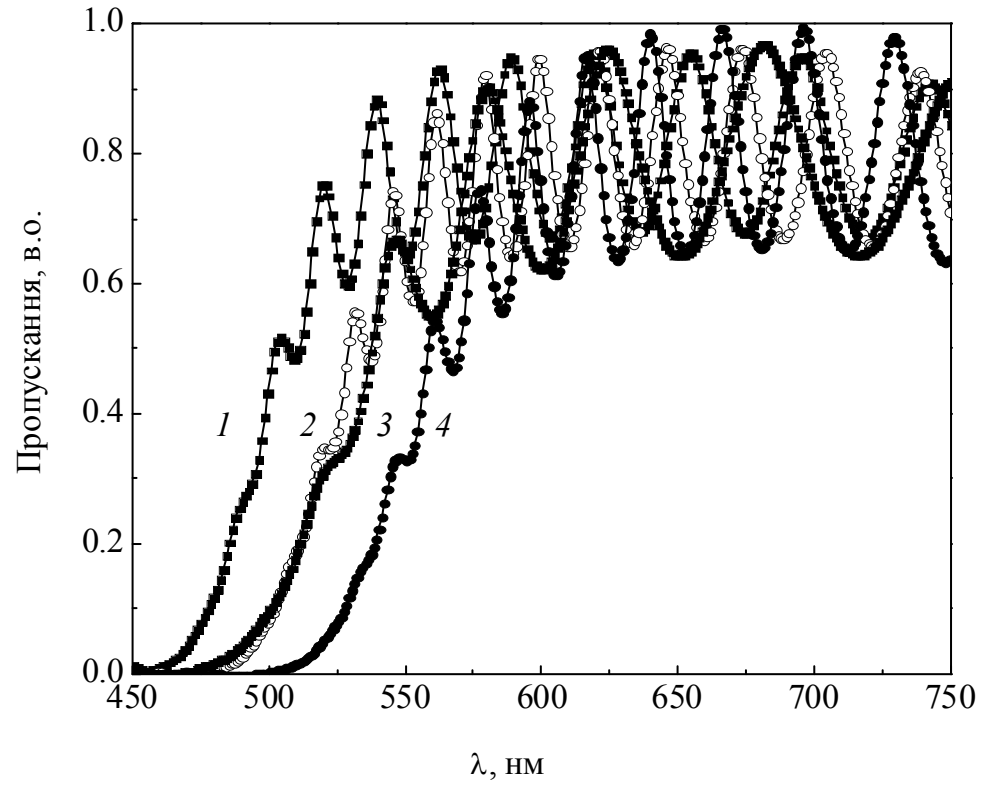


Рис. 5.1. Спектри пропускання аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .  $x$  ат. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 12; 4 – 15.

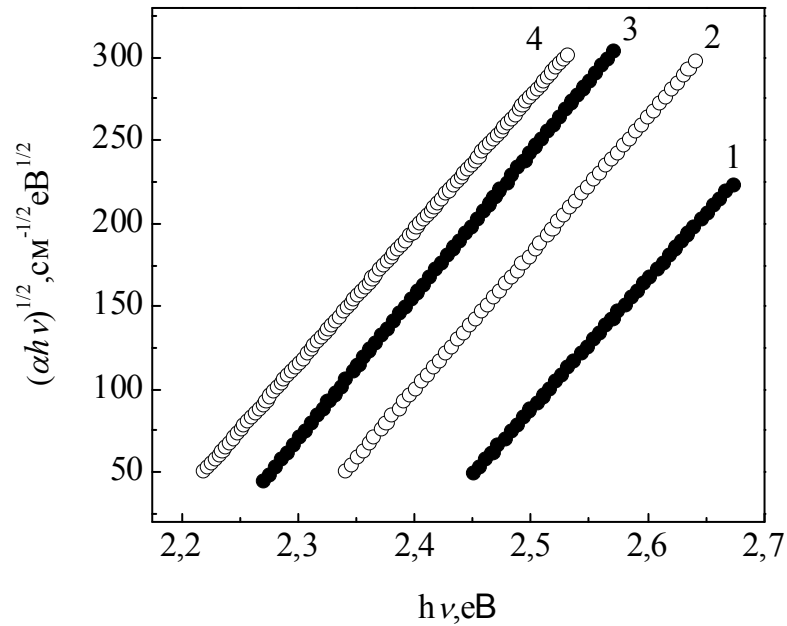


Рис. 5.2 Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .  $x$  ат. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 12; 4 – 15.

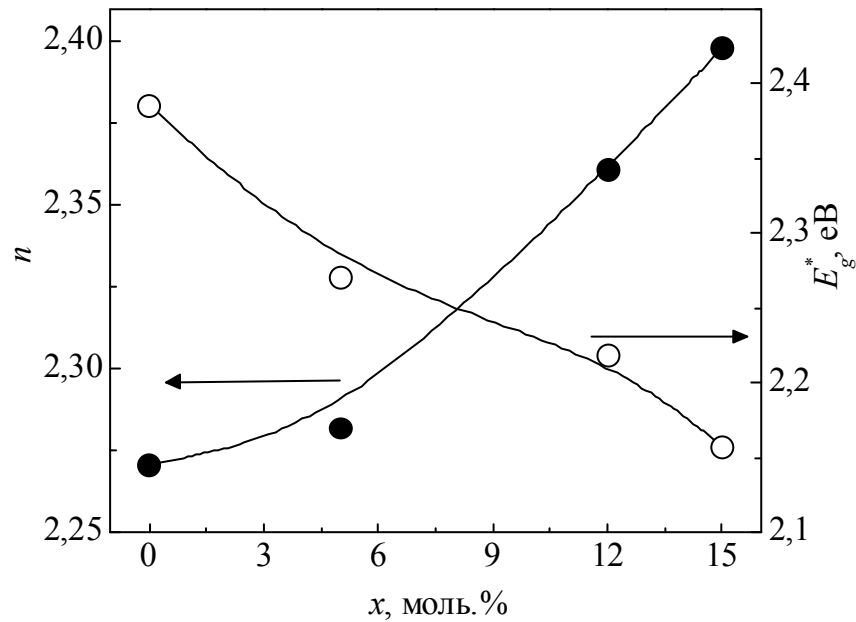


Рис. 5.3. Композиційна залежність показника заломлення  $n$  та оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .

Показники заломлення  $n$  аморфних плівок визначались із спектрів пропускання за методикою, наведеною в (розділі 2). Установлено, що з ростом концентрації Se у складі аморфних плівок  $n$ , визначений на довжині хвилі 710 нм, зростає, а оптична ширина забороненої зони  $E_g^*$  зменшується (рис. 5.3).

Таблиця 5.1.

Оптичні параметри аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$

Параметр	$x$ ат. %			
	0	5	12	15
$E_g^{opt}$ , eV	2.385	2.271	2.219	2.158
$n$	2.271	2.282	2.361	2.398

На рис.5.4 наведені спектри пропускання свіжоприготованих аморфних плівок  $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$  [31, 37, 50]. Видно, що при переході від

сульфіду миш'яку до сульфідів сурми край поглинання зміщується у довгохвильову область спектра, засвідчуючи зменшення оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  плівок, яке викликане структурною перебудовою при переході від  $\text{As}_2\text{S}_3$  до  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Нахил краю при цьому змінюється слабо (рис. 5.5). Це означає, що тип структурної матриці при варіації складу аморфних плівок  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  залишається практично незмінним. Основними структурними одиницями є тригональні піраміди  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{SbS}_{3/2}$ ,  $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$ . Однак, в матриці аморфних плівок присутня і значна кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками [118, 160].

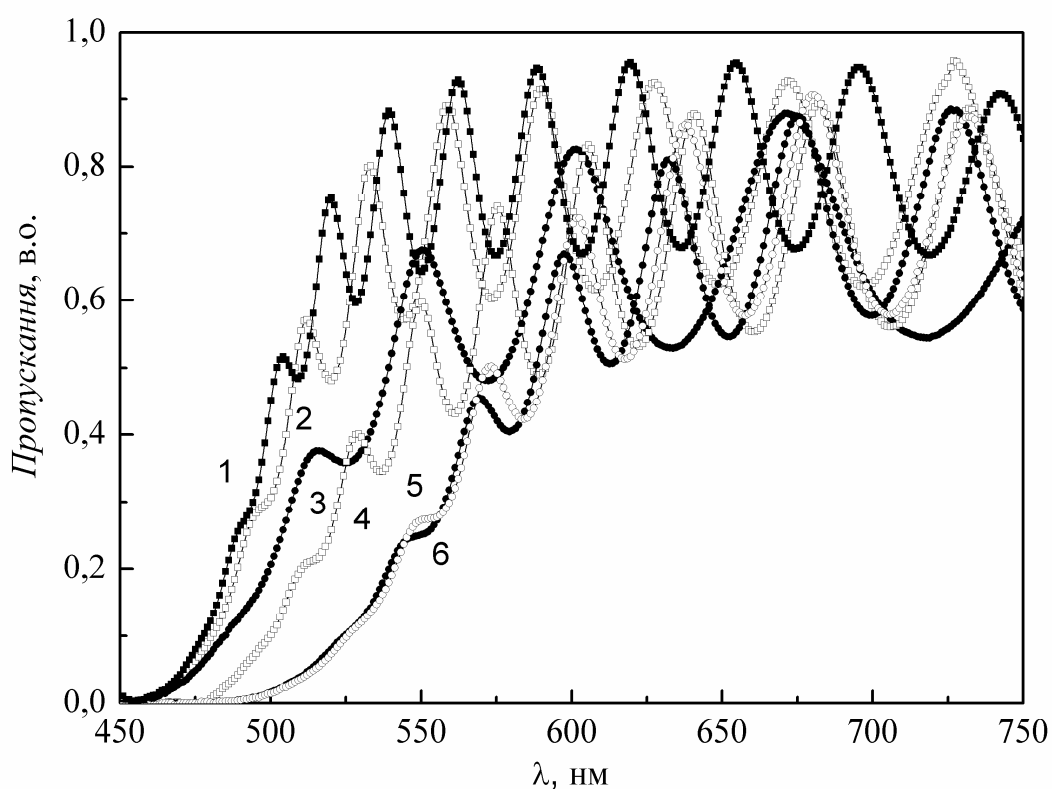


Рис. 5.4. Спектри пропускання аморфних плівок  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  у залежності від складу. у ат. %: 0 – 1, 4 – 2, 6 – 3, 8 – 4, 10 – 5, 12 – 6.

Як і для аморфних плівок As-S-Se в системі As-Sb-S збільшення концентрації Sb призводить до зменшення забороненої зони  $E_g^*$  і зростання показника заломлення  $n$  (Рис. 5.6).



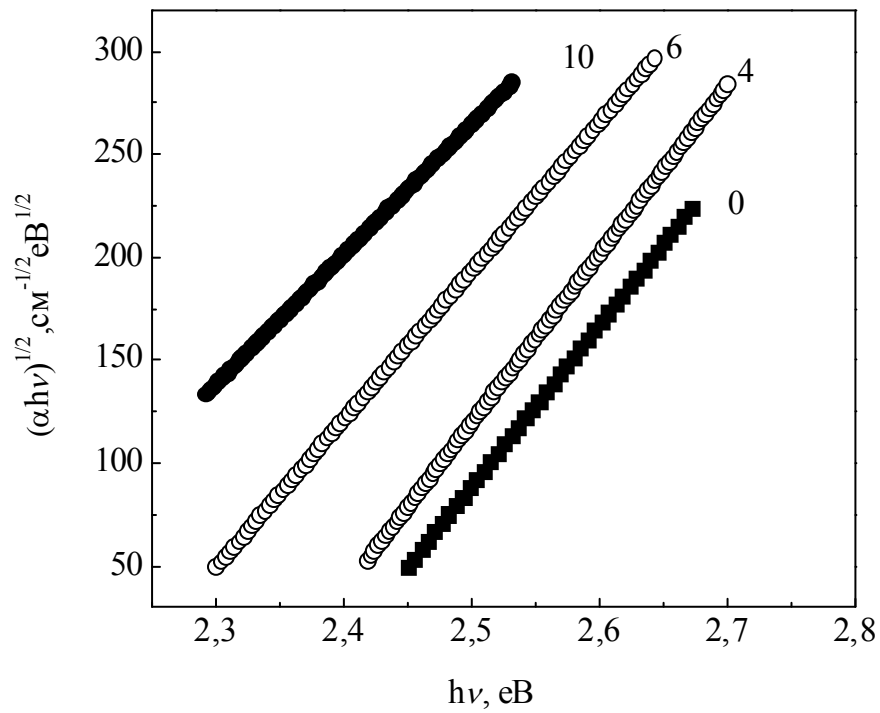


Рис. 5.5. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів аморфних плівок  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  у залежності від складу.  $y$  ат.‰: 1 – 0; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 10.

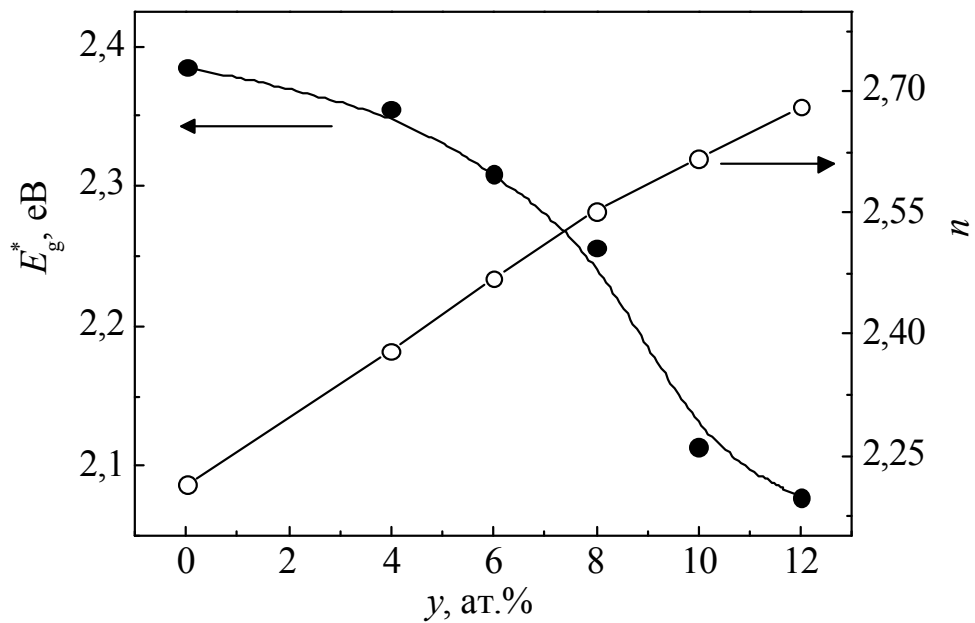


Рис. 5.6. Композиційна залежність показника заломлення  $n$  та оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  аморфних плівок системи  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$ .

## 5.2. Вплив лазерного випромінювання та відпалу на спектри пропускання і оптичні параметри тонких аморфних плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$

На рис. 5.7.-5.9 (криві 1) наведені спектри пропускання свіжоприготованих та опромінених аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ ,  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ ,  $\text{As}_{40}\text{S}_{45}\text{Se}_{15}$  [12, 13, 24, 25, 27, 28, 30, 32, 33, 41].

Опромінення аморфних плівок здійснювалася розфокусованим випромінюванням напівпровідникового лазера ( $\lambda = 530$  нм,  $E = 95 \text{ мВт/см}^2$ ).

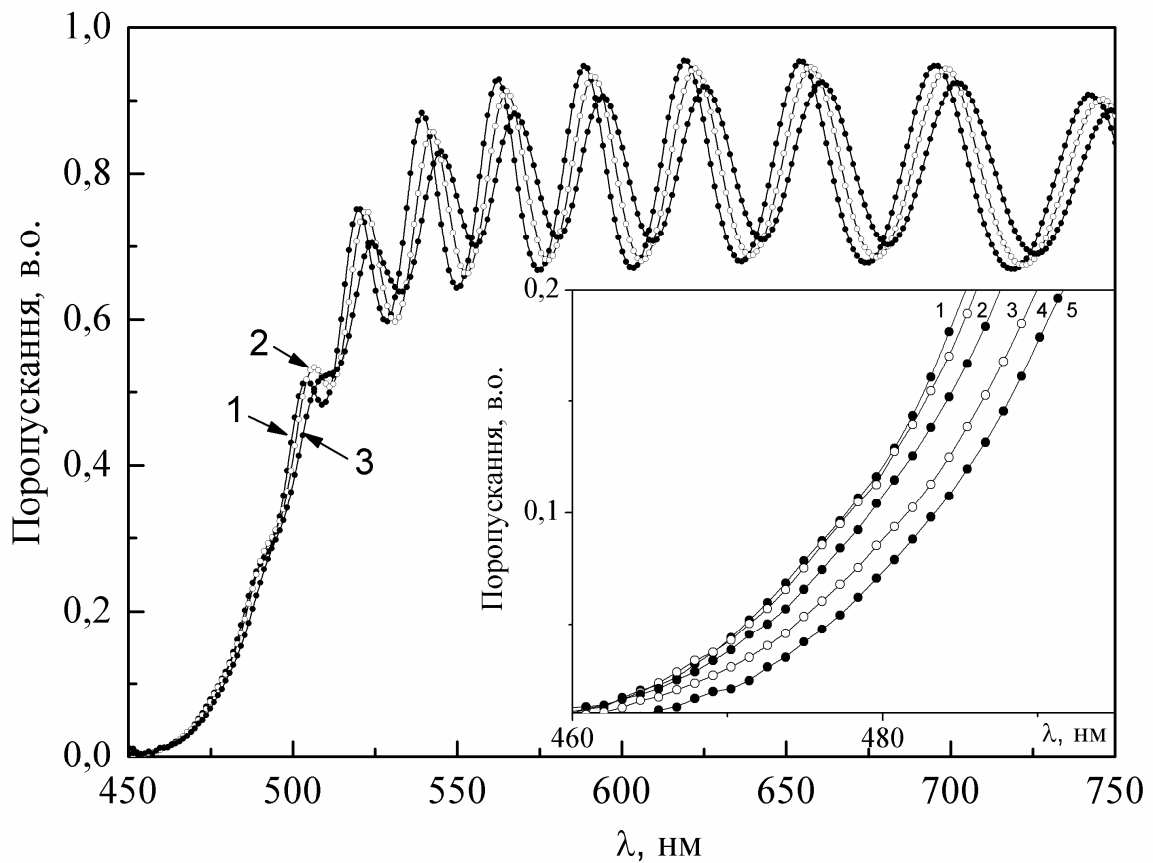


Рис. 5.7. Спектри пропускання аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1-0; 2-5; 3-10; 4-20; 5-30.

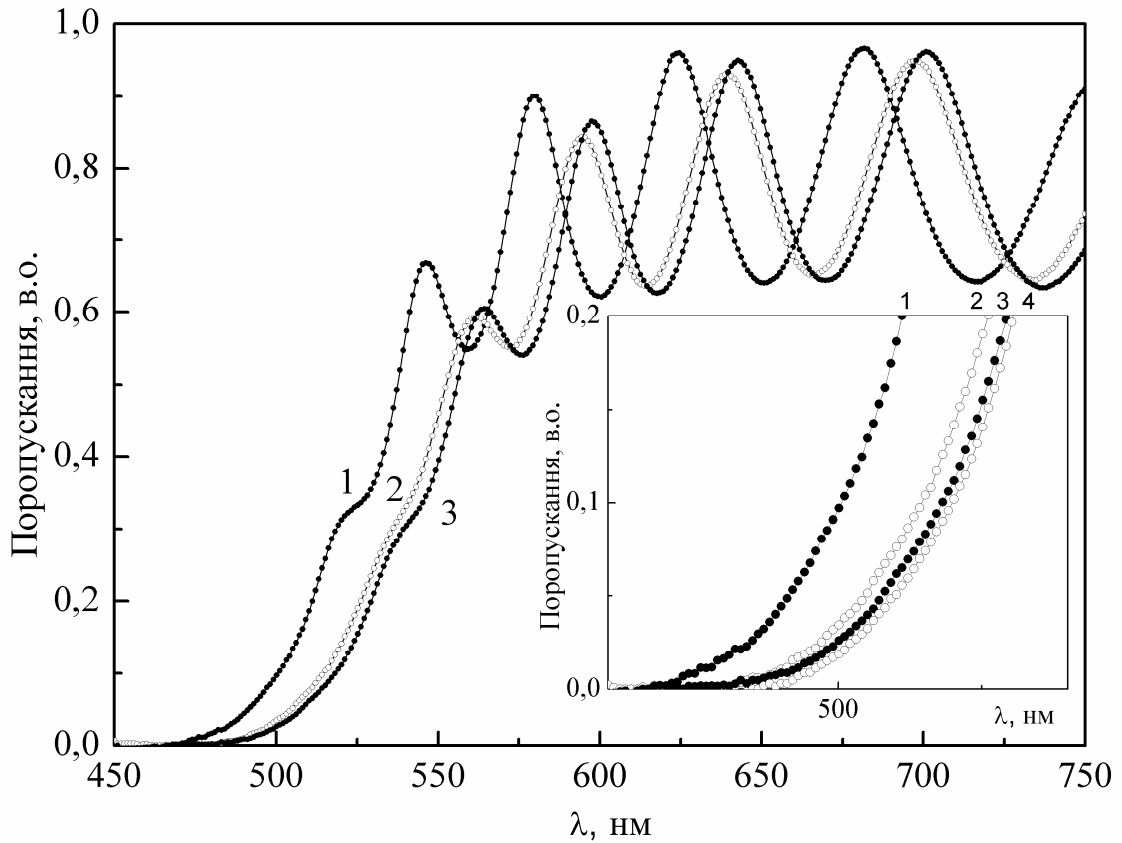


Рис. 5.8. Спектри пропускання аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1-0; 2-5; 3-10; 4-30.

Значення  $E_g^*$  аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 60$ ) визначене із виразу (5.1) шляхом екстраполяції залежностей  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$  до  $\alpha = 0$  (рис.5.10-5.12), наведені в табл.5.4.

Розраховані із залежностей  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$  (рис.5.10) значення оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  для плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  наведені в табл. 5.4. Видно, що при опроміненні  $E_g^*$  зменшується. Для плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  зміна оптичної ширини забороненої зони  $\Delta E_g^*$  значно менша (при опроміненні протягом 10 хв.  $\Delta E_g^* = 0.021$  eV). Показник заломлення аморфних плівок при опроміненні зростає (табл. 5.4). Необхідно також відмітити, що рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  суттєво зменшується при збільшенні часу опромінення (рис. 5.11, 5.12).

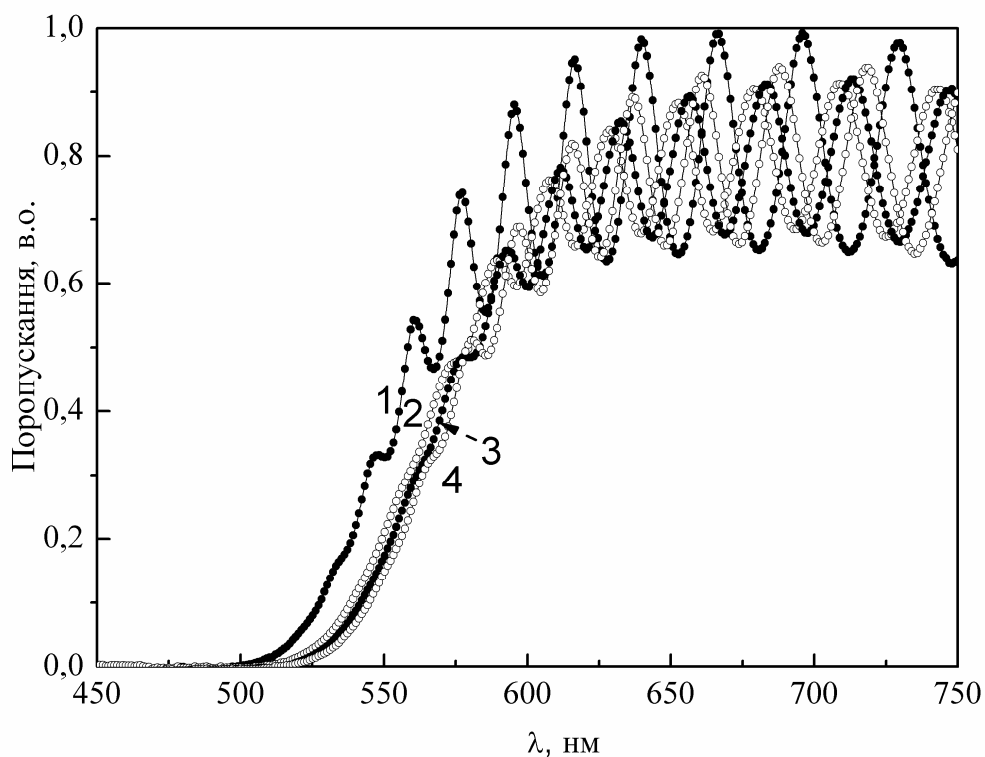


Рис. 5.9. Спектри пропускання аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{45}\text{Se}_{15}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1-0; 2-5; 3-10; 4-30.

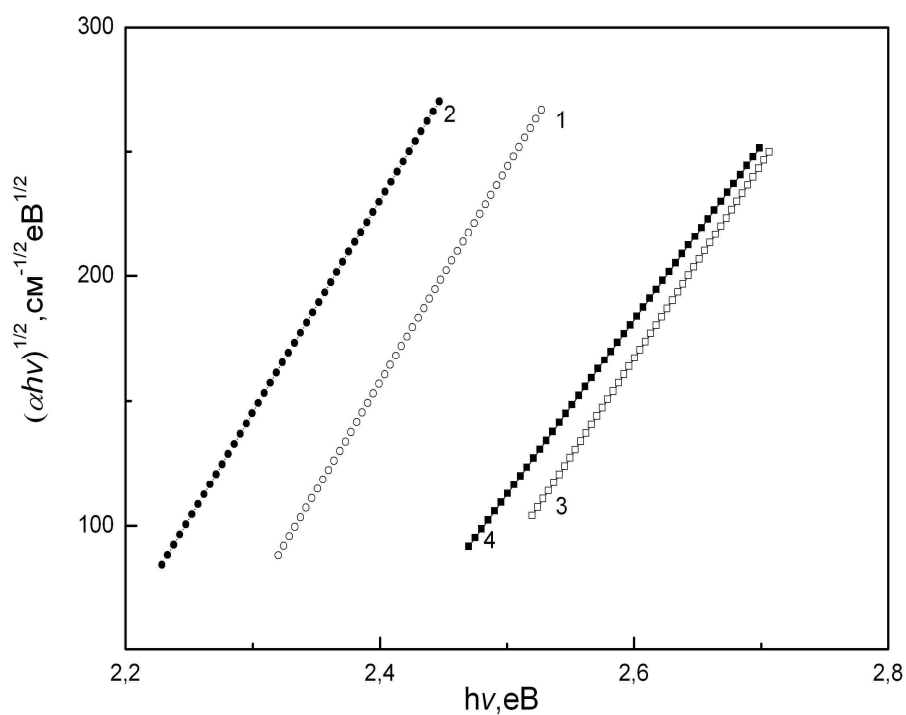


Рис. 5.10. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопромінених (1, 3) та опромінених (2, 4) протягом 10 хв. аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  (1, 2) та  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  (3, 4).

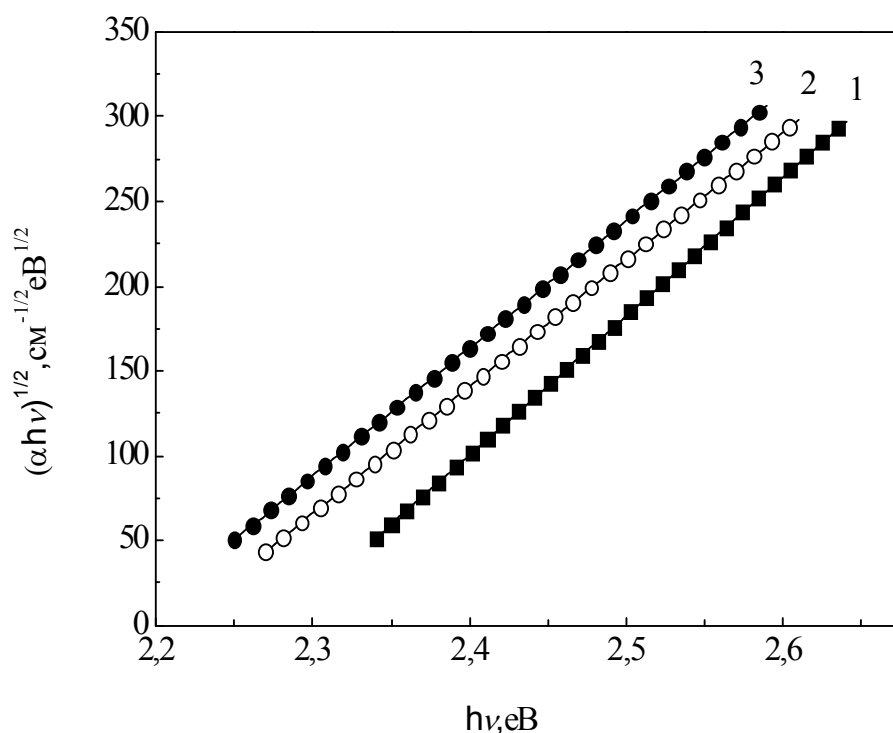


Рис. 5.11. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопромінених (1) та опромінених (2, 3) протягом 10(2) і 30(3) хв. аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{55}\text{Se}_5$ .

При експонуванні аморфних плівок відбувається зсув спектрів пропускання у довгохвильову область спектра (рис. 5.8.-5.9. криві 2-6) (проходить фотопотемніння плівок).

Однак, цей зсув при однакових умовах експозиції в плівках  $\text{As}_2\text{S}_3$  значно менший, ніж в плівках  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  [161, 162]. Так, зсув краю пропускання плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  на рівні пропускання 0.2 при опроміненні протягом 5 хв. складає 15 нм, а плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  – тільки 0.6 нм. Це свідчить про більшу світлочутливість селеновмісних плівок. Залежності величини зсуву  $\Delta E$  краю пропускання аморфних плівок системи As-S-Se від часу засвітки наведені на рис. 5.13. Видно, що максимальний зсув краю при опроміненні проходить у плівці з вмістом селену 12 ат. %.

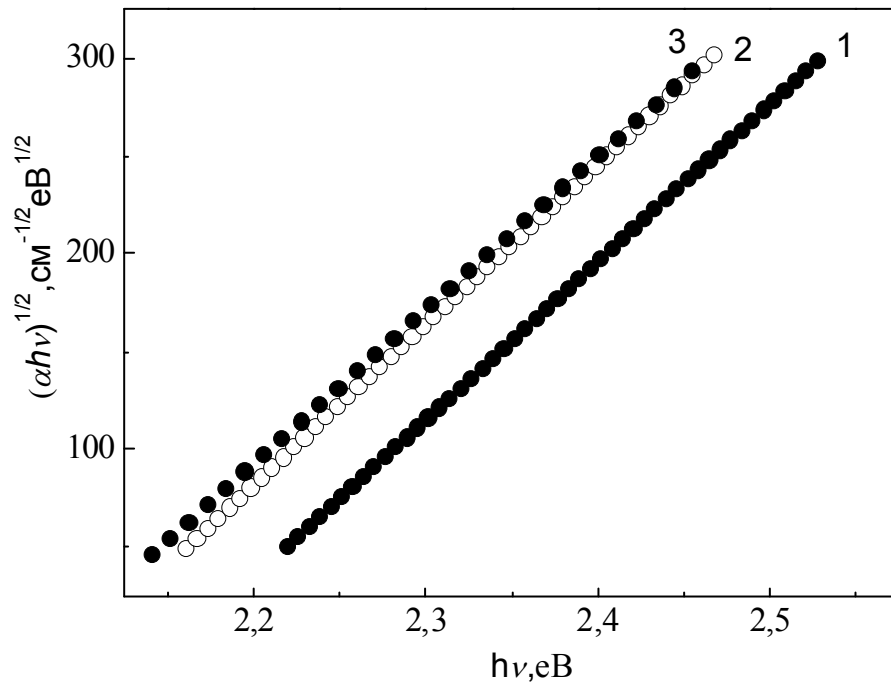


Рис. 5.12. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопромінених та опромінених (2, 3) протягом 10 (2) і 30 (3) хв. аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{45}\text{Se}_{15}$ .

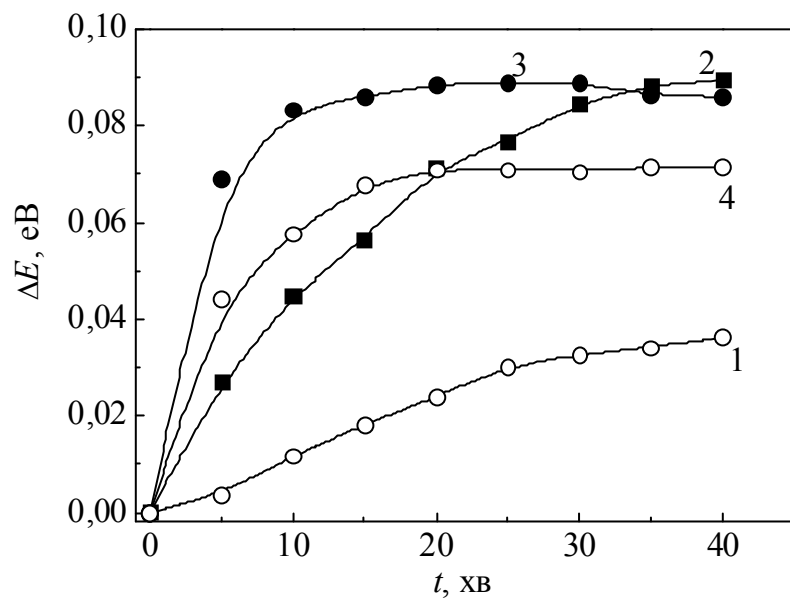


Рис. 5.13. Залежність зсуву краю пропускання аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  на рівні пропускання 0.2 від часу експозиції.  $x$ , ат. %: 1-0, 2-5, 3-12, 4-15.

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, плівки системи As-S-Se мають

мікрогетерогенну будову. Їхня матриця побудована переважно структурними угрупованнями з гетерополярними зв'язками ( $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ ), але містить і структурні фрагменти з гомополярними зв'язками. Опромінення аморфних плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків миш'як-миш'як та халькоген-халькоген у структурних фрагментах типу  $\text{As}_4\text{S}_4$  та ланцюжках халькогену з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками As-S та As-Se. Це, в свою чергу, спричиняє полімеризацію молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, в сітку тригональних пірамід  $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$  при слабкій зміні кутів S(Se)-As-S(Se) зв'язків [62, 64, 123, 163, 164].

В [77, 117, 165, 166] показано, що руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків може супроводжуватися генерацією структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену. Наприклад, для  $\text{As}_2\text{S}_3$  такими дефектами є  $\text{As}_2^-$ ,  $\text{As}_4^+$ ,  $\text{S}_3^+$  та  $\text{S}_1^-$ . У подальшому ці дефектні стани трансформуються (релаксують) у структуру пірамідальних  $\text{AsS}_{3/2}$  одиниць. Крім того, можлива і бездефектна фотополімеризація молекулярних фрагментів типу  $\text{As}_4\text{S}_4$  і  $\text{S}_2$  в структурну сітку  $\text{AsS}_{3/2}$  [77, 100, 165].

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  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ . Слід відмітити, що вказані температури значно нижчі за температуру розм'якшення  $T_g$  плівки. Як показали експерименти, при збільшенні температури відпалу  $T_{\text{відп}}$  край поглинання зсувається у довгохвильову область спектра (рис.5.14.). Визначені шляхом екстраполяції залежностей функції  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від  $h\nu$  до  $\alpha = 0$  значення  $E_g$  відпалених аморфних плівок наведені в табл. 5.4. Видно, що з ростом  $T_{\text{відп}}$  оптична ширина забороненої зони аморфних плівок зменшується.

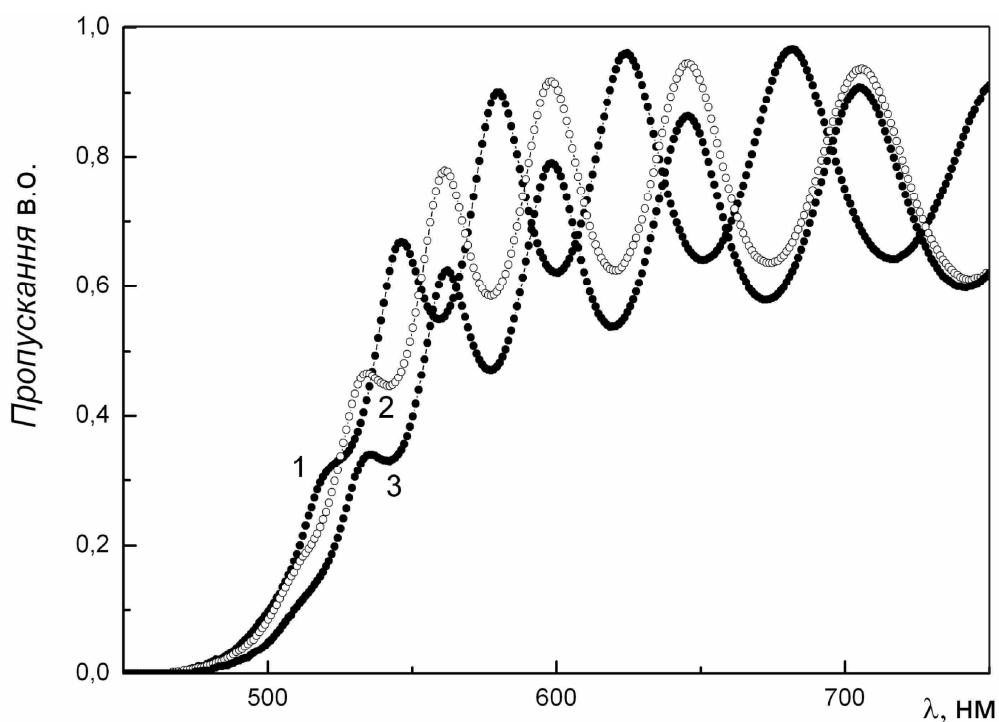


Рис. 5.14. Спектри пропускання невідпаленої (1) та відпаленої (2, 3) аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ . Температура відпалу, К: 2 - 323; 3 - 423.

Таблиця 5.4.

Оптичні параметри свіжоприготованих, відпалених та опромінених плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$

Параметр	Час опромінення, хв.		
	неопромінені	10	20
$E_g^*$ , eV	2.219	2.141	2.136
$n$ (710 нм)	2.361	2.396	2.418
Температура відпалу 323 К			
$E_g^*$ , eV	2.215	2.138	2.127
$n$ (710 нм)	2.383	2.399	2.412
Температура відпалу 373 К			
$E_g^*$ , eV	2.19	2.126	2.124
$n$ (710 нм)	2.426	2.451	2.476
Температура відпалу 423 К			
$E_g^*$ , eV	2.188	2.127	2.119
$n$ (710 нм)	2.501	2.520	2.530



При цьому необхідно відмітити, що відпал при порівняно низьких температурах (323 та 373 К) слабо впливає на величину зміни  $E_g^*$ . Так, величина  $\Delta E_g = E_g(293\text{ К}) - E_g(323\text{ К})$  складає всього 0.004 еВ. Зміна ж  $E_g^*$  відпалених при 423 К аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  складає 0.031 еВ. Показник заломлення аморфних плівок при збільшенні  $T_{\text{відп}}$  зростає (табл. 5.4, рис.5.15).

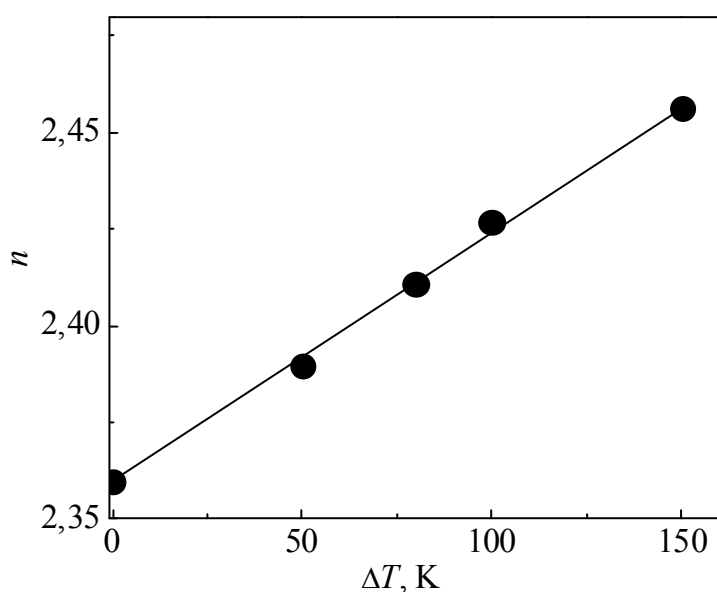


Рис. 5.15. Залежність показника заломлення від температури відпалу ( $\Delta T = T_{\text{відп}} - 293$ ) в стеклах  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ .

Зміна оптичних параметрів аморфних плівок обумовлена термоструктурними перетвореннями. Як і у випадку опромінення, при відпалі аморфних плівок відбувається розрив і перемикання гомополярних зв'язків у структурних угрупованнях  $\text{As}_4\text{S}_4$  ( $\text{As}_4\text{Se}_4$ ) та  $\text{S}_n(\text{Se})_n$ , які приймають участь у побудові структурної сітки плівок, з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками. При цьому термopolімеризація молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками в структурну сітку типу  $\text{AsS}_{3/2}$  може проходити як по бездефектному механізму, так і з утворенням структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та халькогену (S або Se) [58, 117].

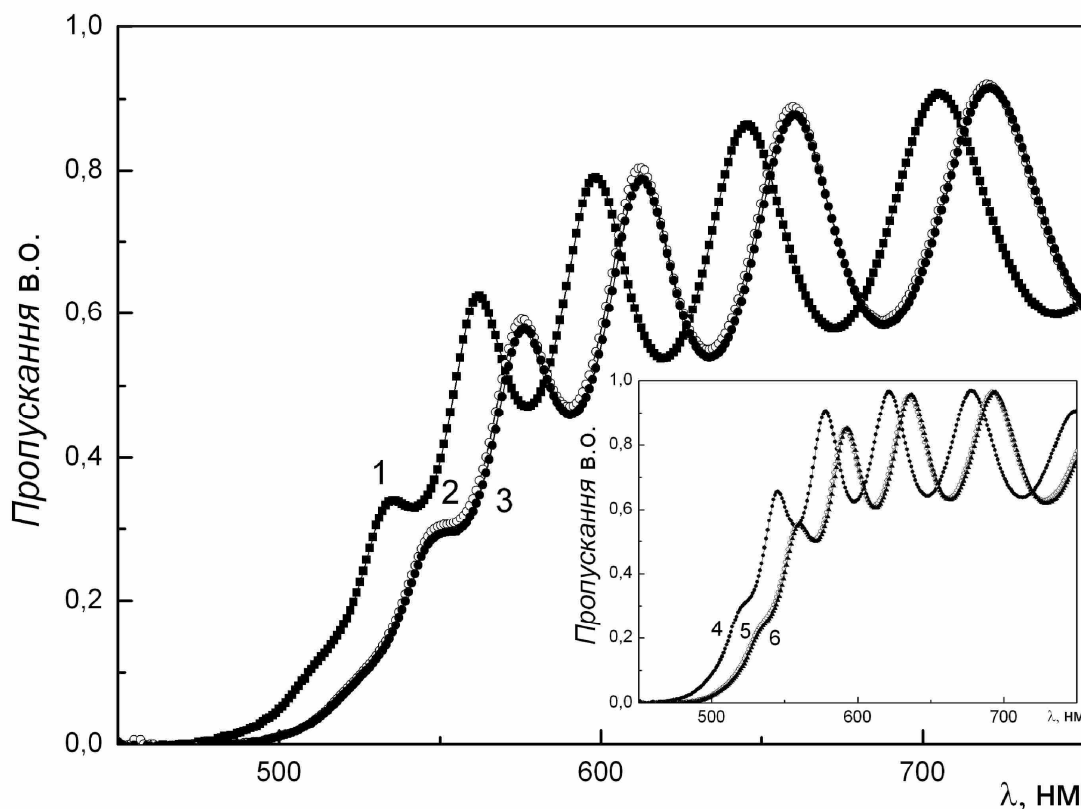


Рис. 5.16. Спектри пропускання відпалених протягом 1 год. при температурах 423 К (1-3) та 373 К (4-6) аморфної плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1, 4 – 0; 2, 5 – 10; 3, 6 – 20.

Якщо у відпалених аморфних плівках кількість структурних угруповань з гомополярними зв'язками значно менша, ніж у свіжоприготованих, то слід очікувати, що і рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів в них буде нижчим. Дослідження спектрів пропускання і поглинання опромінених після відпалу аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  показали (рис.5.18, криві 2, 3, 5, 6), що зміщення краю поглинання, а, відповідно, і зміна  $E_g^*$ , під дією світла в них менші, ніж у невідпалених (рис.5.16 і 5.17). Зміни показника заломлення теж менші (табл.5.4).

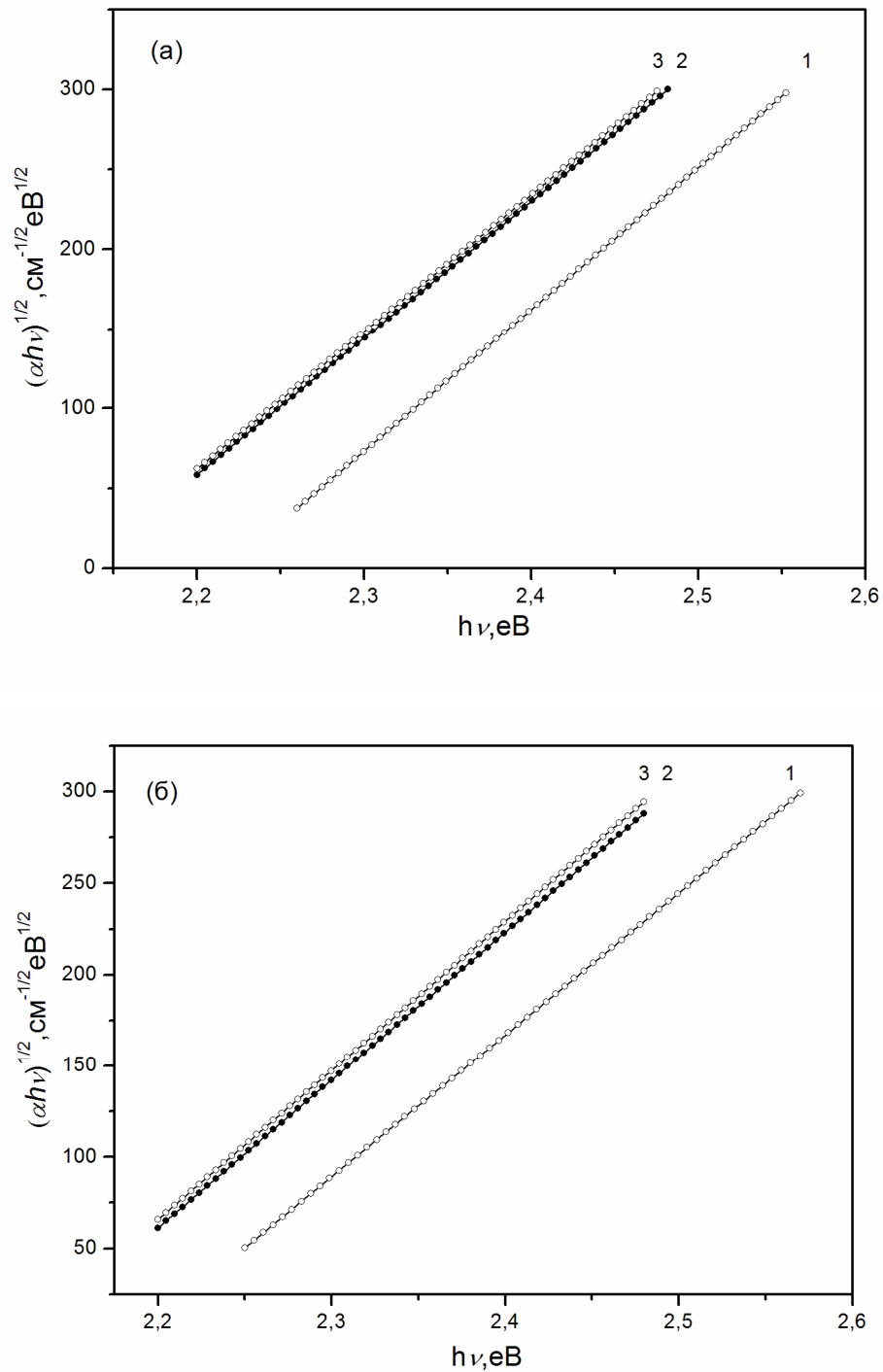


Рис 5.17. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопроміненої (1) та опроміненої 10 та 20 хв. (2, 3, відповідно), відпаленої при 373 К (а) та 323 К (б) протягом 2 годин аморфної плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ .

Наприклад, після опромінення протягом 10 хв. відпаленої при  $T = 423$  К плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  величини  $\Delta E_g^*$  і  $\Delta n$  складають 0.061 eV і 0.019, відповідно. Значення ж цих величин для невідпаленої плівки рівні 0.078 eV і

0.035, відповідно. Це означає, що рівень фотоструктурних перетворень у відпалених плівках значно нижчий, ніж у свіжоприготованих. 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 [167, 168].

### 5.3. Фото- термостимульовані зміни оптичних характеристик плівкових конденсатів $As_{40-y}Sb_yS_{60}$

На рис.5.18 і рис. 5.19 наведені спектри пропускання свіжоприготованих та опромінених аморфних плівок  $As_{36}Sb_4S_{60}$  та  $As_{28}Sb_{12}S_{60}$ .

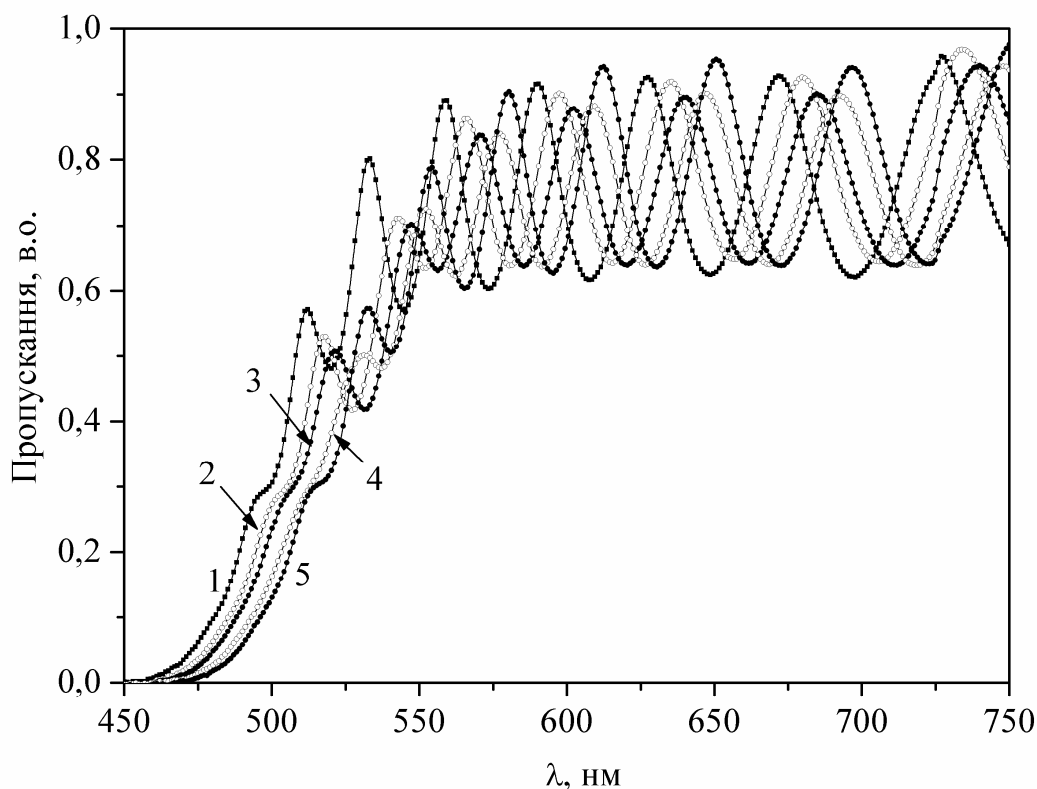


Рис. 5.18. Спектри пропускання аморфної плівки  $As_{36}Sb_4S_{60}$  у залежності від часу експонування. Час експонування: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 40.

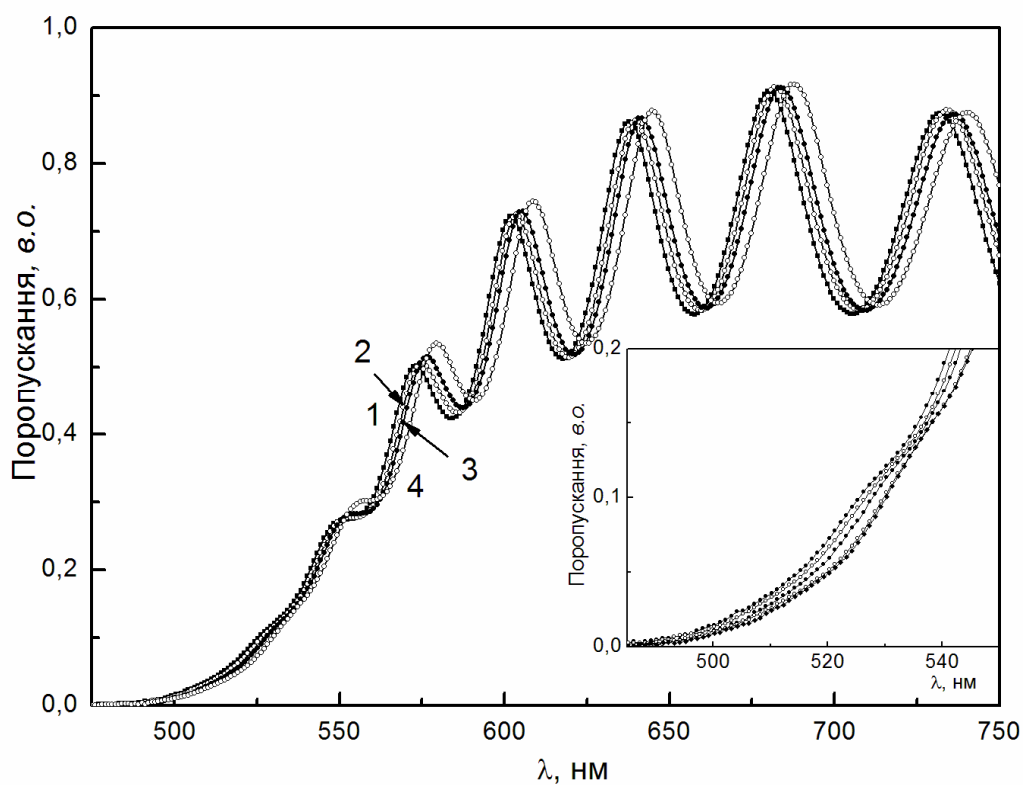


Рис. 5.19. Спектри пропускання аморфної плівки  $\text{As}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1-0, 2-5, 3-10, 4-30.

Таблиця 5.5

Оптическая ширина забороненої зони  $E_g^*$  (eV) для аморфних плівок  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  у залежності від часу експонування

y, ат. %	Час опромінення, хв.					
	0	5	10	20	30	40
0	2.385	2.385	2.365	2.347	2.335	2.329
4	2.355	2.325	2.309	2.274	2.279	2.271
6	2.308	2.262	2.256	2.223	2.215	2.191
8	2.256	2.254	2.231	2.221	2.215	2.213
10	2.114	2.095	2.093	2.090	2.089	2.082

При експонуванні аморфних плівок  $As_{40-y}Sb_yS_{60}$  відбувається зсув спектрів пропускання у довгохвильову область (рис. 5.18 – 5.19 криві 2-5), тобто проходить фотопотемніння плівок. При цьому максимальний зсув ( $\Delta E$ ) краю пропускання при однакових умовах експозиції спостерігається для аморфних плівок з вмістом сурми 4 та 6 ат. %. З ростом концентрації Sb величина  $\Delta E$  зменшується. Зменшується при опроміненні і величина  $E_g^*$  аморфних плівок (табл. 5.5), розрахована із залежностей  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$  (рис. 5.20 – 5.22). Необхідно відмітити, що для цієї системи досліджуваних аморфних плівок рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів зменшується при збільшенні часу опромінення (рис. 5.23) [15, 26, 31, 37, 38, 50].

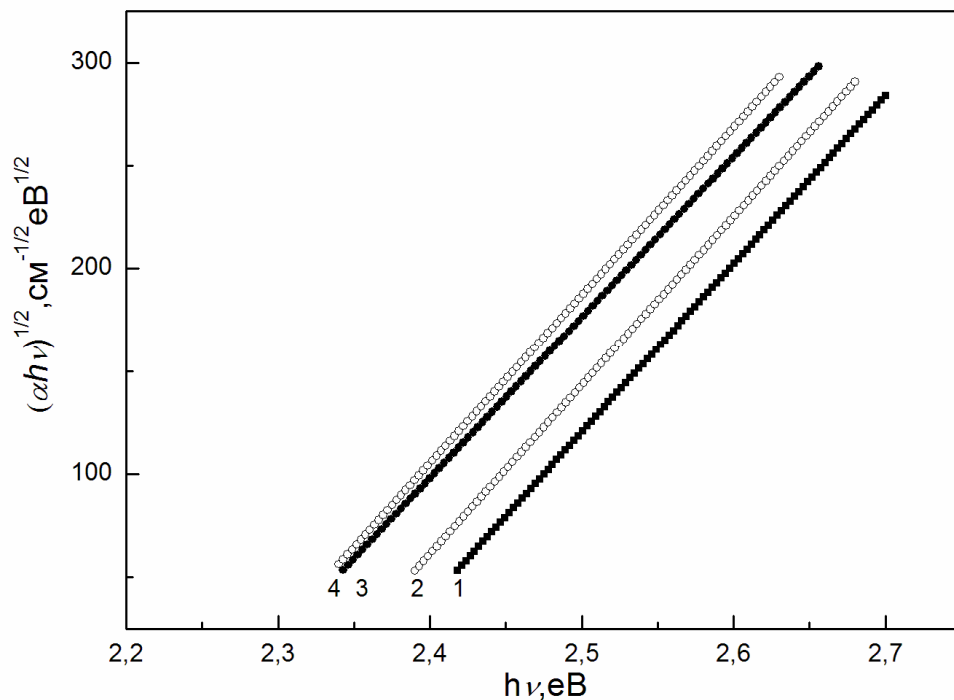


Рис. 5.20. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопроміненої (1) та опроміненої (2-4) протягом 2 – 5, 3 – 20 і 4 – 30 хв. аморфної плівки  $As_{36}Sb_4S_{60}$ .

Зміна положення краю поглинання, значень  $E_g^*$ , обумовлена структурними перетвореннями, які відбуваються в них під дією лазерного

опромінення. Як уже відмічалось, і плівки системи As-Sb-S мають мікрогетерогенну будову. Їхня матриця побудована переважно структурними угрупованнями з гетерополярними зв'язками ( $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{SbS}_{3/2}$ ,  $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$ ), але містить і молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками As-As та S-S.

Існування структурних одиниць з гомополярними зв'язками Sb-Sb у матриці аморфних плівок здається нам менш імовірним. Вища, у порівнянні з  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ , світлочутливість аморфних плівок  $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$  з вмістом сурми 4 та 6 ат.% може бути свідченням більшої розупорядкованості їх матриці за рахунок підвищеного вмісту структурних фрагментів з гомополярними зв'язками миш'як – миш'як [160, 167].

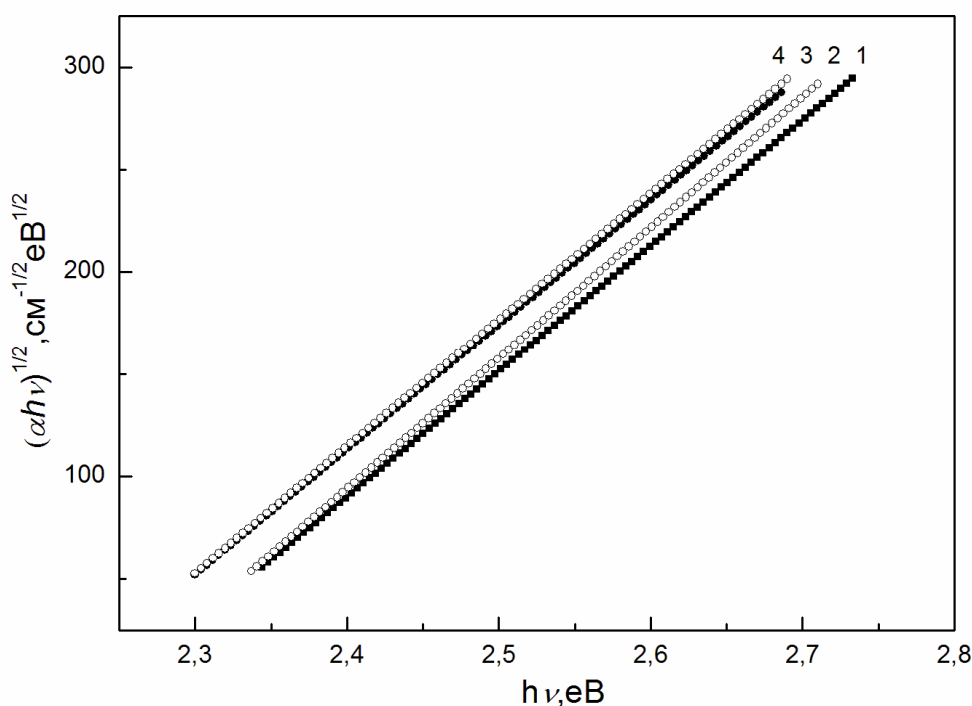


Рис. 5.21. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопроміненої (1) та опроміненої (2-4) протягом 2 – 5, 3 – 20 і 4 – 30 хв. аморфної плівки  $\text{As}_{34}\text{Sb}_6\text{S}_{60}$ .

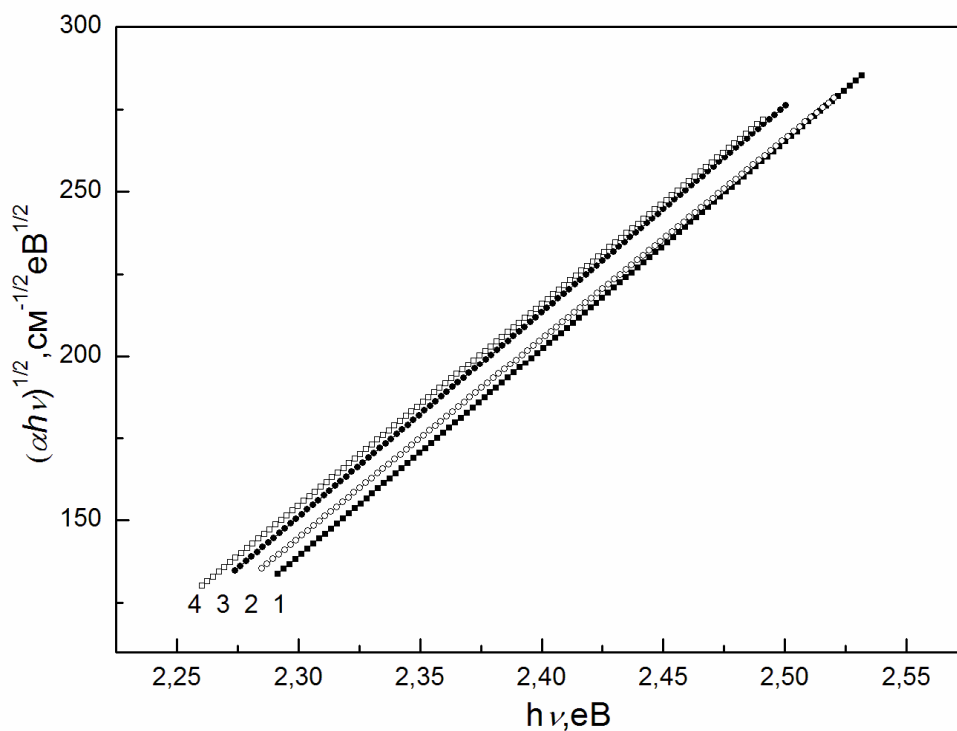


Рис. 5.22. Залежність краю поглинання  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$  від енергії фотонів для неопроміненої (1) та опроміненої (2 - 4) протягом 2 – 5, 3 – 20 і 4 – 30 хв. аморфної плівки  $\text{As}_{30}\text{Sb}_{10}\text{S}_{60}$ .

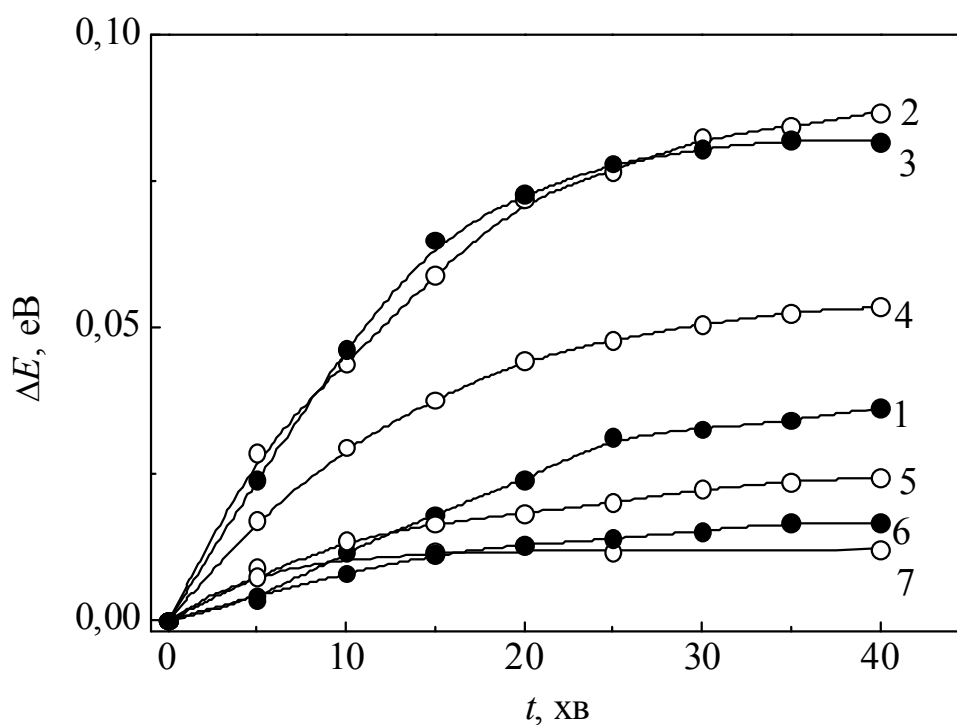


Рис. 5.23. Залежність зсуву краю пропускання  $\Delta E$  аморфних плівок  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  на рівні пропускання 0.2 від часу експозиції.  $y$ , ат%: 1 – 0; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10; 6 – 12; 7 – 28.



Опромінення аморфних плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків As-As та S-S у структурних фрагментах типу  $\text{As}_4\text{S}_4$  та ланцюжках сірки з утворенням структурних одиниць  $\text{AsS}_{3/2}$ . Це, в свою чергу, спричиняє полімеризацію молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, в сітку тригональних пірамід  $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$  при слабкій зміні кутів S-As(Sb)-S зв'язків [58, 76]. Як уже відмічалось руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків може супроводжуватися генерацією структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та сірки.

З метою встановлення впливу температури на фотоіндуковані зміни оптичних параметрів досліджені спектри пропускання відпалених при температурі  $T_{\text{відп}} = 423$  К протягом 1 год. аморфних плівок  $\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$ ,  $\text{As}_{32}\text{Sb}_8\text{S}_{60}$ ,  $\text{As}_{30}\text{Sb}_{10}\text{S}_{60}$ . Слід відмітити, що вказана  $T_{\text{відп}}$  значно нижча за температуру розм'якшення  $T_g$  плівок. Дослідження показали, що при відпалі спектри пропускання зсуваються у довгохвильову область спектра, засвідчуючи зменшення оптичної ширини забороненої зони (рис. 5.24-5.26). Із збільшенням вмісту Sb у складі аморфних плівок величина зсуву зменшується. Зміна оптичних характеристик аморфних плівок обумовлена термоструктурними перетвореннями. Як і у випадку опромінення, при відпалі аморфних плівок відбувається розрив і перемикання гомополярних зв'язків у структурних угрупованнях  $\text{As}_4\text{S}_4$  та ланцюжках сірки і утворення структурних одиниць з гетерополярними зв'язками. При цьому термополяризація молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками в структурну сітку типу  $\text{AsS}_{3/2}$  може проходити як по бездефектному механізму, так і з утворенням структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку і сірки [15, 38, 50, 169].

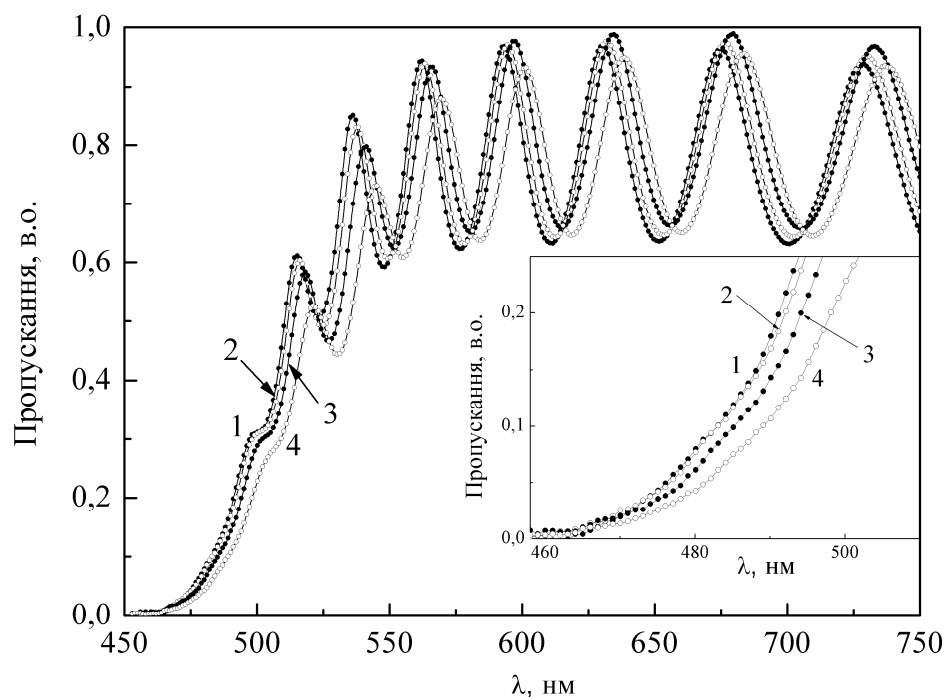


Рис. 5.24. Спектри пропускання відпаленої протягом 1 год. при  $T_{відп} = 423$  К аморфної плівки  $As_{36}Sb_4Se_{60}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20.

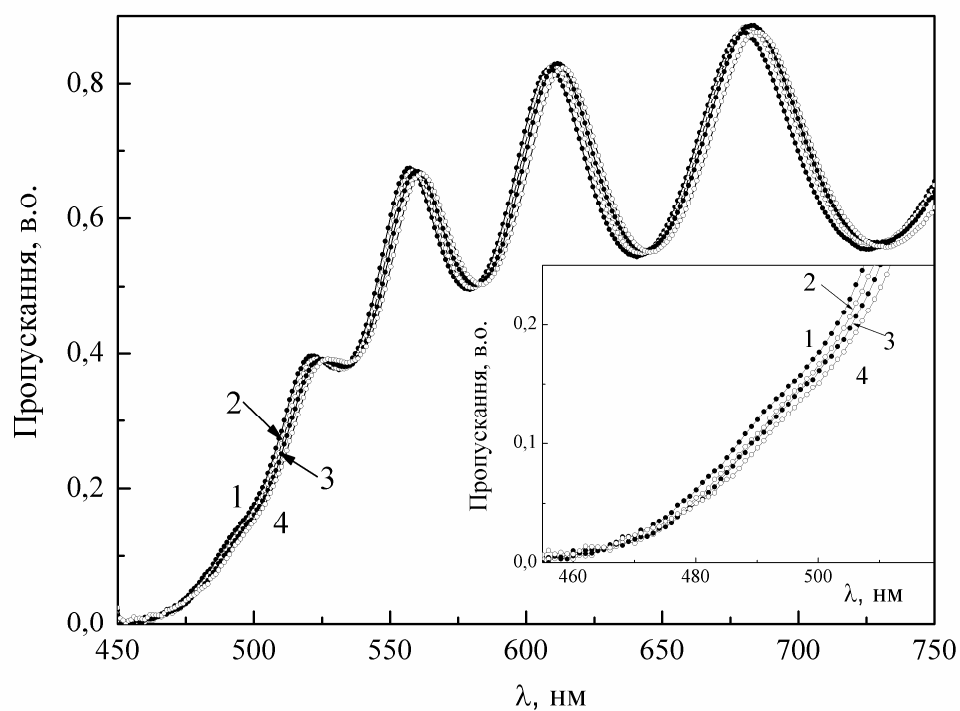


Рис. 5.25. Спектри пропускання відпаленої протягом 1 год. при  $T_{відп} = 423$  К аморфної плівки  $As_{32}Sb_8Se_{60}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1 – 0. 2 – 5. 3 – 10. 4 – 20.

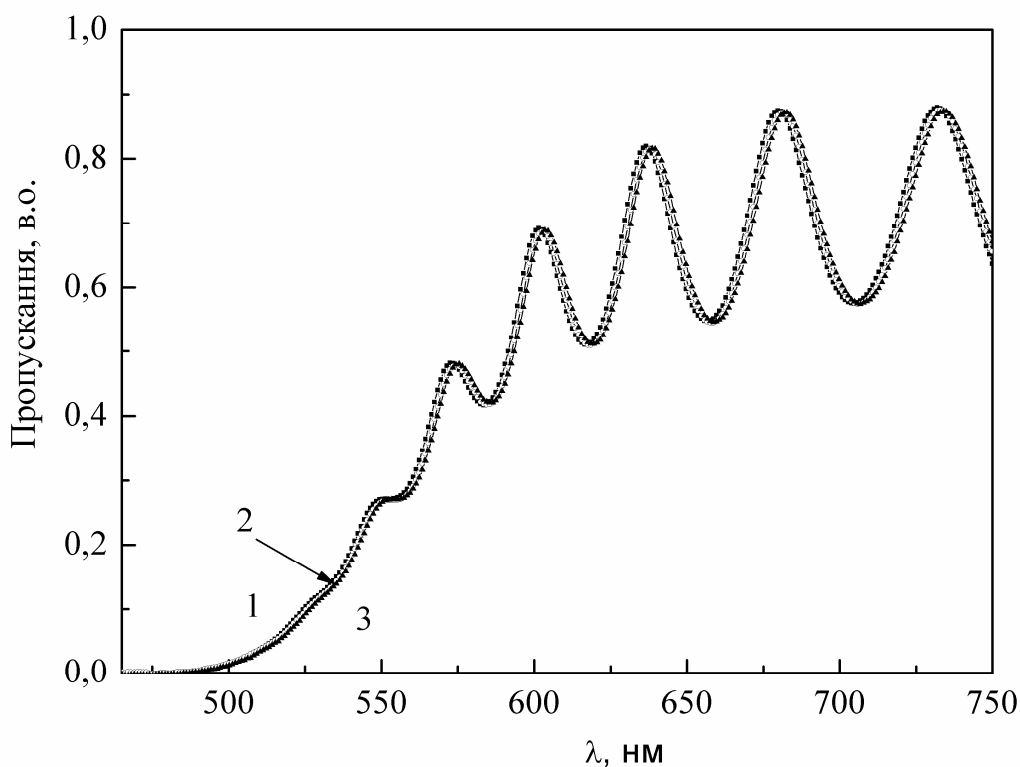


Рис. 5.26. Спектри пропускання відпаленої протягом 1 год. при  $T_{\text{відп}} = 423$  К аморфної плівки  $\text{As}_{30}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$  у залежності від часу експонування. Час експонування, хв.: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20.

Дослідження спектрів пропускання опромінених після відпалу аморфних плівок  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  показали (рис.5.24 - 5.26), що зміщення краю поглинання під дією світла в них менші, ніж у свіжоприготованих. Наприклад, після опромінення протягом 10 хв. відпаленої плівки  $\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$  величина  $\Delta E$  складає  $\sim 0.015$  еВ. Значення ж цього параметра для свіжоприготованої плівки рівне 0.044 еВ. Як і у випадку свіжоприготованих плівок, при однакових умовах експозиції значення  $\Delta E$  відпалених аморфних плівок зменшується і при збільшенні  $y$ . Так, величина  $\Delta E$  відпаленої плівки  $\text{As}_{32}\text{Sb}_8\text{S}_{60}$  після опромінення протягом 10 хв. складає 0.010 еВ. Нижчий рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів 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 [170].

#### 5.4. Дисперсія показника заломлення аморфних плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ та $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$

Із спектрів пропускання плівок вивчених систем по методиці, наведений в 2.5, розрахована дисперсія показника заломлення (рис. 5.27,а та 5.28,а). Видно, що зі збільшенням вмісту селену та сурми у складі аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  спектральні залежності  $n$ , як і спектральні залежності краю поглинання (розділ 5.1), зсуваються у довгохвильову область спектра.

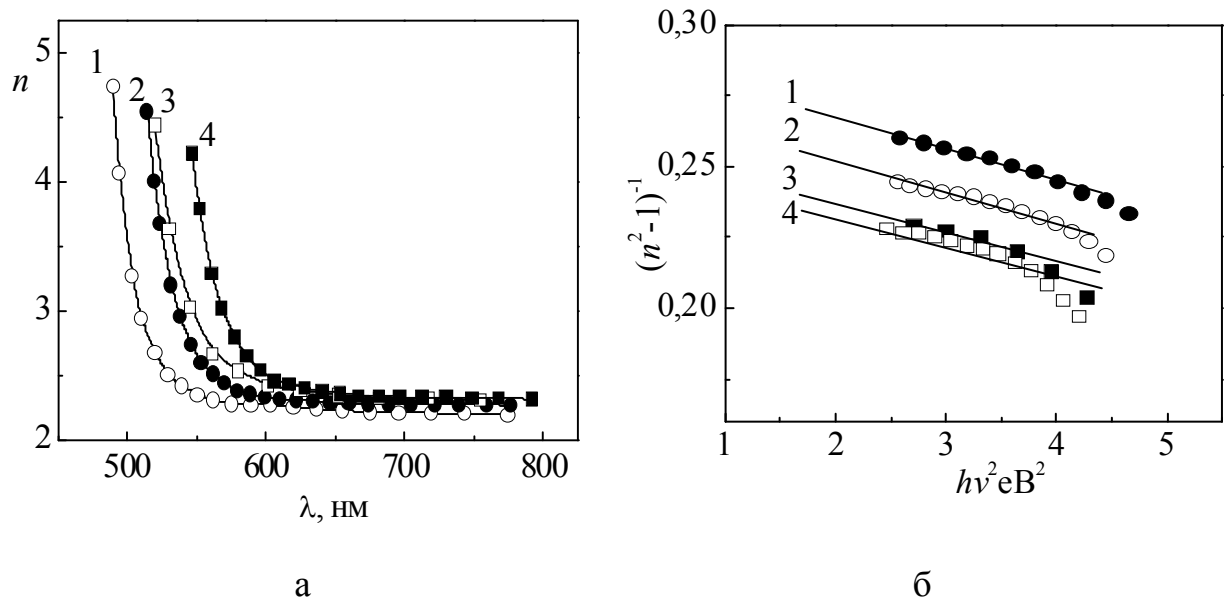


Рис. 5.27. Дисперсія показника заломлення (а) залежність  $(n^2 - 1)^{-1}$  від  $h\nu^2$  (б) аморфних плівок системи  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ .  $x$ , ат. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 12; 4 – 15.

В області фундаментального поглинання дисперсія  $n$  добре описується одноосциляторною моделлю. Про це свідчить лінійний хід залежностей  $(n^2 - 1)^{-1}$  від  $h\nu^2$  (рис. 5.27,б та 5.28,б)

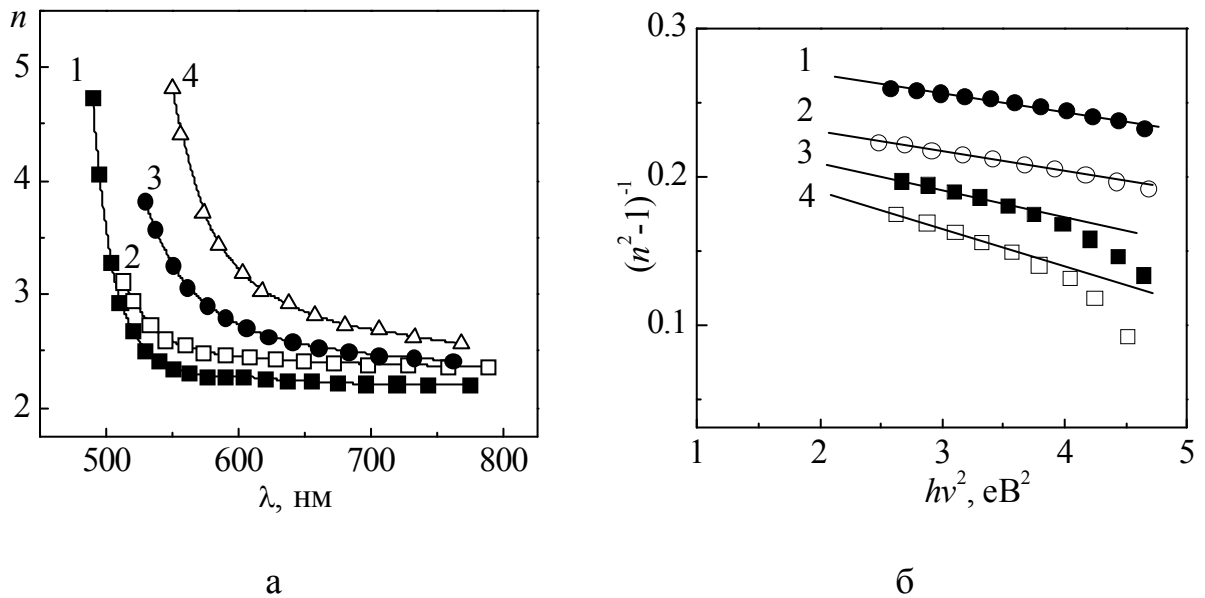


Рис. 5.28. Дисперсія показника заломлення (а) залежність  $(n^2 - 1)^{-1}$  від  $h\nu^2$  (б) аморфних плівок системи  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$ , у, ат.‰: 1 – 0; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 12.

Параметри  $E_0$  і  $E_d$  одно осциляторної моделі плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  були визначені по методиці, наведеній в розділі 2.5. Як видно з рис 5.29 при збільшенні вмісту Se і Sb у складі плівок енергія осцилятора  $E_0$  зменшується. Залежність  $E_0$  від  $x$  та  $y$  (в межах похибок вимірювань) близька до лінійної. Схожі концентраційні залежності були одержані нами і для оптичної ширини забороненої зони  $E_g^*$  плівок (рис. 5.3 і 5.6). Така симбатна зміна  $E_0$  і  $E_g^*$  стає зрозумілою, якщо прийняти до уваги той факт, що для халькогенідних некристалічних матеріалів справедливе співвідношення  $E_0 \approx 2E_g^*$  [89, 171]. Порівнюючи дані рис. 5.3, 5.6 і рис. 5.29 бачимо, дане співвідношення для плівок досліджуваних систем в основному виконується.

Близьким до лінійних є і концентраційні залежності параметра  $E_d$ , причому значення  $E_d$  від складу змінюється дуже слабо (наприклад, для досліджуваних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  значення  $E_d$  зростає від 16.37 для  $\text{As}_2\text{S}_3$  до 17.60 для  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ ). В 5.2 і 5.3 було встановлено, що найбільш фоточутливими в досліджуваних системах є плівки складів  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ ,  $\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$  і  $\text{As}_{34}\text{Sb}_6\text{S}_{60}$ .

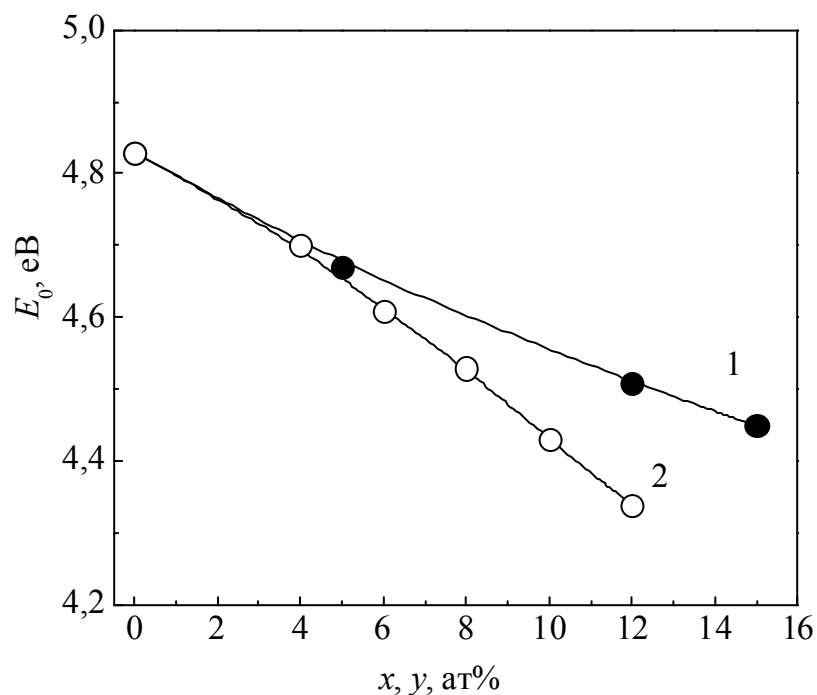


Рис 5.29. Енергія осцилятора  $E_0$  в залежності від складу аморфних плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  (1) та  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  (2).

Тому саме плівки цих складів вивчались більш детально. Як і для свіжоприготованих, дисперсія  $n$  відпалених і опромінених плівок розраховувалась із спектрів пропускання і наведена на рис. 5.30,а, 5.31,а. Із графічної залежності  $(n^2-1)^{-1}$  від  $h\nu^2$  (рис 5.30,б і 5.31,б) визначено параметри одноосциляторної моделі ( $E_0$ ,  $E_d$ ). Для аморфної плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$  енергія осцилятора  $E_0$  зменшується від 4.51 до 4.4 із збільшенням температури відпалу. Опромінення також призводить до зменшення цього параметра (табл. 5.6). Відносна його зміна зменшується зі збільшенням температури відпалу. Подібна картина спостерігається і для відпалених та опромінених плівок системи As-Sb-S (табл. 5.7). Дисперсійна ж енергія  $E_d$  при відпалі та опроміненні зростає (табл. 5.6 і 5.7).

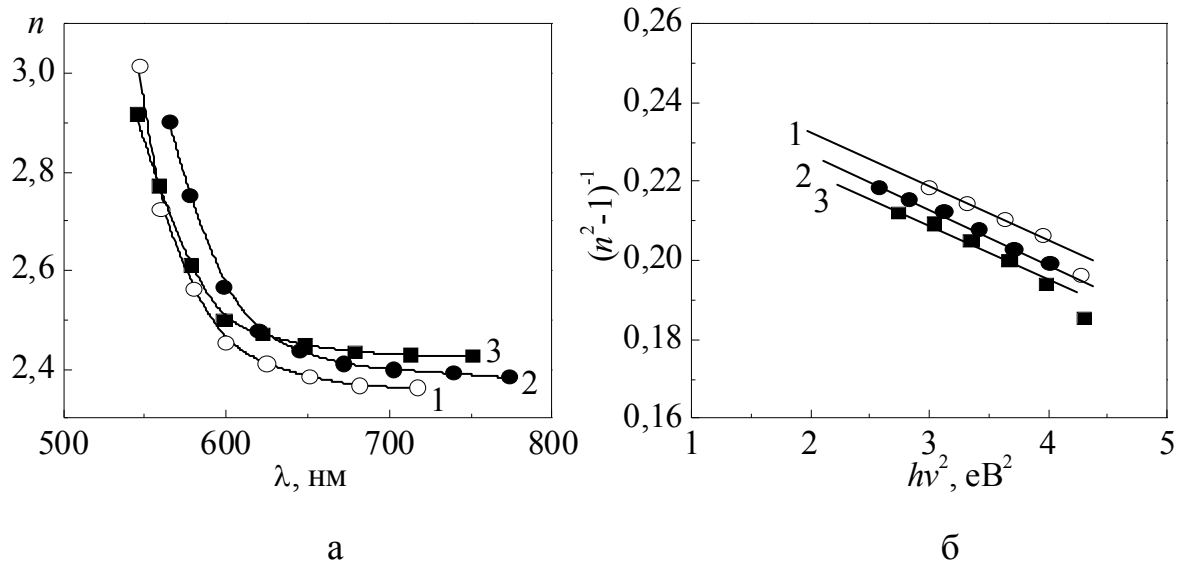


Рис 5.30. Дисперсія показника заломлення (а) та залежність  $(n^2 - 1)^{-1}$  від  $h\nu^2$  (б) для аморфної плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$ : 1 – свіжо приготована, 2 – опромінена, 3 – відпалена при 373 К протягом 1 год.

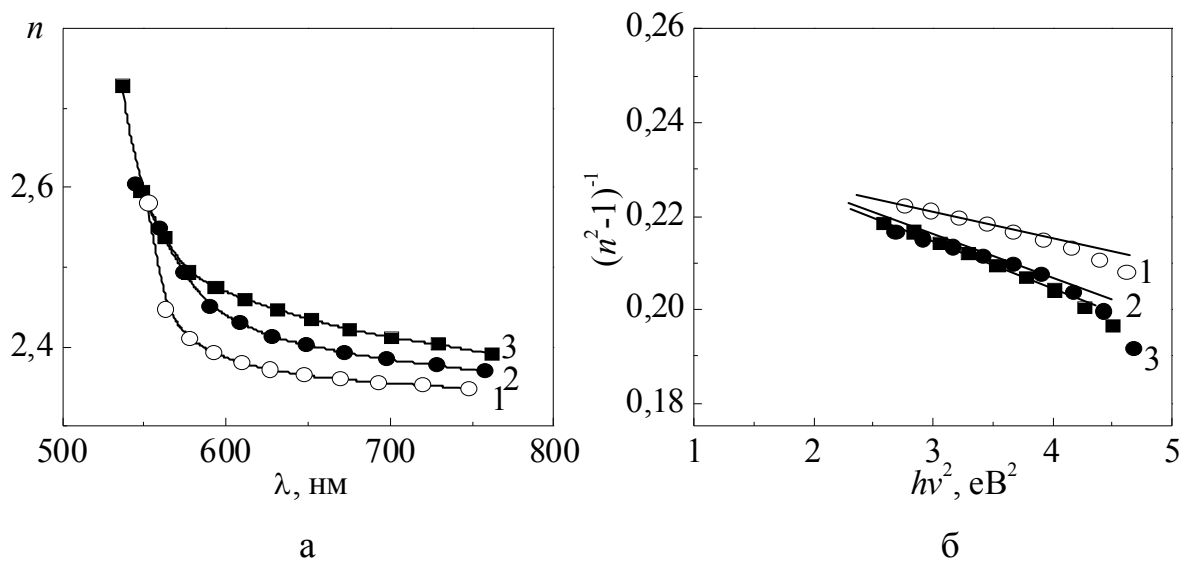


Рис 5.31. Дисперсія показника заломлення (а) та залежність  $(n^2 - 1)^{-1}$  від  $h\nu^2$  (б) для аморфної плівки  $\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$ : 1 – свіжоприготована, 2 – опромінена, 3 – відпалена при 423 К протягом 1 год.

В складі досліджуваних аморфних плівок основними структурними одиницями є тригональні піраміди  $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$  та  $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$ . Як було показано в розділі 2.5, параметр  $E_d$  слідує простому емпіричному

співвідношенню  $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ . Приймаючи  $Z_a = 2$  а  $N_e = 9\frac{1}{3}$ , при підстановці значення  $E_d$  в це співвідношення для свіжоприготованих плівок одержимо значення координаційного числа  $N_c$  (табл. 5.6 і 5.7).

Табл. 5.6

Параметри одно осциляторної моделі для свіжоприготованої, відпаленої та опроміненої аморфної плівки  $\text{As}_{40}\text{S}_{48}\text{Se}_{12}$

Час опромінення $t$ , хв	$E_0$ , еВ	$E_d$ , еВ	$N_c$
свіжоприготована			
0	4,51	17,3	2,75
5	4,38	17,7	2,81
10	4,31	17,9	2,84
20	4,28	18,2	2,88
відпалена при 323 К			
0	4,45	17,85	2,83
10	4,33	18,47	2,92
20	4,31	18,76	2,96
відпалена при 373 К			
0	4,43	18,23	2,89
10	4,3	18,74	2,96
20	4,28	19,03	3,01
відпалена при 423 К			
0	4,4	18,38	2,91
10	4,28	18,86	2,98
20	4,26	19,23	3,04



Табл. 5.7

Параметри одно осциляторної моделі для свіжоприготованої, відпаленої та опроміненої аморфних плівок  $\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$  та  $\text{As}_{32}\text{Sb}_8\text{S}_{60}$

Час опромінення $t$ , хв	$E_0$ , eV	$E_d$ , eV	$N_c$ , eV	$E_0$ , eV	$E_d$ , eV	$N_c$
	$\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$ свіжоприготована			$\text{As}_{32}\text{Sb}_8\text{S}_{60}$ свіжоприготована		
0	4,7	15,8	2,73	4,53	14,58	2,53
5	4,66	16,2	2,79	4,51	14,7	2,55
10	4,6	16,7	2,87	4,48	14,9	2,58
20	4,55	17,2	2,94	4,45	15,6	2,68
відпалена при 423 К						
0	4,68	16,6	2,85	4,6	16,8	2,88
5	4,67	17,1	2,93	4,58	17,1	2,93
10	4,64	17,3	2,96	4,56	17,48	2,98
20	4,6	17,8	3,04	4,55	17,5	2,99

Наприклад, для свіжоприготованої плівки  $\text{As}_{36}\text{Sb}_4\text{S}_{60}$ ,  $\text{As}_{34}\text{Sb}_6\text{S}_{60}$  та  $\text{As}_{32}\text{Sb}_8\text{S}_{60}$  складають 2.73, 2.61 та 2.53, відповідно. Це дещо нижче, ніж значення  $N_c = 3$ , характерне для стехіометричних сполук ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). 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 призводить до збільшення  $E_d$  і, відповідно, значень  $N_c$  (табл. 5.6 і 5.7). Зростання  $N_c$  при опроміненні і відпалі обумовлена полімеризацією молекулярних груп у матриці плівок, яка супроводжується зменшенням числа гомополярних зв'язків.

### 5.5. Реєструючі середовища на основі $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$

Фотоструктурні перетворення в плівках ХСН призводять до зміни не тільки оптичних і механічних властивостей, але і хімічних. Завдяки цьому світлочутливі шари (неорганічні резисти) мають різну швидкість травлення опромінених та неопромінених ділянок, що важливо з точки зору їх широкого практичного застосування. Такі резисти перспективні для запису інформації, інтерференційних картин, формування дифракційних ґраток та рельєфно-фазових голограм, що є основою виробництва оригіналів оптичних дисків, голографічних захисних елементів та елементів сенсорної техніки.

Неорганічні фоторезисти мають істотно більшу хімічну і термічну міцність у порівнянні з органічними фоторезистом, що дозволяє розглядати їх як перспективного матеріалу для реалізації прямого «мастерингу» в процесі виготовлення штампів для тиражування компакт-дисків. Для підвищення кількості відбитків, одержуваних з таких штампів, може бути використана технологія, запропонована для підвищення експлуатаційних характеристик нікелевих штампів з негативними органічними фоторезистом, а саме металізація рельєфної мікроструктури шаром нікелю. На основі тонких плівок халькогенідних напівпровідників можуть бути отримані як позитивні, так і негативні фоторезисти, однак для негативних фоторезистів отримана більш висока селективність травлення, що дозволяє виготовляти штампи з використанням негативних фоторезистів більш високої якості.

Отримання рельєфних мікро- та наноструктур на шарах неорганічних фоторезистів з фотоструктурними перетвореннями пов'язано в основному з використанням рідинних методів селективного травлення фоторезисту.

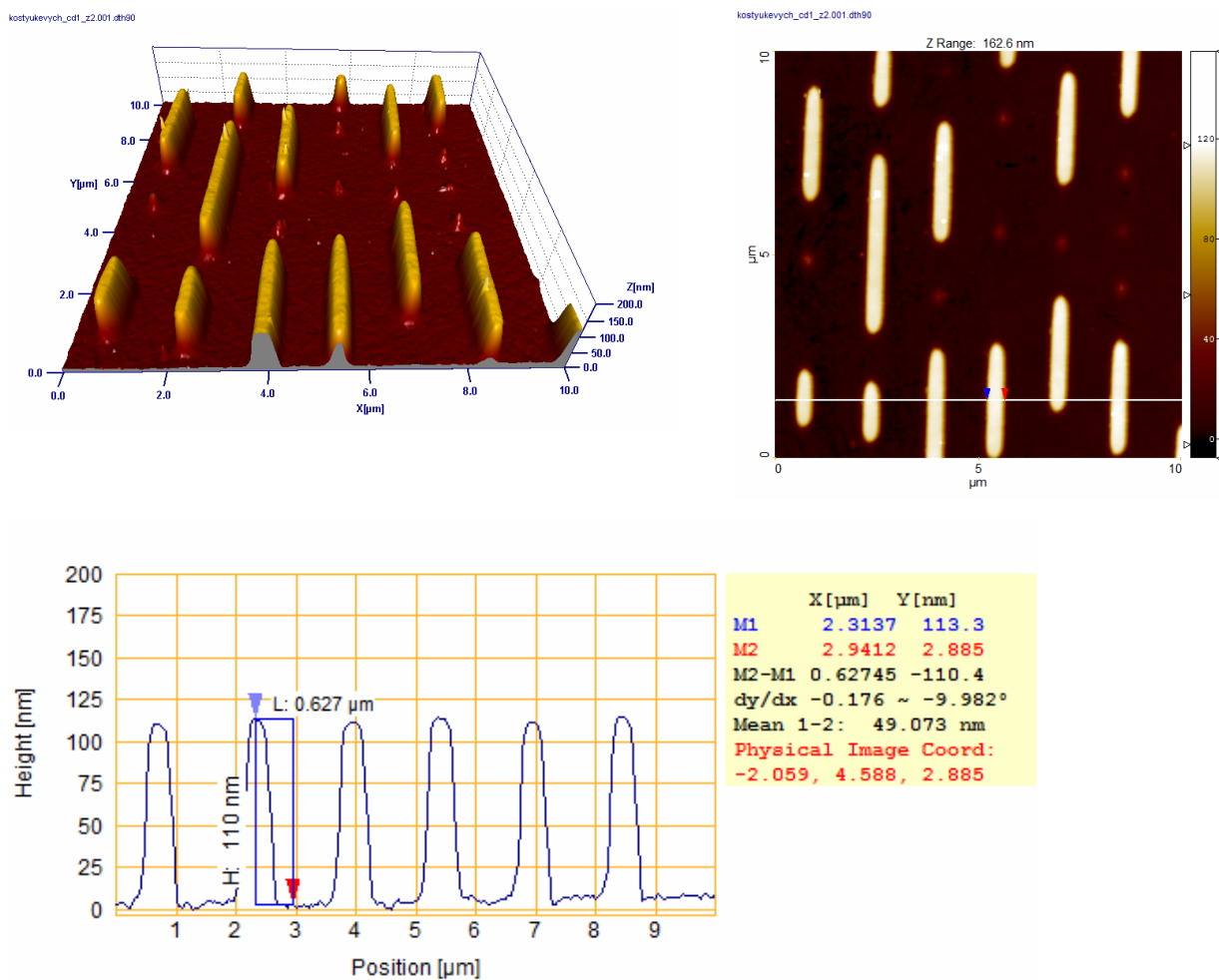


Рис. 5.32. АСМ зображення поверхні диску-оригіналу після запису даних і селективного травлення плівки As-S-Se. Інформаційні піти записані при потужності випромінювання 4 мВт на виході мікроб'єктиву.

Дані матеріали були запропоновані як середовища для оптичного запису інформації. На рис. 5.32-5.33 наведені мікрорельєфи поверхонь оптичних дисків-оригіналів на основі стекел системи As-S-Se [52].

Для одержання оптичних елементів на шарі резисту на основі  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  використовувалась спеціалізована установка форматування підкладки оптичного диску. Експонування резистивного шару проводилось при обертанні підкладки з частотою 1500 об./хв. та одночасним зсувом її по радіусу відносно записуючої плями діаметром 0.8 мкм з використанням синього (405 нм) лазерів.

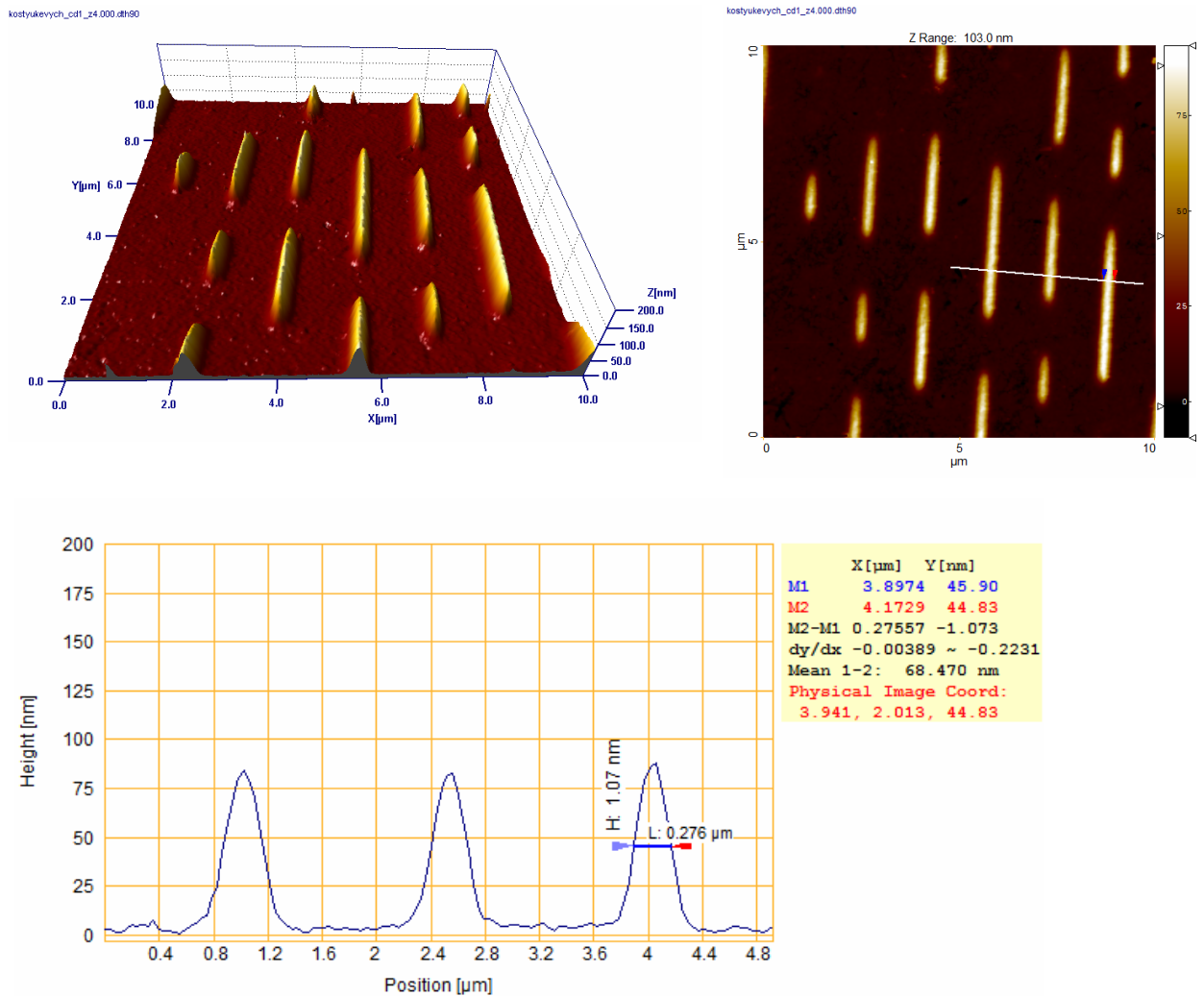


Рис. 5.33. АСМ зображення поверхні диску-оригіналу після запису даних і селективного травлення плівки As-S-Se. Інформаційні піти записані при потужності випромінювання 3 мВт на виході мікроб'єктива.

Після запису проводилось селективне травлення з використанням травника на основі диметилсульфоксиду.

Експериментуючи з потужністю лазерного пучка на виході мікроб'єктиву (апертура фокусуєного об'єктиву складала 0.85) можна досягнути достатньо малої ширини пітів. Так при потужності 4 мВт для резистів As-S-Se ширина піта становить близько 0.4 мкм, а при потужності 3 мВт – 0.28 мкм. Однак в останньому випадку втрачається його різкість. Одержані результати цілком задовольняють вимоги «blu ray» технології.

## Висновки до розділу 5.

1. Показано, що в плівках системи As-S-Se та As-Sb-S при переході від трисульфиду миш'яку до триселеніду миш'яку чи до сульфиду сурми край поглинання зміщується у довгохвильову область спектра, що свідчить про зменшення оптичної ширини забороненої зони. При цьому показник заломлення збільшується.
2. Встановлено, що зміни оптичних параметрів плівок при їх опроміненні та відпалі викликані фото- і термоіндукованими перетвореннями, в результаті яких відбувається розрив та перемикання гомополярних зв'язків As-As, S-S, Se-Se в молекулярних фрагментах типу  $As_4S(Se)_4$  і ланцюжках  $S(Se)_n$  з утворенням структурних одиниць з гетерополярними зв'язками As-S, As-Se і Sb-S. Встановлена роль у цих процесах структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку, сурми і халькогену.
3. Виявлено, що рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів у відпалених плівках досліджуваних систем значно нижчий, ніж у свіжоприготованих. Це свідчить про меншу кількість в матриці відпалених плівок структурних фрагментів з гомополярними зв'язками, які можуть полімеризуватися внаслідок дії лазерного опромінення.
4. Виявлено, що при зростанні вмісту Se і Sb у складі аморфних плівок енергії електронного осцилятора  $E_0$  зменшується. Опромінення та відпал призводить до зменшення  $E_0$ . Дисперсійна ж енергія  $E_d$  при відпалі та опроміненні зростає. Відповідно, зростають і координаційні числа  $N_c$ , що обумовлено полімеризацією молекулярних груп у матриці плівок, яка супроводжується зменшенням числа гомополярних зв'язків.
5. Показано, що в системах As-S-Se та As-Sb-S найбільш фоточутливими є аморфні плівки з вмістом селену 12 ат.% та сурми 4 і 6 ат.%, відповідно. Аморфні плівки даних складів можуть бути використані в якості неорганічних резистів для виготовлення голографічних дифракційних ґраток та оригіналів оптичних дисків.

## 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 стекол з вмістом селену та сурми більше 5 та 8 ат.%, відповідно, при  $E_{36} = 1,96$  eВ 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 стекол.

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 стекол і аморфних шарів  $\text{As}_2\text{S}_3$  визначено вплив температурного і структурного розупорядкування на формування урбахівського хвоста. В склі  $\text{As}_2\text{S}_3$  віяло Урбаха спостерігається при  $T \geq 250$  K, а в тонких плівках  $\text{As}_2\text{S}_3$  і при нижчих температурах ( $T < 250$  K). 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 K. Встановлено, що при переході від об'ємного скла до аморфної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  електрон-фононна взаємодія істотно зростає, а їх відпал призводить до теплової стабілізації структурних дефектів.

5. Встановлено, що край фундаментального поглинання плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) і  $\text{As}_{40-y}\text{Sb}_y\text{S}_{60}$  ( $0 \leq y \leq 12$ ) 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  $\text{As}_4\text{S}(\text{Se})_4$  і ланцюжках  $\text{S}(\text{Se})_n$  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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Andriesh A. Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics / Andriesh A., Bertolotti M. – Dordrecht, London: Kluwer Academic Publiechers, 1997. – 500 p. – ISBN 978-0-7923-4623-4
2. Popescu M. A. Non - Crystalline Chalcogenides / M. A. Popescu – Dordrecht, Boston; Academic Publishers, 2000. – 377 p. – ISBN 978079236648
3. Шпак А.П., Кластерные и наноструктурные материалы./ Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. – Киев, Академперіодика, 2001. – Т.1. – 588 с. – ISBN 9789668002069
4. Zhang X. Applications of chalcogenide glass bulks and fibers. / X. Zhang, H. Ma, J. Lucas // J.of Optoelec.and Advanc.Mat. – 2003. – V.5. №.5. – P. 1327–1333. – ISSN: 1454-4164 (Print). – ISSN: 1841-7132 (Online)
5. Chalcogenide based gas sensors. [D. Tsiulyanu, S. Marian, H - D. Liess, I. Eisele] // J.of Optoelec.and Advanc.Mat., – 2003. – V.5. №.5. –P. 1349–1354. – ISSN: 1454-4164 (Print). – ISSN: 1841-7132 (Online)
6. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе / Д. И. Блецкан – Ужгород: ВАТ «Видавництво Закарпаття», 2004. – 292 с. – ISBN 966-7703-86-X
7. Zakery A. Optical properties and applications of chalcogenide glasses a review / A. Zakery, S. R. Elliot // J. Non-Gryst. Solids. – 2003. – V.330. – P.1-12. – ISSN: 0022-3093
8. Teteris J. Application of amorphous chalcogenide semiconductors thin films in optical recordig technologies / J. Teteris, M. Reinfelde // J. of Optoelektronics and Advenced Materials – 2003. – V. 5. №. 5. –P. 1355-1360. ISSN: 1454-4164 (Print). – ISSN: 1841-7132 (Online)
9. Special glasses for infrared applications / [J. Pedlikova, J. Zavadil, O. Prochazkova, D. Lezal] // J.of Optoelektronics and Advenced Materials –

2007. – V.9. №.6. – P.1679–1682. – ISSN: 1454-4164 (Print). – ISSN: 1841-7132 (Online)
10. Singh J. Advances in amorphous semiconductors / Jai Singh, Koichi Shimakawa. – London: Taylor and Fransis, 2004. – 329 p. – ISBN: 9780415287708
  11. Lucovski G. Non-crystalline materials for optoelektronics / G. Lucovski, M. Popescu. – Bucharest, INOE Publishing House, 2004. – 482 p. – ISBN: 973-85818-0-X
  12. Фотостимульовані зміни оптичних властивостей тонких аморфних 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. 524-528. – ISSN: 1729 -4428
  13. Фото- та термоіндуковані зміни оптичних параметрів тонких аморфних 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.
  14. Optical absorption and disorder in the  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  vitreous alloys / [М.М. Pop, I.I. Shpak, M.I. Kozak, and D.G. Semak] // Glass Physics and Chemistry. – 2009, V. 35, N. 2. – P. 158–162. – ISSN: 1087-6596 (Print). – ISSN: 1608-313X (Online)  
(Оптическое поглощение и структурное разупорядочение в стеклообразных сплавах  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  / [Поп М.М., Шпак И.И., Козак М.И., Семак Д.Г.] // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 202-208.
  15. Photo-thermoinduced changes of transmission spectra of  $As_{40-x}Sb_xS_{60}$  amorphous layers. / [V.M.Rubish, E.B.Gera, M.M.Pop et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2009. – V. 12, № 3. – P. 251-254. – ISSN: 1560-8034 (Print). – ISSN: 1605-6582 (Online)

16. Electron-Induced Changes of Optico-refractometric Parameters of Glassy Alloys of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$  System / [M.M.Pop, M.O.Malets, I.I.Shpak, D.G.Semak] // Ukrainian Journal of Physics 2010, Vol.55, № 8, p.911-915. – ISSN: 2071-0186
17. 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. – ISSN: 1729-4428
18. Studenyak I. P. Urbach absorption edge and disordering processes in  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.M. Pop // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011 V. 357, №22-23. – P. 3866–3869. – ISSN: 0022-3093
19. Pop M. M. Influence of composition and temperature on the band gap of glassy melts  $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$  / M. M. Pop and I. I. Shpak // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – V. 38, № 2, – P. 196–200. – ISSN: 1087-6596 (Print). – ISSN: 1608-313X (Online)
20. Pop M. M. Optical absorption edge of  $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$  glassy alloys / M. M. Pop and I. I. Shpak // Journal of Applied Spectroscopy. – 2012.- V. 79, № 2. – P. 248-253. – ISSN: 0021-9037 (Print). – ISSN: 1573-8647 (Online)
21. Refractometric studies of chalcogenide glasses in Ag–As–S system / [O.I. Shpak, M.M. Pop, I.I. Shpak, I.P. Studenyak] // Optical Materials – 2012 V 35 P. 297–299. – ISSN: 0925-3467
22. 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, M.M. Pop] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2012. – V. 15, N 2. – P. 147 – 151. – ISSN 1605-6582 (On-line). – ISSN 1560-8034 (Print)
23. Релеївське і Мандельштам-Бріллюенівське розсіювання в хальконідних сплавах системи As-Sb-S / [М.М.Поп, І.І. Шпак, С.І.Перечинський, Ю.М.Височанський, М.Ю.Риган] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – № 34. – С. 48-53.

24. Photo- and thermally-induced changes in the optical properties of Ge-S-Se amorphous films / [V. M. Rubish, E. V. Gera, M. O. Durcot, M. M. Pop, S. O. Kostyukevich, A. A. Kudryavtsev, O. S. Mykulanyets-Meshko, M.Yu. Rigan] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2013. – V. 16, N 4. – P. 349-353. – ISSN 1605-6582 (Online). – ISSN 1560-8034 (Print)
25. Оптичні властивості аморфних 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.
26. Фотоіндуковані зміни оптичних характеристик аморфних плівок системи  $As_2S_3-SbSI$  / [М.О. Дуркот, В.М. Мар'ян, М.М. Поп, та ін.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2014. – № 35 – С. 67–73.
27. Вплив лазерного випромінювання на оптичні характеристики аморфних плівок  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) / [Е.В. Гера, О.М. Дуркот, В.М. Мар'ян та ін.] // ФХТТ. – 2014. – Т 15, № 4. – С 741-746. – ISSN 1729-4428 (Print). – ISSN 2309-8589 (Online)
28. 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. – ISBN: 978-966-318-938-3
29. Поп М. М. Структурне та динамічне розупорядкування в складних сплавах системи As-S-Se / Поп М. М. // Наноструктурні системи: Технології – структура – властивості – застосування. Ужгород “Водограй”, 2008. – С. 252.
30. Вплив лазерного опромінення та відпалу на оптичні параметри аморфних плівок  $As_{40}S_{48}Se_{12}$  / [Поп М.М., Гера Е.В., Гуранич та ін.] // Наноструктурні системи: Технології – структура – властивості – застосування. Ужгород “Водограй”, 2008. – С. 148.

31. 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.
32. 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. – P. 120. – ISBN: 978-966-02-5386-5
33. 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. – P. 122. – ISBN: 978-966-02-5386-5
34. Raleigh-mandelstam-brillouin light scattering in As-S-Se glassy alloys / [Pop M., Yevych R.M., Perechinsky S.I. et al.] // CLUSTERS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (CNM-2) Uzhgorod Vodohraj Ukraine, 2009. – P. 148. ISBN: 978-966-02-5386-5
35. Поп М.М. 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.
36. 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 невідпорядкованих систем”, Львів, Україна, 2008. – С. 129-130.
37. Фотоиндуцированные изменения оптических параметров аморфных слоев  $As_{40-x}Sb_xS_{60}$  / [Марьян В.М., Рубиш В.М., Поп М.М. и др.] // Тез. докл. Междунар. симпозиума «Нанофотоника». – Ужгород, Украина, 2008. – С. 63.
38. Вплив опромінення на структуру і оптичні властивості аморфних 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 аморфних плівок та наносистем, Івано-Франківськ, 2009., – С. 152-153.
39. Оптичні властивості тонких аморфних плівок на основі сульфиду 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.
  40. Studenyak I. On the Urbach rule and disordering processes in  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films / I. 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.
  41. 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
  42. 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.
  43. 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.
  44. Мандельштам-бріллюєнівське 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.
  45. 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.

46. Pop M. M. 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.
47. 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.
48. Поп М. М. 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.
49. Фотоіндуковані зміни оптичних параметрів аморфних плівок системи германій-сірка-селен / [Рубіш В.М., Гера Е.В., Крючин А.А. та ін.] // Тез. доп. VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-6), Чернівці, Україна, 2013.– С. 296-297.
50. 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.
51. 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.
52. 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
53. 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.

54. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М: Мир, 1986. – 556 с.
55. Сандитов Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур / Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
56. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла / Борисова З.У. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. – 344 с.
57. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. / Виноградова Г. З. – Москва: Наука. 1984. – 176 с.
58. Залежність енергії утворення і об'єму мікро-порожнин від структури скла в потрійних системах As-S(Se)-I / [Мельниченко Т.М.. Феделеш В.І.. Юркін І.М.. Рубіш В.М.] // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика. – 1998. – № 2. – С. 27-30.
59. Діаграми «властивість–склад» і структура стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  / [О.Г. Гуранич, В.В. Рубіш, З.П. Гадьмаші та ін.] // Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика. – 2004. – №16. – С. 80 – 84.
60. Sava F. Structure and properties of chalcogenide glasses in the system  $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$  / F. Sava // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2001. – V. 3, №2. – P. 425 – 432. – ISSN: 1454-4164 (Print). – ISSN: 1841-7132 (Online)
61. Theoretical investigation of the structural properties of  $Sb_2S_3$ - $As_2S_3$  and  $Sb_2Te_3$ - $As_2S_3$  glasses / [K. N'Dri, J. Sei, D. Houphouët-Boigny, J. C Jumasb] // Chalcogenide Letters. – 2007. – V. 4, №9. – P. 101 – 107. ISSN: 1584-8663
62. Аморфные полупрводники / Под ред. М. Бродски. – М.: Мир, 1982. – 416 с.



63. Thorpe M. F. Mechanical and vibrational properties of networks structures / M. F Thorpe, Y Cai // J.Non-Cryst. Sol. – 1989. – V. 114. – P. 19-24. – ISSN: 0022-3093
64. Elliott S. R. Medium-range order in amorphous materials: documented cases / S. R. Elliott // J.Non-Cryst.Solids. – 1987. – V. 97&98. – P. 159 – 162. – ISSN: 0022-3093
65. Петров В.В. Материалыперспективных оптоэлектронных устройств / В.В. Петров, А.А. Крючин, В – Киев, Наукова думка, 2012. – 336 с. – ISBN 978-966-00-1247-9
66. Неупорядоченные полупроводники / [Айвазов А.А., Будагян Б.Г., Вихров С.П., Попов А.И.] // – М.: Изд-во МЭИ.– 1995.– 352 с.
67. Невпорядковані системи. Ч.ІІ. Халькогенідні стекла та аморфні плівки. / [Шпак А.П., Рубіш В.М., Іваницький В.П., Куницька Л.Ю] // – К.: ІМФ НАНУ. – 2009. – 159 с.
68. Шпак А.П. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми / Шпак А.П., Рубиш В.М. – Київ: Академперіодика, 2006. – 124 с.
69. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Мотт Н., Дэвис Э. – М.: Мир, 1982. – Т.1. – 368с. – Т.2. – 658с.
70. Kastner M. Compositional trends in the optical properties of amorphous lone-pair semiconductors / Marc Kastner // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol.7, №12. – P.5237–5252. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235X (Online)
71. Papatheodorou G.N. Vibrational excitation of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1. Disordered phases / Papatheodorou G.N., Solin S.A. // Phys.Rev.B, 1976.– 13, N 4. – P. 1741-1751. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235X (Online)
72. Kobliska R.J. Temperature dependence of the Raman spectrum and the depolarization spectrum of amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / Kobliska R.J., Solin S.A. // Phys. Rev. B, 1973. – 8, N 2. – P. 756-768. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235X (Online)

73. Nemanich R.J. Low frequency inelastic light scattering from chalcogenide glasses and alloys / R.J. Nemanich // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 16, N 4. – P. 1655-1674. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235X (Online)
74. Влияние анизотропии межатомных сил сложных халькогенидов на трансформацию их колебательных спектров при переходе кристалл-стекло / [Сливка В.Ю., Высочанский Ю.М., Стефанович В.О., Чепур Д.В.] // В сб.: Сложные полупроводники (получение, свойства, применение), Ужгород. – 1981. – С.47-60.
75. Structure and properties of  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 20$ ) glasses / [Rubish V.M., Stefanovich V.O., Rubish V.V. et al.] // Abstr. 2 Intern. Workshop on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-2). – Sinaia, Romania, 2005. – P.42–43.
76. Role of S/Se ratio in chemical bonding of As–S–Se glasses investigated by Raman, x-ray photoelectron, and extended x-ray absorption fine structure spectroscopies / [Wenyan Li, Sudipta Seal, Clara Rivero et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – V.98. – P.053503-1 – 053503. –11. – ISSN: 0021-8979 (Print). – ISSN: 1089-7550 (Online)
77. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках / [Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С. та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, – 2004. – Т.2, №2. – С. 417–440. – ISBN: 966-8002-73-3
78. Рубіш В.М. Дослідження структури ближнього порядку стекол системи сурма–сірка методами дифракції рентгенівських променів та коливної спектроскопії / В. М. Рубіш, А. П. Шпак, В. І. Малеш // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.– 2007.– Т. 5, №1. – С. 189-202. – ISSN: 1816-5230 (Print). – 1816-5230 (Online)
79. Колебательные спектры и структура стекол  $\text{Sb}_x\text{S}_{1-x}$  / [В.М. Рубиш, В.А. Стефанович, П.П. Штец и др.] // Журн. прикладной спектроскопии. – 1990. – Т. 52, №1. – С.53–56. – ISSN: 0514-7506

80. Спектры комбинационного рассеяния и диэлектрические свойства стекол системы Sb-S-I / [И.Д. Турияница, Л.К. Водопьянов, В.М. Рубиш и др.] // Журн. прикладной спектроскопии. – 1986. – Т. 44, №5. – С. 798-802. – ISSN: 0514-7506
81. Структура ближнего порядка у склах системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$  / [Рубіш В.М., Штець П.П., Рубіш В.В., Семак Д.Г.] // Наук. вісник Ужгород. ун-ту, серія Фізика. – 2000. – №7. – С.58-62.
82. Росола И.И. Приведенная плотность колебательных состояний и структурные особенности стекол системы As-S / Росола И.И., Пуга П.П., Чепур Д.В. // В сб.: Сложные полупроводники (получение, свойства, применение). Ужгород. – 1981. – С. 83-92.
83. Kato M. Far infrared and Raman spectra in  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  glasses / Michio Kato, Seinosuke Onari and Toshihiro Arai // Jap. J. Appl. Phys. – 1983. – V. 22, P.1382–1387. – ISSN: 0021-4922 (Print). – ISSN: 1347-4065 (Online)
84. Structure and bonding in As-Sb-S chalcogenide glasses by infrared reflectance spectroscopy / [E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, I. P. Culeac, M. S. Iovu.] // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.101, – P. 11061–11067. – ISSN: 1520-6106 (Print). – ISSN: 1520-5207 (Online)
85. Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors / J. Tauc. – London and New York: Plenum Press, 1974. 441 p. – ISBN: 978-0306307775
86. Comparison of optically induced localized states in chalcogenide glasses and their crystalline counterparts / [S.G. Bishop, B.V. Shanabrook, U. Strom, P.C. Taylor] // Journal de Physique. – 1981. – V.42, №C4. – P 387- 390
87. Zakis J.K. Temperature dependence of the absorption edge in crystalline and vitreous  $\text{As}_2\text{S}_3$  / J.K. Zakis, H. Fritzche // Phys. Stat. Solid. (B). – 1974. – V.64, № 1. – P. 123-130. – ISSN: 1521-3951 (Online)
88. Influence of composition, exposure, thermal annealing and pressure on structure and optical properties of As-S-Se chalcogenide glasses and thin films / [O. A. Mykaylo, O. G. Guranich, V. M. Rubish et al.] //

- Ferroelectrics. – 2008. – V. 372, № 1. – P. 81–86, ISSN: 0015-0193 (Print). – ISSN: 1563-5112 (Online)
89. Венгер Е.Ф. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение / Е.Ф.Венгер, А.А.Мельничук, А.В. Стронский – Киев: Академперіодика, 2007. – 284 с. – ISBN: 9789663600796
  90. Wemple S.H. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials / S. H. Wemple and M. DiDomenico, Jr. // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3, № 4. P. 1338-1351. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235x (Online)
  91. Optical properties of thermally evaporated amorphous  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  films / [J.M González-Leal, R Prieto-Alcón, J.A Angel, E Márquez] // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V.315. – P.134–143. – ISSN: 0022-3093
  92. Stronski A.V. Raman spectroscopy studies of the  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  glasses / A.V. Stronski, M. Vlček, P.F. Fourier. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2001. – V. 4, № 3. – P. 210–213. – ISSN: 1560-8034 (Print). – ISSN: 1605-6582 (Online)
  93. Thermal relaxation of the structural and optical properties of amorphous  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  films / [J.M. Gonzalez-Leal, Mir. Vlcek, R. Prieto-Alcon et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – V. 326-327. – P. 146–153. – ISSN: 0022-3093
  94. Photostimulated changes of optical properties and structure of amorphous Se-As films / [S.B.Gurevich, I N.N.lyashenko, B.T.Kolomiets et.al.] // Phys.State.Solide. A. – 1974. – V. 26, № 2. – P. K127 – K130. – ISSN: 1862-6319
  95. De Neufville J.P. Photostructural transformations in amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{As}_2\text{S}_3$  films / J.P. De Neufville, S.C. Moss, S.R. Ovshinsky // J. Non-Cryst. Solids. – 1974. – V. 13, N 2. – P.191-223. – ISSN: 0022-3093

96. Tanaka K. Reversible photoinduced change in intermolecular distance in amorphous  $As_2S_3$  network / K. Tanaka // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 26, N 5. – P.243-245. – ISSN: 0003-6951
97. Коломиец Б.Т. Особенности эффекта фотопросветления в стеклообразных пленках системы As–S / Коломиец Б.Т., Любин В.М., Федоров В.А. // Письма в журн. техн. физ. – 1979. – Т. 5. – С. 3-6.
98. Рейнфелде М.Я. Фотоиндуцированные изменения показателя преломления в аморфных пленках мышьяк-сера и мышьяк-селен / Рейнфелде М.Я., Тетерис Я.А., Шварц К.К. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1985. – №1. – С. 27-29.
99. Светочувствительные свойства слоев  $As_{40}Se_{60}$  / [Стронский А.В., Влчек М., Скленарж А.] // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1999. – Вып.34. – С. 65-71.
100. Семак Д. Г. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів / Д. Г. Семак, В. М. Різак, І. М. Різак. – Ужгород. – 1999. – 392 с.
101. Різак В.М. Функціональні халькогенідні напівпровідники / Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. – Ужгород: Закарпаття. – 2001. – 152 с.
102. Маника И.П. Фотоиндуцированные изменения микротвердости пленок As–S / Маника И.П., Тетерис Я.А. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1985. – №3. – С. 43-44.
103. Коломиец Б.Т. Фотостимулированные изменения растворимости халькогенидных стекол / Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. // Физ. и химия стекла. – 1978. – Т. 4, №3. – С.351-357. – ISSN: 0132-6651
104. Стронський О.В. Властивості високочастотних голограмних дифракційних ґраток на основі шарів  $As_2Se_3$  / Стронський О.В., Романенко П.Ф. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2000. – № 35. – С.54-57.
105. Solin S.A. Papatheodorou G.N. Irreversible thermostructural transformations in amorphous  $As_2S_3$  films: A lightscattering study / S. A. Solin and G. N.

- Papathodorou // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 15, N 4. – P. 2084-2090. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235X (Online)
106. Teteris J. Photoinduced optical absorption in As–Se / J. Teteris // Phys. Status Solidi (a). – 1984. – V. 83, N 1. – P. K47-K50. ISSN: 1862-6319 (Online)
107. Frumar M. A model for photostructural changes in the amorphous As–S system / M. Frumar, A.P. Firth, A.E. Owen // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – V. 59–60, N 2. – P. 921-924. – ISSN: 0022-3093
108. Исследование фотоструктурных превращений в пленках  $As_2S_3$  методом фотоиндуцированного парамагнитного резонанса / [И.Л. Лихолит, В.М. Любин, В.Ф. Мастеров, В.А. Федоров] // Физ. тверд. тела. – 1984. – Т. 26, №1. – С. 172-178. – ISSN: 0367-3294
109. Лантратова С.С. Изучение фотоструктурных превращений в стеклообразном полупроводнике AsSe методом мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова / С.С. Лантратова, В.М. Любин, И.П. Серегин // Физ. тверд. тела, 1983. – Т. 25, №8. – С. 2494-2496. – ISSN: 0367-3294
110. Обратимые фотоиндуцированные изменения спектров комбинационного рассеяния света в слоях  $As_2S_3$  / [Д.Г. Семак, В.И. Микла, И.П. Михалько и др.] // Физ. тверд. тела, 1984. – Т. 26, №10. – С. 3210-3211. – ISSN: 0367-3294
111. Balitska V.O. Radiation-induced structural transformations in vitreous chalcogenide semiconductors / V.O. Balitska, O.I. Shpotyuk // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 227–230. – P. 723–727. – ISSN: 0022-3093
112. Radiation-induced defects in As-Sb-S glass IOP / [V Balitska, Ya Shpotyuk, J Filipecki and O Shpotyuk] // Conf.Series:MaterialsScienceandEngineering. – 2010. – V. 15. P. 012054

113. Shpotyuk O.I. Mechanism of reversible photoinduced optical effects in amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  / O.I. Shpotyuk, J. Kasperczyk, I.V. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – V. 215 P. 218-225. – ISSN: 0022-3093
114. Shpotyuk O.I. On the microstructural origin of reversible photoinduced transformations in amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  / O.I. Shpotyuk // Opto-electronics review. – 2003. – V. 11, №. 1. – P. 19–25. – ISSN: 1230-3402 (Print). – ISSN: 1896-3757 (Online)
115. Shpotyuk O. Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study / Shpotyuk O., Filipecki J. – Wydawnictwo WSP Częstochowa. – 2003. – 114 p. – ISBN: 9788370989842
116. Anderson P.V. Model for the electronic structure of amorphous semiconductors / P. W. Anderson // Phys. Rev. Lett., 1975. – V. 34, N 15. – P. 953-955. – ISSN: 0031-9007 (Print). – ISSN: 1079-7114 (Online)
117. Деструкционно-полимеризационные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / [Шпотюк О.И., Шварц К.К., Корнелюк и др.]. – Изд-во ИФ Латвийской АН, 1991. – 105 с.
118. Некристалічні халькогенідні матеріали для запису інформації / [Петров В.В., Крючин А.А., Рубіш В.М. та ін.] // Мат. Міжнар. Конф. «Наноструктурні системи: технології-структура-властивості-застосування» (НСС-2008) – Ужгород «Водограй», Україна, 2008. – С.44.
119. Рэлеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяние света в халькогенидных стеклах системы  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  / [Шпак И.И., Росола И.И., Евич Р.И. и др.] // ЖПС. – 2008. – Т.75, – №6. – С. 814 – 818. – ISSN 0514-7506
120. Студеняк І.П. Ефекти розупорядкування та фазові переходи в складних халькогенідах та халькогалогенідах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” /

- Студеняк Ігор Петрович; Інститут фізики НАН України. – К., 2002. – 36 с.
121. Oswald F. Zur meßgenauigkeit bei der bestimmung der absorptionskonstanten von halbleitern im infraroten spektralbereich / F. Oswald // *Optik*. – 1959. – Vol.16, №9. - P.527-537
  122. Студеняк І.П. Оптичні, діелектричні властивості та фазові переходи в кристалічних халькогенідах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Br}, \text{Cl})$  та  $\text{SbSI}$ : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.10 “Фізика напівпровідників та діелектриків” / Студеняк Ігорь Петрович; УжГУ. – Ужгород, 1985. – 16 с.
  123. Лямов В.Е. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах / В.Е. Лямов – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1983. – 224 с.
  124. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика / В.В. Лебедева – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1994. – 366 с.
  125. Anomalous behaviour of the acoustic phonon velocity and elastic constants of relaxor ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  / [S.G. Lushnikov, A.I.Fedoseev, S.N. Gvasaliya et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V. 19, № 49. – P. 496206 – 496215. – ISSN 0953-8984 (Print). ISSN 1361-648X (Online)
  126. Swanepoul R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon / R. Swanepoel // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1983. – V.16, № 12. – P. 1214–1222. – ISSN: 0022-3735 (Print)
  127. Swanepoul R. Determining refractive index and thickness of films from wavelength measurements only / R.Swanepoul // *J.Opt.Soc.Amer. A*. – 1985. – V. 2, № 8, – P. 1339 – 1343. – ISSN: 1084-7529 (Print). – ISSN: 1520-8532 (Online)
  128. Tanaka K. Composition dependence of photo-induced refractive index changes in amorphous As-S films / Keiji Tanaka, Yoshihiro Ohtsuka // *Thin Solid Films*. – 1979. – V. 57, №1. – P 59 – 64. – ISSN: 0040-6090



129. Tauc J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors / J. Tauc // Mater. Res. Bull. – 1970. – V. 5. – P. 721–729. – ISSN: 0025-5408.
130. Фабелинский М. Л. Молекулярное рассеяние света / Фабелинский М. Л. – М.:Наука. – 1965, 362 с.
131. Карапетян Г. О. Мандельштам-бриллюэновская спектроскопия стекла / Г. О. Карапетян, Л. В. Максимов // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15 № 3. – С. 345 – 365.
132. Композиційна залежність та взаємозв'язок оптико-рефрактометричних і термооптичних параметрів скловидних сплавів  $(As_2S_3)_{100-x}(As_2Se_3)_x$  / [І. І. Шпак, І. П. Студеняк, Д. Г. Семак та ін.] // УФЖ. – 200752 Т. 4. – С. 367-371. – ISSN: 0372-400X (Print). – ISSN: 2071-0194 (Online)
133. Фотоника // Под.ред. Балкански М. И., Лелемана П.- М.: Мир. – 1979. – 312 с.
134. Релеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяние света в халькогенидных стеклах системы As-S-J / [И. И. Шпак, И. И. Росола, Р. М. Евич и др.] // ЖПС. – 2008. – Т. 75, № 6. – С. 815-819. – ISSN 0514-7506
135. Применение спектроскопии рассеяного света к исследованию неорганических стекло / [В. О. Кабанов, Г. О. Карапетян, А. В. Константинов и др.] // ЖПС. – 1988. – Т. 49, № 4, С. 671-674. – ISSN 0514-7506
136. Ритус А. И. Метод МБР в квантовой электронике и лазерное разрушение / Ритус А. И. // Труды ФИАН; – 1982. –Т. 137. – С. 3 – 80.
137. Yannopoulos S. N. Photoplastic effects in chalcogenide glasses: A review / Yannopoulos S. N., Trunov M. L. // Phys. Status Solidi B. – 2009. – V. 246, – No. 8, P 1773–1785. – ISSN: 1521-3951 (Online)
138. Rubish V.M. Structure and Properties of  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  Glasses / Rubish V.M., Guranich O.G, Rubish V.V.// Photoelectronics. – 2007. – V 16. – С. 41–45.

139. Ewen P.J.S. The Raman Spectra and Structure of Glasses in the As–S and As–Se Systems / Ewen P.J.S., Sik M.J., Owen A.E. // In: The Structure of Non-Crystalline Materials, Taylor and Francis. – London, 1977. – P. 231–234.
140. Varshni Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / Y.P. Varshni // Physica. – 1967. – V.34, № 1 – P.149–154. – ISSN: 0378-4371
141. Ванштейн И.А. Особенности проявления правила Урбаха в стеклообразных материалах / Ванштейн И.А., А.Ф. Зацепин А.Ф., Кортов В.С. // Физика и химия стекла. – 1999. – Т.25, в.1. - С. 70-81
142. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon / [Gody G.D., Tiedje T., Abeles B. Et al.] // Phys. Rev. Letters. – 1981.- V.47, No.20.- P. 1480-1483
143. Ravindra N.M. Cody disorder: Absorption-edge relationships in hydrogenated amorphous silicon / N.M. Ravindra and F. Demichelis // Phys.Rev.B. – 1985. – V.32, No 10. – P.6591 – 6595. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235X (Online)
144. Sumi H., Urbach-Martienssen rule and exciton trapped momentarily by lattice vibrations / Hitoshi Sumi and Yutaka Toyozawa // J. Phys. Soc. Japan. – 1971. – Vol. 31, №2. – P. 342-358. – ISSN: 0031-9015 (Print). – ISSN: 1347-4073 (Online)
145. Temperature effect in amorphous semiconductors / [Zainobidinov S., Ikramov R.G., Nuritdinova M.A., Zhalalov R.M.] // Ukr.J.Phys. – 2008. - V.50, No.8. – P.789-793. ISSN: 2071-0186 (Print). – ISSN: 2071-0194 (Online)
146. Курик М.В. Экспериментальная оценка константы экситон-фононного взаимодействия / Курик М.В. // Физ. тверд. тела. – 1991. – Т. 33, № 2. – С. 615–618. – ISSN 0367-3294
147. Shpak I.I. Optical constants of electron-irradiated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses / Shpak I.I., Kranjcec M., Studenyak I.P. // J. of Optoelectronics and

- Advanced Materials. – 2005. – V. 5, – N. 5. – P. 2017–2020. – ISSN: 1454 - 4164 (Print). – ISSN: 1841 - 7132 (Online)
148. Local structure of glasses in the  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  system / [M.A. El Idrissi Raghni, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas] // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – V. 192–193. – P. 191–194. – ISSN: 0022-3093
  149. Shimakawa K. On the compositional dependence of the optical gap in amorphous semiconductors alloys / Koichi Shimakawa // J. Non-Gryst. Solids. – 1981. – V. 43, – N. 2. – P. 229–244. – ISSN: 0022-3093
  150. Аналіз структури ближнього порядку і властивостей стекол системи As-S-Se з малим вмістом селену / [Микайло О.А., Рубіш В.М., Стефанович В.О. та ін.] // 36. Тез III Міжнар. Семінару «Оптична пам'ять та оптичний захист». – Київ. – 2005. – С.28.
  151. Kranjcec M. On the Urbach rule in non-cristalline solids / M. Kranjcec, I.P. Studenyak, M.V. Kurik // J. Non-Gryst. Solids. – 2009. – V. 355, – N. 1. – P. 54–57. – ISSN: 0022-3093
  152. Ihm J. Urbach tails and structure of chalcogenide glasses / J. Ihm // J. Phys.C: Sol.State Phys. – 1985. – V.18, No.4. – P.4741- 751.
  153. O' Leary S.K. Optical absorption in amorphous semiconductors / Stephen K. O'Leary, Stefan Zukotynski, and John M. Perz // Phys.Rev.B. -1995. – V.52, No.11. – P.7795-7797. – ISSN: 1098-0121 (Print). – ISSN: 1550-235X (Online)
  154. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids / Franz Urbach // Phys. Rev. – 1953. – V. 92, № 5 – P.1324-1326. – ISSN: 0031-899X (Print). – ISSN: 1536-6065 (Online)
  155. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphus silicon / [G.D.Cody, T.Tiedje, B.Abeles, et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1981. – V. 47, № 20. – P.1480–1483. – ISSN: 0031-9007 (Print). – ISSN: 1079-7114 (Online)
  156. Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films / K. Petkov // J. Opt. and Adv. Mat. – 2002. –V.4, No.3.- P.611-629. – ISSN: 1454 - 4164 (print). – ISSN: 1841 - 7132 (Online)

157. Optical properties of thermally evaporated amorphous  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  films / [J.M. Conzález-Leal, R. Prieto-Alcón, J.A. Angel, E Márquez.] // J. Non-Cryst. Solids, – 2003. – V. 315. – P.134–143. – ISSN: 0022-3093
158. Raman Spectra and Optical Properties of Thin  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  and  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  Films / [Rubish V.M, Stefanovich V.O., Guranich O. C. et al.] // Ukr. J. Phys. Optics. –2007. – Vol.8, N 2. – P. 69-77. – ISSN 1609-1833 (Print). – ISSN 1816-2002 (Online)
159. Structural transformations and optical properties of glasses and thin-films of the  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{As}_2\text{Se}_3$  system. / [Mykaylo O.A., Kaynts A. I., Rubish V.M. et al.] // Abst. 1<sup>st</sup> Intern. Symposium on Innovations in Advanced mat. For Electronics & Optics (ISIAMEO-1 – La Rochell-2006). – La Rochell, France. – 2006. – V. 3. – P. 6.
160. Особливості одержання та структура халькогенідних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації / [Риган М.Ю., Штець П.П., Рубіш В.В. и др.] // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. – 2007. – Т.9, №3. – С. 145-156.
161. Гельмонт Б.Л. О правиле Урбаха / Б.Л.Гельмонт, В.И.Перель, И.М.Ясиевич // Физ. тверд. тела. – 1983. – Т.25, №3. – С.727–733.
162. Fundamental optical absorption edge and exciton-phonon interaction in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionic ferroelastic / [I.P. Studenyak, M. Kranjčec, Gy.S. Kovács et al.]// Mat. Sci. and Engineering B. – 1998. – V. 52. № 1-2 – P.202-207. – ISSN: 0921-5107
163. Жданов В.Г. Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках  $\text{As}_2\text{S}_3$  / Жданов В.Г., Малиновский В.К. // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т. 3. № 18. – С. 943 – 946. – ISSN: 0320-0116
164. Ewen P.J.S. Photoinduced changes in chalcogenide glasses and their applications. High-Performance Glasses / Ewen P.J.S. and Owen A.E.; [Eds M. Cable and J.M. Parker]. – Glasgow and London: Blackie, 1992. – P 287 – 337. – ISBN 978-0-216-93155-8

165. Неорганічна фотолітографія / [Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М.] – К.: ІМФ НАНУ, 2007. – 195с.
166. Вплив опромінення на структуру і властивості світлочутливих плівкових конденсатів  $As_2S_3$  / [Рубіш В.М., Стефанович В.О., Рубіш В.В. та ін.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – С. 643-655.
167. Структурные исследования наноструктур на основе стекол систем  $Ge(As)-Sb-S-I$  / [Шпак А.П. Микайло О.А., Біл Л. и др. ] // Мат. І міжнарод. научн. конф. «Наноструктурные материалы–2008: Беларусь-Россия-Украина» – Минск, Беларусь. – 2008. – С. 51.
168. Дослідження стекол системи  $GeS_2-SbSI$  та наноструктур на їх основі методами КР спектроскопії та дифракції рентгенівських променів / [Шпак А.П., Рубіш В.М., Стефанович В.О. та ін.] // Мат. Міжнар. конф. «Наноструктурні системи: технології-структура-властивості-застосування» (НСС-2008) – Ужгород «Водограй», Україна, 2008. – С. 50.
169. Kolobov A.V. Photodoping of amorphous chalcogenides by metals / A.V.Kolobov and S.R.Elliott // Adv.Phys. – 1991. – V. 40, № 5 – P. 625 – 684. – ISSN: 0001-8732 (Print). –ISSN: 1460-6976 (Online)
170. Hisakuni H. Optical Microfabrication of Chalcogenide glasses / H. Hisakuni, K. Tanaka // Science. – 1995. – V. 270, № 5238 – P. 974 – 975. – ISSN: 0036-8075 (Print). – ISSN: 1095-9203 (Online)
171. Tanaka K. Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films / Keiji Tanaka // Thin Solid Films. – 1980. – Vol. 66, № 3. – P.271 – 279. – ISSN: 0040-6090