

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI  
INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U. 621.315.592.539.213

**IASENIUC Oxana**

**SPECTROSCOPIA OPTICĂ A STICLELOR CALCOGENICE  
(As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>**

**134.01 – Fizica și tehnologia materialelor**

**AUTOREFERATUL  
tezei de doctor în științe fizice**

**CHIȘINĂU, 2015**

Teza a fost realizată în laboratorul de Optoelectronică „Andrei Andrieș”, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei.

**Conducător științific:**

**IOVU Mihail**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc.

**Referenți oficiali:**

**NEDEOGLO D.D.**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., USM.

**ȚIULEANU D.I.**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., UTM.

**Componența Consiliului Științific Specializat:**

1. **CULIUC L.L., președinte**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., acad., IFA, AȘM.
2. **URSACHI V.V., secretar științific**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., IEN „D. Ghițu”, AȘM.
3. **SÎRBU N.N.**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., UTM
4. **ȘERBAN D.A.**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., IFA, AȘM
5. **GAȘIN P.A.**, doctor hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., USM

Susținerea va avea loc la 20.11.2015 la ora 15.00 în ședința Consiliului Științific Specializat D 02.134.01-01 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.  
Teza de doctor și autoreferatul științific pot fi consultate la biblioteca centrală științifică „A. Lupan”, str. Academiei 5, Chișinău, MD-2028 și pe pagina Web a C.N.A.A. ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul științific a fost expediat la ”20” octombrie 2015

**Secretar științific**  
doctor hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc.



**URSACHI V.V.**

**Conducător științific:**  
doctor hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc.



**IOVU M.S.**

**Autor:**



**IASENIUC O.V.**

## CARACTERISTICA GENERALĂ A LUCRĂRII

### Actualitatea temei.

În optoelectronica modernă și fonică, una dintre direcțiile prioritare este aceea ce ține de elaborarea și studiul materialelor pentru optica domeniului infraroșu (IR), sistemelor de telecomunicații prin fibră optică, sistemelor de înregistrare a informației optice (formarea microreliefului pe suprafața materialului), a opticii difractive (în calitate de materiale în calitate de fotoreziști anorganici), etc. [1-7]. Astfel de materiale trebuie să corespundă unor anumite cerințe, așa cum sunt transparența în domeniul infraroșu, prezența efectului de memorie optică, sensibilitate la lumina absorbită, rezoluție înaltă, ieftinătate, fără pretenții deosebite la condițiile de exploatare, etc. Dintre astfel de materiale se poate face referire la semiconductorii calcogenici vitroși (SCV), în particular materialele din sistemele As-S, As-Se, As-S-Se, în formă pură și dopate cu diferite impurități de metale și elemente de pământuri rare.

În afară de proprietățile expuse mai sus, în materialele SCV a fost descoperit un efect unic ce aparține numai acestei clase de substanțe, și anume, efectul de schimbări fotoinduse a proprietăților fizico-optice la expunerea lor cu lumină actinică cu energia mai mare decât banda optică interzisă ( $h\nu \geq E_g^{opt}$ ) ca rezultatul transformărilor fotostructurale care au loc în ele. De asemenea este cunoscut faptul că, proprietățile fizico-optice ale materialelor din SCV (coeficientul de absorbție  $\alpha$ , indicele de refracție  $n$ , banda optică interzisă  $E_g^{opt}$ ) depind de compoziția sticlei calcogenice. Trecerea în revistă a datelor din literatură a arătat că, în știința contemporană nu este acordată suficientă atenție temei de modificare a parametrilor optici sub acțiunea factorilor externi la sistemele vitroase ternare, inclusiv și pentru SCV dopați cu diferite impurități metalice. Din această cauză, la momentul actual, investigarea proprietăților fundamentale ale straturilor amorfe din sistemul As-S-Se dopate cu impurități metalice prezintă un interes major de studiu și aplicativ. Pe de altă parte, creșterea cerințelor față de parametrii dispozitivelor optoelectronice și fonice moderne a impus, de asemenea, necesitatea de a căuta materiale noi, multifuncționale, care la rândul lor pot extinde atât cercul de înțelegere a proceselor fizice care au loc în ele sub acțiunea factorilor externi, cât și căutarea de noi domenii de aplicare în practică. În acest context problema elaborării de materiale noi, cu caracteristici fizice și optice performante și posibilitatea de a dirija proprietățile fizice și optice ale acestora este destul de actuală.

## Scopul și obiectul de studiu.

**Scopul lucrării:** studiul proprietăților fundamentale a sticlelor calcogenice și a straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , determinarea parametrilor optici și schimbarea lor sub acțiunea factorilor externi, cercetarea procesului de înregistrare a informației optice.

**Obiectul de studiu** – sticle calcogenice și straturi amorfe cu compoziția chimică  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  dopate cu diferite concentrații de staniu ( $x=0\div 0,10$ ).

Pentru realizarea acestui scop a fost **necesar de soluționat următoarele obiective**:

- 1) studiul spectrelor de transmisie și absorbție optică a straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , cercetarea pragului fundamental de absorbție și determinarea parametrilor optici de bază în funcție de concentrația de Sn în sticla calcogenică;
- 2) studiul influenței factorilor externi (iluminarea și temperatura) asupra gradului de modulare a parametrilor optici a straturilor calcogenice amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ;
- 3) studiul efectului de fotoîntunecare și a procesului de relaxare a transmisiei optice  $T(t)/T(0)$  „*in-situ*” la expunerea cu lumină laser ( $\lambda=633$  nm și  $\lambda=543$  nm).
- 4) înregistrarea rețelelor de difracție cu ajutorul fasciculelor laser și de electroni pe straturile amorfe subțiri de  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , determinarea caracteristicilor de bază și dependența lor de compoziție și de grosimea peliculei.
- 5) elaborarea și formularea recomandărilor practice pentru utilizarea straturilor amorfe de  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  în dispozitive fotonice și optoelectronice.

## Noutatea științifică a rezultatelor:

În teză, în premieră, este prezentat un studiu al proprietăților fizice, mecanice, optice, fotoelectrice și holografice ale sticlelor calcogenice și al straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

- S-a determinat că doparea sticlelor calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  cu impurități de staniu, în special la concentrații de  $x=0,04$ , reduc semnificativ intensitatea unor benzi de absorbție optică în spectrul IR, situate la frecvențele  $\nu=1590$   $cm^{-1}$  (S-H),  $3516$   $cm^{-1}$  și  $3610$   $cm^{-1}$  ( $H_2O$ ). Creșterea concentrației de Sn până la  $x=0,10$ , deplasează modelele vibraționale din spectrele Raman situate la frecvențele  $\nu_1=236$   $cm^{-1}$  (piramide  $AsSe_{3/2}$ ) și  $\nu_2=345$   $cm^{-1}$  (piramide  $AsS_{3/2}$ ) în regiunea frecvențelor joase, cu valorile  $\Delta\nu_1\approx 8$   $cm^{-1}$  și  $\Delta\nu_2\approx 11$   $cm^{-1}$ , respectiv.
- S-a stabilit că poziția energetică și amplitudinea maximului în distribuția spectrală a fotoconducției staționare a straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  depind de concentrația staniului și polaritatea tensiunii la electrodul iluminat.

- S-a stabilit că odată cu creșterea concentrației de Sn în sticlele calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  are loc deplasarea pragului fundamental de absorbție în domeniul roșu al spectrului și modularea parametrilor optici generale (benda optică interzisă de energie  $E_g^{opt}$ , coeficientul de absorbție  $\alpha$ , indicele de refracție  $n$ , energia de dispersie  $E_0$  și oscilatorul dielectric  $E_d$ ).
- A fost determinată modularea parametrilor optici sub acțiunea luminii cu energia fotonilor  $h\nu \geq E_g^{opt}$ .
- S-a determinat că procesul de relaxare a transmisiei optice  $T/T_0=f(t)$  pentru straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , studiat „*in-situ*” la expunerea cu lumină laser He-Ne, poate fi descris cu o funcție exponențială întinsă de tip:  $T(t)/T(0) = A_0 + A \exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$ .
- În procesul de înregistrare a rețelelor de difracție cu ajutorul fascicolului de electroni, la curenți înalți al fascicolului de electroni, a fost depistat procesul de modularea a reliefului pe suprafața peliculei.

În rezultatul efectuării cercetărilor a fost **rezolvată problema științifică**, care constă în posibilitatea dirijării proprietăților fizice și optice ale sticlelor calcogenice și a straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  prin intermediul de schimbarea compoziției și sub acțiunea factorilor externi.

**Rezultatele obținute în teză prezintă interes** pentru știința materialelor semiconductoare amorfe. Straturile amorfe ale sticlelor calcogenice studiate  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  pot fi utilizate pentru holografie în calitate de medii de înregistrare pentru înregistrarea informației optice și în optică difractivă în calitate de structuri difracționale la scrierea cu fascicolul de electroni.

**Tezele de bază înaintate spre susținere:**

- Pragul de absorbție optică al straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , se deplasează în domeniul de unde lungi a spectrului, odată cu creșterea concentrației de Sn în sticla calcogenică. Schimbarea înclinării pantei exponențiale a pragului de absorbție optică indică faptul că, la creșterea concentrației de Sn în sticla calcogenică  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , are loc o extindere a cozilor stărilor localizate, determinate de creșterea densității lor și formarea de noi unități de structură tetraedrică.
- Impuritățile de Sn în sticla calcogenică  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  reduc intensitatea unor benzi de absorbție optică în domeniul spectrului IR apropiat și mijlociu, ceea ce se explică prin faptul că atomii de Sn leagă atomii de oxigen și ai altor grupări hidroxidice.

- Parametrii optici de bază ai straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , cum ar fi coeficientul de absorbție optică  $\alpha$ , indicele de refracție  $n$ , banda optică interzisă  $E_g^{opt}$ , se modifică sub acțiunea factorilor externi datorită schimbărilor structurale care au loc în sticla calcogenică.
- Curbele de relaxare a transmisiei optice  $T(t)/T(0)=f(t)$  a straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  înregistrate „in-situ” la expunerea cu lumină laser, sunt descrise de o funcție exponențială întinsă:  $T(t)/T(0)=A_0+A\exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$  cu parametrul de dispersie  $0<\beta<1$ . S-a determinat că impuritățile de Sn în straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  reduc esențial efectul de fotoîntunecare și conduc la stabilizarea structurii sticlei calcogenice.

### **Aprobarea rezultatelor:**

Rezultatele obținute în teză au fost prezentate și discutate la următoarele forumuri științifice:

- 1) The 1-st International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME – 2011, July 7-8, 2011, Chișinău, R. Moldova.
- 2) The 4-th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, May 17-20, 2012, Chișinău, R. Moldova.
- 3) The 36-th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences, May 30-June 2, 2012, Giola del Colle, Bari, Italia,
- 4) The 6-th International Conference „Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies”, August 23-26, 2012, Constanța, România.
- 5) The 6-th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2012, September 11-14, 2012, Chișinău, R. Moldova.
- 6) The 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME – 2013, April 18-20, 2013, Chișinău, R. Moldova.
- 7) The 37-th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences, June 4 – 9, 2013, Chișinău, R. Moldova.
- 8) The 6-th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, ACN-6, June 24-28, 2013, Brașov, România.
- 9) The 38-th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences, July 23-27, 2014, Pasadena, California, USA.
- 10) The 7-th edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies", August 21 – 24, 2014, Constanța, România.

- 11) The 7th International Conference “Materials Science and Condensed Matter Physics”, MSCMP-2014, September 16-19, 2014, Chişinău, R. Moldova.
- 12) The 7th International Conference “Amorphous and Nanostructured Chalcogenides”, July 5-10, 2015, Cluj-Napoca, România.

### **Publicatii:**

Rezultatele de bază a tezei au fost publicate în 24 de lucrări științifice (4 fără coautori), incluzând 6 articole în reviste, 18 articole și teze în materialele forurilor științifice naționale și internaționale, 1 certificat de autor.

### **Volumul și structura tezei:**

Teza este scrisă în limba rusă, structurată în introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia din 154 titluri. Volumul total al lucrării conține 113 pagini, 95 figuri și 6 tabele.

## **CONȚINUTUL TEZEI**

În **Introducere** este argumentată actualitatea temei, selectarea obiectului de studiu, sunt formulate scopul și obiectivele tezei, noutatea științifică și valoarea aplicativă a rezultatelor obținute, tezele de bază înaintate spre susținere.

**Capitolul 1** conține o analiză succintă a datelor din literatură, referitoare la tehnologia de obținere a sticlelor calcogenice și a straturilor amorfe  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3-As_2Se_3$ , inclusiv și a celor dopate cu impurități metalice, studiul elementelor de structură, a caracteristicilor optice de bază, a diverselor efecte fotoinduse și sunt enumerate dispozitivele optoelectronice de bază elaborate în baza SCV. În baza analizei rezultatelor din literatură, au fost formulate direcțiile principale de cercetare.

În **Capitolul 2** sunt prezentate rezultatele experimentale originale, referitoare la tehnologia de obținere a materialelor din SCV  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , studiul de structură cu ajutorul difracției razelor X, spectroscopia Raman și IR, măsurătorile efectuate asupra microdurității și a fotoconducției staționare.

**Paragraful 2.1.** Din sticlele calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  sintetizate prin metoda de călire a topiturii. Pentru efectuarea măsurătorilor optice asupra materialelor sintetizate, au fost tăiate și poleite mostre în formă de discuri ( $d \approx 2,5$  mm) conform regulilor și standardelor tehnologice. Prin metoda termică „flash” de evaporare în vid, pe suporturi de sticlă, au fost obținute starturi

amorfe subțiri ( $d=0,88\div 17,5$  mkm). Pentru măsurătorile fotoelectrice au fost obținute structuri planare de tip “sandwich” cu electrozi din aluminiu.

Suprafețele mostrelor din sticle masive și grosimele straturilor subțiri a fost controlate și determinate cu ajutorul microscopului interferometric MII-4. Compoziția chimică cantitativă a straturilor amorfe a fost analizată cu ajutorul Microscopului Electronic de Scanare VEFA TS 5130. S-a determinat că straturile amorfe au o compoziție ce corespunde materialelor compușilor chimici preparați prin sinteză, în limitele erorii admise de  $\pm 10\%$ .

**Paragraful 2.2.** Sticlele calcogenice obținute  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  au fost studiate cu ajutorul difracției razelor X la difractometrul DRON-UM1 (Fe- $K\alpha$  radiație,  $\lambda=1,93604$  Å, cu filtru din Mn, metoda de scanare  $\theta/2\theta$ ) pentru identificarea compoziției chimice, determinarea fazei materialului și influența atomilor de staniu asupra structurii locale. După forma difractogramelor înregistrate a fost determinată faza materialului ca bine amorfă. Utilizând parametrii difractogramelor (intensitatea vârfurilor și unghiul dublu  $2\theta$ ), au fost calculate distanțele dintre suprafețele plane. Conform distanțelor dintre suprafețele plane și bazele de date din literatură, au fost identificate substanțele studiate, care corespund componentelor inițiale ( $As_2S_3$  și  $As_2Se_3$ ). S-a observat că intensitatea primului vârf de difracție (FSDP) manifestă un caracter neliniar în funcție de concentrația de Sn, ce indică o creștere a dezordinii în structura materialului la introducerea impurităților de staniu în materialul de bază  $As_4S_3Se_3$ .

Ca și în cazul sticlelor calcogenice  $As_2Se_3:Sn_x$  [8], poziția unghiulară a primului și al celui de-al doilea vârf de difracție a sticlelor calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , au o dependență redusă față de concentrația de Sn. Însă, au fost observate schimbări pentru al 3-lea vârf de difracție. Analiza lui în detaliu, a arătat că, în acest vârf, la concentrații mari de Sn, apare o linie nouă discretă care corespunde unităților de structură de tip Sn-Se.

În **Paragraful 2.3**, cu ajutorul nanoindentării a fost determinată microduratea și coeficientul Young la sarcina maximă  $P=100$  mN, cu rezoluția  $\Delta P=0,001$  mkN. Microduratea a fost calculată din curbele sarcină-deplasare conform metodei Bercovici. Rezultatele au arătat că adaosurile de staniu în sticla calcogenică de bază  $As_4S_3Se_3$  conduce la ușoara creștere a microdurateții și respectiv la micșorarea elasticității materialului. Microduratea pentru sticlele calcogenice studiate în teză  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  ( $x=0\div 0,10$ ) iau valorile  $H=1215\div 1330$  MPa. O comportare analogică a parametrilor studiați a fost observată și pentru materialele din sistemul  $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$  [9].



În **Paragraful 2.4**, cu ajutorul spectroscopiei optice în domeniul spectral IR apropiat și mijlociu ( $\lambda=1280\div 25000$  nm) au fost măsurate și studiate spectrele de transmisie optică pentru sticlele calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  (Fig.1). Schimbările care se observă în spectrele de transmisie optică sunt cauzate de interacțiunea impurităților de staniu cu impuritățile proprii ale sticlei calcogenice de bază, cum ar fi atomii de hidrogen, oxigen și carbon. Aceste interacțiuni conduc la o reducere relativă a intensității unor benzi de absorbție în SCV studiați, cauzate de grupurile O-H, S-H, As-O și As-H.

De asemenea a fost stabilit că, benzile de absorbție caracteristice pentru  $As_2S_3$  situate la frecvențele  $\nu=3610, 3516$   $cm^{-1}$  ( $H_2O$ ) și  $1590$   $cm^{-1}$  (S-H) și care corespund grupurilor și, respectiv, care se reduc în mare măsură atunci când sticla de bază  $As_4S_3Se_3$  este dopată cu atomi de Sn. De asemenea, pentru sticlele calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , apar benzi de absorbție

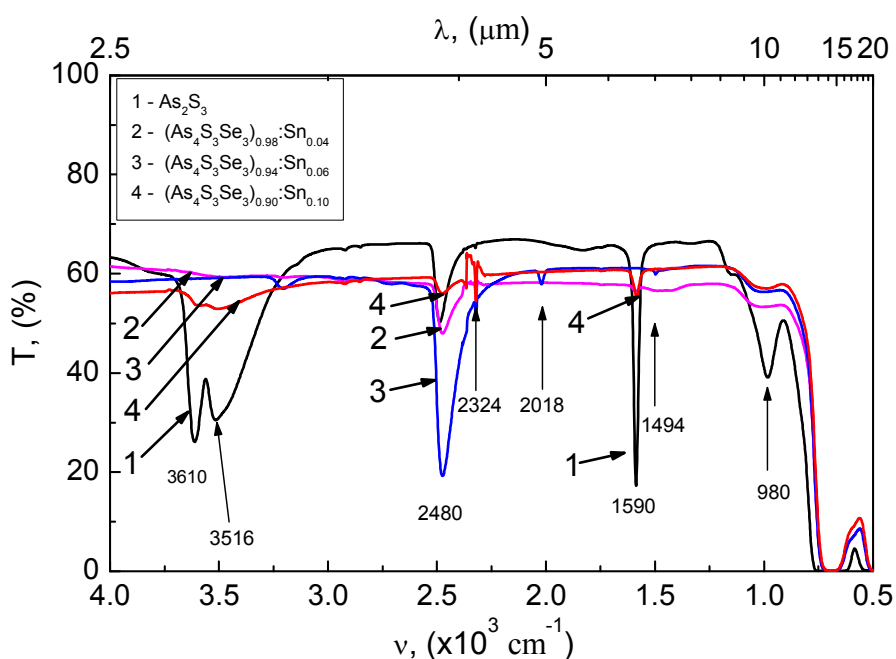


Fig.1 Spectrele IR de absorbție optică pentru sticlele calcogenice  $As_2S_3$  și  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  ( $x= 0,04; 0,06; 0,10$ ).

adicionale, situate la frecvențele  $\nu=2018$   $cm^{-1}$  și  $1494$   $cm^{-1}$  și altele, care conțin complexuri de carbon.

#### **Paragraful 2.5.**

Spectrele fotoconducției staționare pentru straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  au fost măsurate în regim de câmp electric constant aplicat probei, adică când rezistența de sarcină  $R_s$  este cu mult

mai mică decât rezistența probei  $R$  ( $R_s \ll R$ ). S-a determinat că la adaosul impurităților de Sn, poziția maximumului în distribuția spectrală a curentului fotoelectric se deplasează în domeniul energiilor mai mici a fotonilor (Fig.2), atât pentru polaritatea negativă, cât și pentru cea pozitivă a tensiunii aplicate la electrodul iluminat. De asemenea, pentru toate straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  investigate, valorile curentului fotoelectric sunt mai mari pentru polaritatea pozitivă a tensiunii aplicate la electrodul iluminat (Fig.3).

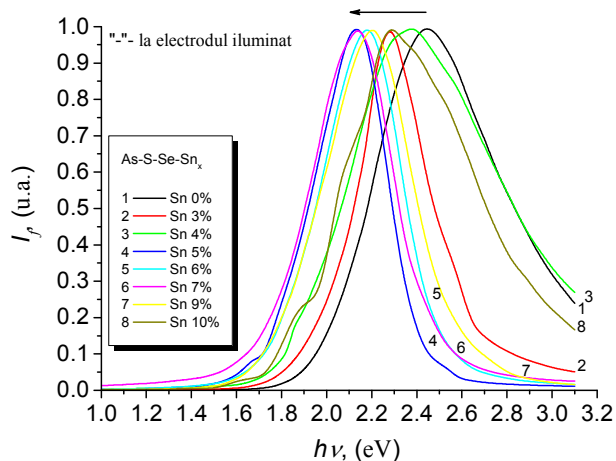


Fig.2. Dependenta  $I_f=f(h\nu)$ , a straturilor amorfte,  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  («->» la electrodul iluminat).

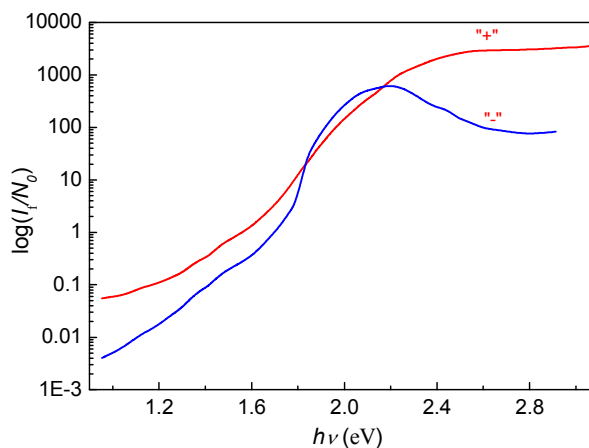


Fig.3. Curbele normalizate ale distributiei spectrale a curentului fotoelectric  $\log(I_{ph}/N_0)=f(h\nu)$  pentru straturile amorfte  $As_4S_3Se_3$  («+» și «->» la electrodul iluminat).

La polaritatea negativă a tensiunii aplicate la electrodul de la suprafață iluminat, curentul fotoelectric scade după ce atinge valoarea maximă. Acest fapt este condiționat de intensificarea procesului de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru la suprafață, la creșterea absorbției optice în stratul amorf. Utilizând spectrele fotoconducției staționare (Fig.2) și regula lui Moss au fost determinate valorile lărgimi benzii interzise  $E_g$ . S-a stabilit că lărgimea benzii interzise  $E_g$  se micșorează odată cu creșterea conținutului de staniu în materialul studiat.

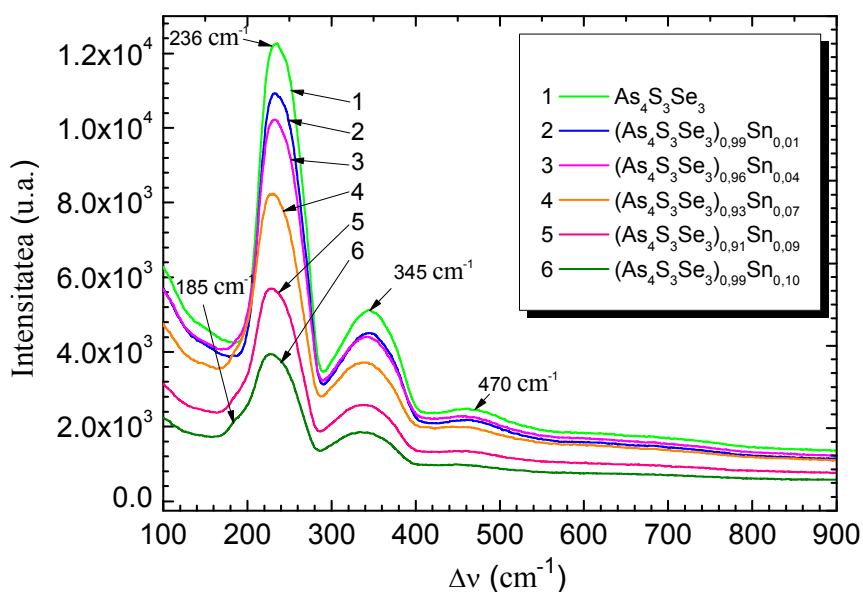


Fig.4 Spectrele Raman pentru sticlele calcogenice  $As_4S_3Se_3$  și  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

### În Paragraful 2.6

este efectuat un studiu al spectrelor Raman (Fig.4) pentru sticlele calcogenice și straturile amorfte  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , în domeniul spectral  $\nu=100-900\text{ cm}^{-1}$ . Aceste spectre indică prezența a 2 benzi largi situate la frecvențele  $\nu=236\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu=345\text{ cm}^{-1}$ , care se referă la modele simetrice de vibrație a

piramidelor  $\text{AsSe}_{3/2}$  și  $\text{AsS}_{3/2}$ , respectiv [10, 11, 12]. Influența impurităților de staniu introdus în materialul de bază  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  se manifestă prin lărgirea benzilor de bază a spectrelor Raman și deplasarea lor în domeniul frecvențelor joase cu valorile  $\Delta\nu_1 \approx 8 \text{ cm}^{-1}$  și  $\Delta\nu_2 \approx 11 \text{ cm}^{-1}$ .

În același timp, pentru sticlele calcogenice dopate cu impurități de staniu apare un mod nou de vibrație, situat la frecvența  $\nu = 185 \text{ cm}^{-1}$ , care corespunde unității de structură de tip  $\text{Sn}(\text{Se}_{1/2})_4$ .

Expunerea la lumină a straturilor amorfe  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  a arătat de asemenea o reducere a intensității maximelor de bază în spectrele Raman și o deplasare a lor către domeniul frecvențelor mai joase.

O analiză mai detaliată a vârfurilor în spectrele Raman, indică că în materialele studiate sunt prezente legăturile As—As, a lanțurilor —Se—Se—Se, a inelelor  $\text{Se}_8$ , a unităților de structură  $\text{As}_4\text{S}_4$  și  $\text{As}_4\text{Se}_4$ , etc.[11, 12].

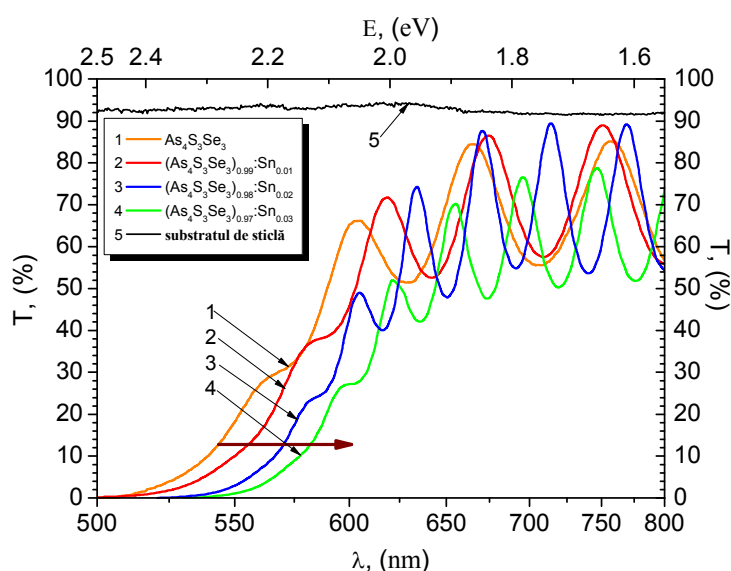


Fig.5. Spectrele de transmisie optică a straturilor amorfe  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ .

calcogenice și a straturilor amorfe  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ . S-a determinat că odată cu creșterea concentrației de Sn, pragul de absorbție optică se deplasează în domeniul roșu al spectrului (Fig.5).

Din spectrele de absorbție optică prezentate în coordonatele Tauc  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ , au fost determinate valorile benzii optice interzise  $E_g^{opt}$  (Fig.6). A fost stabilit faptul că, odată cu creșterea concentrației de staniu în sticlele calcogenice  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ , lărgimea benzii optice interzise se micșorează de la  $E_g^{opt} = 2,03 \pm 0,02 \text{ eV}$  pentru  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  până la  $E_g^{opt} = 1,75 \pm 0,02 \text{ eV}$  pentru  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{0.90}\text{Sn}_{0.10}$ .

În **Capitolul 3** sunt prezentate rezultatele experimentale de studiu al pragului de absorbție optică (pragul Urbach) pentru straturile amorfe  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ , sunt determinate constantele optice de bază și schimbarea lor sub acțiunea factorilor externi și este studiată absorbția fotoindusă.

În **Paragraful 3.1** sunt prezentate spectrele de transmisie optică ( $\lambda = 500 \div 800 \text{ nm}$ ) a sticlelor

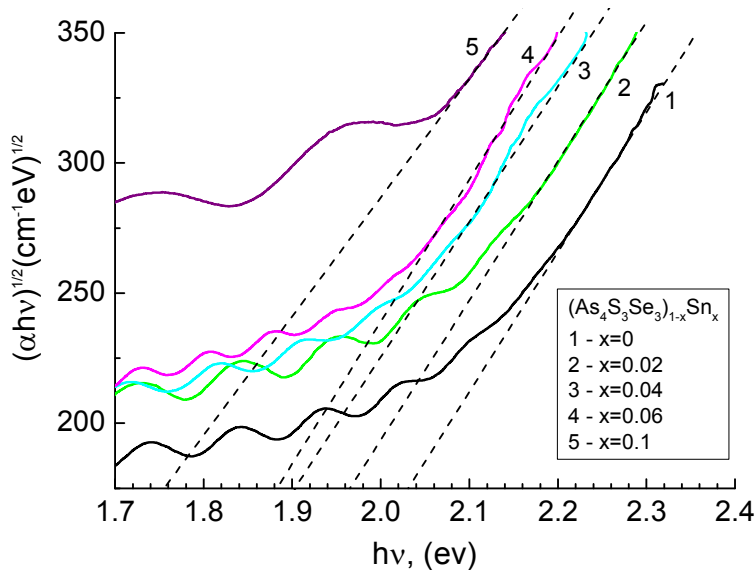


Fig.6. Dependenta  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$ , a straturilor amorse  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Pentru a studia modul de comportare al pragului de absorbție optică, straturile amorse au fost supuse acțiunii externe de iradiere actinică în domeniul lungimilor de undă  $\lambda=400\div 700$  nm. S-a determinat că la expunerea cu lumină, are loc deplasarea pragului de absorbție în domeniul lungimilor de undă mai mari, care este însoțită de întunecarea materialului.

### Paragraful 3.2. Utilizând

datele din spectrele de transmisie (Fig.5), metoda analitică a lui Swanepoel [13] și metoda lui Tauc [14], incluse în programul de calculator PARAV-V2.0 [15], au fost calculate constantele optice (coeficientul de absorbție  $\alpha$ , indicele de refracție  $n$ , lărgimea benzii optice interzise  $E_g^{opt}$ ). Conform datelor obținute, au fost construite curbele de dispersie a indicelui de refracție în corelație cu lungimea de undă  $n=f(\lambda)$  (Fig.7). După cum reiese din Fig.7, odată cu creșterea lungimii de undă, valorile indicelui de refracție se micșorează, adică se observă o dispersie normală.

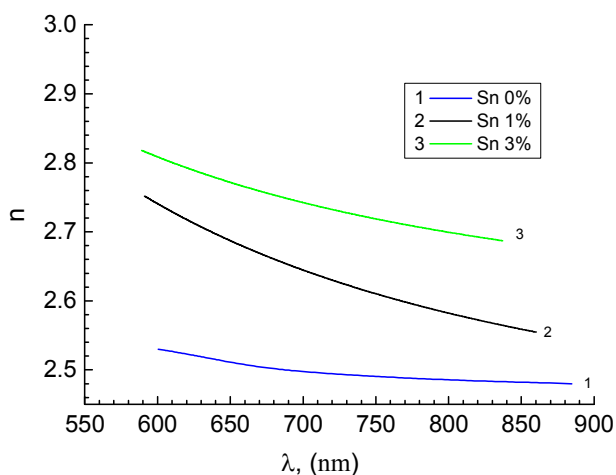


Fig.7. Curbele de dispersie a indicelui de refracție  $n=f(\lambda)$  a straturilor amorse  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

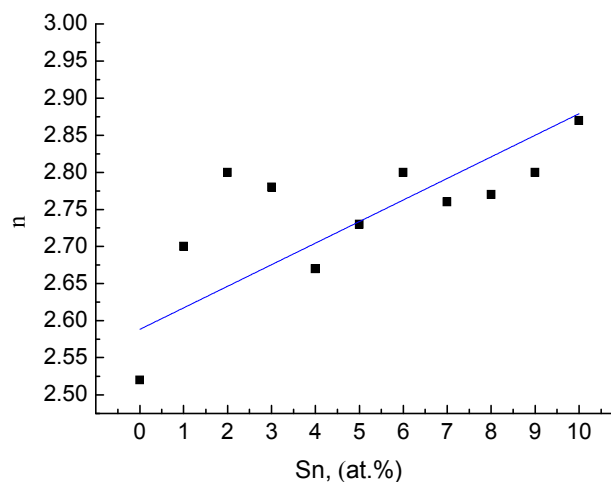


Fig.8. Dependenta indicelui de refracție  $n$  de concentrația de Sn în straturile amorse  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

În afară de aceasta, se observă dependența indicelui de refracție de compoziția materialului, odată cu creșterea concentrației de staniu în sticlele calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , observându-se și o creștere a indicelui de refracție (Fig.7 și 8).

Dispersia indicelui de refracție poate fi aproximată cu ajutorul ecuației dedusă în cadrul modelului oscilatorului electronic [16]:

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

unde  $E_0$  determină energia oscilatorului, și  $E_d$  este energia de dispersie care caracterizează intensitatea tranzițiilor bandă-bandă. S-a constatat că pentru materialele studiate  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , este îndeplinită relația  $E_0 = 1,75 E_g^{opt}$ , fapt ce demonstrează o corelație cu rezultatele autorilor din lucrarea [17]. Conform datelor obținute din curbele de dispersie, prezentate în coordonatele  $(n^2 - 1)^{-1} \sim f(h\nu)^2$ , au fost estimați parametrii modelului cu un singur oscilator ( $E_0$ ,  $E_d$ ) (Fig.9).

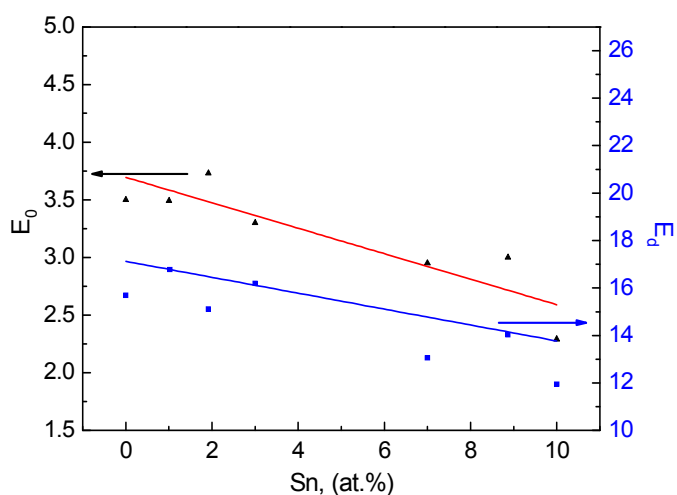


Fig.9. Dependenta parametrilor  $E_0$  și  $E_d$  a oscilatorului de concentrația de Sn în straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

**Paragraful 3.3** O trăsătură caracteristică pentru SCV este transformările fotostructurale, care au loc la acțiunea asupra lor cu cuante de lumină, cu energia din domeniul pragului fundamental de absorbție. Pentru a observa acest fenomen, straturile amorfe subțiri  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  au fost supuse expunerii cu lumină laser He-Ne ( $\lambda=633$  nm,  $P=0,6$  mWt și  $\lambda=543$  nm,  $P=0,75$  mWt). Ca rezultat au fost obținute curbele de relaxare a transmisiei optice  $T(t)/T(0)=f(t)$  (Fig.10). La o intensitate constantă a luminii, dependențele prezentate caracterizează scăderea transmisiei optice în stratul amorf, odată cu creșterea numărului de fotoni absorbiți. Aceasta înseamnă că expunerea luminoasă conduce la apariția efectului de fotoîntunecare și, după cum a fost menționat mai sus, este însoțit de deplasarea pragului de absorbție fundamentală în domeniul spectrului de unde mai lungi.

Totodată, după cum se vede din Fig.10, impuritățile de Sn în matricea sticlei calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  reduc esențial efectul de fotoîntunecare. Curbele de relaxare a transmisiei optice  $T(t)/T(0)=f(t)$  sunt descrise bine de ecuația exponențială întinsă (stretched exponential):

$$T(t)/T(0) = A_0 + A \exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)} \quad (2)$$

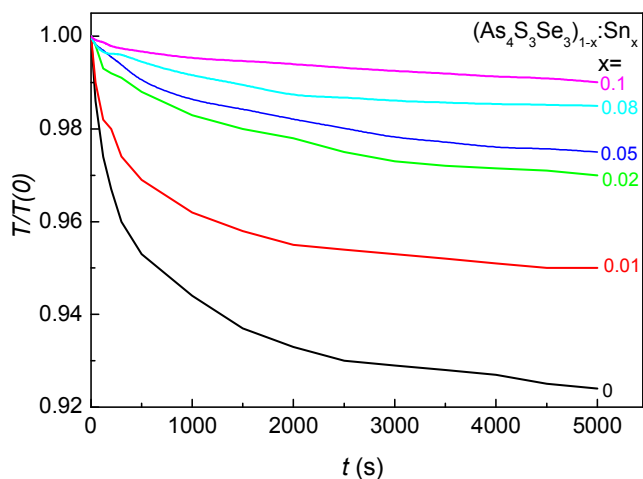


Fig.10. Curbele de relaxare a transmisiei optice  $T(t)/T(0)=f(t)$  a straturilor amorfe subțiri  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  la excitarea cu laserul He-Ne cu lungimea de undă  $\lambda = 633$  nm.

În această ecuație  $t$  – este timpul de expunere,  $\tau$  – constanța de timp a procesului,  $A$  – caracterizează amplitudinea exponentului,  $t_0$  - și  $A_0$  – sunt coordonatele inițiale ale curbelor de relaxare, iar  $\beta$  – parametrul de dispersie ( $0 < \beta < 1$ ). Pentru a determina parametrii acestei ecuații a fost efectuată o aproximație a datelor experimentale cu ajutorul unei proceduri standard, pe calculator, în programul ORIGIN 7.5.

În **Paragraful 3.4** este descris mecanismul procesului de fotoîntunecare cu ajutorul așa numitului model modern de „mișcare prin alunecare” (“*slip motion*”) [18], care ia în considerație un fapt foarte însemnat – structura stratificată a grupurilor (clusterilor) SCV. Acest model descrie bine rezultatele experimentale pentru SCV dopați cu impurități de metale. Conform acestui model, în timpul expunerii stratului amorf din SCV cu lumină actinică, cu energia fotonilor din domeniul benzii optice interzise, straturile se încarcă cu sarcină negativă, datorită captării pe stările localizate a electronilor excitați fotoelectric și, ca rezultat, între straturile electric încărcate apar forțe de respingere. Aceste forțe conduc la o creștere a distanței dintre straturi (la fotodilatate) și, de asemenea, la apariția forțelor de alunecare dintre straturi. Aceste procese menționate mai sus schimbă gradul de interacțiune a electronilor neîmperecheați dintre straturi, ceea ce conduce la efectul de fotoîntunecare. S-a stabilit că impuritățile de Sn reduc efectul de fotoîntunecare. Acest lucru se explică prin faptul că atomii de Sn formează noi legături în matricea sticlei calcogenice și între straturi și, ca rezultat pentru efectul de fotoîntunecare, sunt necesare forțe de alunecare adiționale.

În **Capitolul 4** se studiază acțiunea expunerii luminoase și a tratamentului termic asupra gradului de modificare a constantelor optice. Sunt prezentate rezultatele experimentale de înregistrare a rețelelor de difracție cu ajutorul fasciculelor laser și cu electroni, sunt calculați parametrii holografici de bază. Sunt formulate recomandările generale de aplicare în practică a straturilor amorfe subțiri studiate  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

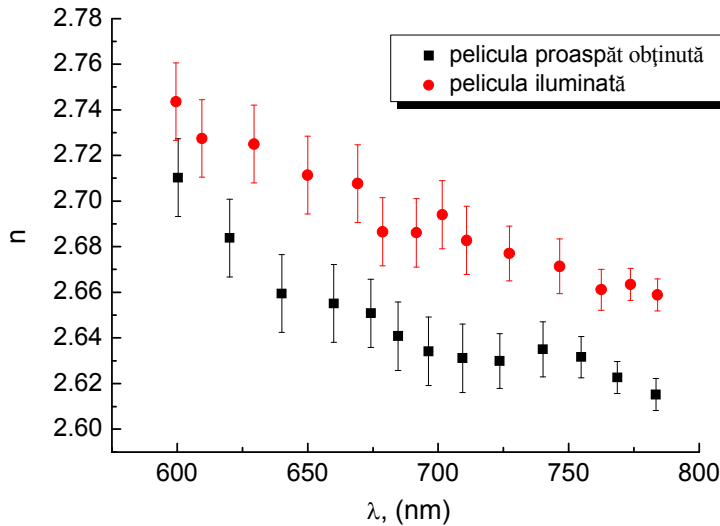


Fig.11. Curbele de dispersie a indicelui de refracție  $n(\lambda)$  a straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  până la și după expunerea cu lumină.

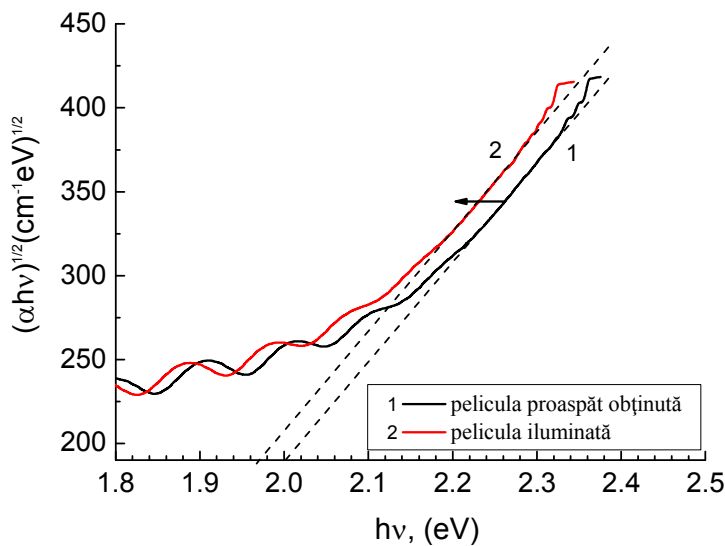


Fig.12. Dependența  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$  a stratului amorf  $(As_4S_3Se_3)_{0.99}Sn_{0.01}$  până la și după expunerea cu lumină.

valoare de  $\Delta E_g^{opt} = 0,04 \pm 0,01$  eV (Fig.12).

Tratamentul termic al straturilor amorfe a fost efectuat în vid la temperatura de  $T=120^{\circ}C$ , timp de  $t=1$  oră. Rezultatele experimentale au stabilit că acest tratament termic slab influențează parametrii optici, ceea ce permite concluzia că, pentru aceste condiții, straturile amorfe studiate manifestă stabilitate termică.

**Paragraful 4.1** Spectrele de transmisie optică a straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  supuse unor expuneri cu lumină integrală, scot la iveală foarte clar schimbările fotostimulate (de fotoîntunecare) ale proprietăților optice ale acestor materiale. S-a observat că deplasarea pragului de absorbție optică în domeniul roșu al spectrului se petrece într-un timp scurt de aproximativ  $t=10$  min. Conform datelor obținute din spectrele de transmisie optică, a fost construită dependența spectrală a indicelui de refracție de lungimea de undă  $n(\lambda)$  pentru straturile amorfe proaspăt obținute și supuse expunerii luminoase (Fig.11). S-a calculat că gradul de modulare al indicelui de refracție în rezultatul expunerii, pentru toate straturile amorfe în mediu îl constituie  $\Delta n=0,06 \pm 0,01$ . Din dependențele construite în coordonatele lui Tauc  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  vs.  $(h\nu)$  a fost estimată deplasarea pragului de absorbție, ca având o

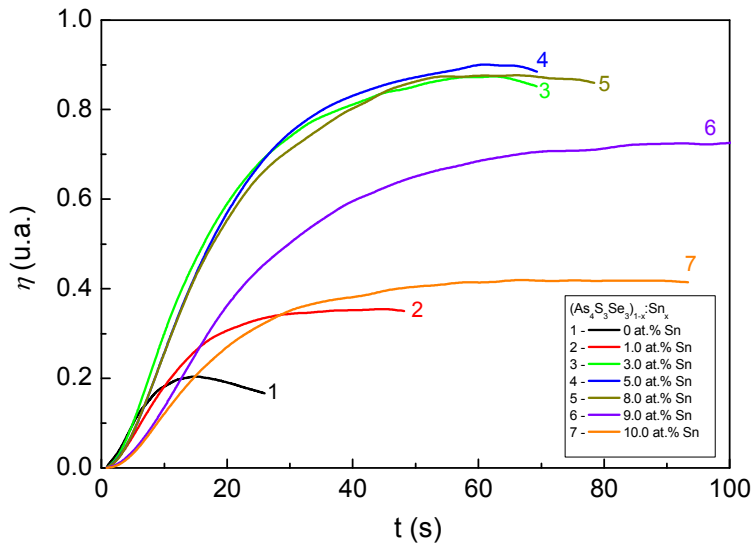


Fig.13 Dinamica procesului de creștere a eficienței de difracție  $\eta(t)$  pentru straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

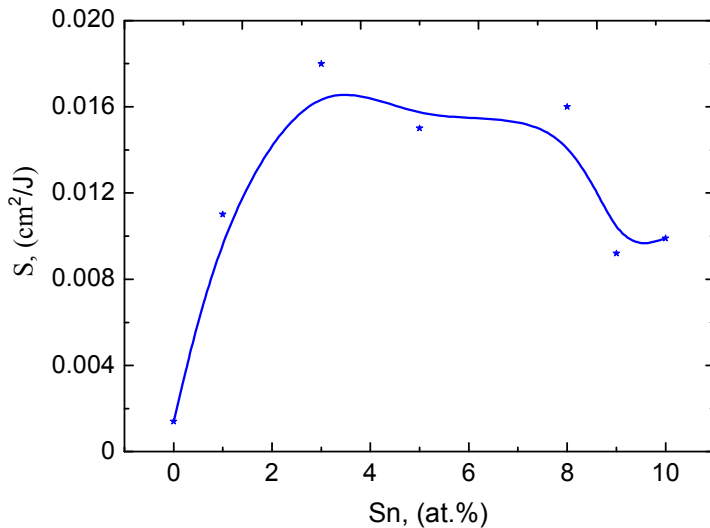


Fig.14.Sensibilitatea holografică pentru straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

cu compoziția  $x=0,03\div 0,08$ .

De asemenea a fost studiată dependența eficienței de difracție  $\eta$  de grosimea straturilor amorfe. Grosimile optime ale stratului amorf pentru care au fost înregistrate valori înalte ale eficienței de difracție, îl constituie intervalul  $d=2\div 4$  mkm.

În **Paragraful 4.3** sunt prezentate rezultatele experimentale referitoare la înregistrarea cu ajutorul fasciculului de electroni a rețelelor de difracție (RD) cu perioadele  $\Delta=1$  și  $\Delta=2$  mkm. S-a determinat că odată cu creșterea curentului fasciculului de electroni are loc o creștere bruscă a eficienței de difracție (Fig.15). Studiul minuțios a rețelelor de difracție în câmpul Microscopului

În **Paragraful 4.2** sunt prezentate rezultatele experimentale de înregistrare a informației optice pe straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  în formă de rețele de difracție, prin metode holografice la expunerea cu lumină laser cu lungimea de undă  $\lambda=532$  nm ( $P=25$  mWt/sm<sup>2</sup>). La înregistrarea rețelelor de difracție în timp real s-au efectuat și măsurători ale eficienței de difracție  $\eta(t)$  (Fig.13), după care a fost calculată și sensibilitatea holografică  $S$  (cm<sup>2</sup>/J) (Fig.14). S-a stabilit că adaosurile impurităților de staniu în sticla calcogenică  $As_4S_3Se_3$  conduc la o creștere a eficienței de difracție de aproximativ 3,5 ori, în comparație cu materialul fără Sn. Cea mai înaltă valoare a eficienței de difracție  $\eta_{max}\approx 2$  % a fost înregistrată pentru straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , cu



de Scanare cu Forță Atomică înregistrate cu doze mari ale fasciculului de electroni (Fig.16) a arătat că suprafața stratului amorf este reliefată (Fig.17). Cu alte cuvinte, sub acțiunea fasciculului de electroni, în afară de modularea caracteristicii de amplitudine (întunecare) și cea de fază (a indicelui de refracție), are loc și modularea grosimii stratului amorf și s-a determinat că, odată cu creșterea dozei de iradiere, are loc o creștere a adâncimii reliefului pe suprafață, de la 3 până la 4,5 nm.

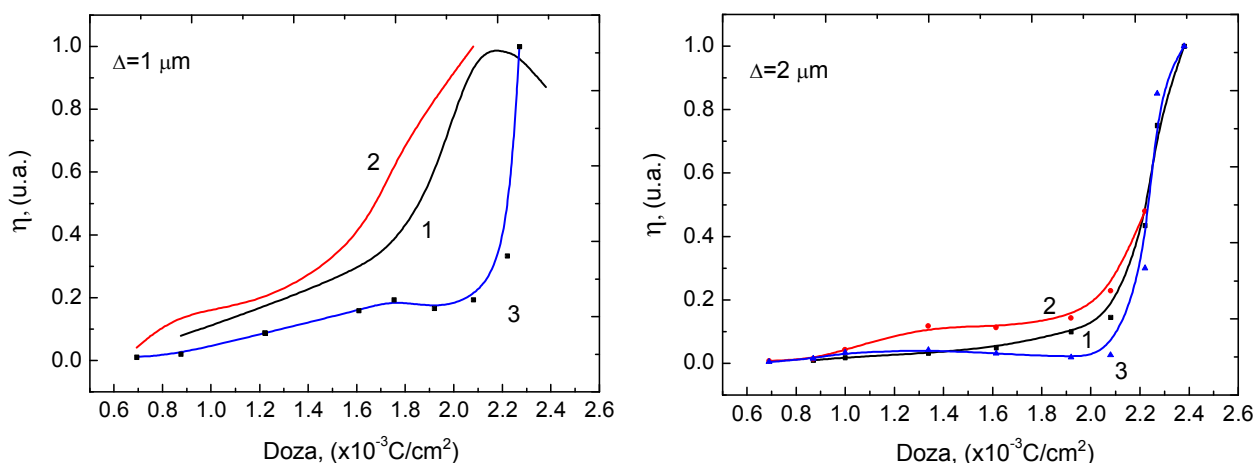


Fig.15. Dependența eficienței de difracție  $\eta$  a RD cu perioadele de  $\Delta=1$  și  $\Delta=2$  mkm de doza de iradiere pentru straturile amorfă  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  (1-  $x=0,01$ ; 2-  $x=0,03$ ; 3-  $x=0,05$ ).

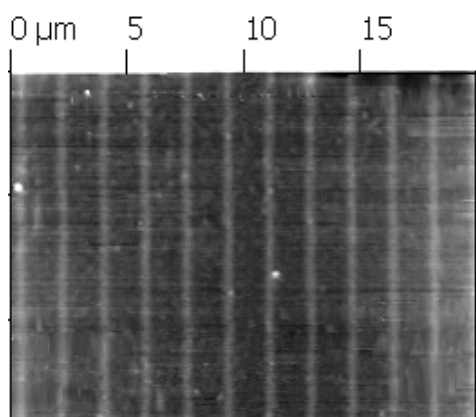


Fig.16. Tabloul rețelei de difracție în câmpul Microscopului de Scanare cu Forță Atomică pentru stratul amorf  $(As_4S_3Se_3)_{0.95}Sn_{0.05}$ .

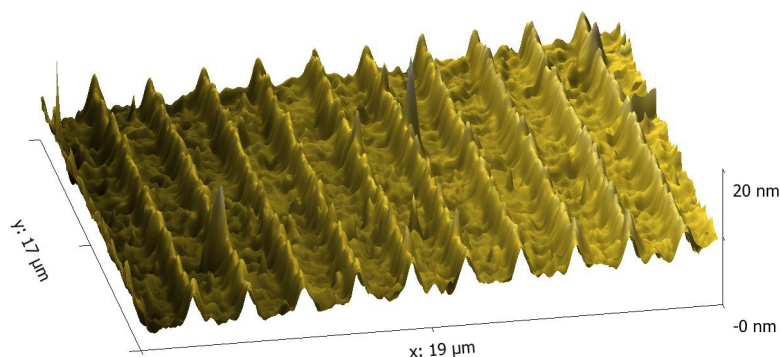


Fig.17. Modularea reliefului la suprafața stratului amorf  $(As_4S_3Se_3)_{0.95}Sn_{0.05}$ .

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

- 1) Cu ajutorul metodei de nanoindentare s-a stabilit că, impuritățile de staniu în sticla calcogenică de bază  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  conduce la o ușoară creștere a microdureții. Pentru materialul studiat  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0\div 0.10$ ) microdurețea ia valorile  $H=1215\div 1330$  MPa.
- 2) Schimbările care se observă în spectrele de transmisie optică în domeniul IR apropiat și mijlociu sunt cauzate de interacțiunea impurităților de staniu cu impuritățile proprii ale sticlei calcogenice de bază, cum ar fi atomii de hidrogen, oxigen și carbon. Aceste interacțiuni conduc la o reducere relativă a intensității benzilor de absorbție situate la frecvențele  $\nu=3610\text{ cm}^{-1}$ ,  $3516\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) și  $1590\text{ cm}^{-1}$  (S-H).
- 3) Poziția energetică și amplitudinea maximă în distribuția spectrală a fotoconducției staționare a straturilor amorfe  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ , depind de concentrația de staniu și polaritatea tensiunii la electrodul iluminat.
- 4) Creșterea concentrației de Sn în compuși  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  deplasează modele de vibrație situate la frecvențele  $\nu_1=236\text{ cm}^{-1}$  (piramide  $\text{AsSe}_{3/2}$ ) și  $\nu_2=345\text{ cm}^{-1}$  (piramide  $\text{AsS}_{3/2}$ ) în regiunea frecvențelor mai mici cu valorile  $\Delta\nu_1\approx 8\text{ cm}^{-1}$  și, respectiv,  $\Delta\nu_2\approx 11\text{ cm}^{-1}$ .
- 5) Experimental a fost stabilit că odată cu creșterea concentrației de Sn în straturile amorfe  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  are loc deplasarea pragului fundamental de absorbție optică în domeniul undelor lungi a spectrului, micșorarea benzii optice interzise și o creștere a indicelui de refracție de la  $E_g^{opt}=2,03\text{ eV}$  și  $n=2,52$  pentru compusul  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  până la  $E_g^{opt}=1,75\text{ eV}$  și, respectiv,  $n=2,87$  pentru compusul  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{0.90}\text{Sn}_{0.10}$ .
- 6) Procesul de relaxare a transmisiei optice  $T(t)/T(0)=f(t)$ , măsurat „*in-situ*” pe straturile amorfe  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  la iluminare cu laserul He-Ne este descris de funcția exponențială întinsă (stretch exponential):  $T(t)/T(0)=A_0+A\exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$  și este explicat în cadrul modelului „*slip-motion*”, care ia în considerație structura stratificată a materialului amorf și captarea electronilor pe stările localizate.
- 7) La expunerea straturilor amorfe cu lumină actinică se observă deplasarea pragului fundamental de absorbție în domeniul undelor mai mari, ceea ce corespunde micșorării lărgimii benzii optice interzise în mediu cu valoarea  $\Delta E_g^{opt}=0,04\pm 0,01\text{ eV}$  și a majorării indicelui de refracție cu valoarea  $\Delta n=0,06\pm 0,01$ .

- 8) Au fost determinate compozițiile optime ale straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  cu concentrația de staniu  $x=0,03\div 0,08$  și a grosimilor  $d=2\div 4$  mkm pentru înregistrarea informației holografice, cu eficiența de difracție maximă  $\eta\approx 2\%$ .
- 9) La scrierea structurilor difracționale cu ajutorul fasciculului de electroni au fost relevate rețelele difracționale optime, cu eficiența de difracție maximă, cu valoarea de  $\eta\approx 2,5\%$  pentru doza fasciculului de electroni  $D=2,22$  C/cm<sup>2</sup> ( $I=8$  nA). Aceste rețele de difracție au perioada de  $\Delta=2$  mkm. De asemenea s-a constatat pentru straturile amorfe care conțin staniu  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  că la o creștere mai mare a dozei fasciculului de electroni, crește și eficiența de difracție în mod continuu, fapt ce nu a fost observat până acum pentru SCV din sistemele binare (As-S, As-Se). Pentru rețelele de difracție înregistrate, la doze înalte ale fasciculului de electroni  $D=2,22$  C/cm<sup>2</sup>– $2,4$  C/cm<sup>2</sup>, la suprafața stratului amorf a fost depistată formarea unui relief în procesul imprimării directe. S-a stabilit că odată cu creșterea dozei de iradiere, adâncimea reliefului crește până la  $3\div 4,5$  nm.

Rezultatele obținute în teză au arătat că, schimbând concentrația de staniu în matricea sticlei calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , poate fi schimbată sensibilitatea straturilor amorfe sub acțiunea luminii, se pot dirija proprietățile fizico-optice ale materialului și se pot obține compoziții cu parametri performanți, pentru utilizarea lor efectivă în fonică și optoelectronică. Straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , grație schimbărilor fotostimulate a constantelor optice sub acțiunea luminii actinice, și în particular a indicelui de refracție  $n$ , pot fi utilizate în calitate de medii de înregistrare a informației optice și holografice. Rezultatele obținute în teză pot fi de asemenea utile la elaborarea și confecționarea de diverse structuri difracționale, înregistrate cu ajutorul fasciculului de electroni, ce pot servi ca obiecte în calitate de marci de protecție pentru documente și produse de larg consum.

Straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  cu concentrații mari de staniu ( $x>0,08$ ), datorită efectului de fotoîntunecare redus, pot fi utilizate la elaborarea elementelor fotosensibile ale dispozitivelor fotoelectrice, cu caracteristici destul de stabile în procesul de exploatare a lor.

## BIBLIOGRAFIE

- 1 Zakery, A., Elliot, S.R., Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, vol.330 (1-3), p.1-12.
- 2 Hewak. D, Properties, processing and applications of glass and rare earth doped glasses for optical fibers, INSPEC, London, UK, ISBN 978-0-85296-952-6, 1998. 376 p.
- 3 Teteris, J., Reinfelde, M., Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, vol.5 (5), p.1355–1360.
- 4 K.D. Tsendin, N.A. Bogoslovskiy, Physics of Switching and Memory Effects in Chalcogenide Glassy Semiconductors, ISSN 10637826, *Semiconductors*, © Pleiades Publishing, Ltd, 2012, vol.46(5), p.559–590.
- 5 Sanghera, J.S., Aggarwal, I.L., Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review, *J. of Non-Crystalline Solids*, 1999, vol .256-257, p.1-16.
- 6 Iovu, M.S., Shutov, S.D., Andriesh, A.M., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E., Furniss, D., Seddon, A.B., Popescu, M., Chalcogenide vitreous semiconductors doped with metals: properties and applications, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2002, vol.1(1), p.84-95.
- 7 Stronski, A.V., Vlcek, M., Shepeliavyi, P.E., Sklenar, A., Kostyukevich, S.A., Image formation properties of  $As_{40}S_{20}Se_{40}$  thin layers in application for gratings fabrication, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* , 1999, vol.2(1), p.111-114.
- 8 M. Popescu, F. Tudorica, A. Andriesh, M. Iovu, S. Shutov, M. Bulgaru, E. Colomeyko, S. Malkov, V. Verlan, M. Leonovici, V. Mihai, and M. Steflea, *Buletinul Academiei de Stiinte a Republicii Moldova, Fizica si tehnica* vol. 3, 1995, p.3.
- 9 F.Sava, Structure and properties of chalcogenide glasses in the system  $(As_2S_3)_{1-x}:(Sb_2S_3)_x$ , *J. of Optoelectronics and advanced Materials*, 2001, vol.3(2), p.425-432.
- 10 Iovu, M.S., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E., Boolchand, P., Popescu, M., Raman spectra of  $As_xSe_{100-x}$  glasses doped with metals, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, vol.7(3), p.1217-1222.
- 11 Iovu, M.S., Shutov, S.D., Andriesh, A.M., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E., Furniss, D., Seddon, A.B., Popescu, Spectroscopic studies of bulk  $As_2S_3$  glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn M., *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2001, vol.3(2), p. 443-454.
- 12 Iovu, M.S., Iaseniuc, O.V., Volodina, G.F., Enachescu, M., Dinescu, D., X-Ray diffraction and Raman spectra of  $As_4S_3Se_3-Sn$  glasses, *J. of Optoelectronics and Adv. Materials* 17(7-8), 980—984. (IF: 0,563).
- 13 R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* , 1984, vol.17, p. 896.
- 14 Wood, D.L., Tauc, J., Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Physical Review B*, 1972, vol.5(8), p.3144-3151.
- 15 Ganjoo, A., Golovchak, R., Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008, vol.10(6), p.1328-1332.
- 16 Efimov, Andrei M., Optical constants of inorganic glasses, ISBN 0-8493-3783-6, By CRC Press.Inc.,1995. 224 p.
- 17 Е. Ф.Венгер, А. В.Мельничук, А. В. Стронский, Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение, *Академпериодика*, Киев, 2007. с. 283.
- 18 Shimakawa, K., Yoshida, N., Ganjoo, A., Kuzukawa, Y., Singh, J., *Philosophical Magazine Letters*, 1998, 77(3), p.153-158.

## LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

1. Iovu, M.S., **Iaseniuc, O.V.**, Volodina, G.F., Enachescu, M., Dinescu, D., X-Ray diffraction and Raman spectra of  $As_4S_3Se_3-Sn$  glasses, *J. of Optoelectronics and Adv. Materials* **17(7-8)**, 980—984. (IF: 0,563).
2. **Iaseniuc O.**, Andriesh A., Abashkin A. Optical properties of amorphous  $(As_2S_{1,5}Se_{1,5})_{0,99}:Sn_{0,01}$ . *Moldavian Journal of the Physical Science*, (ISSN 1810-648X), 2010, Vol. 9(3-4), p.349-355.
3. **Iaseniuc, O.** Optical properties of some  $[(As_2S_3)_{0,5}:(As_2Se_3)_{0,5}]_{1-x}:Sn_x$  chalcogenide glasses. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, (ISSN 1810-648X), 2012, Vol. 11(1-2), p.58-66.
4. D.V.Harea, E. E.Harea, **O.V. Iaseniuc**, G.F.Volodina, M.S. Iovu, Physical properties of  $(As_2Se_3)_{1-x}:Sn_x$  and  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  glasses, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Vol.12 (3-4) , (ISSN 1810-648X), 2013, p. 179-189.
5. M.S. Iovu, **O.V. Iaseniuc**, I.A.Cojocaru, Optically – and thermally – induced modifications of the optical constants of amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  thin films, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, (ISSN 1810-648X), 2014, Vol. 13, (1-2), pp.44-49.
6. **O.V. Iaseniuc**, M.S. Iovu, I.A.Cojocaru, A.M. Prisacar, Photoconductivity and light induced phenomena in amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  thin films films, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2014, Vol. 13 (1-2), pp.50-60.
7. Мешалкин Алексей, **Ясенюк Оксана**, Спектрофотометрическое определение показателя преломления тонких халькогенидных стеклообразных полупроводниковых пленок. *Scientific, Abstracts of the VI International Conference of Young Researchers*, Chişinău, Moldova, November 6-7, 2008, p. 132
8. Meshalkin A., Ciornea V., **Iaseniuc O.**, Shepel D., Lupan E. Comparison of optical properties of thin films based on  $As_2S_3$  obtained by vacuum evaporation and spin-coating, *Abstracts of XII International Conference Physics and technology of thin films and nanosystems*, Ivano-Frankovsk, Ukraine, May 18-23, 2009, V.1, p.463-465.
9. **Iaseniuc O.V.** Photodarkening effect in some amorphous  $[(As_2S_3):(As_2Se_3)]_{1-x}:Sn_x$  thin films. *Abstracts of 6-th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chişinău, Moldova, ISBN 978-9975-66-290-1, September 11-14, 2012, p.159.
10. **O.V. Iaseniuc**, M.S. Iovu, S.A. Sergeev, I.A. Cojocaru, A.M. Prisacar, Photoinduced effects and recording of diffraction gratings in amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  thin films, *Abstracts of 7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics*, Chişinău, 2014, p.256.
11. **O. Iaseniuc**, Phenomena of photoconductivity in amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  thin films, *Abstracts of 7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics*, Chişinău, 2014, p.258.
12. Abashkin V., Andries A., Achimova E., **Iaseniuc O.** Design of the holographic fiber-optic electronic speckle pattern interferometer for optical constants of glasses measurements, *ICNBME-2011 : International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, : Proceedings – Chisinau, July 7-8, 2011, p. 198-202.
13. **Iaseniuc O.V.**, Iovu M.S., Colomeico E.P., Shepel D.F., Meshalkin A. Characterization of high refractive amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  chalcogenide glasses. *Proceedings of the 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics*, Chisinau, Moldova, ISBN 978-9975-45-200-7, May 17-20, 2012, Vol. 1. p.235-239.
14. Iovu M.S., **Iaseniuc O.**, Colomeico E.P., Cojocaru I.A., Shepel D.F., Meshalkin A. Transmission spectra of  $As_2(S,Se)_3:Sn_x$  thin films. *Proceedings of ARA 36<sup>th</sup> International Congress*, ISBN 978-2-553-01635-6, 29 May – 03 June 2012, p.222-225.

15. **Iaseniuc, O.V.** Calculation of the optical constants of amorphous  $[(As_2S_3):(As_2Se_3)]_{1-x}:Sn_x$  thin films, Proceedings SPIE 8411K, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VI, doi: 10.1117/12.954163, November 1, 2012.
16. Harea D.V., **Iaseniuc O.V.**, Iovu M.S., Colomeico E.P., Harea, E. Cojocaru I.A., Shepel D.F., Meshalkin A. Spectroscopic study of amorphous  $As_2Se_3:Sn_x$  and  $(As_2S_{1.5}Se_{1.5})_{1-x}:Sn_x$  thin films. Proceedings SPIE 84110L 6th International Conference on Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies VI, Constanta, Romania, August 23 – 26, 2012, doi: 10.1117/12.956493.
17. **Iaseniuc O.V.**, Iovu M.S., Colomeico E.P., Harea E.. Some physico-optical characterization of bulk chalcogenides of the  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$ , Proceedings of The 37th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA 37), June 4 – 9, 2013, Chisinau, Moldova, p. 539—542. ISBN: 978-9975-53-218-1.
18. **Iaseniuc O.V.**, Effects of the annealing and exposure on the optical and photoinduced properties of amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  thin films, Proceedings of the 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chişinau, Moldova, April 18-20, 2013, p. 366-371.
19. **Iaseniuc, O.**; Shepel, D.; Meshalkin, A.; Harea, E.; Volodina, G.; Kryskov, T.; Lyuba, T.; Rachkovsky, O., X-ray diffraction, hardness and Young's modulus studies of bulk and thin films of  $(As_2Se_3)_{1-x}:Sn_x$  and  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  glasses. Proceedings of XII International Scientific-Practical Conference of Students and Young Scientists «Shevchenkivska Vesna 2014», March 25-28, 2014, Kyiv, Ukraine, p. 165-167.
20. **Iaseniuc, O.**; Iovu, M.; Badea, M.; Boerasu, I.; Enachescu, M. Optical and Raman spectroscopy of  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$ . În: Proceedings of the 38th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA 38), July 23-27, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA, Ed. by Vasile Staicu. Publisher. ISBN: 978-1-935924-17-3. doi: 10.14510. p. 29—35 , 2014
21. Mihail Iovu, **Oxana Iaseniuc**, Alexandr Prisacar, Steady-State Photoconductivity of amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  Films, ATOM-N2014, Proceedings of SPIE,9258, doi: 10.1117/12.2065542, 92580M, Constanta, Romania, 2015.
22. **Oxana Iaseniuc**, Mihail Iovu, Matei Badea, Iulian Boerasu, Marius Enachescu, Optical and Raman spectroscopy of  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  glasses, The 7th edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies" ATOM-N2014, Proceedings of SPIE, 9258, doi: 10.1117/12.2065804, 92580N,Constanta, Romania, 2015.
23. S. A. Sergeev; M. S. Iovu; **O. V. Iaseniuc**, Electron-beam recording of patterns in chalcogenide films, Proc. SPIE. 9258, Proceedings of SPIE, 9258, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VII, 92580S. (February 21, 2015) doi: 10.1117/12.2069974.
24. D. Harea, E. Harea, **O. Iaseniuc**, M. Iovu, Nano-indentations of  $(As_2Se_3)_{1-x}:Sn_x$  and  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  glasses, NATO Advanced Research Workshop “Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors, Energy Harvesting”, p. 65-66, 2015.

### Certificat de autor

1. Nastas Andrian; **Iaseniuc Oxana**; Iovu Mihail. Programa pentru determinarea adâncimii și profilul rețelelor holografice difracționale de relief-fază. Certificat de autor PC nr. 3670 din 05.04.2013.

## АННОТАЦИЯ

диссертации „Оптическая спектроскопия халькогенидных стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ”, представленной Оксаной ЯСЕНЮК на соискание ученой степени доктора физических наук по специальности 134.01 – Физика и технология материалов, Кишинев, 2015 год. Диссертация написана на русском языке и содержит введение, 4 главы, выводы и рекомендации, 154 библиографических ссылок, 113 страниц базового текста, 95 рисунков и 6 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 24 научных работах (6 из которых- статьи).

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, аморфные слои, оптическое поглощение, показатель преломления, дифракция X лучей, Рамановская спектроскопия, регистрирующие среды.

**Цель работы:** исследование фундаментальных свойств халькогенидных стекол и аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , определение оптических параметров и их изменения под действием внешних факторов, исследование процесса регистрации оптической информации.

В результате выполненных исследований была **решена главная научная задача**, которая состоит в управлении физическими и оптическими свойствами халькогенидных стекол и аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  путем изменения состава и под действием внешних факторов.

### **Научная новизна и оригинальность полученных результатов**

В диссертации впервые проводится исследование физических, механических, оптических, фотоэлектрических и голографических свойств халькогенидных стекол и аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ . Было обнаружено, что легирование халькогенидных стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  примесью олова, особенно при легировании оловом  $x=0,04$ , существенно снижает интенсивность некоторых полос поглощения S-H и  $H_2O$  в ИК спектрах. Рост концентрации Sn вплоть до  $x=0,10$ , смещает колебательные моды в спектрах комбинационного рассеяния расположенных на частотах  $\nu=236\text{ см}^{-1}$  (пирамиды  $AsSe_{3/2}$ ) и  $\nu=345\text{ см}^{-1}$  (пирамиды  $AsS_{3/2}$ ) в область низких частот.

Установлено, что по мере увеличения концентрации Sn в халькогенидных стеклах  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  происходит смещение фундаментального края поглощения в красную область спектра. Из спектров оптического поглощения были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ , установлена ее зависимость от состава аморфных слоев. Из спектров оптического пропускания были рассчитаны значения коэффициента поглощения  $\alpha$ , показателя преломления  $n$ , дисперсионной энергии  $E_0$ , силы диэлектрического осциллятора  $E_d$ , а также степень модуляции оптических параметров под действием света с энергией  $h\nu \geq E_g^{opt}$ . Был исследован „*in-situ*” процесс релаксации оптического пропускания  $T(t)/T(0)=f(t)$  для аморфных пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при освещении He-Ne лазером, который хорошо описывается функцией затянутой экспоненты  $T(t)/T(0)=A_0+A\exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$ . В тонких слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  были записаны дифракционные решетки голографическим методом и электронным лучом. В процессе электронно-лучевой записи дифракционных решеток была обнаружена модуляция рельефа на поверхности пленок при высоких токах пучка электронов.

**Полученные результаты в диссертации представляют интерес** для материаловедения аморфных полупроводников. Аморфные слои исследуемых халькогенидных стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  могут быть использованы для голографии в качестве регистрирующих сред для записи оптической информации и для дифракционной оптики в качестве дифракционных структур созданных с помощью электронно-лучевой записи.

## ADNOTARE

la teza „Spectroscopia optică a sticlelor calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ”, prezentată de Oxana IASENIUC în vederea obținerii gradului științific de doctor în științe fizice la specialitatea 134.01 - Fizica și tehnologia materialelor, Chișinău, 2015. Teza este scrisă în limba rusă și constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie, din 154 titluri bibliografice, 113 pagini de text de bază, 95 figuri și 6 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 24 lucrări științifice (din care 6 sunt articole).

**Cuvinte cheie:** sticle calcogenice, straturi amorfe, absorbție optică, indice de refracție, difracția razelor X, spectroscopia Raman, medii de înregistrare.

**Scopul lucrării:** studiul proprietăților fundamentale a sticlelor calcogenice și straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , determinarea parametrilor optici și modificarea lor sub acțiunea factorilor externi, cercetarea procesului de înregistrare a informației optice.

În rezultatul efectuării cercetărilor a fost **rezolvată problema științifică principală**, care constă în dirijarea proprietăților fizice și optice a sticlelor calcogenice și straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  prin schimbarea compoziției și sub acțiunea factorilor externi.

### **Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute**

În teză, în premieră, este prezentat un studiu al proprietăților fizice, mecanice, optice, fotoelectrice și holografice ale sticlelor calcogenice și al straturilor amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

S-a observat, că doparea sticlelor calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  cu impurități de staniu, îndeosebi la dopare cu staniu cu  $x=0,04$ , reduce esențial intensitatea unor benzi de absorbție S-H și  $H_2O$  în domeniul infraroșu al spectrului. Creșterea concentrației de Sn până la  $x=0,10$  deplasează modele vibraționale în spectrele Raman situate la frecvențele  $\nu=236\text{ cm}^{-1}$  (piramide  $AsSe_{3/2}$ ) și  $\nu=345\text{ cm}^{-1}$  (piramide  $AsS_{3/2}$ ) în domeniul frecvențelor joase.

S-a stabilit că odată cu creșterea concentrației de Sn în sticlele calcogenice  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  are loc deplasarea pragului de absorbție fundamentală în domeniul roșu al spectrului. Din spectrele de absorbție optică au fost calculate valorile benzii optice interzise  $E_g^{opt}$ , și stabilită dependența ei de compoziția stratului amorf. Din spectrele de transmisie optică au fost calculate valorile coeficientului de absorbție  $\alpha$ , al indicelui de refracție  $n$ , a energiei de dispersie  $E_0$ , și a forței oscilatorului dielectric  $E_d$ , și de asemenea a gradului de modulare a parametrilor optici sub acțiunea luminii cu energia  $h\nu \geq E_g^{opt}$ .

A fost studiat „*in-situ*” procesul de relaxare a transmisiei optice  $T(t)/T(0)=f(t)$  pentru straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  la iluminare cu laserul He-Ne, care poate fi descris cu funcția exponențială întinsă  $T(t)/T(0)=A_0+A\exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$ .

În straturile amorfe  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  au fost înregistrate rețele de difracție prin metode holografice și cu ajutorul fasciculului de electroni. În procesul de înregistrare a rețelelor de difracție cu ajutorul fasciculului de electroni, la valori înalte ale curenților fasciculului de electroni, a fost demonstrată modularea reliefului pe suprafață.

**Rezultatele obținute în teză prezintă interes** pentru știința materialelor semiconductoare amorfe. Straturile amorfe a sticlelor calcogenice studiate  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  pot fi utilizate în holografie, în calitate de medii de înregistrare, pentru înregistrarea informației optice și în optica difractivă, în calitate de structuri difractive scrise cu ajutorul fasciculului de electroni.



## SUMMARY

of the thesis „Optical spectroscopy of chalcogenide glasses  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ”, presented by Oxana IASENIUC for obtaining the PhD degree in Physics, speciality 134.01 – Physics and technology of materials, Chişinău, 2015. The thesis is written in Russian and includes the Introduction, 4 Chapters, Conclusions and Recommendations, Bibliography with 154 references, 113 pages, 95 figures, and 6 tables. The obtained results were published in 24 scientific works (of which 6 are articles).

**Keywords:** chalcogenide glasses, amorphous films, optical absorption, refractive index, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, recording mediums.

**The purpose of the thesis was the** investigation of the fundamental properties of chalcogenide glasses and amorphous films  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , the determination of their optical parameters and their modifications under the action of external factors, the study of the process of optical information recording.

In main outcome of the investigations **was obtained the solution of a major scientific problem**, which consists in the control of the physical and optical properties of chalcogenide glasses and amorphous films  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  by changing their composition and under the action of external factors.

### **The scientific novelty and originality of the obtained results**

For the first time a study of the physical, mechanical, optical, photovoltaic, and holographic properties of  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  chalcogenide glasses and thin amorphous layers has been carried out. It was established that doping of chalcogenide glasses of  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  with tin impurities, especially doping of  $x=0,04$  of tin, essentially reduces the intensity of some absorption bands of S-H and  $H_2O$ . Increasing the tin concentration up to  $x=0,10$  shifts the vibration modes into the Raman spectra situated at frequencies  $\nu=236\text{ cm}^{-1}$  (pyramids  $AsSe_{3/2}$ ) and  $\nu=345\text{ cm}^{-1}$  (pyramids  $AsS_{3/2}$ ) toward the low frequencies region.

It was also established that, when the Sn concentration in  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  chalcogenide glass increases, there is a shift of the fundamental absorption edge in the red region. The optical band gap  $E_g^{opt}$  values from the optical absorption spectra were calculated, and its dependence on the amorphous films composition was established. From the optical transmittance spectra, the values of the absorption coefficient  $\alpha$ , refractive index  $n$ , dispersion energy  $E_0$ , and dielectric oscillator strength  $E_d$  were determined, as well as the degree of the optical parameters modulation under the light action with energy  $h\nu \geq E_g^{opt}$ .

The process of the optical transmission relaxation  $T(t)/T(0)=f(t)$  for amorphous layers of  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  under light exposure of He-Ne laser was studied „in-situ”, and can be described by the stretched exponential function:  $T(t)/T(0)=A_0+A\exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$ .

In  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  thin films, the diffractive gratings were recorded using the holographic method and the electron-beam irradiation. During the process of the diffraction gratings recording, the relief modulation on the films surfaces at high electron-beam currents was detected.

**The obtained results show an interest** for materials science of amorphous semiconductor materials. Amorphous films of the studied chalcogenide glasses of  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  can be used in holography as the optical information recording media and as well as for diffraction optics, as the diffractive structures written using the electron beam.

**IASENIUC Oxana Victor**

**SPECTROSCOPIA OPTICĂ A STICLELOR CALCOGENICE**  
 **$(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$**

**134.01 – Fizica și tehnologia materialelor**

**AUTOREFERATUL**  
**De doctor în științe fizice**

---

Aprobat spre tipar:  
Hârtie ofset. Tipar ofset  
Coli de tipar:1,75

Formatul hârtiei: 60x84 1/16.  
Tiraj: 25 ex.  
Comanda №.

---

Centru Editorial-Poligrafic al USM  
Str. A. Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009