

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ**

На правах рукописи
У.Д.К. 621.315.592.539.213

ЯСЕНЮК Оксана

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ
(As₄S₃Se₃)_{1-x}Sn_x**

134.01 – Физика и технология материалов

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физических наук**

КИШИНЭУ, 2015

Работа была выполнена в Лаборатории Оптоэлектроники “Андрей Андриеш” Института Прикладной Физики Академии Наук Молдовы.

Научный руководитель:

ЙОВУ Михаил, д-р хаб. физ.-мат. наук, конфер.

Официальные оппоненты:

НЕДЕОГЛО Д. Д., д-р хаб. физ.-мат. наук, профессор, Молд.ГУ.

ЦИУЛЯНУ Д. И. д-р хаб. физ.-мат. наук, профессор, ТУМ.

Состав специального научного совета:

1. **КУЛЮК Л. Л.**, председатель, д-р хаб. физ.-мат. наук, профессор, акад., ИПФ АНМ
2. **УРСАКИ В. В.**, ученый секретарь, д-р хаб. физ.-мат. наук, конфер., ИЭИН “Д. Гицу” АНМ.
3. **СЫРБУ Н. Н.** д-р хаб. физ.-мат. наук, профессор, ТУМ
4. **ШЕРБАН Д. А.**, д-р хаб. физ.-мат. наук, профессор, ИПФ АНМ
5. **ГАШИН П. А.**, д-р хаб. физ.-мат. наук, профессор, Молд.ГУ

Защита состоится 20.11.2015 в 15.00 на заседании Специального Ученого Совета D_02.134.01-01 при Институте Прикладной Физики Академии Наук Молдовы по адресу: ул. Академией, 5, г. Кишинэу, MD-2028, Республика Молдова. С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Центральной библиотеке Академии Наук Молдовы им. А. Лупана (ул. Академией, 5, Кишинэу, MD-2028) и на Web странице НСАА (www.cnaa.md).

Автореферат разослан 20.10.2015

Ученый секретарь
Специального Ученого Совета
д-р хаб., физ.-мат.наук., конфер.


УРСАКИ В. В.

Научный руководитель:
д-р хаб. физ.-мат. наук, конфер.


ЙОВУ М. С.

Автор:


ЯСЕНЮК О. В.

© Ясенюк Оксана, 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В современной оптоэлектронике и фотонике одним из приоритетных является направление, связанное с разработкой и исследованием материалов для инфракрасной (ИК) оптики, опто-волоконных систем телекоммуникации, голографических систем регистрации оптической информации (формирование микрорельефа на поверхности материала), дифракционной оптики (в качестве неорганических фоторезистов) и т.д. [1-7]. Такие материалы должны отвечать определенным требованиям таким как, прозрачность в инфракрасной области, наличие эффекта оптической памяти, чувствительность к поглощаемому свету, высокая разрешающая способность, дешевизна, простота в получении, неприхотливость к условиям эксплуатации и др. К таким материалам можно отнести халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), в частности, материалы систем As-S, As-Se, As-S-Se в чистом виде и легированные различными примесями металлов и редкоземельных элементов.

Кроме вышеперечисленных свойств в ХСП материалах был обнаружен уникальный присущий только этому классу веществ эффект, а именно эффект фотоиндуцированного изменения физико-оптических свойств при облучении их актиничным светом с энергией равной или больше, чем оптическая ширина запрещенной зоны ($h\nu \geq E_g^{opt}$) вследствие фотоструктурных превращений, происходящих в них. Также хорошо известно, что физико-оптические свойства ХСП материалов (коэффициент поглощения α , показатель преломления n , оптическая запрещенная зона E_g^{opt}) зависят от состава халькогенидного стекла. Анализ литературы показал, что в современной науке не достаточно уделено внимания теме модифицирования оптических параметров под действием внешних факторов на тройные стеклообразные системы, в том числе ХСП легированные различными металлическими примесями. Поэтому на сегодняшний момент изучение фундаментальных свойств аморфных слоев системы As-S-Se легированных примесью металлов представляет большой исследовательский и практический интерес. С другой стороны, возрастающие требования к параметрам современных оптоэлектронных и фотонных устройств также привело к необходимости поиска новых многофункциональных материалов, что, с одной стороны, поможет расширить круг понимания физических процессов, происходящих в них под действием внешних факторов, и с другой стороны – найти новые области их прикладного применения. В связи с этим представляется весьма актуальной задача по разработке новых материалов с

улучшенными физическими и оптическими характеристиками и возможностью управлять последними.

Цели, задачи и объекты исследования.

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.

Объект исследования – халькогенидные стекла и аморфные слои химического состава $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ легированные разной концентрацией олова ($x=0\div 0,10$).

Для реализации этой цели необходимо было **решить следующие задачи:**

- 1) исследовать спектры оптического пропускания и поглощения аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, изучить край фундаментального поглощения и определить основных оптические параметры в зависимости от концентрации Sn в халькогенидном стекле;
- 2) исследовать влияние внешних факторов (облучение видимым светом и термоотжиг) на степень модуляции оптических параметров халькогенидных аморфных пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$;
- 3) исследовать эффект фотопотемнения и процесса релаксации оптического пропускания $T(t)/T(0)$ „in-situ” при освещении лазерным светом ($\lambda=633$ нм и $\lambda=543$ нм).
- 4) записать дифракционные решетки лазерным лучом и электронным пучком в тонких аморфных пленках $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, определить основные характеристики и их зависимость от состава и толщины пленок.
- 5) разработать и сформулировать практические рекомендации по использованию аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ для фотонных и оптоэлектронных устройств.

Научная новизна результатов:

- Было обнаружено, что легирование халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ примесью олова, особенно при концентрации олова $x=0,04$, существенно снижает интенсивность некоторых полос поглощения в ИК спектрах пропускания, расположенных на частотах $\nu=1590$ cm^{-1} (S-H), 3516 cm^{-1} и 3610 cm^{-1} (H_2O).
- Рост концентрации Sn вплоть до $x=0,10$ смещает колебательные моды в спектрах комбинационного рассеяния расположенных на частотах $\nu_7=236$ cm^{-1} (пирамиды

AsSe_{3/2}) и $\nu_2=345 \text{ см}^{-1}$ (пирамиды AsS_{3/2}) в область низких частот на значения $\Delta\nu_1\approx 8\text{см}^{-1}$ и $\Delta\nu_2\approx 11 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

- Показано, что энергетическое положение и величина максимума в спектральном распределении стационарной фотопроводимости аморфных слоев (As₄S₃Se₃)_{1-x}Sn_x зависят от концентрации олова и полярности напряжения на освещаемом электроде.
- Установлено, что по мере увеличения концентрации Sn в халькогенидных стеклах (As₄S₃Se₃)_{1-x}Sn_x происходит смещение фундаментального края поглощения в красную область спектра и модуляция основных оптических параметров (оптическая ширина запрещенной зоны E_g^{opt} , коэффициент поглощения α , показатель преломления n , дисперсионная энергия E_0 и сила диэлектрического осциллятора E_d)
- Была обнаружена модуляция оптических параметров под действием света с энергией фотонов $h\nu \geq E_g^{opt}$.
- Показано, что процесс релаксации оптического пропускания $T(t)/T(0)=f(t)$ для аморфных пленок (As₄S₃Se₃)_{1-x}Sn_x, исследованный „*in-situ*” при освещении He-Ne лазером, может быть описан функцией затянutoй экспоненты (stretched exponential): $T(t)/T(0) = A_0 + A \exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$.
- В процессе электронно-лучевой записи дифракционных решеток был обнаружен процесс модуляции рельефа на поверхности пленок при высоких токах пучка электронов.

В результате выполненных исследований была **решена научная задача**, которая состоит в способности управлять физическими и оптическими свойствами халькогенидных стекол и аморфных слоев (As₄S₃Se₃)_{1-x}Sn_x путем изменения состава и под действием внешних факторов.

Полученные результаты в диссертации представляют интерес для материаловедения аморфных полупроводников. Аморфные слои исследуемых халькогенидных стекол 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Край оптического поглощения аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ сдвигается в длинноволновую область спектра по мере увеличения концентрации Sn в халькогенидном стекле. Изменение наклона экспоненциальной части края оптического поглощения показывает, что при увеличении концентрации Sn в халькогенидном стекле $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ происходит расширение хвостов локализованных состояний, обусловленное увеличением их плотности и образованием новых тетраэдральных структурных единиц.
- Примесь Sn в халькогенидном стекле $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ уменьшает интенсивность некоторых полос оптического поглощения расположенных в ближней и средней ИК области спектра, что объясняется тем, что атомы Sn связывают атомы кислорода и других гидроокисных групп.
- Основные оптические параметры аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, такие как коэффициент оптического поглощения α , показатель преломления n , ширина оптической щели E_g^{opt} , изменяются под действием внешних факторов, что объясняется изменениями в структурной сетке халькогенидного стекла.
- Релаксационные кривые оптического пропускания $T(t)/T(0)=f(t)$ аморфных пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ измеренные „in-situ” при освещении лазерным светом описываются функцией затянутой экспоненты $T(t)/T(0)=A_0+A\exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$ с дисперсионным параметром $0<\beta<1$. Было установлено, что примесь Sn в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ существенно уменьшает эффект фотопотемнения и ведет к стабилизации структуры халькогенидного стекла.

Апробация результатов:

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

- 1) The 1-st International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME – 2011, July 7-8, 2011, Chisinau, R. Moldova.
- 2) The 4-th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, May 17-20, 2012, Chişinău, 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”, 23-26 August 2012, Constanta, Romania

- 5) The 6-th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2012, September 11-14, 2012, Chisinau, R. Moldova.
- 6) The 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME – 2013, April 18-20, 2013, Chisinau, R. Moldova.
- 7) The 37-th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences, June 4 – 9, 2013, Chisinau, Moldova.
- 8) The 6-th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, ANC-6, June 24-28, 2013, Brasov, Romania.
- 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, Constanta, Romania.
- 11) The 7-th International Conference "Materials Science and Condensed Matter Physics", MSCMP-2014, September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova.
- 12) The 7-th International Conference "Amorphous and Nanostructured Chalcogenides", July 5-10, 2015, Cluj-Napoca, Romania.

Публикации:

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 24 научных работах (4 из них без соавторов), включая 6 статей в журналы, 18 статей и тезисов в материалы национальных и международных научных конференций, 1 авторский сертификат.

Структура работы:

Диссертационная работа написана на русском языке, состоит из введения, четырех глав, общих выводов, 154 библиографических ссылок. Работа содержит 113 страниц текста, 95 рисунков и 6 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, выбор объектов исследования, определена цель и задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** приводится анализ литературных данных по технологии получения халькогенидных стекол и аморфных слоев As_2S_3 , As_2Se_3 , $As_2S_3-As_2Se_3$, включая

легированные металлическими примесями, по исследованию элементов их структуры, основных оптических характеристик, всевозможных фотоиндуцированных эффектов, перечислены основные оптоэлектронные устройства, созданные на основе ХСП. На основе анализа литературных данных, сформулированы главные направления исследования.

В Главе 2 представлены оригинальные экспериментальные результаты касательно технологии получения ХСП $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, исследования его структуры с помощью дифракции X-лучей, рамановской и инфракрасной спектроскопией, проведено измерение микротвердости и стационарной фотопроводимости.

Параграф 2.1. Из синтезированных методом расплава-заковки халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$ были нарезаны и отполированы диски ($d \approx 2,5$ мм) по всем технологическим правилам и стандартам. Методом термического испарения в вакууме с помощью дискретного напыления („flash”) были получены тонкие пленки на стеклянных подложках ($d = 0,88 \div 17,5$ мкм). Для фотоэлектрических измерений были получены тонкие слои типа “sandwich” такой же толщины с алюминиевыми электродами.

Поверхность полученных массивных образцов и толщина тонких пленок контролировались с помощью интерферометра МИИ-4. Химический количественный состав пленок анализировался с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope VEGA TS 5130. Было установлено, что состав исследуемых образцов соответствует первоначальному химическому составу материала, приготовленному для синтеза в пределах допустимой точности $\pm 10\%$.

Параграф 2.2. Полученные массивные образцы были исследованы с помощью дифракции X лучей на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (Fe-K α излучение, $\lambda = 1,93604$ Å, Mn фильтр, метод сканирования - $\theta/2\theta$) на предмет идентификации химического состава, определение фазы вещества и влияния атомов олова на локальную структуру материала. По форме снятых дифрактограмм была определена фаза материала как хорошо аморфизированная. Используя параметры дифрактограмм (интенсивность пиков и двойной угол 2θ), были рассчитаны межплоскостные расстояния. По межплоскостным расстояниям и библиотекам данных были идентифицированы исследуемые вещества, которые соответствуют исходно взятым компонентам (As_2S_3 и As_2Se_3). Было замечено, что интенсивность первого резкого дифракционного пика (FSDP) носит нелинейный характер в зависимости от концентрации Sn, что говорит о возросшей неупорядоченности в структуре материала при введении примеси олова в базовое стекло $As_4S_3Se_3$.

Как и в случае халькогенидных стекол $As_2S_3:Sn_x$ [8], угловое положение первого и второго дифракционных пиков халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ слабо зависят от концентрации Sn. Однако, изменения были замечены для 3-го дифракционного рефлекса. Более детальное его исследование показало, что в этом пике при больших концентрациях Sn появилась новая дискретная линия соответствующая структурной единице типа Sn-Se.

В **Параграфе 2.3** с помощью наноиндентирования была определена микротвердость и коэффициент Юнга при максимальной нагрузке $P=100$ мН; и ее разрешении $\Delta P=0,001$ мкН. Микротвердость была вычислена из кривых нагрузки-смещения по методу Берковича. Результаты показали, что добавление олова в базовое халькогенидное стекло $As_4S_3Se_3$ несколько увеличивает микротвердость и, соответственно, уменьшает упругость материала. Значение микротвердости для исследуемых в диссертации халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ($x=0\div 0.10$) принимает значения $H=1215\div 1330$ МПа. Похожее поведение исследуемых параметров наблюдается и для материалов системы $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ [9].

В **Параграфе 2.4** с помощью оптической спектроскопии в ближней и средней ИК

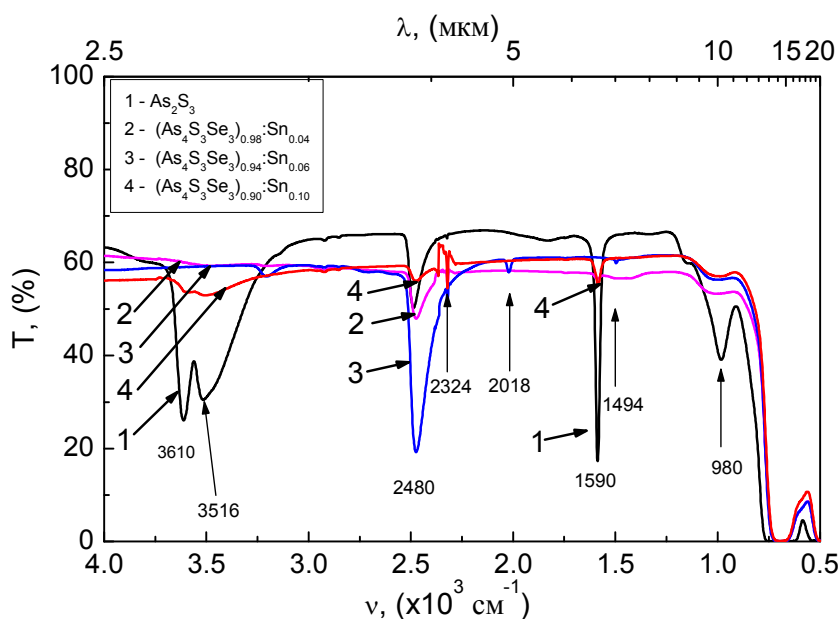


Рис.1 ИК спектры оптического пропускания халькогенидных стекол As_2S_3 и $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ($x= 0,04; 0,06; 0,10$).

областях спектра ($\lambda=1280\div 25000$ нм) были измерены и исследованы спектры оптического пропускания халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ (Рис.1). Наблюдаемые изменения в спектрах оптического пропускания были связаны с взаимодействием примеси олова с собственными примесями базового халькогенидного стекла, такими как атомы водорода, кислорода и

углерода. Эти взаимодействия привели к снижению относительной интенсивности некоторых полос поглощения в исследуемых ХСП, связанных с группами O-H, S-H, As-O и As-H.

Также было обнаружено, что характеристические полосы поглощения для чистого As_2S_3 , находящиеся на частотах $\nu=3610, 3516 \text{ см}^{-1}$ (H_2O) и 1590 см^{-1} (S-H) в значительной степени ослабляются при легировании базового стекла $As_4S_3Se_3$ оловом. Вместе с этим, для халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ появляются дополнительные полосы поглощения, расположенные на частотах $\nu=2018, 1494 \text{ см}^{-1}$ и др., содержащие комплексы углерода.

Параграф 2.5. Спектры стационарной фотопроводимости для аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ были измерены в режиме постоянного тока, когда сопротивление нагрузки R_H намного меньше, чем сопротивление образца R ($R_H \ll R$).

Было установлено, что при добавлении примеси олова в халькогенидное стекло $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, положение максимума в спектральном распределении фототока смещается в область с более низкой энергией фотонов (Рис.2) как при отрицательной, так и положительной полярности напряжения на освещаемом электроде.

Также было найдено, что для всех изученных аморфных слоев, величина фототока больше при положительной полярности приложенного напряжения на освещаемом электроде (Рис.3). При отрицательной полярности напряжения на верхнем освещаемом электроде фототок падает после достижения максимального значения. Это обусловлено ростом поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда при увеличении поглощения света в аморфном слое. Используя спектры стационарного фототока (Рис.2) и правило Мосса, были определены значения ширины запрещенной зоны E_g .

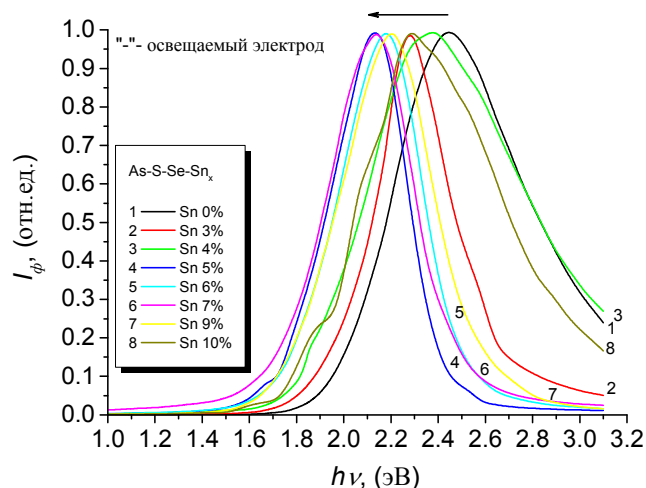


Рис.2. Зависимость $I_\phi=f(h\nu)$ аморфных пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ («-» на освещаемом электроде).

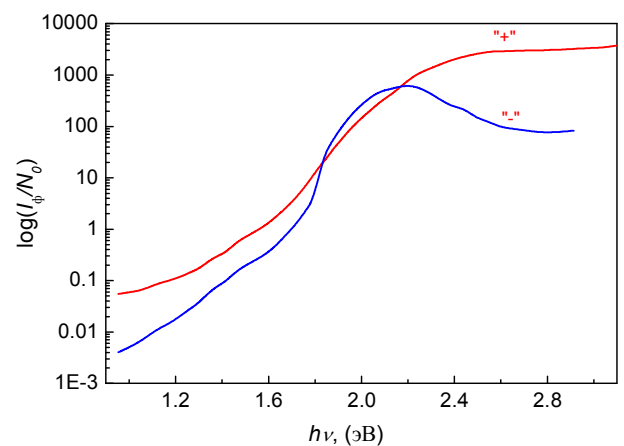


Рис.3. Нормализованные кривые спектрального распределения фототока $\log(I_\phi/N_0)=f(h\nu)$ аморфных слоев $As_4S_3Se_3$ («+» и «-» на освещаемом электроде).

Было установлено, что ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом содержания олова в исследуемом материале.

В **Параграфе 2.6** проведено исследование спектров комбинационного рассеяния халькогенидных стекол и аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ в спектральном диапазоне $\nu=100-900\text{ см}^{-1}$. Эти спектры показали присутствие 2-х широких полос расположенных на частотах $\nu=236\text{ см}^{-1}$ и $\nu=345\text{ см}^{-1}$, которые относятся к симметричным колебательным модам пирамид $AsSe_{3/2}$ и $AsS_{3/2}$, соответственно [10, 11,12].

Влияние примеси олова введенной в базовый материал $As_4S_3Se_3$ проявилось в

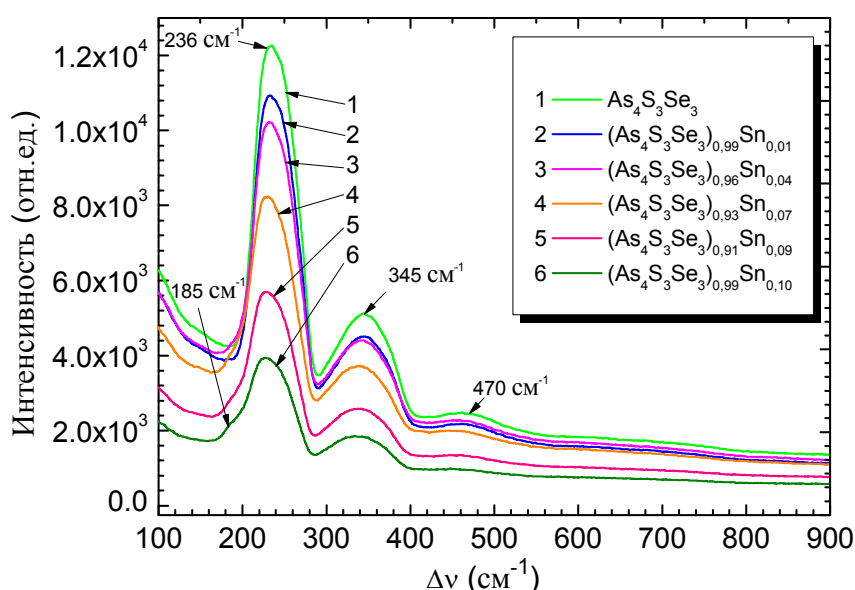


Рис.4 Спектры комбинационного рассеяния халькогенидных стекол $As_4S_3Se_3$ и $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

уширении основных полос комбинационного рассеяния, уменьшения интенсивности и их сдвиге в область низких частот на значения $\Delta\nu_1 \approx 8\text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_2 \approx 11\text{ см}^{-1}$. В то же время, для халькогенидных стекол легированных оловом появляется новая колебательная мода, расположенная на частоте $\nu=185\text{ см}^{-1}$, которая

соответствует структурной единице типа $Sn(Se_{1/2})_4$. Экспонирование светом аморфных пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ также показало уменьшение интенсивности основных максимумов в спектрах комбинационного рассеяния и некоторое их смещение в низкочастотную область.

Детальный анализ пиков рамановских спектров изученных материалов показал наличие в них связей $As-As$, цепей $-Se-Se-Se$, колец Se_8 , структурных единиц $As_4S_4(As_4Se_4)$, $S_8(Se_8)$ и др.[11, 12].

В **Главе 3** представлены экспериментальные результаты по исследованию оптического краевого поглощения (край Урбаха) аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, определены основные оптические постоянные и их изменение под действием внешних факторов, исследовано фотоиндуцированное поглощение.

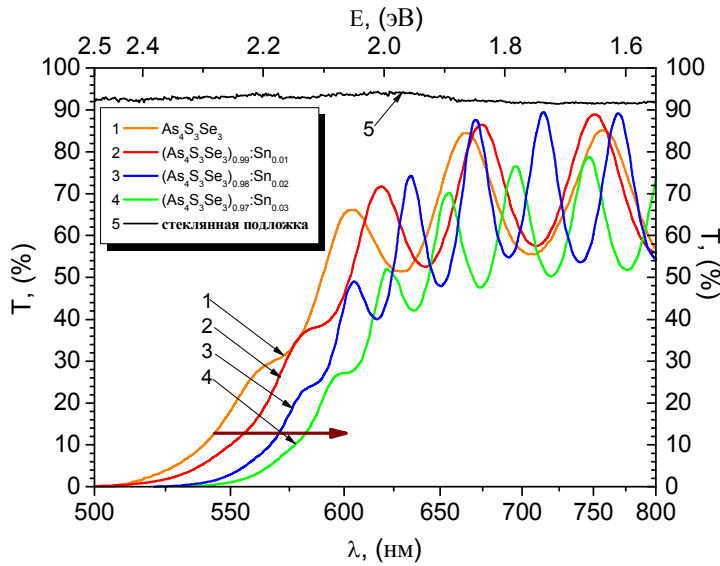


Рис.5. Спектры оптического пропускания аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

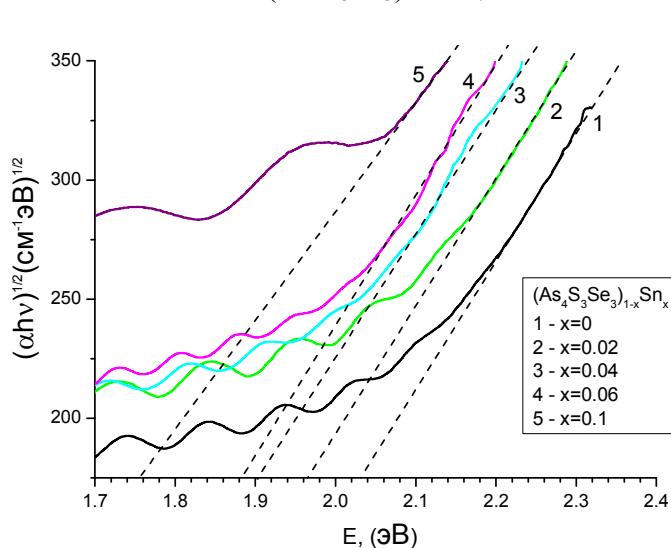


Рис.6. Зависимость $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

приведены спектры оптического пропускания ($\lambda=500\div 800$ нм) халькогенидных стекол и аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$. Было установлено, что с ростом концентрации Sn край оптического поглощения смещается в длинноволновую область (Рис. 5).

Из спектров оптического поглощения, построенных в координатах Тауца $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$, были определены значения оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} (Рис.6). Было установлено, что с ростом содержания олова в халькогенидных стеклах $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$ ширина запрещенной зоны уменьшается от $E_g^{opt}=2,03\pm 0,02$ эВ для $As_4S_3Se_3$ до $E_g^{opt}=1,75\pm 0,02$ эВ для $(As_4S_3Se_3)_{0.90}Sn_{0.10}$.

Для исследования поведения края оптического поглощения, тонкие слои подвергались внешнему воздействию актиничным излучением в диапазоне длин волн $\lambda=400\div 700$ нм. Было замечено что, при экспонировании происходит сдвиг края поглощения в длинноволновую часть спектра, который сопровождается также потемнением материала.

Параграф 3.2. Используя данные из спектров оптического пропускания (Рис.5) и аналитический метод Сванепойла [13] и метод Тауца [14], заложенных в компьютерную программу PARAV-V2.0 [15], были вычислены оптические константы (коэффициент поглощения α , показатель преломления n , оптическая ширина запрещенной зоны E_g^{opt}).

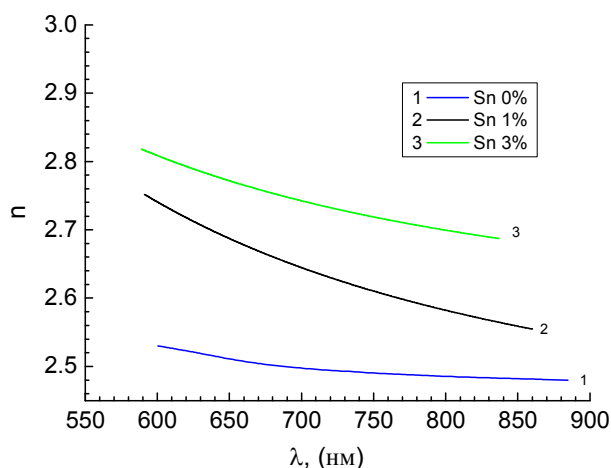


Рис.7 Дисперсионные кривые $n=f(\lambda)$ для аморфных тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

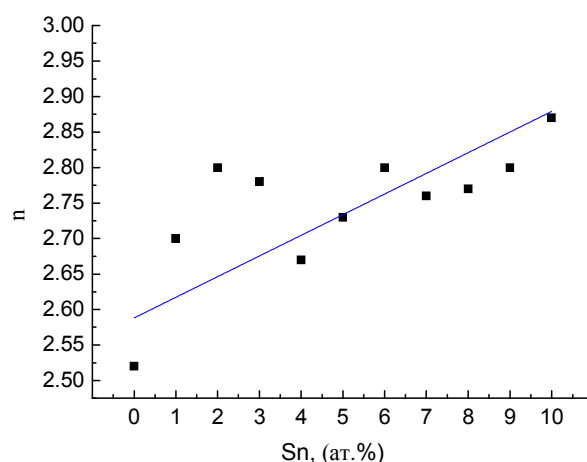


Рис. 8 Зависимость коэффициента преломления n от концентрации Sn в аморфных тонких пленках $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

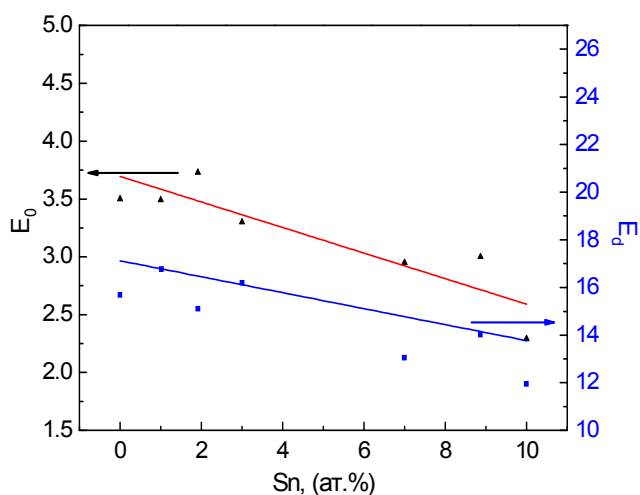


Рис. 9. Параметры осциллятора E_0 и E_d для свеженанесенных тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

Согласно полученным данным были построены дисперсионные кривые зависимости показателя преломления от длины волны $n=f(\lambda)$ (Рис.7).

Как видно из рисунка 7, с ростом длины волны значение показателя преломления уменьшается, т.е. наблюдается нормальная дисперсия. Кроме этого наблюдается зависимость показателя преломления от состава материала, а именно, с ростом концентрации олова наблюдается раст

значения показателя преломления (Рис. 7 и 8)

Известно, что дисперсия показателя преломления связана со спектром электронного поглощения через полуэмпирическое уравнение, выведенное на основе единой модели электронного осциллятора [16],

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

где E_0 определяет энергию осциллятора, связанного со средней энергетической щелью, т.е. с энергией химической связи между атомами, входящими в аморфную матрицу, и E_d является дисперсионной энергией, характеризующей силу межзонных переходов. Было найдено, что для исследуемых материалов $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ выполняется соотношение,

$E_0=1,75E_g^{opt}$, которое коррелирует с результатами авторов работы [17] По данным, полученным из дисперсионных кривых построенных в координатах $(n^2-1)^{-1} \sim f(h\nu)^2$, были

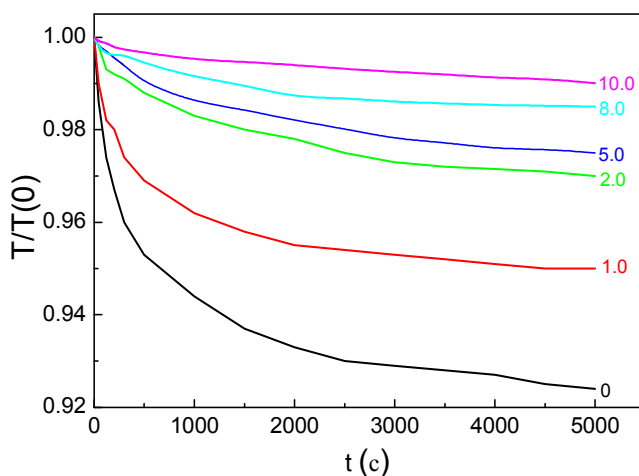


Рис. 10 Кривые релаксации фотопотемнения $T(t)/T(0)=f(t)$ для аморфных тонких слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ при возбуждении He-Ne лазером на длине волны $\lambda = 633$ нм.

найденны параметры одноосцилляторной модели (E_0, E_d) (рис.9).

Параграф 3.4 Характерной чертой ХСП являются фотоструктурные превращения, происходящие при воздействии на них квантами света с энергией из области края фундаментального поглощения. Для наблюдения этого явления, тонкие аморфные пленки $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ подвергались экспонированию He-Ne лазером ($\lambda=633$ нм, $P=0,6$ мВт и $\lambda=543$

нм, $P=0,75$ мВт). В результате были получены кривые релаксации оптического пропускания $T(t)/T(0)=f(t)$ (Рис. 10).
 При постоянной интенсивности света, представленные зависимости характеризуют спад оптического пропускания в аморфной пленке с увеличением количества поглощенных фотонов. Это означает, что экспонирование приводит к появлению эффекта фотопотемнения, что, как было сказано выше, сопровождается сдвигом края основного поглощения в длинноволновую область спектра. В то же время, как видно из рисунка 10, примесь Sn в матрице халькогенидного стекла $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ значительно ослабляет эффект фотопотемнения. Кривые релаксации оптического пропускания $T(t)/T(0)=f(t)$ хорошо описывается уравнением затяннутой экспоненты (stretched exponential):

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

Здесь t – время экспонирования, τ – постоянная времени процесса, A – характеризует амплитуду экспоненты, t_0 - и A_0 – являются начальными координатами релаксационных кривых, и β - дисперсионный параметр ($0 < \beta < 1$).

Для определения параметров затяннутой экспоненты была проделана аппроксимация экспериментальных кривых с помощью стандартной процедуры компьютерной подгонки в программе ORIGIN 7.5.

В Параграфе 3.5 описывается механизм процесса фотопотемнения с помощью, так называемой современной модели „движение скольжение” (“*slip motion*”) [18], которая принимает во внимание не маловажный факт – слоистую кластерную структуру ХСП. Эта модель хорошо объясняет экспериментальные результаты для ХСП легированных металлическими примесями. Согласно этой модели, во время экспонирования аморфной пленки ХСП актиничным светом с энергией фотонов из области оптической ширины запрещенной зоны, слои заряжаются отрицательно благодаря захвату фотовозбужденных электронов на локализованные состояния, в результате чего возникают отталкивающие силы между заряженными слоями. Эти силы приводят к увеличению расстояния между слоями (то есть к фоторасширению), а также к возникновению сил скольжения вдоль слоев. Эти упомянутые выше процессы изменяют степень взаимодействия неподеленных пар электронов между слоями, приводя к процессу фотопотемнения. Было установлено, что примеси Sn приводят к снижению процесса фотопотемнения. Это объясняется тем, что атомы Sn образуют новые связи в матрице стекла в слоях и между ними, что требует дополнительных сил скольжения для эффекта наличия фотопотемнения.

В **Главе 4** исследуется влияние экспонирования и термической обработки на модуляцию оптических параметров. Представлены экспериментальные результаты по записи дифракционных решеток лазерным лучом и электронным пучком, вычислены основные голографические параметры. Сформулированы общие практические рекомендации по применению исследуемых аморфных тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

Параграф 4.1 Спектры оптического пропускания аморфных пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

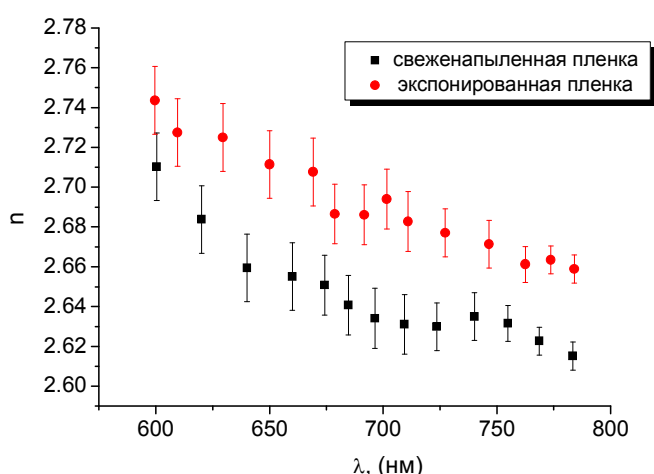


Рис.11. Дисперсия показателя преломления $n(\lambda)$ тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ до и после светового экспонирования.

после облучения видимым светом отчетливо обнаруживают фотостимулированные изменения (фотопотемнение) оптических свойств пленок. Было замечено, что сдвиг края оптического поглощения в красную область спектра при экспонировании достигается за довольно короткое время приблизительно за $t=10$ мин.

По данным, полученным из спектров оптического пропускания, была построена спектральная зависимость показателя преломления от длины волны $n(\lambda)$ для свеженапыленных аморфных слоев и слоев подвергнутых экспонированию (Рис.11). Было посчитано, что модуляция показателя преломления в среднем для всех образцов

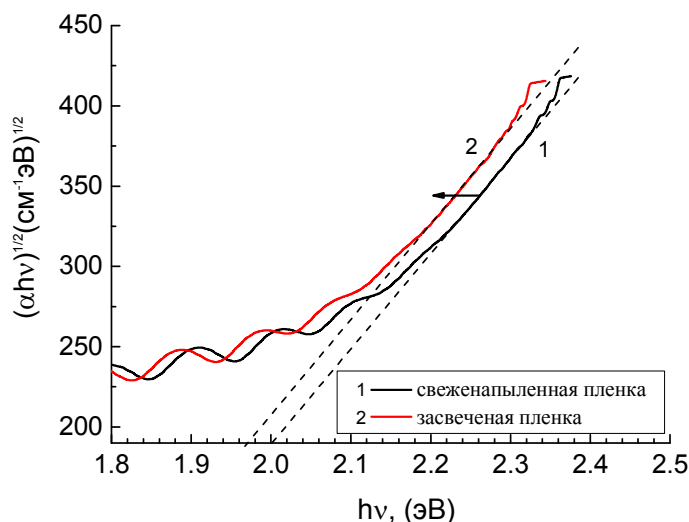


Рис. 12 Зависимость $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ для тонкой халькогенидной пленки $(As_4S_3Se_3)_{0.99}Sn_{0.01}$ до и после экспонирования.

составляет $\Delta n = 0,06 \pm 0,01$. Из зависимостей, построенных в координатах Тауца $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$, был оценен сдвиг края поглощения в результате светового воздействия на аморфные слои, который составил $\Delta E_g^{opt} = 0,04 \pm 0,01$ эВ (Рис.12).

Термоотжиг аморфных слоев производился в вакууме при $T=120^0C$ в течении $t=1$ часа. Результаты эксперимента показали слабое влияние такой температуры на образцы. Это позволяет сделать вывод о том, что исследуемые аморфные слои проявляют термостабильность при данных условиях.

В **Параграфе 4.2** представлены экспериментальные результаты по записи

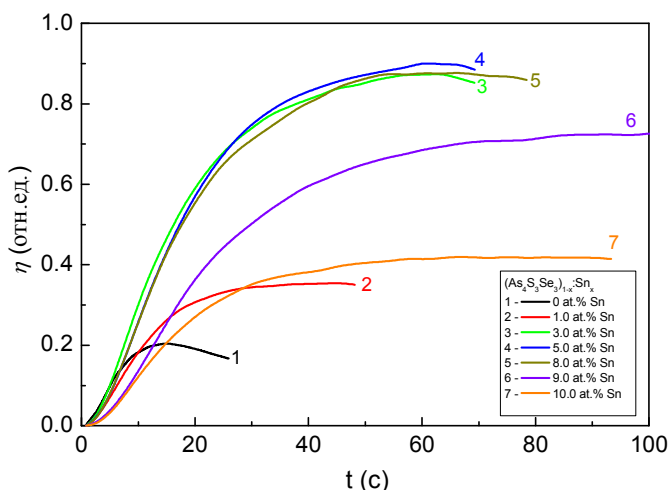


Рис.13 Дифракционная эффективность в зависимости от состава для $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$.

оптической информации в тонких слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, в виде дифракционных решеток голографическим методом при экспонировании лазерным лучом с длиной волны $\lambda=532$ нм ($P=25$ мВт/см²). При записи дифракционных решеток в режиме реального времени одновременно производилось измерение дифракционной эффективности η (Рис.13), после чего была вычислена

голографическая чувствительность S ($\text{см}^2/\text{Дж}$) (Рис.14). Было установлено, что добавление примеси олова в халькогенидное стекло $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$ ведет к возрастанию дифракционной эффективности примерно в 3,5 раза по сравнению с материалом без олова. Наиболее высокое значение

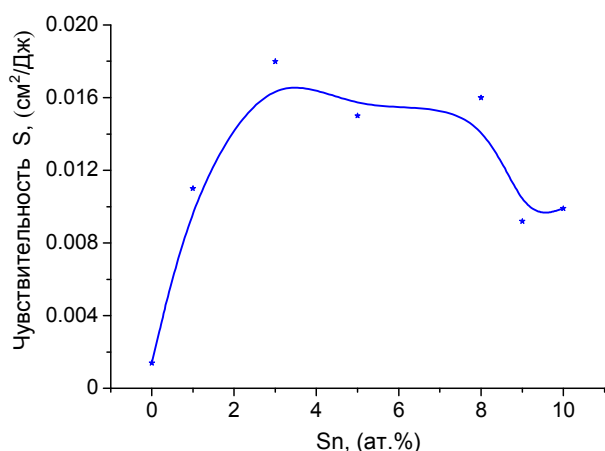


Рис. 14 Голографическая чувствительность для тонких пленок $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$.

дифракционной эффективности $\eta_{\text{max}} \approx 2\%$ получено для аморфных слоев $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ при $x=0,03 \div 0,08$.

Также была рассмотрена зависимость дифракционной эффективности η от толщины аморфного слоя. Наиболее оптимальными толщинами аморфного слоя, для которых было зарегистрировано высокое значение

дифракционной эффективности, являются толщины $d=2 \div 4$ мкм.

В **Параграфе 4.3** приводятся результаты экспериментов по электронно-лучевой записи простых дифракционных решеток (ДР) с периодами $\Delta=1$ и $\Delta=2$ мкм. Было обнаружено, что с ростом тока пучка электронов или дозы облучения происходит резкий скачек в росте дифракционной эффективности (Рис. 15).

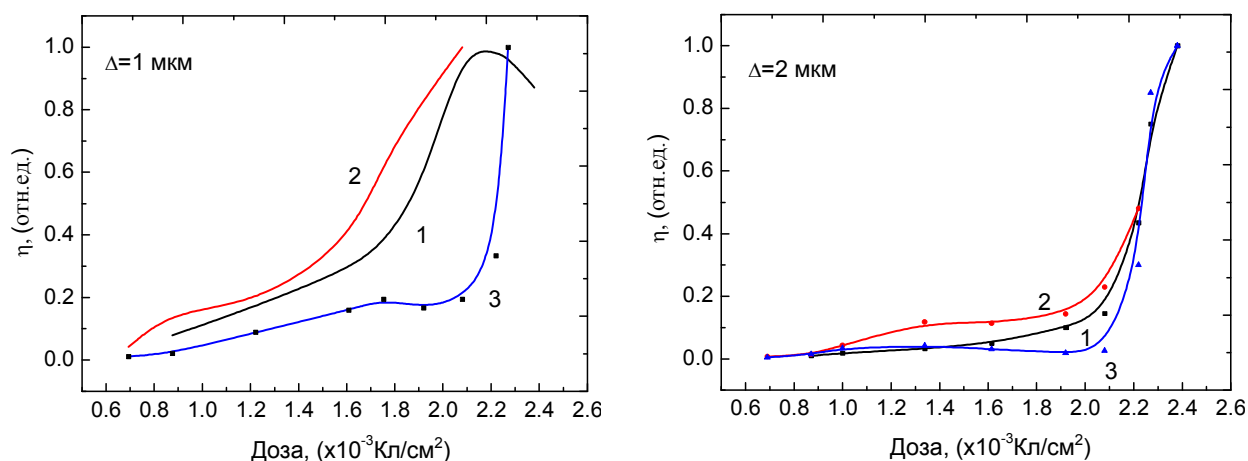


Рис. 15 Зависимости дифракционной эффективности ДР с периодами $\Delta=1$ мкм и $\Delta=2$ мкм от дозы облучения для составов $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ (1- $x=0,01$; 2- $x=0,03$; 3- $x=0,05$).

Детальное исследование дифракционных решеток, записанных при высоких дозах в поле атомного силового микроскопа (Рис.16), показало формирование на поверхности тонких пленок рельефа (Рис.17). Другими словами, под действием пучка электронов

кроме модуляции амплитудной характеристики (потемнение) и фазовой (показатель преломления), произошла модуляция толщины пленок. Как было установлено, с ростом дозы облучения наблюдался рост глубины рельефа на поверхности аморфной пленки от 3 до 4,5 нм.

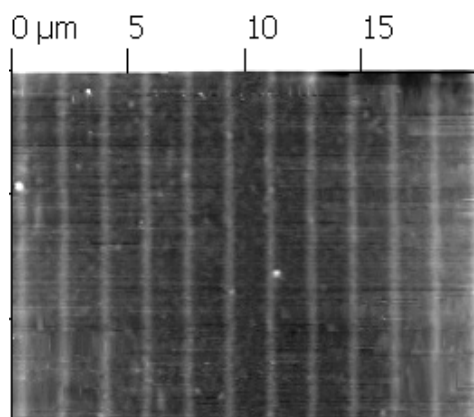


Рис.16 Картинка дифракционной решетки снятой на атомном силовом микроскопе для состава $(As_4S_3Se_3)_{0.95}Sn_{0.05}$.

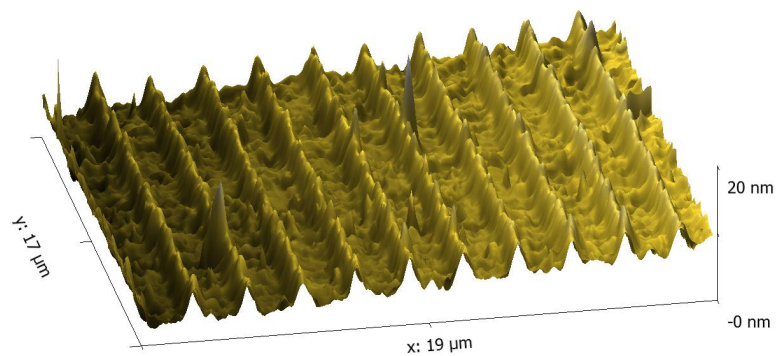


Рис.17 Модуляция рельефа на поверхности ХСП пленки состава $(As_4S_3Se_3)_{0.95}Sn_{0.05}$.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

- 1) Методом наноиндентирования было установлено, что примесь олова в базовом халькогенидном стекле $As_4S_3Se_3$ несколько увеличивает микротвердость, и для состава $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ($x=0\div 0,10$) принимает значения $H=1215\div 1330$ МПа.
- 2) Наблюдаемые изменения в ближнем и среднем диапазонах ИК спектров оптического пропускания связаны с взаимодействием введенной примеси олова с собственными примесями базового халькогенидного стекла, такими как атомы водорода, кислорода и углерода. Эти взаимодействия приводят к ослаблению относительной интенсивности полос поглощения на частотах $\nu = 3610$ cm^{-1} , 3516 cm^{-1} (H_2O) и 1590 cm^{-1} (S-H).
- 3) Энергетическое положение и величина максимума в спектральном распределении стационарной фотопроводимости аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ зависит от концентрации олова и полярности напряжения на освещаемом электроде.
- 4) Рост концентрации Sn в сплавах $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ смещает колебательные моды, в спектрах комбинационного рассеяния, находящиеся на частотах $\nu_1=236$ cm^{-1} (пирамиды $AsSe_{3/2}$) и $\nu_2=345$ cm^{-1} (пирамиды $AsS_{3/2}$) в область низких частот на значения $\Delta\nu_1\approx 8$ cm^{-1} и $\Delta\nu_2\approx 11$ cm^{-1} , соответственно.
- 5) Установлено, что по мере роста концентрации олова в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ имеет место смещение фундаментального края оптического поглощения в длинноволновую область спектра. Это сопровождается уменьшением оптической ширины запрещенной зоны и ростом коэффициента преломления от значения $E_g^{opt}=2,03$ эВ и $n=2,52$ для состава $As_4S_3Se_3$ до $E_g^{opt}=1,75$ эВ и $n=2,87$ для состава $(As_4S_3Se_3)_{0,90}Sn_{0,10}$, соответственно.
- 6) Процесс релаксации оптического пропускания $T(t)/T(0)=f(t)$, измеренный „*in-situ*” для аморфных пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ при освещении He-Ne лазером хорошо описывается функцией затянутаго экспоненты (stretched exponential): $T(t)/T(0) = A_0 + A \exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)}$ и объясняется в рамках модели „*slip-motion*”, которая учитывает слоистую структуру аморфного материала и захват электронов на локализованные состояния.
- 7) Влияние актиничного света приводит к фотоиндуцированным изменениям оптических параметров в ХСП стеклах. Вместе со смещением края поглощения в длинноволновую область спектра при экспонировании наблюдается изменение

оптической ширины запрещенной зоны на значение $\Delta E_g^{opt}=0,04\pm 0,01$ и показателя преломления на значение $\Delta n=0,06\pm 0,01$.

- 8) Были определены оптимальные для записи голографической информации аморфные слои $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ с концентрацией олова $x=0,03\div 0,08$ и толщинами $d=2\div 4$ мкм с максимальной дифракционной эффективностью $\eta\approx 2\%$.
- 9) При электронно-лучевой записи дифракционных структур были выявлены наиболее оптимальные дифракционные решетки, с наибольшей дифракционной эффективностью, которая составила $\eta\approx 2,5\%$ при дозе электронного пучка $D=2,22$ Кл/см² ($I=8$ нА). Ими оказались дифракционные решетки с периодом $\Delta=2$ мкм. Также было обнаружено, что для аморфных пленок содержащих олово $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, повышение дозы электронного пучка приводит к дальнейшему росту дифракционной эффективности, что не наблюдалось до сих пор для бинарных (As-S и As-Se) систем ХСП. Для дифракционных решеток, записанных при высоких дозах электронного пучка $D=2,22$ Кл/см² – $2,40$ Кл/см², на поверхности пленок было обнаружено формирование рельефа в процессе прямой записи. Было замечено, что с ростом дозы облучения глубина рельефа растет от 3 до 4,5 нм.

Результаты, полученные в диссертации, показали, что варьирование концентрацией олова в матрице халькогенидного стекла $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, позволяет изменять чувствительность аморфных пленок к световому воздействию, управлять его физико-оптическими свойствами и получать составы с улучшенными свойствами для их эффективного использования в фотонике и оптоэлектронике. Аморфные слои $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$, благодаря фотостимулированному изменению оптических констант под действием актиничного излучения, в частности показателя преломления n , могут быть использованы в качестве регистрирующих сред для оптической и голографической информации. Также полученные в диссертации результаты могут быть полезны для разработки и изготовления с помощью электронно-лучевой записи различных дифракционных структур, которые могут быть использованы для создания защитных марок для документов и продуктов широкого потребления. Аморфные слои $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ с высокой концентрацией олова ($x>0,08$), благодаря слабому эффекту фотопотемнения, могут быть использованы при разработке фоточувствительных элементов для фотоэлектрических приборов с достаточно стабильными характеристиками в процессе их эксплуатации.

БИБЛИОГРАФИЯ

- 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., Shepeliavyyi, 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 Stiinta 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*, 2015, 17(7-8), p. 980—984.
- 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. **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.
2. **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.
3. 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.
4. 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.
5. **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.
6. 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, 2015, **17(7-8)**, p.980—984. (IF: 0,563).
7. Мешалкин Алексей, **Ясенюк Оксана**, Спектрофотометрическое определение показателя преломления тонких халькогенидных стеклообразных полупроводниковых пленок. Scientific, Abstracts of the VI International Conference of Young Researchers, Chisinau, 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, Chisinau, 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, Chisinau, 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, Chisinau, 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 36th 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, Chisinau, 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.

Авторский сертификат

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 α , 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 α , 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 α , 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.

ЯСЕНЮК Оксана Викторовна

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ



134.01 – Физика и технология материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физических наук

Подп. в печать: 19.10.2015
Бумага офсет. Печать офсет.
Печ. л.: 1,7

Формат бумаги: 60x84 1/16.
Тираж: 10 эк.
Заказ №.

Отпечатано в типографии Centrul Editorial-Poligrafic al USM
Str. A. Mateevici 60, Chişinău, MD-2009, Moldova

**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 ALE STICLELOR CALCOGENICE DE $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

**Autoreferatul
tezei de doctor în științe fizice**

CHIȘINĂU, 2015