

**АКАДЕМИЯ НАУК МОЛДОВЫ ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ**

На правах рукописи  
У.Д.К. 621.315.592.539.213

**ЯСЕНЮК Оксана Викторовна**

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ**

**$(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$**

**134.01 – Физика и технология материалов**

**Диссертация**

**на соискание учёной степени доктора физических наук**

**Научный руководитель:**

**ЙОВУ М. С.**

Доктор хабилитат физ.-мат. наук,  
конфер.

**Автор:**

**ЯСЕНЮК О. В.**

**КИШИНЭУ, 2015**

**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**

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

**134.01 – Fizica și tehnologia materialelor**

**Teza de doctor în științe fizice**

**Conducătorul științific:**

**IOVU M. S.**

Dr.habilitat în științe fizico-matimaticice,  
conf.cerc.

**Autorul:**

**IASENIUC O. V.**

**CHIȘINĂU, 2015**

**© Iaseniuc Oxana, 2015**

*Автор работы глубоко признателен и откровенно благодарит научного руководителя доктора хабилитат Михаила Йову за неоценимую и несоизмеримую помощь и поддержку на всех этапах выполнения диссертационной работы, а также за терпение, оптимизм и крепкую выдержку в трудные моменты.*

*Отдельные слова благодарности хочется выразить официальным оппонентам, доктору хабилитат Дмитрию Недеогло и доктору хабилитат Дмитрию Циуляну за внимательное рассмотрение работы, конструктивную критику, ценные замечания и советы, которые позволили выявить недостатки и допущенные ошибки и, таким образом, еще глубже понять значение выполненной мною работы.*

*Также хочу поблагодарить коллег: Сергея Сергеева, Виктора Верлана, Сашу Присакарь, Владимира Абаикина, Алексея Мешалкина, Диану Шепель, Геннадия Тридуха, Андриана Настаса и других, которые тоже проявили внимание к данной работе, давали познавательные консультации и оказывали необходимую помощь в экспериментальной части данной работы и обсуждении их результатов, а также оказывали моральную поддержку.*

<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b>	<b>Стр.</b>
<b>АННОТАЦИЯ</b>	<b>7</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ</b>	<b>10</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>11</b>
<b>1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.</b>	
1.1 Определение некристаллических материалов. Методы получения халькогенидных стекол и аморфных слоев.	19
1.2 Элементы структуры халькогенидных стекол.	24
1.3 Оптические и фотоэлектрические свойства халькогенидных стекол.	29
1.4 Фотоиндуцированные эффекты в аморфных слоях халькогенидных стекол.	32
1.5 Элементы и оптоэлектронные приборы на основе аморфных полупроводников.	35
1.6 Выводы по главе 1 и постановка задачи.	38
<b>2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.</b>	
2.1. Получение халькогенидных стекол и тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	41
2.1.1 Получение халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	41
2.1.2 Получение халькогенидных тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$	43
2.2. Исследование структуры халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ с помощью дифракции X- лучей.	44
2.3. Микротвердость халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	48
2.4. Оптическая спектроскопия халькогенидных стекол и аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	53
2.5. Спектры стационарной фотопроводимости аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	55
2.6. Рамановская спектроскопия.	61
2.7. Выводы по главе 2.	70
<b>3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СЛОЕВ <math>(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x</math></b>	
3.1. Оптическое краевое поглощение.	72
3.2. Определение оптических констант аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ из	

спектров оптического пропускания.	77
3.3. Фотоиндуцированное поглощение в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	86
3.4. Описание механизма фотоиндуцированного поглощения в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	90
3.5. Выводы по главе 3.	94
<b>4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В АМОРФНЫХ СЛОЯХ <math>(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x</math></b>	
4.1. Влияние освещения и термической обработки на оптические спектры пропускания и кинетику фотоиндуцированного поглощения аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ и на модифицирование оптических констант.	96
4.2. Регистрация оптической информации голографическим методом с помощью лазера в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	98
4.3. Регистрация дифракционных решеток с помощью электронного луча в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .	103
4.4. Выводы по главе 4.	109
<b>ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ</b>	111
<b>БИБЛИОГРАФИЯ</b>	113
<b>ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ</b>	125
<b>CURRICULUM VITAE</b>	126

## 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.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ХСП	Халькогенидные стеклообразные полупроводники
ИК	Инфракрасный
MDSC	Модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия
FSDP	Первый острый дифракционный максимум
L	Толщина образца
LRO	Дальний порядок
SRO	Ближний порядок
MRO	Средний порядок
ДР	Дифракционная решетка
ДЭ	Дифракционная эффективность
АСМ	Атомный силовой микроскоп
HWP	Полуширина пика

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время теоретические и экспериментальные исследования в области халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), кратко называемых халькогенидными стеклами, открытых в 1954 году Н.А.Горюновой и Б.Т.Коломийцем в Физико-Техническом Институте им. А.Ф.Иоффе в Санкт-Петербурге [1] получили новый толчок к продолжению. Это определяется тем, что ХСП обладают уникальными не имеющими аналогов оптическими, фотоэлектрическими и электрическими свойствами, такими как: высокая инфракрасная прозрачность (как показано на рисунке 1), высокий показатель преломления, светочувствительность, возможность их легировать, наличие эффекта переключения и др. Кроме того, благодаря аморфной природе, халькогениды не нуждаются в выращивании их на монокристаллических подложках, а могут быть напылены или политы на стеклянные и другие подложки. Все вышеперечисленные и другие свойства позволяют найти широкое применение халькогенидов в фотонике, оптоэлектронике и микроэлектронике в качестве приборов с оптической памятью, сред для регистрации и хранения оптической и голографической информации, в интегральной оптике, в качестве микроинтерферометров, коммутаторов, оптических усилителей в телекоммуникационных системах, оптических элементов для инфракрасной (ИК) оптики, нелинейных оптических элементов, фоторезисторов в микроэлектронике и т.п. [2-7].

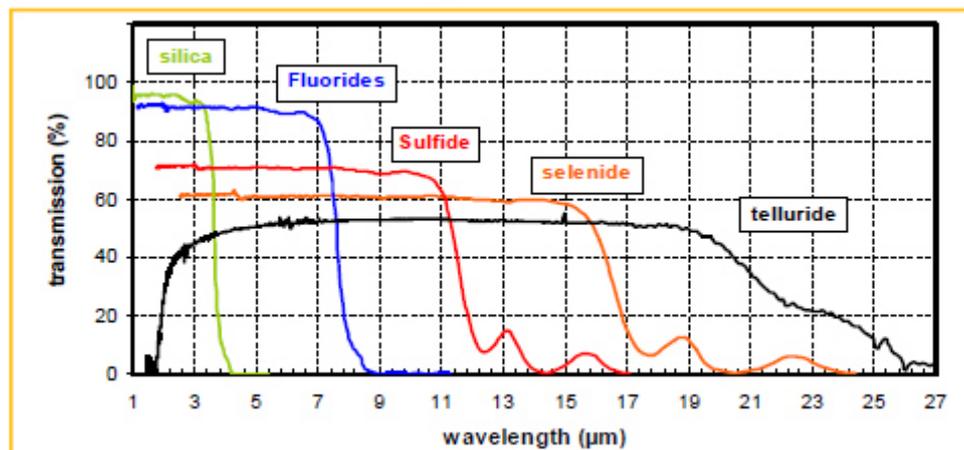


Рис.1. Светопропускание трех семей халькогенидных стекол, по сравнению со стеклами из диоксида кремния и фторида.

Многие из уникальных свойств ХСП являются прямым результатом низкой энергии фононов, что связано непосредственно с данным материалом, и возникает в результате тяжести халькогенидных ядер. То есть ХСП с более тяжелыми ядрами и более

слабыми связями имеют более низкие колебательные частоты и, следовательно, более низкую энергию фононов, что активно используется для ИК оптики.

ХСП содержат элементы VI группы периодической таблицы элементов (S, Se, Te) в комбинации с элементами IV и V групп (Ge, Sn, As, Sb, Bi и т.д.). Типичные представители халькогенидных стекол являются соединения бинарных систем, таких как  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2Te_3$ , но могут быть образованы тройные системы и даже более сложные включающие четыре и большее число элементов.

Особое внимание привлекает эффект легирования халькогенидных стекол разными металлами, перечисленными выше, и редкоземельными элементами, которые приводят к модифицированию структуры, и как следствие изменению физических, механических характеристик, а также электрических, оптических и фотоэлектрических свойств. Такими примесями оказались атомы олова (Sn), переходной метал марганец (Mn), редкоземельные элементы диспрозий (Dy), самарий (Sm), празеодим (Pr), гольмий (Ho), эрбий (Er), тербий (Tb) [3].

Также известно что, состав халькогенидного стеклообразного материала определяет как элементарные ячейки структуры, их размерность, так и координационные числа. Химические связи между атомами в ближнем порядке несут ответственность за большинство физических, оптических и, конечно, химических свойств аморфных материалов. Полупроводниковые свойства халькогенидных стекол, являются прямым следствием ковалентной связи существующих внутри полимерных цепей в структуре этих материалов. Кроме химических связей, важную роль в проявлении электрических свойств играют структурные дефекты, присутствующие в данном классе веществ. Именно внесение примесей металлов в базовую сетку изучаемого материала приводит к перестройке некоторых химических связей и появлению, таким образом, дефектов, что улучшает некоторые параметры вещества.

На сегодняшний момент исследование электрических, оптических и фотоэлектрических свойств аморфных слоев системы As-S-Se и материалов легированных примесью олова не достаточно изучено и представляет большой фундаментальный и практический интерес. Олово (Sn) в качестве легирующей примеси для введения в халькогенидное стекло было выбран как пробный модельный атом [8, 9]. Это объясняется тем, что данная добавка служит моделью атома зонда для Мёссбауэровской спектроскопии и позволяет описать локальную структуру примеси в халькогенидных стеклах и ее изменение под действием внешних факторов.

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, хотя первые работы, касающиеся влияния примесей меди на оптические свойства аморфных слоев халькогенидных стекол, появились довольно рано [10]. 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 основные 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 процесс 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  $\nu_1=236$   $cm^{-1}$  (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.
- Показано, что энергетическое положение и величина максимума в спектральном распределении стационарной фотопроводимости аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  зависят от концентрации олова и полярности напряжения на освещаемом электроде.
- 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 и модуляция основных оптических параметров (оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ , коэффициент поглощения  $\alpha$ , 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  $T/T_0=f(t)$  для аморфных пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , исследованный „*in-situ*” при освещении He-

Ne лазером, может быть описан функцией затянутой 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.

**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  $\alpha$ , 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.

## **Структура работы**

Диссертация содержит: введение, четыре главы, общие заключения, список цитируемой литературы.

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 спектроскопии, проведено измерение микротвердости и стационарной фотопроводимости. Определены и интерпретированы экспериментальные результаты по поведению коэффициента поглощения и оптической ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации Sn в халькогенидном стекле  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

В 3-ей главе представлены экспериментальные результаты исследования спектров оптического пропускания аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , спектроскопическим методом определены оптические постоянные и установлена их зависимость от концентрации примесей Sn. Также было проведено исследование фотоиндуцированного поглощения в аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , описан механизм процесса фотопотемнения и установлена зависимость параметров затянutoй экспоненты от концентрации атомов Sn в халькогенидном стекле.

В 4-ой главе представлены экспериментальные результаты по влиянию светового облучения и термической обработки на спектры оптического пропускания и установлена степень модификации оптических постоянных аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  под

влиянием внешних факторов. Также представлены экспериментальные результаты по записи элементарных микроголограмм и сформулированы практические рекомендации по применению аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  в системах регистрации оптической и голографической информации и оптоэлектронных устройствах.

Работы, представленные в диссертации, были выполнены в Лаборатории Оптоэлектроника "А. Андриеш" Института Прикладной Физики Академии Наук Республики Молдова в рамках Институционального Проекта "Халькогенидные полупроводниковые материалы, металлоорганические магнитные молекулярные соединения для регистрирующих сред, датчиков, оптоэлектронные и фотовольтаические применения", Код 11.817.05.03А, Стратегическое направление - Нанотехнологии, промышленная инженерия, новые продукты и материалы, в рамках проекта для молодых специалистов „Разработка новых композитных структур на основе полимеров на наноразмерном уровне для применений в оптоэлектронике” и гранта Всемирной Федерации Ученых „High refractive amorphous  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  thin films as registration media”

#### **Апробация результатов и 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.

Основные результаты работы были представлены на научных национальных и интернациональных конференциях.

- 1) 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 ARA Congress, May 30-June 2, 2012, Giola del Colle, Bari, Italia,
- 4) 6-th International Conference „Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies”, ATOM-N 2012, 23-26 August 2012, Constanta, Romania
- 5) 6-th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2012, September 11-14, 2012, Chisinau, R. Moldova.
- 6) 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME – 2013, April 18-20, 2013, Chisinau, R. Moldova.

- 7) 6-th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, ACN-6, June 24-28, 2013, Brasov, Romania.
- 8) The 7th edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies", ATOM-N 2014, August 21 – 24, Constanta, Romania.
- 9) The 7th International Conference “Materials Science and Condensed Matter Physics”, MSCMP-2014, September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova.
- 10) The 7th International Conference “Amorphous and Nanostructured Chalcogenides”, July 5-10, 2015, Cluj-Napoca, Romania.

**Личный вклад автора** включает экспериментальные работы, используя приборы лаборатории «Оптоэлектроника им. Андрей Андриеш» ИПФ АНМ, лаборатории «Регистрирующие среды и фотоника» ИПФ АНМ, Института Химии АНМ.

Постановка задач, разработка экспериментальных и технологических методик, обсуждение результатов выполнено совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

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. Также описаны основные свойства халькогенидных стекол и аморфных слоев халькогенидов мышьяка легированных различными металлическими примесями. На основе анализа литературных данных, сформулированы главные направления исследования.

### 1.1. Определение некристаллических материалов. Методы получения халькогенидных стекол и аморфных слоев

Все кристаллические материалы характеризуются наличием хорошо определенной трехмерной кристаллической решетки и четкой периодичностью атомов, где эта периодичность распространяется на дальний порядок. С точки зрения структуры, некристаллические материалы не обладают периодичностью распространяющейся на дальний порядок, их периодичность сохраняется лишь в радиусе ближнего или, в лучшем случае, среднего порядка. В то же время методы и техническая аппаратура для изготовления, выращивания и исследования кристаллических материалов для создания фотонных и оптоэлектронных устройств требует больших материальных затрат. И напротив, процесс приготовления халькогенидных стекол, и его технологический контроль не требует дорогостоящего оборудования, что представляет большую экономическую выгоду.

Напомним, что к стеклообразным халькогенидным полупроводникам относятся материалы, в состав которых входят халькогениды VI-ой группы периодической системы элементов: S, Se, Te в комбинации с элементами IV-ой и V-ой групп. Этот класс материалов, типичными представителями которых являются сульфид, селенид и теллурид мышьяка ( $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$ ), обладает свойствами характерными как для полупроводников, так и для диэлектриков [1, 2]. Кроме этого, на основе бинарных халькогенидных стекол  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2Te_3$  могут быть получены как тройные соединения  $As_2S_3-As_2Se_3$ ,  $As_2S_3-As_2Te_3$ ,  $As_2S_3-Sb_2S_3$ ,  $As_2Se_3-Sb_2Se_3$ , и т.п., так и более сложные системы, в том числе и легированные различными металлическими примесями.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники, для упрощения – халькогенидные стекла, являются единственными в своем роде некристаллическими твердыми телами, которые одновременно могут выполнять функции:

- неорганических полимеров – в смысле их химической природы;
- полупроводников – в смысле их электронной природы;
- стекол – в смысле их термодинамической природы и оптических свойств.

Естественным образом функциональность халькогенидных стеклообразных полупроводников определяется следующими основными особенностями:

- достаточно высокая прозрачность в инфракрасной (ИК) области спектра, начиная с видимого диапазона до 18 мкм, включая два коммерческих телекоммуникационных окна расположенных при длинах волн  $\lambda=3-5$  и  $8-12$  мкм [3, 4];
- наличие эффекта оптической памяти благодаря высокой чувствительности к поглощаемому свету при оптическом возбуждении [5];
- наличие эффекта электрической памяти благодаря присутствию эффекта изменения фазового состояния в некоторых халькогенидных стеклообразных полупроводниках (например, составы разреза Ge-Te-  $Sb_2Te_3$ ).

Обычно изначально халькогенидные стекла всегда получают в метастабильном состоянии, которое с течением времени стремится к равновесному термодинамическому состоянию (Рис.1.1). Процесс физического старения халькогенидных стекол приводит к изменениям их физико-химических свойств (в процессе их хранения в естественных условиях). Однако этот процесс достижения равновесного термодинамического состояния может быть ускорен облучением халькогенидного стекла  $\gamma$ -квантами высокой энергии, или термической обработкой при высоких температурах, но ниже чем температура стеклования  $T_g$  [11, 12]. На рисунке 1.1 также показан процесс стремления халькогенидного стекла к более равновесному термодинамическому состоянию, приближаясь со временем к состоянию близкому к состоянию кристалла.

Для синтеза бинарных халькогенидных стекол ( $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2Te_3$ ), тройных соединений ( $As_2S_3-As_2Se_3$ ,  $As_2S_3-As_2Te_3$ ,  $As_2S_3-Sb_2S_3$ ,  $As_2Se_3-Sb_2Se_3$  и т.д.), и модифицированных различными металлическими примесями (Ag, Cu, Ni, Sn и т.п.) и редкоземельными элементами (Pr, Eu, Dy, Sm, Nd, Ho), как правило, используются исходные элементы высокой чистоты (5N). На рисунке 1.2 показаны элементы которые могут образовать халькогенидные стекла. Широкое множество халькогенидных соединений, иногда включающих 6 и более элементов, может быть получено методом прямого синтеза из расплава.

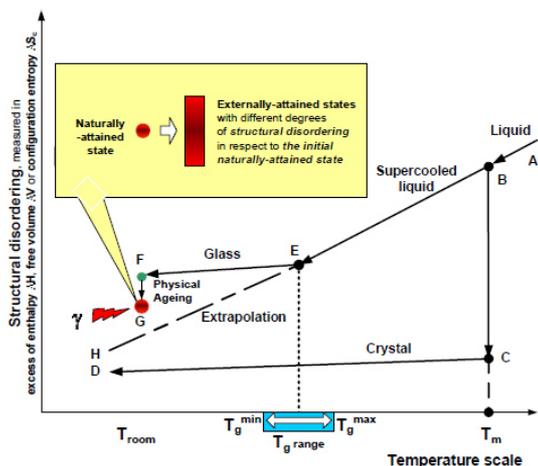


Рис.1.1. Процесс физического старения халькогенидных стекол.



Рис.1.2. Периодическая таблица элементов с указанием халькогенидов и возможные варианты образования стекол.

Процесс синтеза происходит в запаянных кварцевых ампулах, предварительно откаченных до  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Торр, расположенных в горизонтальной или вертикальной печи, снабженных механизмами вибрации и вращения ампулы вокруг своей оси. Для различных составов максимальная температура синтеза может составлять от  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время синтеза составляет от 24 часов до 72 часов. После окончания процесса синтеза ампула с жидкой смесью быстро охлаждается (процесс закалки) на воздухе, в холодной воде или в жидком азоте. В настоящее время технологии получения ХСП материалов интенсивно развивается. Появились пионерские работы, в которых сообщаются о новых методах синтеза халькогенидных стекол и тонких пленок. В работе [13] сообщается о синтезе халькогенидного стекла Se-Te-Sb путем нагрева в высокочастотной печи. Авторы работы [14] разработали и применили так называемый «bubble» механизм для получения тонких пленок в испарителе открытого типа. По результатам работы такой механизм позволяет получать пленки со стабильными электро-физическими свойствами. В этой же работе показано, что с помощью высокочастотного нагрева халькогенидные стекла  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  и  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  можно синтезировать менее чем за 35 минут. При этом результаты по дифракции рентгеновских лучей и дифференциально-термического анализа показывают одинаковую структуру для аналогичных стекол, полученных методом синтеза из расплава.

Для оценки наличия стеклообразного состояния синтезированного материала, обычно используют следующие критерии:

- отсутствие четких линий на дебаграммах при рентгеноструктурном анализе, характерных для кристаллических веществ;

- отсутствие остановок на кривых охлаждения при термографическом анализе;
- высокие значения вязкости расплавов;
- хрупкость и раковистый излом (напоминающий раковину) полученных слитков;
- отсутствие каких-либо включений при просмотре шлифов под микроскопом.

На рисунках 1.3 и 1.4 представлены разные образцы халькогенидных стекол. Кроме массивных стержней халькогенидные стекла также могут быть получены в виде оптических волокон, тонких слоев, например, для интерференционных фильтров и антиотражающих покрытий для лазерной космической техники.



Рис.1.3. Слитки из халькогенидных стекол [16].



Рис.1.4. Полированные образцы в форме дисков некоторых халькогенидных стекол для измерений оптических и физических свойств.

В качестве модельных и наиболее изученных систем обычно рассматривают системы As-S и As-Se. Характерной особенностью этих халькогенидных стекол является возможность существенного отклонения состава от стехиометрического, то есть соответствующего исходной химической формуле. Для определенной, заданной системы элементов, как правило, невозможно получить стекла любого состава, то есть существуют определенные области стеклообразования, в пределах которых аморфные материалы могут быть получены быстрым охлаждением расплава. В то же время образцы составов, лежащих вне области стеклообразования, могут быть получены, подобно аморфному кремнию, осаждением из неконденсированного состояния [17]. Стеклообразные халькогенидные соединения являются более термодинамически устойчивыми, по сравнению с аморфными германием и кремнием [18]. Поэтому их отжиг обычно не приводит к существенным изменениям физических свойств. В системе  $As_2S_3$ - $As_2Se_3$  стекла существуют во всем интервале составов от  $As_2S_3$  до  $As_2Se_3$  [19]. Максимальная температура синтеза в системе  $As_2S_3$ - $As_2Se_3$  (или  $As_4S_3Se_3$ ) составляет  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в зависимости от состава стекол с использованием как медленного охлаждения с печью, так

и закалку на воздухе и в воде. Область стеклообразования данного состава представлена на рисунке 1.5.

Впервые образование стекол в системах Sn-As-S и Sn-As-Se было обнаружено Н.А. Горюновой, Б.Т.Коломийцем и В.П.Шило [20]. Область стеклообразования в этих системах небольшая, удается ввести лишь до 10-11 ат. % Sn (Рис. 1.6). Изучение халькогенидных стекол в системе Sn-As-Se показало, что введение примеси Sn приводит к упрочению структуры стекла, о чем свидетельствует повышение микротвердости и температуры стеклования при увеличении концентрации олова [21].

Аморфные пленки из стеклообразных полупроводников можно получать различными методами: термическим испарением исходного материала в вакууме, лазерным испарением, ионным испарением, химическими методами [22] и т.п. Для сложных стеклообразных сплавов, содержащих несколько элементов с различной температурой плавления, для сохранения состава аморфной пленки обычно используют термическое испарение исходного вещества дискретным методом, так называемый «flash» метод (Рис.1.7) и методом лазерного испарения (Рис.1.8). В первом случае размельченный материал подается малыми порциями с помощью шагового двигателя в нагретый испаритель через определенные интервалы времени и мгновенно испаряется на подложку не успевая разложиться. Во втором случае для получения аморфной пленки, из массивного стеклообразного вещества изготавливается специальная мишень, которая в процессе испарения сканируется лазерным лучом большой мощности.

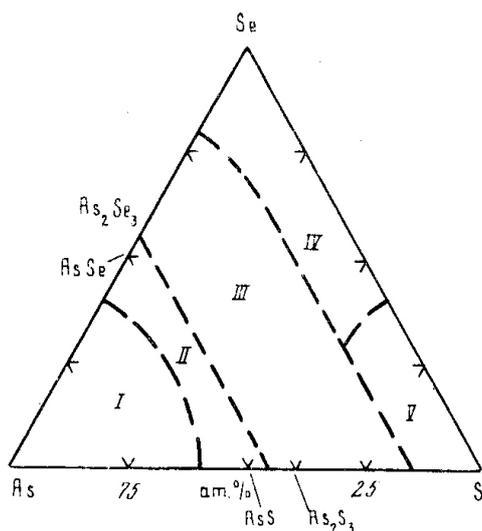


Рис.1.5. Фазовая диаграмма для системы As-S-Se [19].

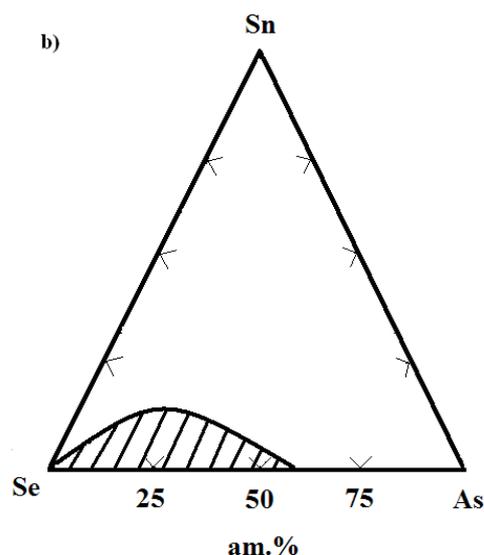


Рис.1.6. Область стеклования в системе As-Se-Sn [19].

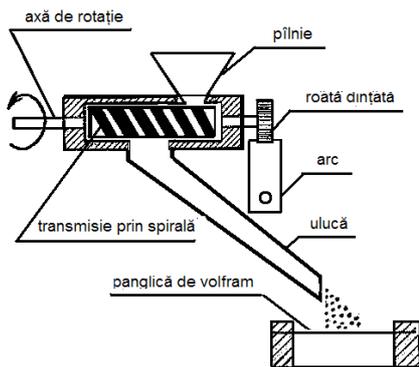


Рис.1.7. Схема устройства для получения тонких слоев халькогенидного стеклообразного полупроводника дискретным термическим испарением в вакууме.

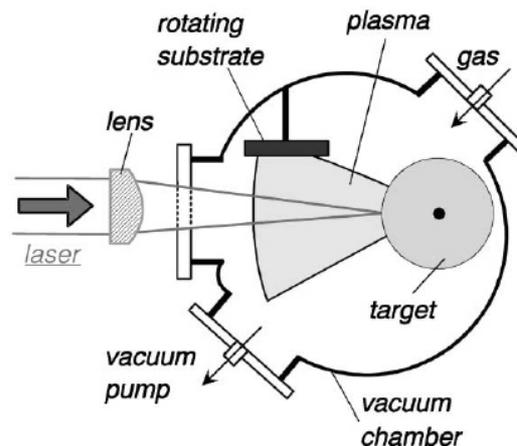


Рис.1.8. Схема лазерного испарения халькогенидного стеклообразного полупроводника [23].

Вышеописанные методы получения тонких аморфных слоев позволяют изготовить достаточно равномерные по толщине пленки с воспроизводимыми электрофизическими и оптическими характеристиками.

## 1.2. Элементы структуры халькогенидных стекол

Структура халькогенидного стекла характеризуется дискретным набором различных по силе химических связей, определяющих природу стеклообразного состояния, и представляющую упорядоченную систему, обладающую переменной структурой и приведенным дальним порядком. Каждое стекло имеет свое строение, отличающееся типом связи, характером структуры, микрогетерогенностью, ближним порядком и другими структурными особенностями [24]. Структура стекла во многом влияет на проявления оптических, физических и химических свойств. В основном в аморфных стеклах преобладает ковалентный тип связи, возникающий между атомами внутри так называемых полимерных цепочек. В отличие от дальнего порядка в кристаллах, которые состоят из подобных элементов ячеек и допускают трансляцию элементарной ячейки на любое количество узлов решетки, дальний порядок в стеклах можно определять как приведенный дальний порядок. В работе [25] исследована структура халькогенидных стекол  $As_2Se_3:Sn_x$  с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. По расположению

и ширине первого дифракционного пика было определено расстояние во внутренней конфигурации атомов и координационное число в стеклах. Для чистого халькогенидного стекла  $As_2Se_3$  среднее межслойное расстояние составляет  $4.32 \text{ \AA}$ , что на 1 % больше, чем в аналогичном кристалле. Максимальное расстояние было найдено для  $As_2Se_3:Sn_{3.5}$  и оказалось равным  $4.547 \text{ \AA}$ , что на 5 % больше чем в чистом стекле того же состава. Проведение корреляции результатов по дифракции X-лучей с другими физическими свойствами позволяют заключить, что состав  $As_2Se_3:Sn_{3.5}$  находится на границе, где имеет место переход сетки стекла от двух-размерной к трех-размерной структуре. Изменения в структуре сопровождаются появлением помимо пирамидальных структурных единиц типа  $AsSe_{3/2}$ , тетраэдрических структурных единиц типа  $SnSe$ , что, по-видимому, оказывают влияние на электрофизические параметры исследуемых стекол, таких как электропроводность и фотопроводимость [25].

Для определения молекулярной структуры халькогенидных стекол  $As_2Se_3:Sn_x$  в работе [9] были использованы как методы Мёссбауэровской спектроскопии, так и дифференциальной модулированной калориметрии (MDSC) пробного элемента  $^{119}Sn$  в  $As_2Se_3$ . Мёссбауэровские спектры  $^{119}Sn$  были получены при температуре  $T=78K$  с использованием сосуда Дюара с жидким гелием. Результаты показывают, что центр А (синглет) соответствует тетраэдрам  $Sn(Se_{1/2})_4$ , а центр В (дублет) соответствует квазиоктаэдрам  $SnSe$  (Рис.1.9). Присутствие максимума на графике в зависимости температуры стеклования от концентрации Sn в  $As_2Se_3$  предполагает, что существует критическая точка, после которой составы не обладают структурой базового стекла, и им становится присуще разделение фаз. Такие эффекты появляются при концентрации олова в базовом стекле  $As_2Se_3:Sn > 5 \text{ ат. \%}$ . Спектроскопия Мёссбауэра показывает присутствие синглетной линии (А) в изученных спектрах при малых концентрациях олова ( $x < 3 \text{ ат. \%}$ ). Изомерный сдвиг этой линии имеет место благодаря присутствию примеси Sn, который тетраэдрически координирован к 4 атомам Se вблизи со структурными ячейками  $Sn(Se_{1/2})_4$ . По-видимому, введение примеси Sn в базовое стекло  $As_2Se_3$  способствует росту количества структурных единиц типа  $Sn(Se_{1/2})_4$  и базовое стекло становится обогащенным атомами олова, что и ведет к снижению температуры стеклования при  $x > 5 \text{ ат. \% Sn}$  (Рис.1.10).

Кроме этого, инфракрасная и Раман спектроскопия тоже являются хорошими инструментами для исследования халькогенидных стеклообразных полупроводников, в том числе и легированных различными металлическими примесями, а именно для

объяснения структурных изменений, которые имеют место при фотоиндуцированных эффектах.

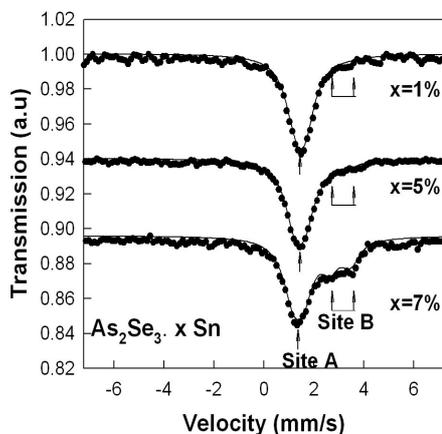


Рис.1.9. Спектры Мёссбауэра ХСП  $\text{As}_2\text{Se}_3:^{119}\text{Sn}$ . Центр А (синглет) соответствует тетраэдрам  $\text{Sn}(\text{Se}_{1/2})_4$ . Центр В (дублет) соответствует квазиоктаэдрам  $\text{SnSe}$  [9].

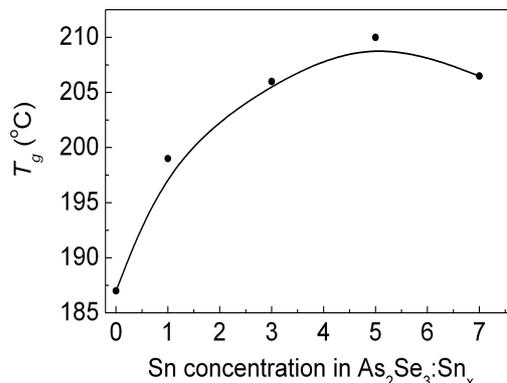


Рис. 1.10. Зависимость температуры стеклования  $T_g(x)$  от концентрации Sn в халькогенидном стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3:\text{Sn}_x$  (По данным [9]).

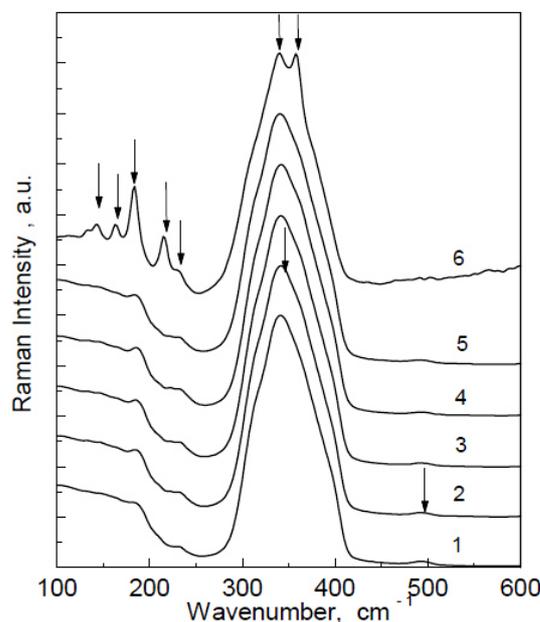


Рис. 1.11. Спектры комбинационного рассеяния для халькогенидных стекол:  $\text{As}_2\text{S}_3$  (1),  $\text{As}_2\text{S}_3+0.1$  at.% Dy (2),  $\text{As}_2\text{S}_3+0.1$  at.% Sm (3),  $\text{As}_2\text{S}_3+0.5$  at.% Sm (4),  $\text{As}_2\text{S}_3+0.1$  at.% Mn (5),  $\text{As}_2\text{S}_3+0.5$  at.% Mn (6).

В работах [26-28] приведены спектры комбинационного рассеяния стеклообразных материалов близких по составу стеклом исследуемых в данной научной работе, в том числе

и легированных атомами олова. На рисунке 1.11 представлены спектры комбинационного рассеяния для стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  легированных различными металлическими примесями. Самая интенсивная полоса при  $\nu=345 \text{ см}^{-1}$  приписана колебательной моде пирамид  $\text{AsS}_{3/2}$ , тогда как более слабые полосы при  $\nu=188 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=235 \text{ см}^{-1}$  обусловлены модами искаженных пирамид  $\text{AsS}_{3/2}$ , и молекулами  $\text{S}_8$  и  $\text{As}_4\text{S}_4$ .

На рисунке 1.12 представлены спектры комбинационного рассеяния для стекол  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  легированных элементами I-V групп периодической таблицы (Ag, Cd, Ge, Sn, Bi). На всех спектрах присутствует сильная полоса, расположенная при частоте  $\nu=223 \text{ см}^{-1}$  обусловленная колебательными модами пирамид  $\text{AsSe}_{3/2}$ . Кроме того спектрам присущи полосы расположенные на частотах  $\nu=237 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=252 \text{ см}^{-1}$  обусловленные наличием ячеек  $\text{As}_4\text{Se}_3$  и кольцами  $\text{Se}_8$ , соответственно. Введение малого количества примесей металлов (около 1 ат. %) существенно не изменяют спектры комбинационного рассеяния. Только при более высоких концентрациях Sn (около 7.5 ат. %, кривая 7) в спектрах комбинационного рассеяния появляется новая интенсивная полоса на частоте  $\nu=186 \text{ см}^{-1}$ . Эта новая полоса обусловлена образованием в матрице стекла тетраэдрических структурных единиц  $\text{Sn}(\text{Se}_{1/2})_4$ , как было показано и при изучении спектров Мёссбауэра [9].

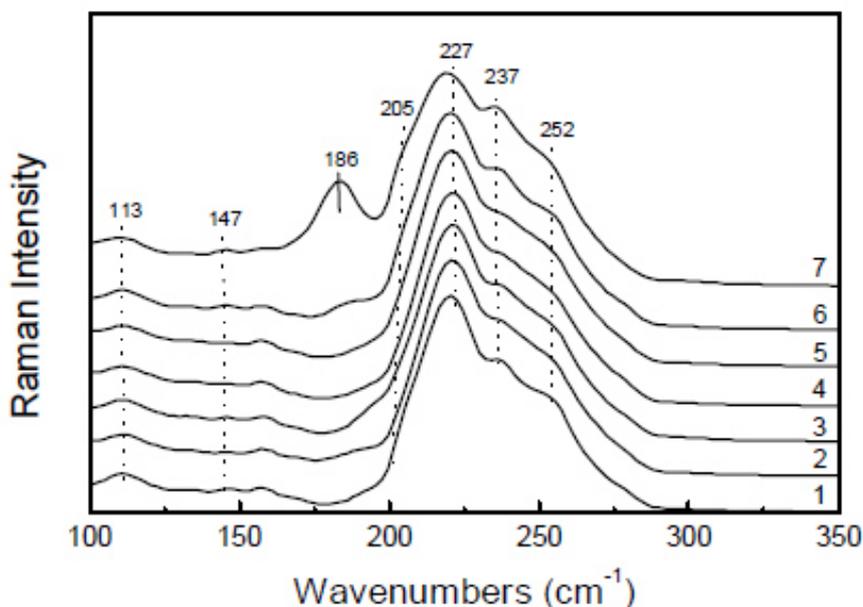


Рис. 1.12. Спектры комбинационного рассеяния для халькогенидных стекол:  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  (1),  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}+1.0 \text{ ат.}\% \text{ Bi}$  (2),  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}+1.0 \text{ ат.}\% \text{ Ge}$  (3),  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}+1.0 \text{ ат.}\% \text{ Cd}$  (4),  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}+1.0 \text{ ат.}\% \text{ Ag}$  (5),  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}+1.0 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$  (6),  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}+7.5 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$  (7).

Как было показано в работах [26-28], световая экспозиция тонких аморфных слоев  $As_{40}S_{60}$ ,  $As_{40}Se_{60}$ ,  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  приводит к изменениям, как в спектрах пропускания, так и в спектрах комбинационного рассеяния. Эти изменения связаны с фотоиндуцированными эффектами (перестройками межатомных связей) в аморфных пленках и интерпретированы с точки зрения оптической полимеризации или фотополимеризации структурных единиц  $As_4S_4$  и  $As_4Se_4$  в матрице стекла.

В сравнительно свежей работе [29] рамановской спектроскопией детально исследуются изменения, происходящие в микроструктуре тонких пленок  $As_{40}S_xSe_{60-x}$  ( $0 < x < 60$ ) в зависимости от состава. Была вычислена модель базовой структуры, а также основные колебательные моды  $AsS_nSe_{3-n}$  с помощью теории функционала плотности (DFT) и программного обеспечения Гауссиана. В результате было продемонстрировано колебание группы точек и симметрии, которое зависит от пропорционального соотношения S/Se. Сдвиг основных колебательных мод структурных единиц  $AsS_nSe_{3-n}$  был приписан изменениям происходящим в ближнем локальном окружении при разном соотношении S/Se

Известно, что энергетический спектр электронных состояний аморфных полупроводников подобен зонной структуре их кристаллических аналогов. Внешние валентные электроны образуют систему насыщенных ковалентных связей между ближайшими соседними атомами. Однако наличие разупорядоченности (отсутствие дальнего порядка или трансляционной симметрии) вызывает ряд специфических особенностей. Края зоны проводимости и валентной зоны аморфных полупроводников включают локализованные состояния, отделенные от распространенных подвижными краями. Края зон могут быть резкими или плавными (хвосты плотности состояний). При этом могут иметь место запрещенная зона с нулевой плотностью состояний или перекрытие разрешенных зон (Рис.1.13).

В последнем случае вблизи уровня Ферми часто реализуется весьма малая плотность состояний: такую область называют псевдощелью. Вдобавок к этому локальные дефекты типа "болтающихся" связей (неспаренные валентные электроны) создают энергетические уровни в запрещенной зоне – локализованные состояния, которые при большой концентрации таких дефектов могут образовывать распространенные состояния типа известных примесных зон [30]. Наличие таких состояний существенно влияет на процесс генерации и рекомбинации носителей заряда, а, следовательно, на электрические и оптические параметры материала. Обычно в аморфных полупроводниках оборванные связи формируют весьма мощные примесные зоны в щели подвижности.

Соответственно, степень неупорядоченности, а отсюда и концентрация "болтающихся" связей, оказывают решающее влияние на положение уровня Ферми, концентрацию носителей тока и, следовательно, на электрические и оптические характеристики аморфного полупроводника. Для описания аморфного полупроводника была построена модель "идеального ковалентного стекла".[30]

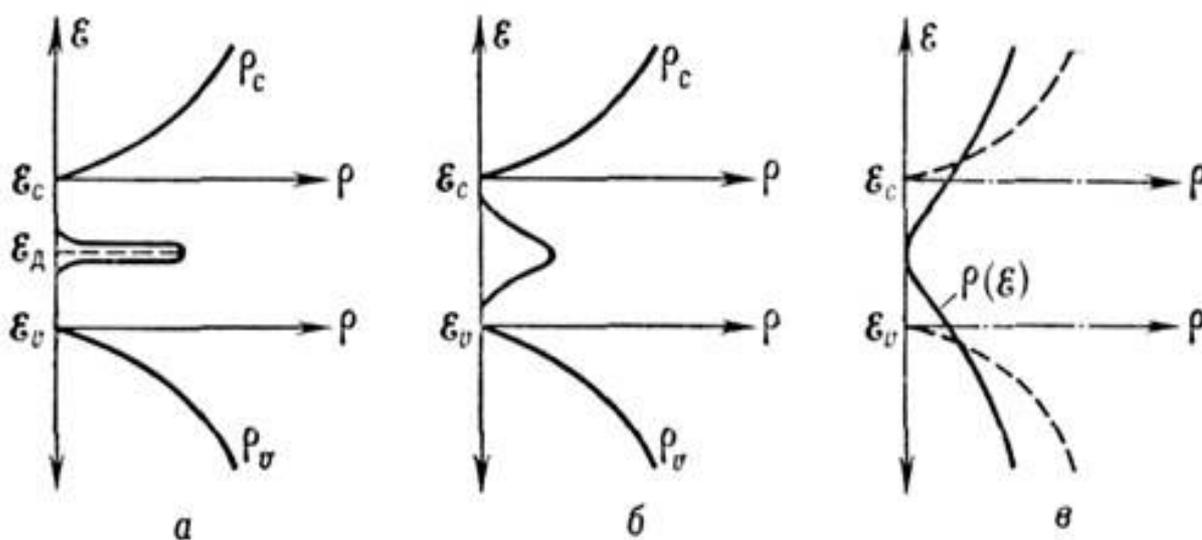


Рис.1.13. Зависимость плотности примесных состояний ("хвосты" плотности состояний) от их энергии для слаболегированного полупроводника (а); при среднем уровне легирования (б); при сильном легировании (в).

### 1.3. Оптические и фотоэлектрические свойства халькогенидных стекол

Важную роль в изучении халькогенидных стекол отводят оптическим и фотоэлектрическим свойствам, поскольку именно эти свойства лежат в основе большинства вышеперечисленных их применений в опто - и микроэлектронике.

Было показано, что в халькогенидных стеклах край фундаментального оптического поглощения является более широким, чем в их кристаллических аналогах. Это обусловлено широким энергетическим распределением электронных состояний в запрещенной зоне благодаря разупорядочению и наличию дефектов. Край поглощения в области высоких коэффициентов поглощения ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) описывается квадратичной функцией  $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^2$ , и как правило представляется в координатах Тауца  $f(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = h\nu$  [26]. Работа [32, 33] дает значение оптической ширины запрещенной зоны

$E_g$ , которое определяет энергию соответствующей разности между началом экспоненциальных хвостов валентной зоны и зоны проводимости.

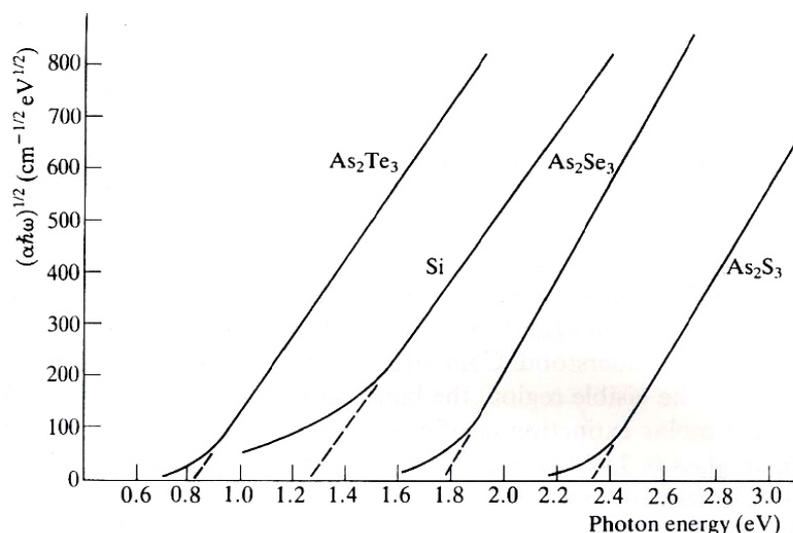


Рис.1.14. Зависимость  $f(\alpha h\nu)^{1/2} = h\nu$  для некоторых халькогенидных стекол и Si [31].

Для аморфных  $As_2S_3$  было найдено значение оптической ширины запрещенной зоны и составляет  $E_g^{opt} = 2.35 \div 2.4$  эВ [2]. На рисунке 1.14 представлена зависимость, построенная в координатах Тауца  $f(\alpha h\nu)^{1/2} = h\nu$  для некоторых халькогенидных стекол и Si [31]. Экстраполяцией линейного участка к  $(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow 0$  можно получить значение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ .

Оптические и фотоэлектрические свойства халькогенидных стекол  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  и  $As_2S_3-As_2Se_3$  изучены довольно широко [34-39]. Для вышеупомянутых композиций были определены основные оптические параметры (коэффициент поглощения  $\alpha$ , оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ , показатель преломления  $n$ ), их зависимость от состава, толщины и способа приготовления. В последнее время особое внимание уделялось влиянию металлических примесей, в том числе и примеси олова, на оптические и фотоэлектрические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Так, в работах [40-43] было показано, что примесь олова влияет как на оптические свойства аморфных слоев ХСП, так и на стационарные и нестационарные характеристики фотопроводимости.

На рисунке 1.15 представлено спектральное распределение фотопроводимости для аморфных слоев  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3:Sn$  и  $As_2Se_3-As_2S_3:Sn$  [39]. Из этого рисунка видно, что для промежуточного состава  $As_2Se_3-As_2S_3:Sn$  спектр фотопроводимости охватывает более широкую область, характерную для варизонных структур. В то же время было замечено

увеличение и кратности фотопроводимости от  $k=31$  для  $As_2S_3:Sn$  и  $k=104$  для  $As_2Se_3$  до  $k=140$  для  $As_2Se_3-As_2S_3:Sn$ .

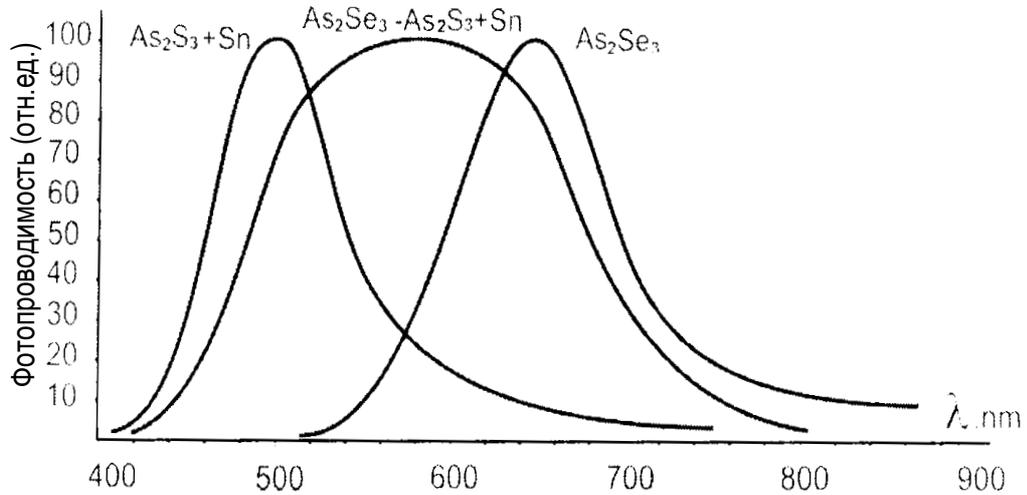


Рис.1.15. Нормализованные кривые спектрального распределения фотопроводимости для аморфных слоев  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3:Sn$  и  $As_2Se_3-As_2S_3:Sn$  [39].

На рисунке 1.16. приведен край оптического поглощения для аморфных пленок  $AsSe:Sn_x$  при разных концентрациях олова [40]. Из рисунка видно, что ширина запрещенной зоны сначала быстро уменьшается с добавлением атомов олова (до 1 ат. %), затем убывает почти пропорционально атомам Sn в As-Se. Это указывает на тот факт, что достаточно большие концентрации олова снижают оптическую пороговую энергию, что приводит к уменьшению оптической запрещенной зоны.

Из экспериментов по спектроскопии Мёссбауэра было найдено, что примесь олова в ХСП взаимодействует только с атомами Se и входит в матрицу стекла с максимальной валентностью +4 и координационным числом 6 (как  $SnSe_2$ ) [44].

Спектры фотопроводимости аморфных пленок  $AsSe:Sn_x$  при разных концентрациях Sn изображены на рисунке 1.17 и представляют экспоненциальную зависимость длинноволнового края от энергии фотонов [41]. В отличие от спектров поглощения, введение олова в аморфные слои As-Se сопровождается сдвигом спектров фотопроводимости в область малых энергий вследствие уменьшения оптической запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ . Для состава  $AsSe:Sn_x$  при концентрации олова 10 ат.%, этот сдвиг  $\Delta E_g^{opt}$  составляет около 0.2 эВ, в то время как сдвиг края фотопроводимости составляет 0.6эВ. Это означает, что экспоненциальные участки спектров фотопроводимости

распространяются более глубоко в запрещенную зону ХСП. Фототок после введения атомов олова в систему As-Se увеличивается (более чем в 250 раз для 10 ат.% Sn).

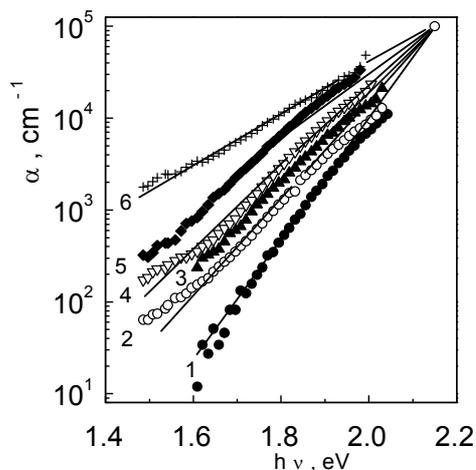


Рис.1.16. Край поглощения для аморфных пленок AsSe:Sn<sub>x</sub> при разных концентрациях Sn, x ат.%.: 1-0; 2-1.0; 3-2.0; 4-3.0; 5-7.5; 6-10.

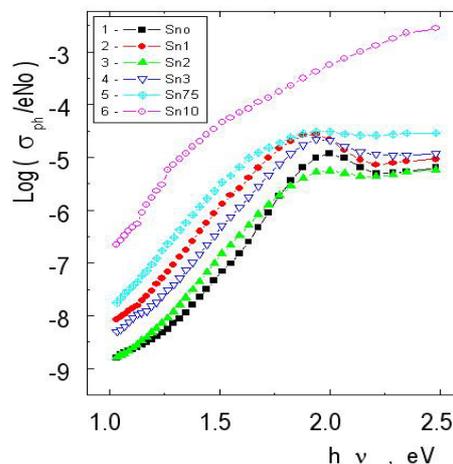


Рис.1.17. Спектры фотопроводимости для аморфных пленок As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub>:Sn<sub>x</sub> при разных концентрациях Sn, x ат.%.: 1-0; 2-1.0; 3-2.0; 4-3.0; 5-7.5; 6-10.

Вышеперечисленные особенности указывают на то, что фотопроводимость определяется не только поглощением в хвостах проводящих зон, но и поглощением в более глубоких дефектных состояниях из области слабого поглощения.

#### 1.4 Фотоиндуцированные эффекты в аморфных слоях халькогенидных стекол

Эффект фотопотемнения стимулированный светом характерен для аморфных пленок ХСП и представляет интерес, как с научной стороны, так и с прикладной точки зрения. Это обусловлено, главным образом, значительными изменениями оптического поглощения аморфного материала в результате фотоструктурных превращений, а следовательно, и изменением оптических параметров, таких как коэффициента поглощения  $\alpha$ , оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ , и показателя преломления  $n$  [45-48]. Некоторые эффекты в разупорядоченных халькогенидах, основанные на воздействии света, можно классифицировать следующим образом [49]:

- *Эффект фотопотемнения* – сдвиг края оптического поглощения в длинноволновую область, который проявляется в ХСП As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и других

сплавах при освещении данного аморфного материала с энергией больше значения оптической ширины запрещенной зоны  $h\nu \geq E_g^{opt}$ .

- *Эффект фотопроцветления* – сдвиг края оптического поглощения в коротковолновую область, что возникает при нагревании образца до температуры меньше температуры стеклования  $T_g$ , или освещен светом с энергией меньше оптической ширины запрещенной зоны  $h\nu < E_g^{opt}$ .
- *Эффект фотопластичности* – динамическое изменение пластичности аморфной пленки при освещении фотонами с энергией больше значения оптической ширины запрещенной зоны  $h\nu \geq E_g^{opt}$ .
- *Эффект фоторасширения* – увеличение объема ХСП при освещении.
- *Эффекты фотоаморфизации и фотокристаллизации* – переход из аморфного в кристаллическое состояние и, наоборот, под действием света лазерного излучения.

Кроме вышперечисленных эффектов в ХСП существуют и другие эффекты, которые перечислены в работе [49]. Более подробно остановимся на эффекте фотопотемнения, который является наиболее характерным и присущим только ХСП. Поскольку состав ХСП определяет ее структурные единицы и среднее координационное число, эффект фотопотемнения был довольно широко исследован для ряда бинарных соединений [50, 51], тройных соединений [52], а также легированных различными металлическими примесями [47,48].

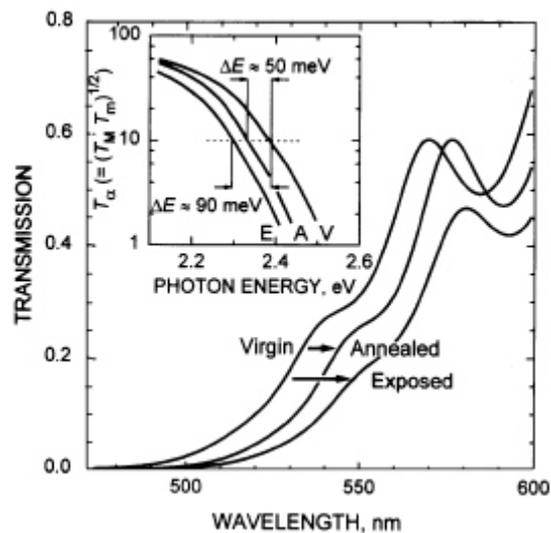


Рис.1.18. Типичные спектры оптического пропускания: свеженапыленные, отожженные и экспонированные, аморфные пленки  $As_{40}S_{40}Se_{20}$  [53].

На рисунке 1.18 приведены спектры оптического пропускания для аморфных пленок  $As_{40}S_{40}Se_{20}$  [53]. Как видно из рисунка 1.18, экспонирование тонкой аморфной пленки светом и термическая закалка приводит к сдвигу края оптического поглощения в красную область спектра. Этот сдвиг является наибольшим в случае светового экспонирования, т.е. имеет место эффект фотопотемнения аморфной пленки. Аналогичные зависимости были получены и для аморфных пленок других химических соединений ХСП. Из спектров оптического пропускания с помощью соотношений Крамерса-Кронинга можно определить оптические константы аморфного материала, такие как коэффициент поглощения  $\alpha$ , значение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ , показатель преломления  $n$ , диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  [54].

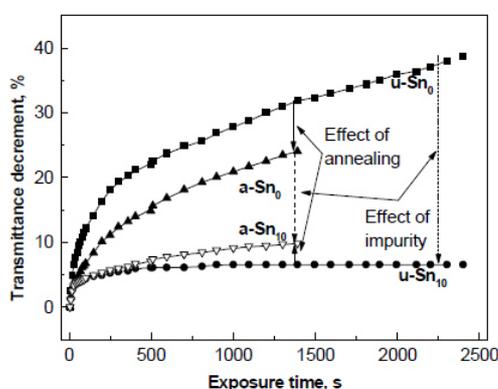


Рис.1.19. Излишек поглощательной способности индуцированной поглощением света при экспонировании аморфных пленок  $As_2Se_3:Sn_x$  [55, 56].

Рисунок 1.19 описывает in-situ процесс фотопотемнения при световом экспонировании He-Ne лазером ( $\lambda=633$  нм) для аморфных пленок  $As_2Se_3:Sn_x$  [55, 56]. Декремент относительного пропускания  $\Delta T(t)/T(0)=1-T(t)/T(0)$  в зависимости от времени экспонирования здесь представлен только для крайних составов  $x=0$  и  $x=10$  ат. % Sn. Видно что, как примесь олова, так и термическая обработка ослабляют эффект фотопотемнения. В общем случае эффект фотопотемнения в аморфных пленках  $As_2Se_3:Sn_x$  был описан с помощью эмпирической “*slip-motion*” модели, которая принимает во внимание слоистую структуру стекла, и то что ответственными за фотопотемнение являются фотовозбужденные носители заряда, захваченные в ловушки, которые распределены по энергиям в запрещенной зоне аморфного полупроводника [56].

Для описания временной кинетики процесса фотопотемнения в аморфных пленках ХСП легированных примесями металлов, использовалась так называемая функция затянутой экспоненты:

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

где  $t$  – время экспозиции,  $\tau$  – постоянная времени процесса,  $A$  – характеризует амплитуду экспоненты,  $t_0$  - и  $A_0$  – начальные координаты и  $\beta$  - параметр дисперсии ( $0 < \beta < 1$ ).

Полученные особенности фотоструктурных превращений в аморфных слоях бинарных ХСП  $As_2Se_3:Sn_x$  и  $AsSe:Sn_x$ , и тот факт что олово приводит к ослаблению эффекта фотопотемнения объясняется появлением в матрице стекла новых структурных тетраэдрических единиц типа  $SnSe_2$ , которые требуют дополнительных сил скольжения, а следовательно приводят к более высоким значениям постоянной времени процесса  $\tau$ .

### 1.5. Элементы и оптоэлектронные приборы на основе аморфных полупроводников

Халькогенидные стеклообразные полупроводники представляют значительный практический интерес для фотоники и оптоэлектроники. ХСП имеют преимущества по сравнению с их кристаллическими аналогами, а именно:

- 1) Высокое оптическое пропускание в ближней ИК и средней ИК областях спектра вплоть до 18 мкм.
- 2) Фоточувствительность к актиничному свету и возможность записи канальных, планарных волноводов и дифракционных периодических структур.
- 3) Достаточно высокие значения показателя преломления ( $n=2\div 3$ ), что приемлемо для создания структур типа фотонного кристалла.
- 4) Способность быть легированными ионами редкоземельных элементов и металлов приемлемо для создания на их основе активных волоконных усилителей для телекоммуникационных систем связи. Схема потенциального применения ХСП в фотонике и оптоэлектронике представлена на рисунке 1.20 [57].

Передающая телевизионная трубка – один из первых приборов, в котором в качестве активного элемента использовались аморфные и стеклообразные полупроводники [58]. Широкое применение получило использование ХСП и в ксерографии и фотоэлектрических системах записи оптической информации [59].

На основе эффекта фотоструктурных превращений в ХСП созданы структуры для оптической и голографической записи информации (в качестве защитных элементов, марок для продукции), дифракционные элементы для интегральной оптики, фотонные структуры [5, 36, 46, 60-65]. Дифракционные элементы можно получить с помощью освещения изучаемого материала лазером или электронным пучком, то есть записи интерференционной картины в тонких пленках ХСП.



Рис.1.20. Схема потенциального применения ХСП в фотонике и оптоэлектронике [56].

На рисунке 1.21 показана интерференционная картина (будущая решетка) полученная при записи лазерным лучом (под углом  $\theta=45^0$ ) и картина рельефной решетки в аморфной пленке As-S-Se после травления [5].

Для увеличения дифракционной эффективности, в данной работе была предложена запись решеток через призму из GaP. Известно также, что для эффективной записи дифракционных решеток также можно использовать электронный луч сканирующего микроскопа [61, 64] и таким образом эффект фотоструктурных превращений в ХСП можно использовать для создания различных фотонных структур [63]. В последнее время все больше уделяется внимание технологическим разработкам для получения рельефных дифракционных решеток прямой записью, то есть без дополнительного травления, которое предполагает лишние материальные затраты и, соответственно, времени. Например, авторы работы [66] показали формирование рельефа ( $0.13 < d < 6$  мкм) на поверхности ХСП пленок  $As_{40}S_{15}Se_{45}$  под действием He-Ne лазера ( $\lambda=0,633$  мкм). Исследования авторов показали, что глубина фотоиндуцированного рельефа на поверхности пленки сильно зависит от дозы освещения и толщины пленки во время голографической записи, как со стороны пленки, так и со стороны стеклянной подложки. Полученные результаты данного исследования свидетельствуют о том, что вся освещаемая толщина пленки, где интенсивность лазерного излучения достаточно сильна, принимает участие в процессе фотоиндуцированного движения массы вещества.

В настоящее время очень актуально создание микрорельефа в многослойных структурах с помощью метода литографии. Так в работе [67] авторами был разработан новый наиболее дешевый метод получения литографической интерференционной картины с удвоенной пространственной частотой, используя два халькогенидных фоторезиста As-S-Se и As-Ge-S. С помощью жидкостного травления были получены рельефные дифракционные решетки с высокой частотой периода.

В работе [68] рассматривается возможность записи дифракционных решеток с помощью электронно-лучевой (ЕВ) литографии. После экспозиции электронным лучом тонкие пленки подвергались травлению в аминовом растворителе высокой селективности. Используя тонкие пленки ХСП As-S-Se были изготовлены структуры с высоким разрешением и гладкими формами. Высоту разработанной структуры можно регулировать путем изменения приложенной дозы облучения.

Регистрация голограмм в реальном масштабе времени является одним из наиболее перспективных направлений практического применения фототермопластических носителей (ФТПН) на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). ФТПН обладают высокой голографической чувствительностью (порядка  $10^6 \text{ см}^2\text{J}^{-1}$ ), большой разрешающей способностью ( $>1500 \text{ мм}^{-1}$ ) и высокой скоростью регистрации оптической информации ( $\sim 5\text{s}$ ). В работе [69] проводилось исследование ФТП носителей, разработанных для регистрации импульсных голограмм, то есть для регистрации голографических изображений подвижных микрообъектов. Для улучшения характеристики аморфных стеклообразных полупроводников системы  $\text{As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  при регистрации импульсных голограмм здесь применялся разделяющий диэлектрический слой  $\text{BaF}_2$  между фоточувствительным полупроводником и проводящим электродом в ФТП носителях.

Вдобавок к достаточно высокой прозрачности в ближней и средней ИК области спектра, особый интерес к практическому использованию ХСП связан с легированием их редкоземельными элементами, такими как  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  для изготовления оптических волокон и активных элементов (волоконно-оптических усилителей) для телекоммуникационных систем связи [16, 27, 70, 71].

В 1968 С. Р. Овшински открыл эффект электрического переключения с памятью (OVONIC эффект) в аморфных полупроводниках [72]. Эти эффекты легли в основу создания регистрирующих сред типа CD, CD-RW и DVD дисков на базе аморфных материалов как новых материалов с переменной амплитудой и фазой.

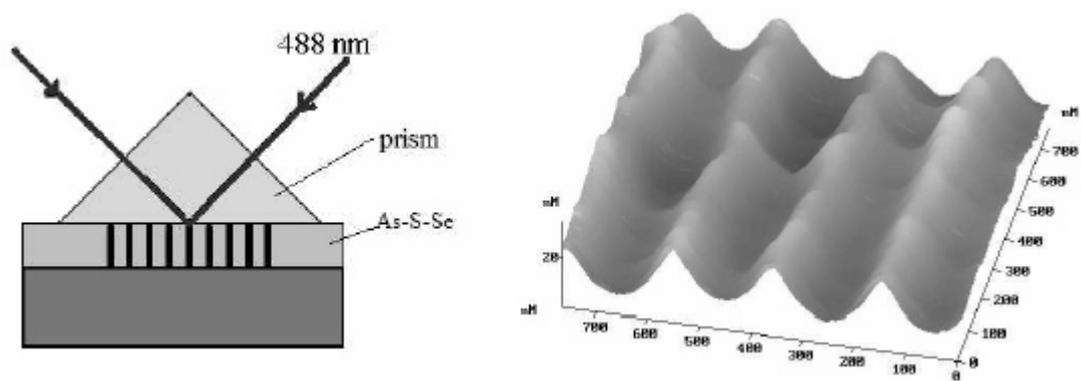


Рис.1.21. Интерференционная картина при записи ( $\lambda=488$  нм,  $\Theta=45^\circ$ ) (слева) и картина рельефной решетки (справа) в аморфной пленке из  $As_{40}S_{15}Se_{45}$  после травления [5].

В 1968 С. Р. Овшински открыл эффект электрического переключения с памятью (OVONIC эффект) в аморфных полупроводниках [72]. Эти эффекты легли в основу создания регистрирующих сред типа CD, CD-RW и DVD дисков на базе аморфных материалов как новых материалов с переменной амплитудой и фазой. Концепция оптической памяти на основе аморфных материалов с изменяющейся фазой (обычно для этого используются материалы различных составов системы Ge-Sb-Te) сводится к возможности их существования в двух стабильных структурных состояниях: аморфном и кристаллическом. Переключение материала из одного состояния в другое осуществляется прикладыванием к нему импульса электрического тока или освещением интенсивным лазерным лучом. Более подробно эти эффекты описаны в [73, 74].

## 1.6 Выводы по главе 1 и постановка задачи

Как показал анализ результатов разных авторов в области исследования оптических, физических, механических фотоэлектрических свойств халькогенидных аморфных полупроводников химических систем As-S, As-Se, As-S-Se, введение металлических примесей в базовую матрицу стекла улучшает их вышеперечисленные свойства. То есть появление примеси в базовой матрице стекла позволяет изменять энергетический спектр и плотность локализованных состояний, расширять спектр fotocувствительности и таким образом улучшать оптические свойства материала и получать возможность управлять этими и другими свойствами ХСП. Более того, варьируя концентрацией введенной примеси можно получать варизонные структуры с необходимыми значениями оптических и других параметров, как показатель преломления

и ширина запрещенной зоны в определенных пределах, а также создавать материалы с градиентом показателя преломления при сохранении высокой оптической прозрачности данного материала в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн.

Известно, что структура ХСП на основе мышьяка содержит структурные единицы типа  $\text{AsSe}$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{AsSe}_2\text{As}$ ,  $\text{AsS}_2\text{As}$ ,  $\text{AsSeAs}_2$ ,  $\text{AsSAs}_2$ ,  $\text{AsAs}_3$  с гомополярными связями  $\text{As-As}$ ,  $\text{S-S}$ ,  $\text{Se-Se}$  и гетерополярными  $\text{As-Se}$ ,  $\text{As-S}$ . Изменение соотношения между этими структурными единицами и типами связей между атомами влияет на свойства аморфного материала. Анализ результатов работ, посвященных вышеперечисленным халькогенидным стеклам, привел к тому, что в качестве базового стекла для введения примеси олова нами был выбран ХСП  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  как материал с улучшенными оптическими свойствами и вследствие этого наиболее перспективный для применения в оптоэлектронике и фотонике. Кроме того, известно, что с одной стороны ХСП  $\text{As}_2\text{S}_3$  обладает высокой чувствительностью, а с другой стороны  $\text{As}_2\text{Se}_3$  – высокой разрешающей способностью и, эти бинарные системы по отдельности обладают чувствительностью только к определенной длине волны, что затрудняет проведение некоторых экспериментов, в то время как система  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  обладает широкой областью спектральной чувствительности. Исследования бинарных систем ИК спектроскопией показали наличие сильных полос поглощения соответствующих гидроокисным и карбонатным группам. Объединение бинарных халькогенидных стекол в тройничную систему привело к уменьшению интенсивностей этих полос поглощения до практически их полного исчезновения, что сделало материал более чистым, то есть хорошей базой для введения примеси олова. На настоящий момент остается открытым проблема влияния различных металлических примесей на оптические свойства аморфных слоев ХСП системы  $\text{As-S-Se}$ , а именно влияние олова на ХСП состава  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$ . В нашей работе в качестве примеси было выбрано олово по причинам его положительного влияния на свойства халькогенидных стекол систем  $\text{As-S}$ ,  $\text{As-Se}$ , как показали результаты работ разных авторов. Так из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей и спектроскопии Мёссбауэра было установлено, что введение олова в бинарные ХСП типа  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с тригональными структурными единицами приводит к появлению тетрагональных структурных единиц типа  $\text{SnSe}_2$  и  $\text{SnS}_2$ . Это влияет на физические, оптические, электрические и фотоэлектрические и другие характеристики аморфного материала, тем самым улучшая их. Кроме этого, известно что, халькогенидные стеклообразные полупроводники системы  $\text{As-S-Se}$  являются чувствительными к внешнему воздействию, таких как экспонирование актиничным светом с энергией из края фундаментального

поглощения и высокотемпературный отжиг ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что также оказывает положительное влияние на вышеупомянутые свойства. Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что введение примеси олова на состав  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  и внешнее воздействие улучшает их характеристики, делая их перспективными для голографии в качестве регистрирующих сред для оптической информации, а также для создания разных дифракционных элементов для некоторых оптоэлектронных устройств и фотоники.

Таким образом, суммируя все выше сказанное, можно определить следующую основную цель данной работы, которая заключается в исследовании фундаментальных свойств халькогенидных стекол и аморфных слоев  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ , определение их оптических параметров и исследование их модуляции под действием внешних факторов, а также исследование процесса регистрации оптической информации.

Для достижения поставленной цели можно определить ряд экспериментальных задач:

- исследовать структуру массивных стекол и тонких пленок  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и Раман спектроскопии;
- определить основные оптические константы (коэффициент поглощения  $\alpha$ , оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ , показатель преломления  $n$ , дисперсионную энергию  $E_0$  и силу диэлектрического осциллятора  $E_d$ ) тонких аморфных слоев  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  спектрофотометрическим методом, установить их зависимость от состава;
- исследовать влияние экспонирования и термической обработки на степень модуляции оптических констант тонких аморфных слоев  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ ;
- исследовать явление фотопотемнения и релаксации оптического пропускания в тонких аморфных слоях  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  и применить эмпирическую модель для объяснения фотоструктурных превращений в ХСП легированных металлами;
- исследовать спектры стационарной фотопроводимости, оценить ширину запрещенной зоны и установить зависимость фотопроводимости от состава и полярности освещаемого электрода;
- осуществить регистрацию оптической информации в тонких слоях  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  голографическим методом и электронным пучком, определить основные голографические параметры (дифракционную эффективность и чувствительность);

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

В главе 2 проведен комплекс исследований халькогенидных стекол составов  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_4S_3Se_3$  и  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ . А именно, описана методика получения халькогенидных стекол и аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ; проведено исследование структуры изучаемого состава с помощью X-лучей. Была измерена микротвердость и коэффициент Юнга по методу Берковича. Проведено исследование стационарной фотопроводимости при прямой и обратной полярности напряжения приложенного к структуре металл-ХСП-металл. Был исследован спектр поглощения в ближней и средней ИК областях на предмет присутствия химических групп, вызывающих поглощение в аморфном стеклообразном полупроводнике состава  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ . Была произведена идентификация изменений в составе и структуре данного вещества, происходящих в пленках и массивных образцах до и после воздействия световой экспозиции (фотоструктурные изменения) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия).

### 2.1. Получение халькогенидных стекол и тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

#### 2.1.1 Получение халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

Объемные халькогенидные стекла составов  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_4S_3Se_3$  и  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  были изготовлены из исходных элементов As, S, Se, Sn высокой степени чистоты 5N традиционным методом плавления компонент с последующей закалкой. Для синтеза халькогенидных стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , в качестве исходного компонента было использовано заблаговременно синтезируемое халькогенидное стекло  $As_4S_3Se_3$ , в которое вводилась примесь Sn в необходимом количестве (Таблица 2.1).

Таблица 2.1. Перевод атомных процентов в атомные единицы для состава  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

$Sn_x$ , ат.%, $x=$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Sn_x$ , ат.ед, $x=$	0,1	0,2	0,31	0,42	0,53	0,64	0,75	0,87	0,99	1,11

Измельченные навески взвешенных компонентов помещались в кварцевые ампулы, из которых откачивался воздух до остаточного давления  $P \sim 10^{-5}$  мм.рт.ст., затем они

запаивались и нагревались до температуры  $T \approx 900$  °С с приращением температуры  $\nu \sim 1$ °С/мин. Кварцевые ампулы с расплавом выдерживались при этой температуре в течение времени  $t = 48$  часов. Для полной гомогенизации расплава с периодическим вращением, они закаливались в режиме выключенной печи или извлечением ампулы на воздух. На рисунке 2.1 представлена фотография печи с механизмом вращения для синтеза халькогенидных стекол и приспособлениями для шлифовки и полировки дисковых образцов для оптических измерений. В качестве примера на рисунке 2.2 представлена фотография кварцевой ампулы с синтезированным халькогенидным стеклом  $As_4S_3Se_3$ . Количество исходного стеклообразного материала  $As_4S_3Se_3$  выбиралось ( $m = 200$  гр.) из тех соображений, чтобы все синтезируемые стеклообразные материалы легированные оловом имели одинаковую стеклообразную матрицу.



Рис.2.1. Фотография печи с механизмом вращения для синтеза халькогенидных стекол и приспособлений для шлифовки и полировки планарных образцов.



Рис.2.2. Фотография кварцевой ампулы с синтезированным халькогенидным стеклом  $As_4S_3Se_3$ .

После синтеза из слитков халькогенидных стекол системы As-S-Se-Sn вырезались плоскопараллельные шайбы толщиной  $d = 2 \div 6$  мм, шлифовались и полировались до получения блестящей поверхности приемлемой для оптических измерений. В качестве инструмента для резки плоскопараллельных шайб использовались алмазные диски

диаметрами  $\varnothing=22$  мм и  $\varnothing=90$  мм и толщиной  $d=0.2$  мм и 0.4 мм, соответственно. В процессе резки плоскопараллельных шайб из синтезируемых ХСП скорость вращения алмазных дисков с диаметрами  $\varnothing=90$  мм и  $\varnothing=22$  мм могла быть варьирована в пределах  $v=20\div 500$  об/мин и  $v=2800$  об/мин, соответственно.

Для шлифовки образцов из халькогенидных стекол были использованы алмазные порошки типа М50 и М20 (цифры указывают размеры алмазных частиц в микронах). Шлифовка производилась поэтапно порошками с частицами имеющими размеры 90 мкм, 50 мкм, 20 мкм. В процессе полировки использовались порошки с частицами меньших размеров 14, 5 и 0.3 мкм.

### 2.1.2. Получение халькогенидных тонких пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

Для измерения спектров пропускания тонкие слои  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  изготавливались путем сублимации исходных веществ при испарении в вакууме  $5 \times 10^{-5}$  мм рт.ст. на стеклянные пластины (подложки), а для измерения фотопроводимости – напылены слои Al – ХСП – Al.

Были использованы стандартные вакуумные установки лабораторного типа ВУП-2К. Изготовление образцов проводилось в процессе четырех последовательных операций:

1. *Подготовка подложек.* Стеклоподложки предварительно промывались и очищались путем кипячения в щелочи и дистиллированной воде, затем подвергались сушке в вакуумной камере. Подложки загружались в камеру вакуумной установки ВУП-2К. Температура подложек поддерживалась в пределах 20 – 40 °С.
2. *Нанесение нижнего электрода.* Нижним электродом служил напыленный в вакууме слой алюминия. Для его нанесения использовался вольфрамовый проволочный испаритель. Его обезгаживание проводилось путем отжига при  $T \approx 2000$  °С в течение нескольких минут. На обезгаженный испаритель загружались алюминиевые навески в виде проволочек длиной 5 – 10 мм, изготовленного из алюминия марки Al – 000. После достижения необходимого вакуума испаритель нагревался до температуры  $T=660$  °С (температура плавления Al), при закрытой заслонке. Нагрев проводился до тех пор, пока с расплавленного металла исчезала пленка окиси алюминия. После этого скачком температура повышалась до  $T \approx 1000$  °С и убиралась заслонка до получения необходимой толщины электрода. Охлаждение образцов проводилось в вакуумной камере в течение 30 минут.

3. *Нанесение слоя ХСП.* Слои стеклообразного сульфаселенида мышьяка с оловом изготавливались методом термического напыления исходного материала из кварцевого или танталового тигля. При напылении пленок сложного состава  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , компоненты которого имеют различные давления паров, применялся метод дискретного испарения. Сущность метода заключается в следующем: предварительно измельченный материал (размеры крупинок 0.1–0.2 мм<sup>3</sup>) загружался в бункер, который в процессе испарения осуществляет равномерную подачу малых порций исходного вещества на лодочный танталовый испаритель, температура которого была достаточно высока, чтобы происходило испарение наименее летучего вещества. Максимальная температура испарителя выбиралась в зависимости от состава и менялась от  $T=450$  °С для  $As_4S_3Se_3$  до  $T=1000$  °С для  $As_4S_3Se_3Sn_{10}$ . Таким образом, в результате одновременных дискретных испарении, поток пара, оседающего на подложку, имеет однородный состав, близкий к составу исходного вещества.
4. *Нанесение верхнего электрода.* Полупрозрачный верхний электрод наносился через специальную маску по той же технологии, что и нижний электрод. Избранное положение верхнего и нижнего электродов на образцах исключало утечку тока через подложку, на которую наносился материал.

## **2.2. Исследование структуры халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ с помощью дифракции X- лучей.**

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $Fe-K\alpha$  излучение,  $\lambda=1,93604$  Å, Mn фильтр,  $\Theta/2\Theta$ - метод сканирования), где угол Брэгга  $2\theta$  изменялся от  $10^\circ$  до  $80^\circ$ , получены дифракционные спектры стеклообразных образцов  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_4S_3Se_3$ , и  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  (Рис.2.3 для  $x=0,01; 0,02; 0,04, 0,06; 0,07$  и  $0,01$  Sn). Дифрактограммы порошков стеклообразных образцов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  были зарегистрированы при комнатной температуре, все они подобны, то есть содержат три широкие линии, максимумы которых соответствуют межплоскостным расстояниям  $d \sim 4,8 - 2,8 - 1,7$  Å. Было замечено, что примесь олова на изменение внешнего вида спектров не влияет.

На рисунках 2.3 и 2.4 представлены картины дифракции образцов халькогенидных стекол  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_4S_3Se_3$  и  $As_4S_3Se_3-Sn_x$ , соответственно. Спектры для веществ  $(As_2S_3):(As_2Se_3)$  или  $As_4S_3Se_3$  представляют собой суммарную картину дифракции от изоструктурных стеклообразных образцов  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  с тремя широкими линиями. Их

дифрактограммы хорошо согласуются с огибающей кривой предположительно уширенных линий спектров кристаллических образцов  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  (Рис.2.4). Ранее структурное сходство аморфного стеклообразного и кристаллического состояний  $As_2S_3$  было подтверждено исследованием ближнего порядка – межатомных расстояний и координационных чисел с помощью функции радиального распределения [75].

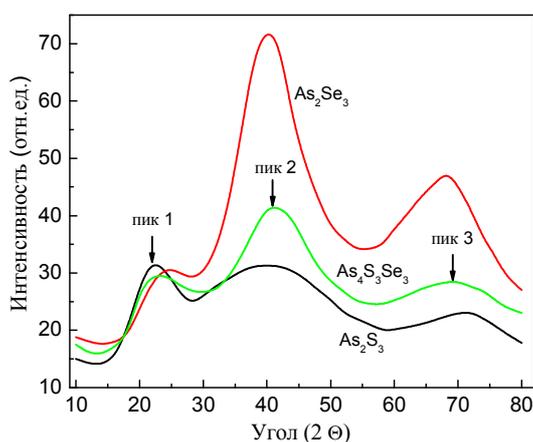


Рис.2.3. Картина дифракции X-лучей для халькогенидных стекол  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_4S_3Se_3$ .

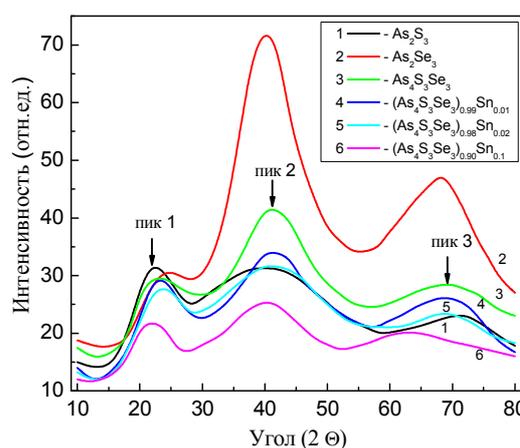


Рис.2.4. Картина дифракции X-лучей для халькогенидных стекол:  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_4S_3Se_3$ ,  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

На рисунке 2.5 представлено угловое положение первого острого максимума дифракции (FSDP) X-лучей для халькогенидных стекол  $As_2S_3$  (1),  $As_2Se_3$  (2) и  $As_4S_3Se_3$  (3). Из дифрактограмм положение (FSDP) для стеклообразного  $As_2S_3$  соответствует  $2\theta=22,47^\circ$ , далее угол увеличивается до  $2\theta = 24.60^\circ$  для  $As_2Se_3$  соответственно. Для промежуточного состава  $As_4S_3Se_3$  максимум FSDP расположен при  $2\theta = 23,00^\circ$ .

Ранее из экспериментов исследования упорядоченности ближнего порядка (SRO) – межатомного расстояния и координационных чисел с помощью функции радиального распределения была установлена аналогия структуры стеклообразного и кристаллического состояний [75].

Тщательное исследование FSDP стеклообразных полупроводников  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  показывают аналогичную структуру [76]. Согласно [76], первая координационная сфера (положение соседа первого порядка) центрального атома в структуре является  $r_1=2,414 \text{ \AA}$  для  $As_2Se_3$  и  $r_1=2,306 \text{ \AA}$  для  $As_2S_3$ , соответственно. Вторая координационная сфера (положение соседа второго порядка) центрального атома является  $r_1=3,625 \text{ \AA}$  для  $As_2Se_3$  и  $r_1=3,475 \text{ \AA}$  для  $As_2S_3$ , соответственно.

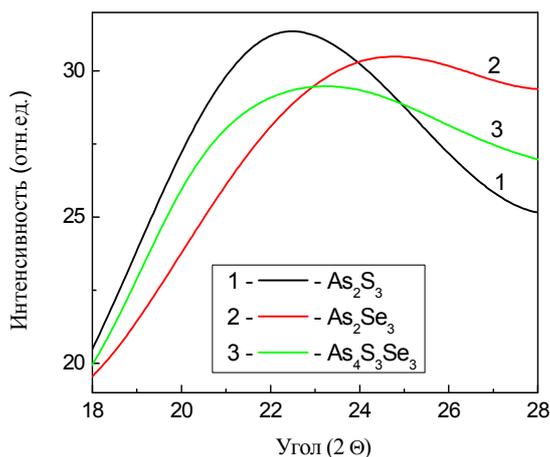


Рис.2.5. Первый острый максимум дифракции (FSDP) в картинах дифракции X-лучей халькогенидных стекол  $As_2S_3$  (1),  $As_2Se_3$  (2) и  $As_4S_3Se_3$  (3).

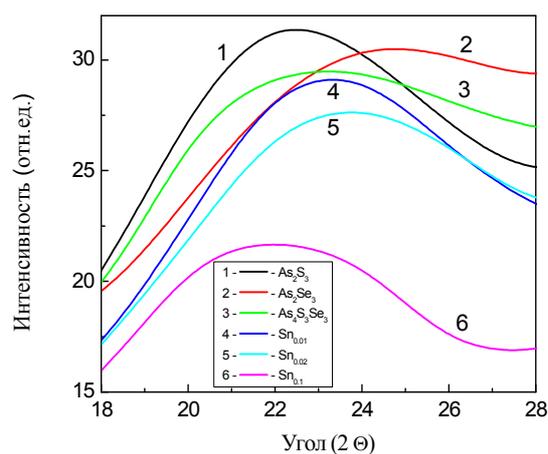


Рис.2.6. Первый острый максимум дифракции (FSDP) в картинах дифракции X-лучей халькогенидных стекол  $As_4S_3Se_3$  (1),  $(As_4S_3Se_3)_{0.99}Sn_{0.01}$  (2),  $(As_4S_3Se_3)_{0.98}Sn_{0.02}$  (3),  $(As_4S_3Se_3)_{0.96}Sn_{0.04}$  (4),  $(As_4S_3Se_3)_{0.94}Sn_{0.06}$  (5),  $(As_4S_3Se_3)_{0.93}Sn_{0.07}$  (6),  $(As_4S_3Se_3)_{0.90}Sn_{0.1}$  (7).

Было подтверждено, что между слоями стеклообразных полупроводников  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  действуют силы Ван-дер-Ваальса с ограниченной ковалентной связью. Силы взаимодействия между слоями в сотню раз слабее, чем силы связи внутри слоев. Согласно [76], структура халькогенидных стекол представляет собой связанные пирамиды As-S<sub>3</sub> и As-Se<sub>3</sub>, которые образуют кольца с 6-ю единицами. Атомы мышьяка расположены в вершине пирамид, в то время как атомы халькогена образуют их основание.

Кроме того было показано, что кристаллические полупроводники характеризуются упорядочением дальнего порядка (LRO), т.е. имеется хорошая корреляция между расположением атомов в сетке стекла, для каждого двух атомов, что нельзя говорить относительно некристаллических полупроводников [77, 78]. Для некристаллических полупроводников существует только порядок ближнего порядка (SRO), который относится только к индивидуальному атому в первой координационной сфере. Так как в халькогенидных стеклах область упорядочения может быть распространена на несколько межатомных расстояний, была введена новая концепция наличие среднего порядка (MRO).

Как видно из дифрактограмм примесь Sn в халькогенидных стеклах  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  не меняет существенно форму FSDP картины полученной дифракцией X-лучей (Рис.2.4 и 2.6). В общем случае картина дифракции для стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  аналогична и состоит из трех широких линий как было уже указано выше. Как и в случае халькогенидных стекол  $As_2Se_3:Sn_x$  [79], угловое положение FSDP в стеклах  $As_4S_3Se_3-Sn_x$  слабо зависит от концентрации Sn. На рисунке 2.7. показана зависимость углового положения дифракционных пиков от концентрации олова в халькогенидном стекле  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

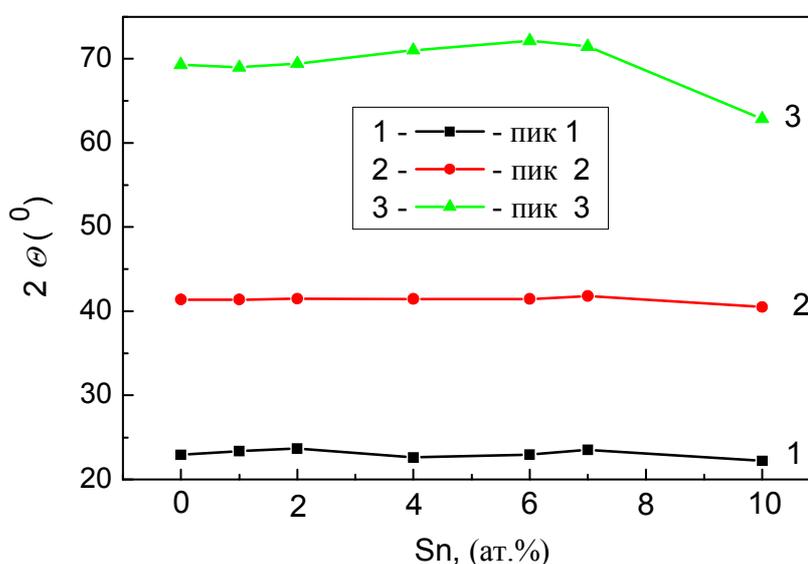


Рис.2.7. Зависимость углового положения дифракционных пиков от концентрации олова в халькогенидном стекле  $As_4S_3Se_3-Sn_x$ .

Из рисунка 2.7 видно, что наиболее существенные изменения претерпевает положение третьего пика дифракции расположенного при угле Брэгга  $2\theta \sim 62 \div 70^\circ$  соответствующего концентрации олова 10 ат.%. Проведя исследование углового положения третьего дифракционного максимума, были определены межплоскостные расстояния. Используя библиотеки данных, было найдено, что это изменение положения третьего пика связано с появлением в матрице стекла структурных единиц типа Sn-Se.

На рисунке 2.8 показана зависимость интенсивности дифракционных пиков соответствующих межплоскостным углам  $2\theta \sim 22 \div 24^\circ$ ,  $2\theta \sim 40 \div 42^\circ$ , and  $2\theta \sim 62 \div 70^\circ$ , в зависимости от концентрации олова в халькогенидном стекле  $As_4S_3Se_3-Sn_x$ .

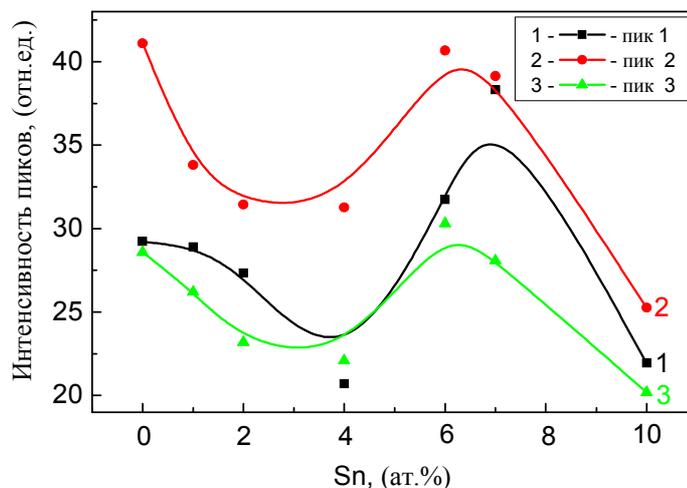


Рис.2.8. Зависимость интенсивности дифракционных пиков от концентрации олова в халькогенидном стекле  $As_4S_3Se_3-Sn_x$ .

Было замечено нелинейное поведение интенсивности FSDP по мере изменения концентрации примеси Sn в халькогенидном стекле  $As_4S_3Se_3-Sn_x$ . Максимальная интенсивность FSDP достигается в нелегированном халькогенидном стекле, затем уменьшается по мере увеличения примесей олова, и затем снова достигает максимального значения при концентрации олова около 7 ат.% Sn в  $As_4S_3Se_3-Sn_x$ , в то время как в случае халькогенидного стекла  $As_2Se_3:Sn_x$  максимум интенсивности FSDP расположен при концентрации олова около 2 ат.% Sn. Аналогичное поведение было найдено и для 2-го и 3-го дифракционных пиков. Согласно [80], в случае введения олова в халькогенидное стекло типа  $As_2Se_3$  или  $As_2S_3$ , благодаря тетраэдральному расположению связей  $sp^3$  с халькогеном, введенная примесь в сетку стекла увеличивает толщину слоев и образованная новая конфигурация приводит к значительному сдвигу FSDP в сторону меньших углов. Это соответствует образованию в сетке стекла новых структурных единиц типа  $SnSe_2$  или  $SnS_2$ , соответственно, и этот факт был подтвержден экспериментами спектроскопии Мёссбауэра [81].

### 2.3. Микротвердость халькогенидных стекол $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Для широкого практического применения, механическое поведение материала является одной из важных физических характеристик материала [82-84].

Для измерения микротвердости были нарезаны образцы в виде шайб толщинами порядка 3 мм с помощью алмазных дисков  $D=20$  и 90 мм. Диски шлифовались вручную с помощью втулки. Для шлифовки дисков были использованы алмазные микропорошки М50 и М20. Шлифовка была выполнена в несколько этапов: с помощью порошков 90, 50, 20 мкм. Последующий после этого процесс полировки был выполнен с помощью порошков и пасты с размерами зерна 14; 5 и 0,8 мкм. В процессе шлифовки и полировки образец постоянно смачивался. Полировка проводилась до получения гладкой зеркальной поверхности с двух сторон образцов.

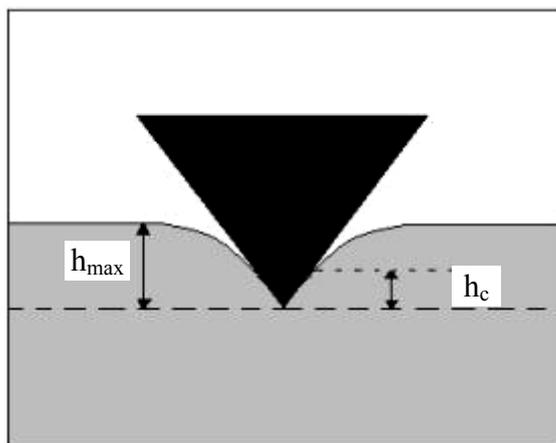


Рис.2.9. Схематичное изображение наноиндентирования образца для исследования микротвердости в ХСП.

Эксперименты по исследованию микротвердости готовых отполированных массивных образцов системы  $As_4S_3Se_3-Sn_x$  были проведены при комнатной температуре ( $\approx 23^\circ C$ ). Оттиск в объемных образцах и тонких пленках был выполнен с помощью наноиндентора (NHT CSM Indentation Testers, Ultra Nano, Nano and Micro), при максимальной нагрузке  $P=100$  мН, (разрешение нагрузки 0,001 мкН), снабженным специальным программным обеспечением (Рис.2.9). Микротвердость ( $H$ ) и модуль Юнга ( $E$ ) определялись автоматически в режиме реального времени из кривых нагрузки-смещения (Рис.2.10) по методу Берковича, индентор которого представляет собой усечённую трёхгранную алмазную пирамидку.

Принцип работы тестера следующий: алмазный наконечник индентора, расположенный нормально к поверхности образца, вводится в образец путем постепенного увеличения нагрузки ( $P=100$  мН) до некоторого заданного значения. Затем нагрузка постепенно снижается до возникновения частичной или полной релаксации материала. После снятия нагрузки измеряется длина диагонали отпечатка  $d$ . Чтобы избежать дублирования поверхностных напряжений развитых вокруг соседних углублений [85],

было произведено разделение между диагоналями отпечатка более чем в десять раз, чем длина диагонали углубления индентора.

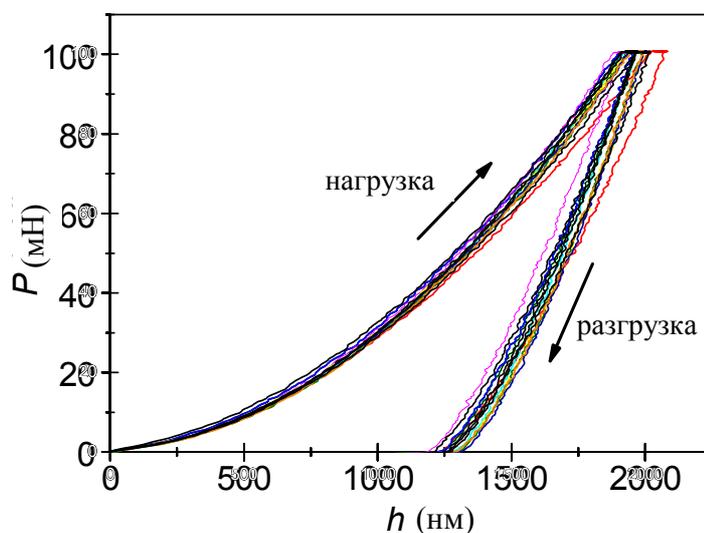


Рис. 2.10. Кривые зависимости глубины проникновения наконечника индентора от значений нагрузки и разгрузки для халькогенидных массивных образцов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

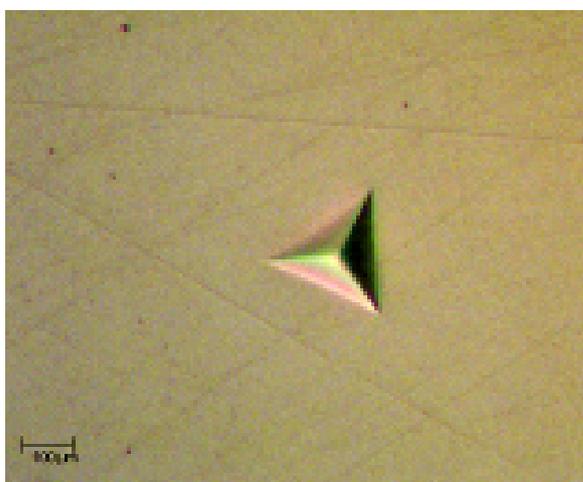


Рис. 2.11. Образец отпечатка алмазного наконечника на поверхности массивного аморфного образца  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при нагрузке  $P=100$  мН.

Рисунок 2.11 представляет отпечаток алмазного наконечника на поверхности образца  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при нагрузке  $P=100$  мН. Для определения размера индентора и измерения микротвердости были взяты средние значения диагоналей наконечника индентора  $d$  и микротвердости  $H$  по крайней мере для 10 углублений.

Далее была измерена площадь контакта пирамидки с материалом при соответствующей нагрузке  $P$ . Значение микротвердости  $H$  (по Берковичу) было вычислено из экспериментальных данных  $P(h_{\max})$  используя соотношения:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_C}, \quad (2.1)$$

где  $P_{\max}$  – значение максимальной нагрузки,  $A_C$  – площадь контакта, которая для наконечника Берковича составляет  $A_C = 24.5h_C^2$ , где

$$h_C = h_{\max} - \omega \frac{P_{\max}}{S}, \quad (2.2)$$

где  $h_C$  – это глубина контакта;  $\omega$  – геометрический параметр и для конусной пирамидки равен 0,75;  $S$  – это начальный наклон кривой разгрузки;  $h_{\max}$  – максимальная глубина погружения наноиндентора.

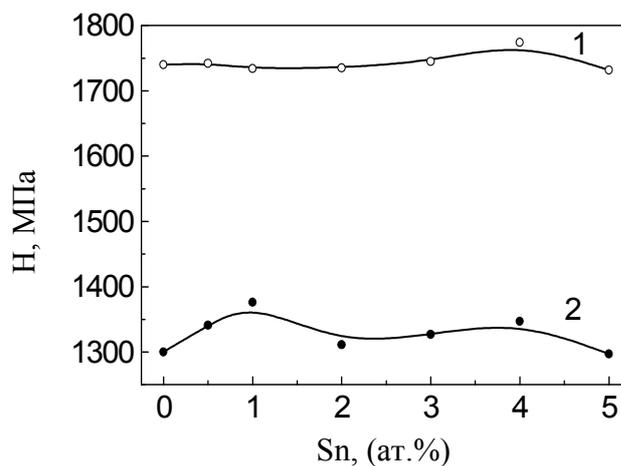


Рис. 2.12. Микротвердость  $H$  для образцов  $(As_2Se_3)_{1-x}:Sn_x$ , тонкие пленки (1) и массивные образцы (2) [86].

Ранее физические свойства (то есть плотность, твердость, температура стеклования, электропроводность и т.д.) аморфных пленок системы As-Se были рассмотрены Борисовой [87, 88]. Экспериментальные результаты по исследованию микротвердости массивных образцов и тонких пленок для состава  $As_2Se_3:Sn_x$  представлены на рисунке 2.12, и находятся в хорошем согласовании с ранее полученными результатами Борисовой [87, 88]. В работе [86] было замечено, что микротвердость массивных образцов зависит от концентрации олова в матрице стекла  $As_2Se_3:Sn_x$ , и изменяется в пределах между 1300÷1350 МПа (для массивного стекла) и 1730÷1770 МПа

(для пленки). Как видно, микротвердость  $H$  аморфных массивных образцов  $As_2Se_3:Sn_x$  носит немонотонный характер (Рис. 2.12.) в зависимости от концентрации Sn.

Рисунок 2.13 представляет зависимости модуля Юнга  $E$  и микротвердости  $H$  от концентрации олова для объемных образцов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ . Как видно по результатам измерений добавление олова в базовое стекло  $As_4S_3Se_3$  несколько уменьшает упругость материала и соответственно увеличивает микротвердость.

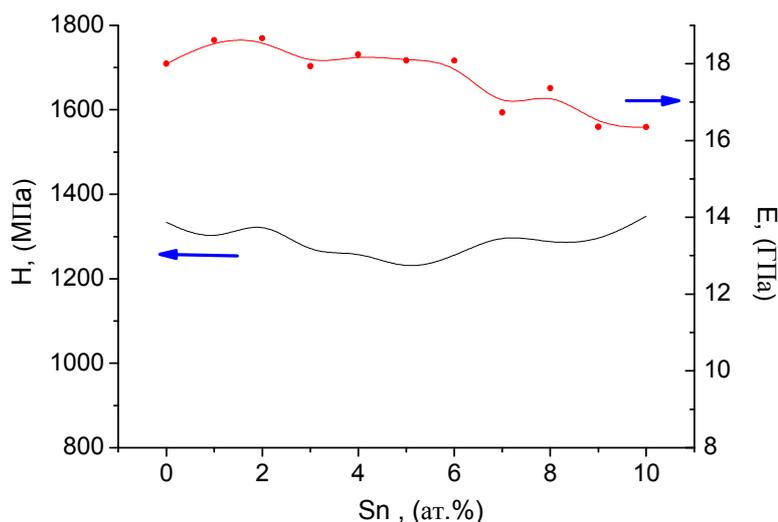


Рис. 2.13. Зависимость модуля Юнга  $E$  и микротвердости  $H$  от композиции материала для объемных образцов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Значение микротвердости для исследуемых стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}:Sn_x$  ( $x=0-0,10$ ) в данной работе принимает значения  $H=1215\div 1330$  МПа. Похожее поведение наблюдается и для материала системы  $(As_2S_3)_{1-x}:(Sb_2S_3)_x$  при 2÷3 ат. %  $(Sb_2S_3)$  [89].

Очевидно, изменения микротвердости непосредственно связано с изменениями, происходящими в структуре материала. Исследования структуры показало наличие оборванных связей состоящих из цепей  $S_8$ ,  $Se_8$  искаженных пирамид и т.д., присутствующих в халькогенидных материалах. Также можно предположить, что ведение олова способствует заполнению этих связей тем самым уплотняя стекло. Кроме этого, согласно [89], наблюдаемое повышение микротвердости в системе  $(As_2S_3)_{1-x}:(Sb_2S_3)_x$  указывает на структурные изменения, которые приводят к малым молекулярным или конфигурационным изменениям в координационных сферах атомов.

2.4. Оптическая спектроскопия халькогенидных стекол и аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

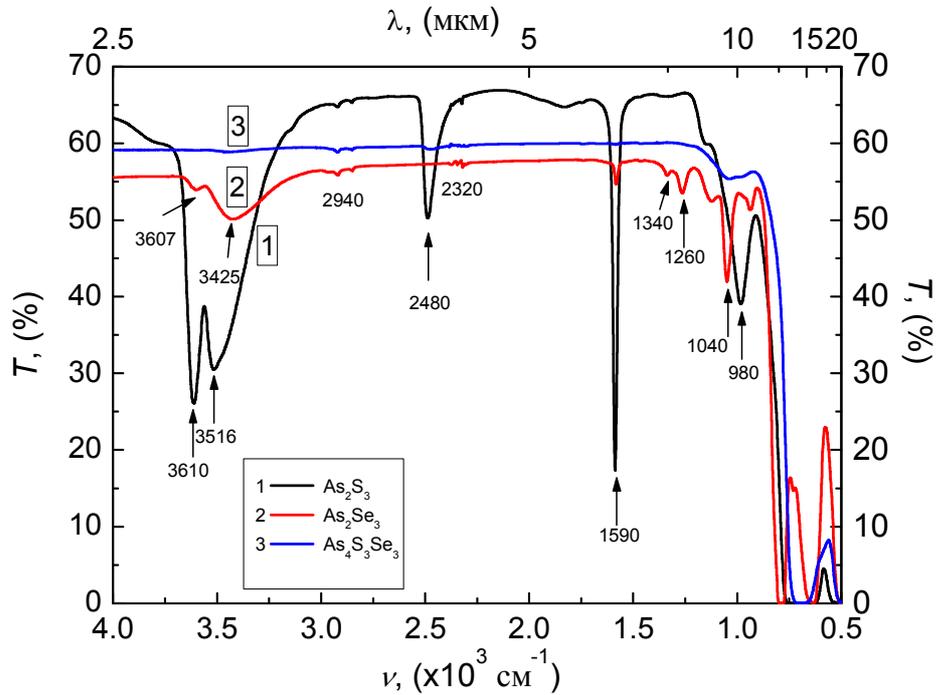


Рис.2.14. ИК спектры пропускания для стеклообразных халькогенидных объемных материалов  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  и  $As_4S_3Se_3$ .

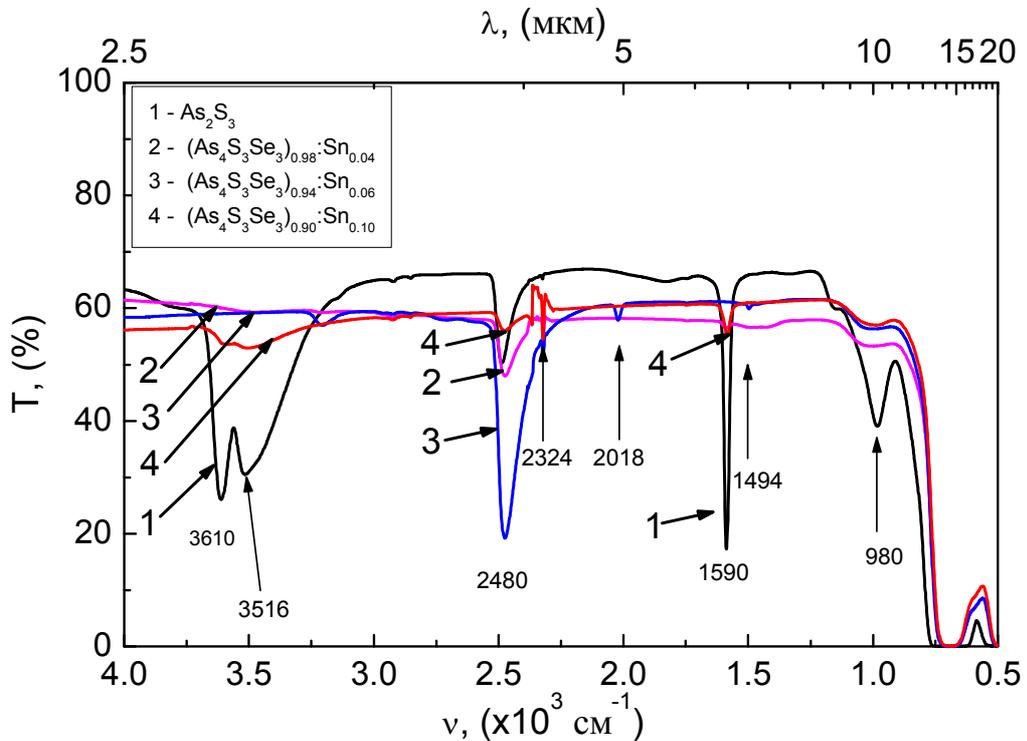


Рис.2.15. ИК спектры оптического пропускания халькогенидных стекол  $As_2S_3$  и  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  ( $x=0,04; 0,06; 0,10$ ).

Для измерения спектров пропускания в ближней и средней ИК областях спектра ( $\lambda=1280\div 25000$  нм) использовался спектрофотометр Spectrum 100 FTIR (PerkinElmer). На Рисунке 2.14 представлены спектры оптического пропускания для массивных образцов ХСП  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  и  $As_4S_3Se_3$ . Как в случае стеклообразного  $As_3S_3$  легированного металлами [90], ИК спектры оптического пропускания, изучаемых нами образцов ХСП, характеризуются несколькими отчетливыми полосами поглощения.

Для чистого стеклообразного полупроводника  $As_2S_3$  (Рис.2.14), эти полосы находятся на частотах  $\nu=3610$  и  $3516$   $cm^{-1}$  ( $H_2O$ ),  $\nu=2480$   $cm^{-1}$  (S-H),  $\nu=1590$   $cm^{-1}$  ( $H_2O$ ), и  $\nu\approx 980$   $cm^{-1}$  ( $As_2O_3$ ). Характеристические полосы поглощения для чистого  $As_2S_3$ , находящиеся на частотах  $\nu=3610$ ,  $3516$  и  $1590$   $cm^{-1}$ , в значительной степени ослабляются при легировании оловом (Таблица 2.2). В то же время, для стеклообразного тройного соединения  $As_4S_3Se_3$  исчезают все полосы поглощения связанные с гидроксидными комплексами, и остается только одна полоса поглощения связанная с оксидами мышьяка. Вместе с тем, для легированных сплавов оловом  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  (Рис.2.15) появляются дополнительные полосы поглощения, расположенные на частотах  $\nu=2018$ ,  $2324$ ,  $1494$   $cm^{-1}$  и др., содержащие комплексы углерода.

Таблица 2.2. Характеристические полосы поглощения для халькогенидных стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

Положение полос поглощения $\nu$ , $cm^{-1}$													
Тип связи	$As_2S_3$	$As_2Se_3$	$As_4S_3Se_3-Sn_x$ , (x, ат.%)										
			x=0	x=1	x=2	x=3	x=4	x=5	x=6	x=7	x=8	x=9	x=10
$H_2O$	3610	3607	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3590
$H_2O$	3516	3425	–	–	–	–	–	–	–	3510	3506	–	3510
-S-H-	–	–	–	–	3213	3213	–	–	3213	0	–	–	–
-S-H- (Se-H-)	2480	–	–	2480	2480	2480	2480	2480	2480	2480	2480	2480	2480
$CO_2$	–	–	–	2320	2320	–	–	2320	2320	2320	2324	2316	2320
-C-O- S-	–	–	–	–	2018	2018	–	–	2018	–	–	–	–
$H_2O$	1590	1590	–	1590	–	1590	–	1590	–	1590	1590	1590	1590
$CS_2$	–	1260	–	–	1494	–	–	–	1494	–	–	–	–
$AsO_3$	980	1040	1040	1015	1011	1065	–	1030	1015	1022	1011	1022	1000

(As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )													
-----------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Наблюдаемые изменения в ИК спектрах пропускания в результате легирования оловом могут быть связаны с взаимодействием введенных примесей металла с присущими им собственными примесями ХСП, таких как атомы водорода и кислорода. Эти взаимодействия приводят к ослаблению относительной интенсивности полос поглощения связанные с комплексами О-Н, S-Н, As-О, As-Н и др.. Так, для стеклообразного сплава (As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> при концентрации олова  $x=0.04$  наблюдалось практически полное исчезновение всех полос поглощения в ИК области спектра, за исключением полосы –S–H–(–Se–H–), расположенной на частоте  $\nu=2480 \text{ см}^{-1}$ .

## 2.5. Спектры стационарной фотопроводимости аморфных слоев (As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>Sn.

Как известно, фотоэлектрический эффект, или, в данном случае, фотопроводимость состоит в изменении проводимости (изменении сопротивления) полупроводника под непосредственным действием светового излучения. Изменение проводимости под действием излучения вызывается изменением концентрации носителей заряда, как электронов, так и дырок. Согласно измерениям дрейфовой подвижности в аморфных слоях халькогенидов мышьяка [91], дрейфовая подвижность дырок на несколько порядков превышает дрейфовую подвижность электронов, поэтому ХСП в основном присуща дырочная проводимость.

Эксперимент по измерению фотопроводимости был проведен на собранной установке, изображенной на рисунке 2.16 при комнатной температуре составляющей  $t=23^{\circ}\text{C}$ . Свет от галогенной лампы – 2, питающейся через блок питания БП ( $U=7.8\text{В}$ ) – 1, собирается линзой – 3 и попадает в окошко монохроматора – 4, далее, выходя из щели монохроматора попадает опять на линзу – 5 и освещает исследуемый образец – 6, в результате преобразуясь в электрический сигнал, который попадает на электрометрический усилитель У5-11 – 8 при разных величинах нагрузок – 7. Перед каждым измерением фототока замеряется темновой ток  $I_{\text{темн}}$  для каждого образца. Для стабилизации измерительной установки затемненный бокс с образцом и приборы оставляются в течении порядка 4 часов.

На рисунке 2.17 изображена схема расположения полупрозрачных алюминиевых электродов и тонкой ХСП пленки напыленной на стеклянную прозрачную подложку измеряемых образцов.

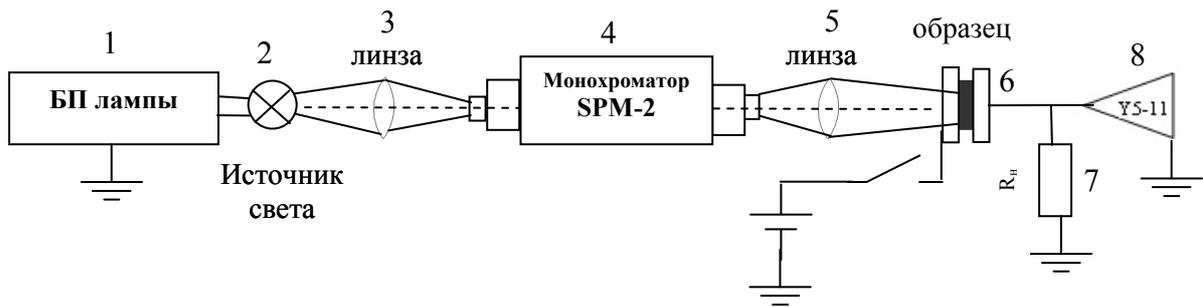


Рис.2.16. Принципиальная схема установки для измерения фотопроводимости.

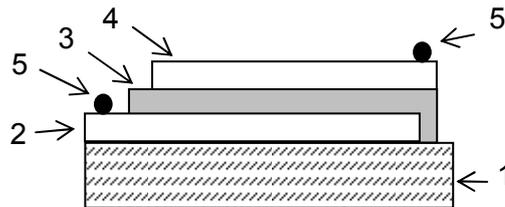


Рис.2.17. Схема измеряемых образцов с алюминиевыми электродами:

- 1 – стеклянная подложка;
- 2 – нижний Al электрод;
- 3 – слой ХСП;
- 4 – верхний Al электрод;
- 5 – индиевые подушки.

Известно, что спектральная характеристика фотопроводимости может давать информацию о процессах генерации, дрейфа и рекомбинации неравновесных носителей тока. Фотопроводимость, определяемую как увеличение проводимости под действием освещения, можно представить в следующем виде [92]:

$$\sigma_{\phi} = \frac{1}{L} e \mu_{\text{д}} \tau \beta N_0 [1 - \exp(-kd)] \quad (2.3)$$

Здесь  $N_0$  - число фотонов, падающих на единицу поверхности образца за одну секунду,  $d$  - толщина образца,  $\beta$  - описывает эффективность процесса генерации, т.е. число носителей тока созданных одним поглощенным фотоном,  $\mu_{\text{д}}$  - дрейфовая подвижность дырок, и  $\tau$  - рекомбинационное время жизни,  $e$  - заряд электрона,  $k$  - коэффициент поглощения. Экспоненциальный член описывает поглощение света в толщине образца данного материала.

Во всех случаях измерение темновой проводимости  $\sigma_m$  и фотопроводимости  $\sigma_{\phi}$  проводилось в режиме постоянного тока, т.е. использовался случай малого нагрузочного сопротивления  $R_n \ll R_m R_{\phi}$ , где  $R_n$  - сопротивление нагрузки,  $R_m$  - сопротивление образца в темноте,  $R_{\phi}$  - сопротивление образца при освещении. Поскольку в качестве сопротивления нагрузки использовались калибровочные сопротивления

электрометрического усилителя, погрешность измерений за счет разброса сопротивлений нагрузки  $R_n$  не превышала 1 %. Удельная фотопроводимость образца  $\sigma_{y\phi}$  вычислялась по известной из курса общей физики формуле.

Фотопроводимость возникает при возбуждении только таким излучением, когда энергия фотонов превышает некоторое пороговое значение. При собственном поглощении пороговая энергия определяется шириной запрещенной зоны, а при примесном - энергией активации соответствующего уровня примесного центра [92].

На рисунках 2.18 и 2.19 представлено спектральное распределение фототока для тонких халькогенидных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  для случая, когда на верхний алюминиевый электрод подается прямое, а потом обратное напряжение. Из рисунков видно, что при добавлении олова в базовое стекло, кривые спектрального распределения смещаются в область меньших энергий, что говорит о происходящих в них фотоструктурных преобразованиях. Кроме того кривые спектрального распределения фототока ассоциируются с краем фундаментального поглощения. Линия, проведенная вдоль низкоэнергетического спада спектральной кривой фототока, дает значение ширины запрещенной зоны.

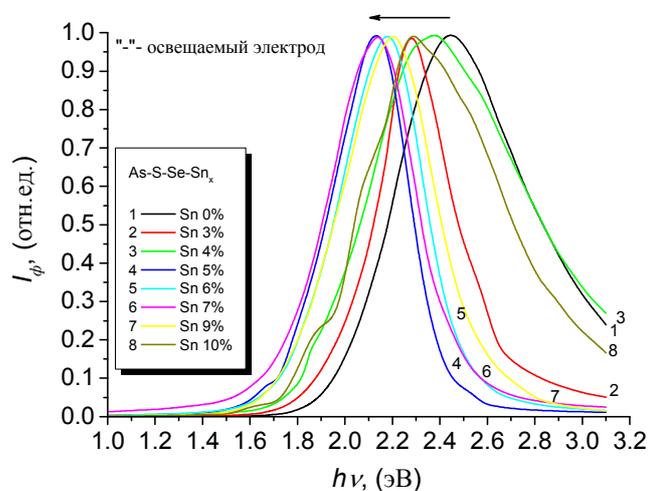


Рис. 2.18. Спектральное распределение фототока для тонких пленок ХСП  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  («-» на освещаемом электроде).

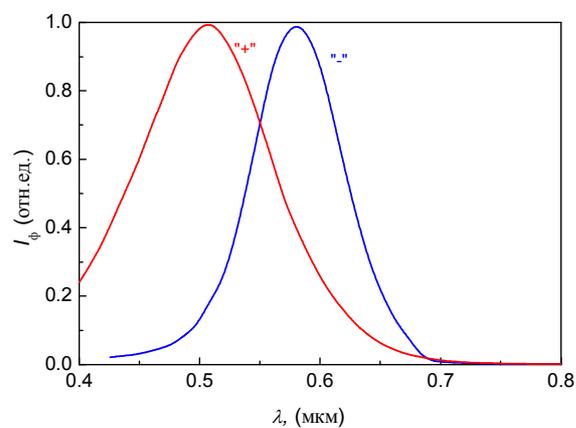


Рис. 2.19. Спектральное распределение фототока для тонкой пленки ХСП  $As_4S_3Se_3$  при «-» и «+» освещаемых электродах.

Все кривые спектрального распределения фотопроводимости исследуемых материалов строились с учетом спектрального распределения источника света (галогенная

лампа). Для этого измерялось спектральное распределение интенсивности источника света с помощью термоэлемента РТН-10.

После этого строились нормализованные кривые спектрального распределения фотопроводимости в координатах:

$$\log \left[ \frac{I_{\phi}}{N_0} \right] \sim f(h\nu), \quad (2.4)$$

где  $N_0$  – величина сигнала, снятого с термоэлемента при соответствующей длине волны источника света.

Так как исследуемый спектральный интервал ( $h\nu = 0,95 \div 3,1$  эВ) соответствует области края оптического поглощения, и в этой области коэффициент поглощения  $k$  изменяется на 4-5 порядков, то кривые распределения фотопроводимости удобно анализировать в приближении сильного и слабого поглощения.

В области сильного поглощения  $\exp(-kL) \ll 1$ , поглощение света происходит вблизи поверхности образца, и фотопроводимость определяется выражением:

$$\sigma_{\phi} = \frac{1}{L} \cdot e\mu_d \tau \beta N_0 \quad (2.5)$$

В этой области энергий падающих фотонов при отсутствии сильной поверхностной рекомбинации, фотопроводимость слабо зависит от энергии фотонов возбуждающего света, что дает возможность определения произведения  $\beta\mu_d\tau$ , которое является характеристикой фоточувствительности полупроводникового материала.

В приближении слабого поглощения, когда  $\exp(kL) \approx 1 - kL$  из выражения (2.5) получаем:

$$\sigma_{\phi} = e\mu_d \tau \beta k N_0 \quad (2.6)$$

Из соотношения (2.6) следует, что в области слабого поглощения зависимость спектра фотопроводимости от энергии падающих фотонов определяется коэффициентом поглощения  $k$ , так как произведение  $\beta\mu_d\tau$  в этой области слабо зависит от воздействующей световой энергии [93]. Это дает возможность при определенных условиях использовать спектры фотопроводимости для расчета спектров оптического поглощения пленок в области малого поглощения. В таблице 2.3 представлены некоторые электрические и фотоэлектрические параметры для исследуемых тонких аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Низкоэнергетический участок из зависимости  $\log(I_{\phi}/N_0)$  соответствует Урбаховскому “хвосту” коэффициента поглощения. Для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  по спектрам фотопроводимости было использовано правило Мосса.

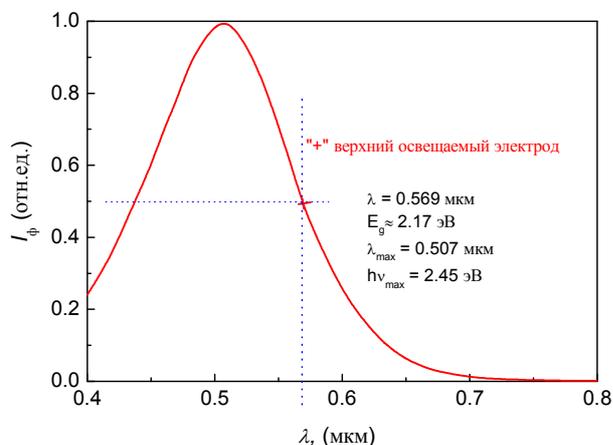


Рис. 2.20. Спектральное распределение фототока  $I_{\phi}=f(\lambda)$  для аморфных тонких пленок  $As_4S_3Se_3$ .

Таблица 2.3. Электрические и фотоэлектрические параметры тонких аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Состав аморфного слоя $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , $x=$	Проводимость в темноте $\sigma_T$ , $Om^{-1}cm^{-1}$ (“+” на верхнем Al-электроде)	Положение максимума фотопроводимости, эВ (“+” на верхнем Al-электроде)	Положение максимума фотопроводимости, эВ (“-“ на верхнем Al-электроде)
0	$2,78612 \cdot 10^{-14}$	2,45	2,14
0,01	$2,95727 \cdot 10^{-14}$	2,40	2,10
0,02	$3,5080 \cdot 10^{-14}$	2,31	2,09
0,03	$3,95727 \cdot 10^{-14}$	2,28	2,17
0,04	$6,63344 \cdot 10^{-14}$	2,37	2,28
0,05	$8,4403 \cdot 10^{-14}$	2,13	2,07
0,06	$5,47727 \cdot 10^{-14}$	2,18	2,09
0,07	$7,64533 \cdot 10^{-14}$	2,14	2,09
0,08	$7,20741 \cdot 10^{-14}$	2,18	2,10
0,09	$5,00741 \cdot 10^{-14}$	2,21	2,13
0,10	$1,65799 \cdot 10^{-14}$	2,22	2,20

Обычно в халькогенидных стеклах край поглощения шире, чем у их кристаллических аналогов и это вызвано широким распределением энергии электронных состояний в запрещенной зоне из-за наличия беспорядка в структуре и дефектов. Распределение локализованных состояний полупроводника, включая и запрещенную зону  $E_g$ , зависит от структуры исследуемого материала [94]. Использование хорошо известного метода (Мосса) для определения ширины запрещенной зоны полупроводника по длинноволновому краю спектра фотопроводимости, при котором светочувствительность достигает половину значения максимума (рис. 2.20).

Было замечено, что фототок выше при положительной полярности освещаемого верхнего электрода (Рис.2.21), и максимум спектрального распределения фототока смещается в область с более низкой энергией фотонов. При отрицательной полярности на верхнем освещаемом электроде фототок снижается после достижения максимума. Это обусловлено наличием высокой концентрации центров рекомбинации на поверхности образца. С ростом энергии падающих фотонов растет поглощение в приповерхностном слое образца, так как свет при определенных длинах волн соответствующих краю поглощения уже не проникает вглубь образца. Таким образом, неравновесные носители заряда не могут генерироваться в глубине ХСП, а только на его поверхности, где и рекомбинируют в приконтактной зоне. С другой стороны снижение фототока при отрицательной полярности освещаемого электрода также может быть вызвано наличием большого количества структурных дефектов, как показано в работе [95]. При положительной же полярности на верхнем освещаемом электроде наоборот, фототок продолжает расти, хоть и в меньшей степени, с ростом энергии падающих на образец фотонов. Это, во-первых, демонстрирует наличие дырочной проводимости в ХСП данного состава, а, во-вторых, при освещении образца сгенерированные «+» неравновесные заряды продолжают проникать вглубь образца вдоль поля к противоположному отрицательно заряженному электроду и, соответственно, что вызовет рост фототока.

По этой причине, очевидно, что неравновесные носители заряда, когда достигают поверхности, могут быть захвачены локальными центрами и процесс рекомбинации происходит быстрее, чем в объеме образца. Вероятность того, что неравновесные носители заряда достигают поверхности больше, для случая, когда падающий свет поглощается в тонком приповерхностном слое тонкой пленки, например, при высоких коэффициентах поглощения. По этой причине мы наблюдаем спад фоточувствительности в области высоких энергий. Кроме этого в области коротких длин волн коэффициент поглощения увеличивается, и соответственно, количество локализованных состояний

участвующих в оптических переходах также увеличивается. На рисунке 2.21 представлены нормализованные кривые спектрального распределения фототока  $\log(I_{\phi}/N_0)=f(h\nu)$  для аморфной тонкой пленки  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$ . Подобная зависимость выявлена для всех аморфных тонких пленок композиции  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ .

По результатам экспериментов было замечено, что с ростом концентрации Sn в аморфных тонких пленках  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ , максимум фототока  $I_{\phi}(\text{max})$  снижается по сравнению с базовым стеклом. Для значения оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  наблюдается тенденция к ее уменьшению (Рис.2.22), что находится в хорошей корреляции с данными по нахождению  $E_g$  спектрофотометрическим методом.

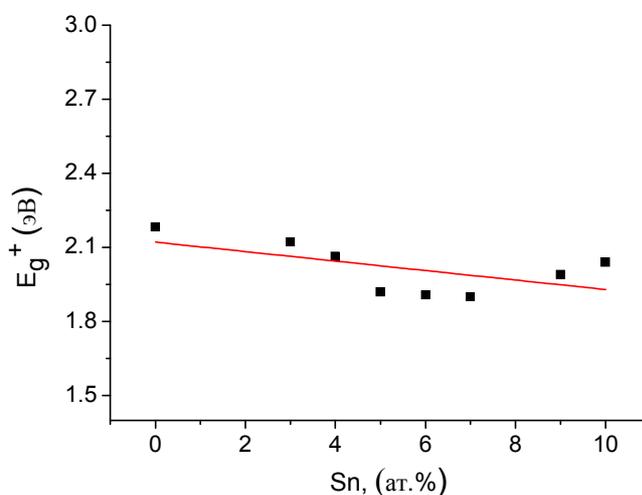


Рис.2.22. Зависимость запрещенной зоны  $E_g^+$  от концентрации Sn в аморфных тонких пленках  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Также было отмечено некоторое снижение фоточувствительности аморфных тонких пленок  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  при введении атомов Sn в базовое стекло системы As-S-Se, что наблюдается для всех Sn-содержащих стекол.

## 2.6. Рамановская спектроскопия

Исследование влияния химического состава на локальную структуру материалов ХСП являлось одной из основных целей настоящей работы. Общеизвестно, что одним из эффективных методов исследования структуры некристаллических веществ является рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [96]. Анализ колебательных спектров указанных веществ позволяет получить полезную

информацию о типе химической связи, а также о наличии каких-либо структурных единиц и т.д. Это, прежде всего, связано с тем, что в отличие от кристаллических веществ, где из-за выполнения правил отбора малое число колебательных движений создают дискретные линии, в аморфных телах вследствие нарушения правил отбора, связанного с неупорядоченностью материала, все типы колебаний становятся оптически активными [97]. Данная часть работы посвящена исследованию спектров комбинационного рассеяния света в системах ХСП As-S, As-Se, и As-S-Se-Sn.

Рамановская спектроскопия массивных халькогенидных стекол и тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  была выполнена с помощью прибора Horiba LabRam 800 с CW излучением на длине волны  $\lambda=532$  нм, в спектральном диапазоне  $\nu=100-900$   $cm^{-1}$  при мощности лазера 0,02 мВт. Спектры комбинационного рассеяния были измерены для массивных образцов, свеженапыленных и облученных тонких пленок, изучаемых составов.

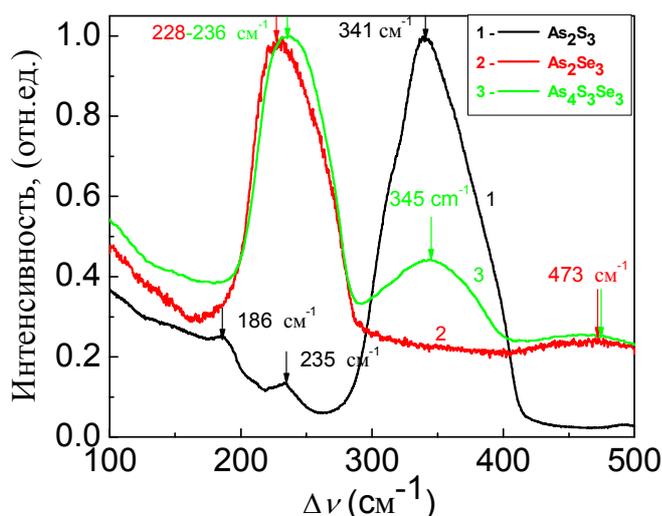


Рис.2.23. Спектры комбинационного рассеяния массивных халькогенидных образцов  $As_2S_3$  (1),  $As_2Se_3$  (2),  $As_4S_3Se_3$  (3) [98].

Облучение аморфных халькогенидных стекол было выполнено галогеновой лампой ( $\lambda=400\div700$  нм), как и в случае исследования края поглощения в зависимости от времени облучения образцов (от 5÷15 мин.)

Рисунок 2.23 иллюстрирует спектры комбинационного рассеяния, полученные авторами [98] для массивных халькогенидных образцов  $As_2S_3$  (1),  $As_2Se_3$  (2), и  $As_4S_3Se_3$  (3), которые находятся в хорошей корреляции с полученными нами результатами (Рис. 2.24). Видно, что спектр комбинационного рассеяния для стекла  $As_4S_3Se_3$  (Рис. 2.23 кривая

3) содержит две широкие полосы расположенные вблизи частот  $\nu=236 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=345 \text{ см}^{-1}$ , которые, как было найдено из библиотек данных, соответствуют главным колебательным модам стеклообразных,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Рис. 2.23, кривые 1 и 2), и приписываются симметричным валентным колебательным модам пирамид  $\text{AsSe}_{3/2}$  и  $\text{AsS}_{3/2}$ , соответственно [98, 99].

Как видно из рисунка 2.25 примесь олова в принимающем стекле смещает основные полосы, расположенные на частотах  $\nu=236 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=345 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область спектра, что приводит к появлению новой вибрационной полосы, расположенной вблизи частоты  $\nu=185 \text{ см}^{-1}$ , что также наблюдалось и в случае состава  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  легированного 7,5 ат.% Sn [100].

Также было отмечено влияние примеси олова на форму и интенсивность полос, то есть полосы уширяются, в то время как интенсивность мод колебания падает. Такое поведение связано с появлением в исследуемом материале новых структурных единиц.

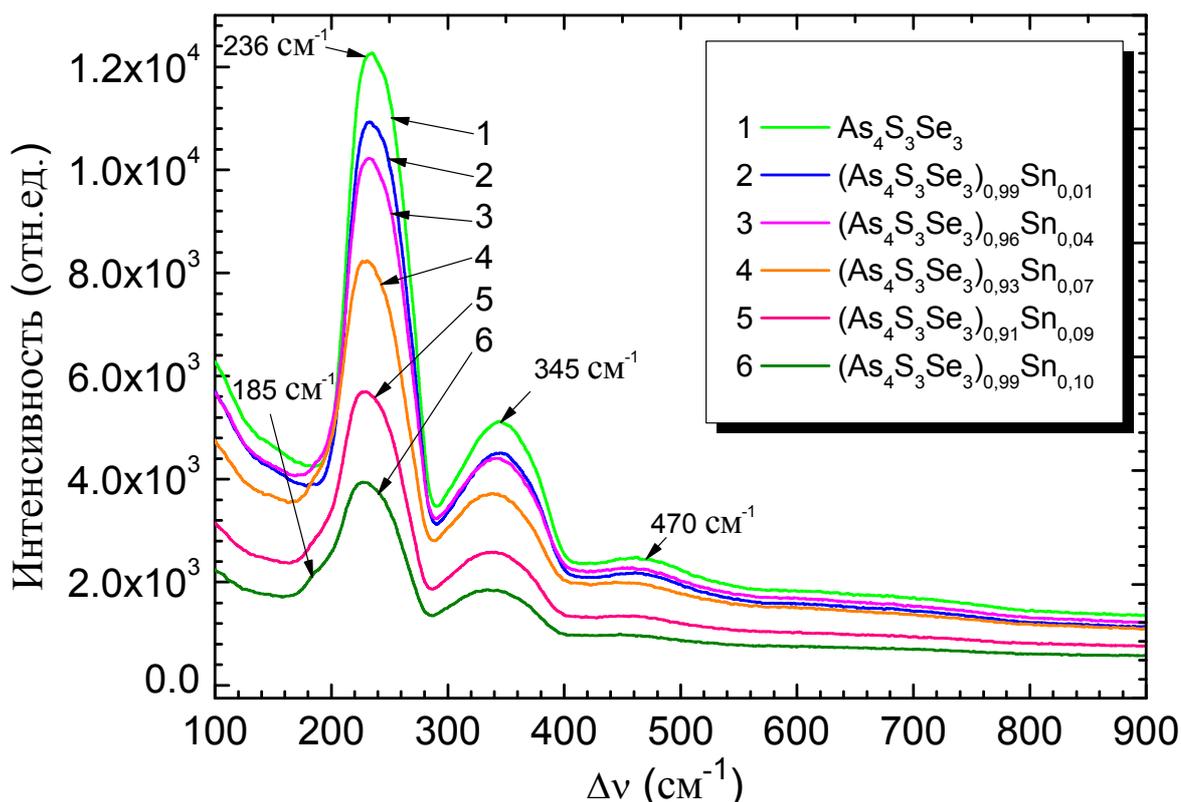


Рис. 2.24. Спектры комбинационного рассеяния для массивных образцов  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$ , и  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ .

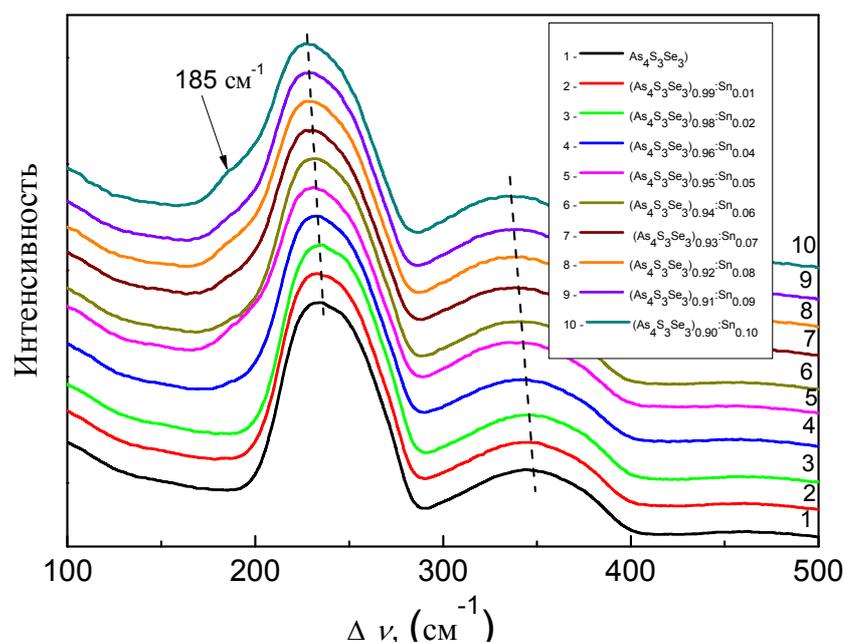


Рис.2.25. Нормализованные спектры комбинационного рассеяния массивных халькогенидных образцов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Известно, что каждый пик состоит из набора полос, соответствующих тем или иным химическим группам. Для идентификации химических единиц входящих в структуру ХСП был проведен аналитический анализ каждого из пиков. То есть каждый из пиков экспериментального спектра комбинационного рассеяния был разложен на отдельные лоренциановские кривые методом компьютерной подгонки («fitting») (рис. 2.26).

Видно, что каждая колебательная мода носит составной характер, то есть состоит из нескольких колебательных мод с соответствующими частотами. Пользуясь библиотеками данных, были найдены соответствующие частотам структурные единицы и представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Колебательные моды соответствующих химических групп для стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Колебательные моды	Частота $\nu$ , $cm^{-1}$
Кольца из атомов S-S, $S_8$	156, 220, 470
Тригональные пирамиды $AsSe_{3/2}$	235
As-S <sub>3</sub>	340
Тригональные пирамиды $AsS_{3/2}$	343
As-As	186, 223, 226
Цепочки -Se-Se-Se-	238
Тетраэдральные единицы $Sn(Se_{1/2})_4$	185
Группы O-H, C-C	≈500

В работах [97, 99] спектры комбинационного рассеяния показывают, что в  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  присутствуют структурные элементы, содержащие связи As—As, цепи —Se—Se—Se и кольца  $Se_8$ . Хотя в спектрах комбинационного рассеяния преобладают вибрационные полосы соответствующие стехиометрическим структурным единицам  $AsS_{3/2}$  и  $AsSe_{3/2}$ , в стеклах также присутствуют включения в виде структурных единиц  $As_4S_4$ ,  $As_4Se_6$ , и  $As_6Se_9$  и др. [101]. Было рассчитано, что смещения вибрационных полос расположенных вблизи  $\nu=236\text{ см}^{-1}$  и  $\nu=345\text{ см}^{-1}$  с ростом концентрации олова вплоть до 10 ат.% принимают значения  $\Delta\nu_1 \approx 8\text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_2 \approx 11\text{ см}^{-1}$ , соответственно (Рис. 2.27). В это же время растет полуширина пика (HWP) на величину  $\Delta\nu_{HWP} \approx 23\text{ см}^{-1}$  с ростом концентрации Sn (Рис.2.28).

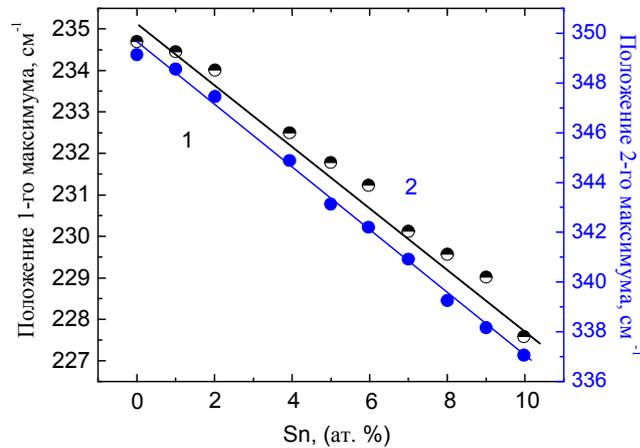


Рис.2.27. Зависимость расположения 1-го ( $\nu=236\text{ см}^{-1}$ , кривая 1) и 2- го ( $\nu=345\text{ см}^{-1}$ , кривая 2) полос в спектрах комбинационного рассеяния от концентрации Sn в массивных халькогенидных стеклах  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

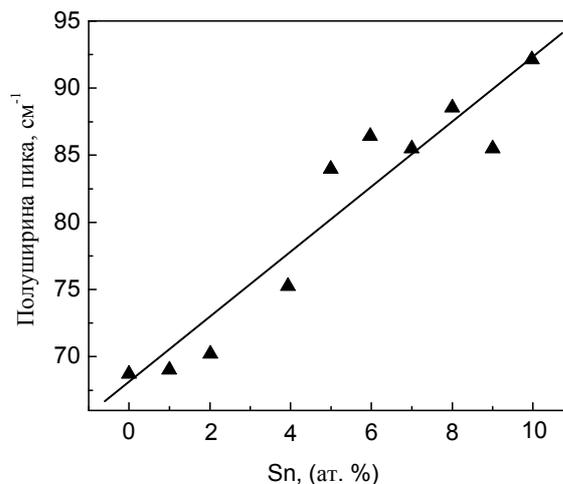


Рис.2.28. Зависимость полуширины полосы в спектрах комбинационного рассеяния (HWP) ( $\nu=236\text{ см}^{-1}$ ) массивных халькогенидных стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

## Peak Analysis

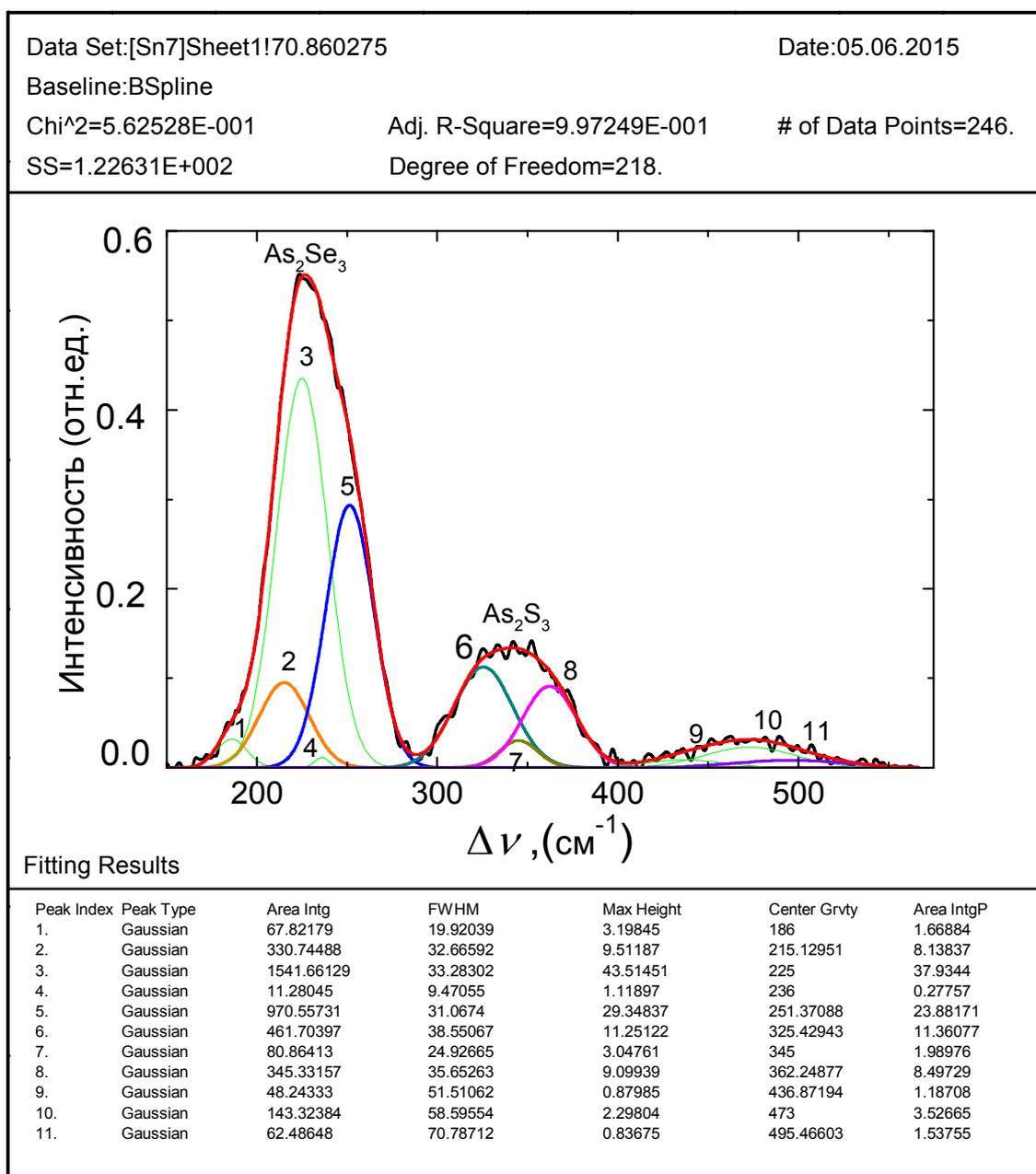


Рис. 2.26. Компьютерная подгонка (сплошная линия черного цвета) экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света по функциям Лоренца массивного халькогенидного образца  $(As_4S_3Se_3)_{0.99}Sn_{0.1}$ .

Спектры комбинационного рассеяния для аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  представлены на рисунке 2.29. Сравнивая рисунки 2.25 и 2.29 можно заметить, что эти спектры для аморфных пленок и массивных стекол схожи и имеют те же особенности.

Это же было получено и другими авторами (Стронский, Вылчек и др.[102]), которые предположительно связывают это с соблюдением упорядоченности в пределах нескольких координационных сфер в пленках и массивных образцах.

Как уже указывалось, допирование аморфных тонких пленок  $As_4S_3Se_3-Sn_x$  примесью олова смещает колебательные полосы расположенные вблизи  $\nu=236\text{ см}^{-1}$  и  $\nu=345\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область спектра, это же было продемонстрировано и с другими халькогенидными стеклами, фотолегированными атомами Ag и Cu [102]. Такое поведение было связано с образованием нормальных металл-халькогенидных ковалентных связей, что происходит с помощью диффузии металла на места дефектов в аморфной матрице. Другое объяснение состоит в формировании новых структурных единиц на основе Sn, например тетраэдров  $Sn(Se_{1/2})_4$  [98].

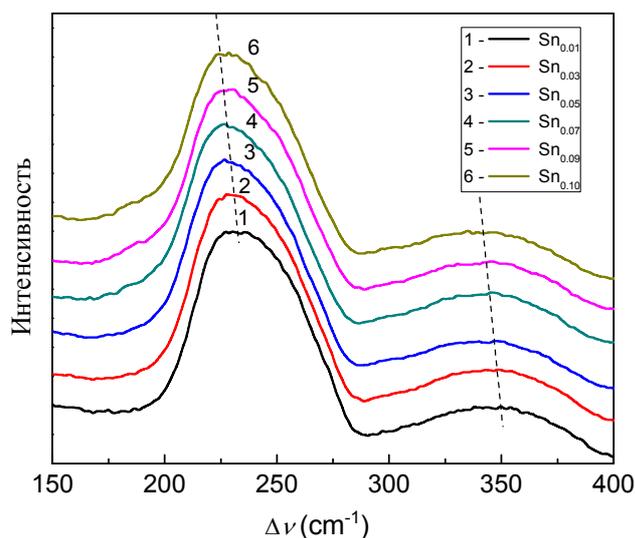


Рис.2.29. Нормализованные спектры комбинационного рассеяния для некоторых составов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  свеженапыленных тонких пленок.

Кроме смещения основных колебательных мод в область малых частот с ростом концентрации олова в системе  $As_4S_3Se_3$ , также наблюдалось уменьшение их интенсивности с ростом концентрации олова. Используя количественный анализ интенсивностей спектров комбинационного рассеяния света, позволило сделать вывод, что уменьшение интенсивности в спектрах легированных оловом тонких слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  обусловлено в основном различием в коэффициенте поглощения нелегированных и легированных слоев на длине волны возбуждающего излучения и разрушением некоторой части структурных единиц стекла.

Как показали расчеты, коэффициент поглощения легированных оловом слоев сульфаселенида мышьяка на длине волны лазерного излучения превышает коэффициент поглощения исходного слоя. Поэтому глубина полупроводникового слоя  $d$ , из которого возбуждается рассеяние, уменьшается и имеет вид:

$$d = \frac{1}{2\alpha}, \quad (2.7)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения слоя [103].

Разрушение некоторой части структурных единиц стекла связано с тем, что при введении ионов металла в халькогенидное стекло происходит некоторое расширение аморфной матрицы. Именно вследствие возникающих напряжений часть связей разрывается. При этом образуются оборванные связи атомов халькогена, которые участвуют в формировании нормальных ковалентных связей металл-халькоген. Образование таких связей происходит за счет обобществления электрона оборванной связи атома халькогена и валентного электрона атома металла [103].

Формирование нормальных ковалентных связей происходит также при диффузии ионов олова в места, где изначально уже существуют дефекты стекла. После образования нормальной ковалентной связи атом олова не остается однокоординированным, так как соседние атомы халькогена могут понизить энергию электронов неподеленных пар за счет их перехода на вакантные орбитали атома металла.

Спектры КР для аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  были измерены до и после их облучения галогеновой лампой ( $\lambda=400\div 700$  нм). В качестве примера на рисунке 2.30 представлен спектр комбинационного рассеяния для свеженапыленной аморфной тонкой пленки состава  $(As_4S_3Se_3)_{0.93}Sn_{0.07}$  (кривая 1), засвеченной в течении 5 минут (кривая 2) и засвеченной в течении 15 минут (кривая 3). Зарегистрированные спектры КР подобны тем, что представлены для засвеченных аморфных  $As_{40}S_{20}Se_{20}$  тонких пленок [104].

Было замечено, что засветка уменьшает интенсивность главной колебательной моды и несколько смещает ее в высокочастотную область. Как было отмечено в [104], структура спектров КР аморфных тонких пленок полученных испарением, отличается от стекла того же состава, и молекулярная структура может быть представлена в виде матрицы, которая состоит из пирамидальных единиц  $AsS_{3/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$  и  $AsS(Se)_{2/2}$ . Эта матрица также может содержать значительное количество  $As_4S(Se)_4$  и  $S(Se)_n$  фрагментов, которые содержат гомополярные связи As-S и S(Se)—S(Se).

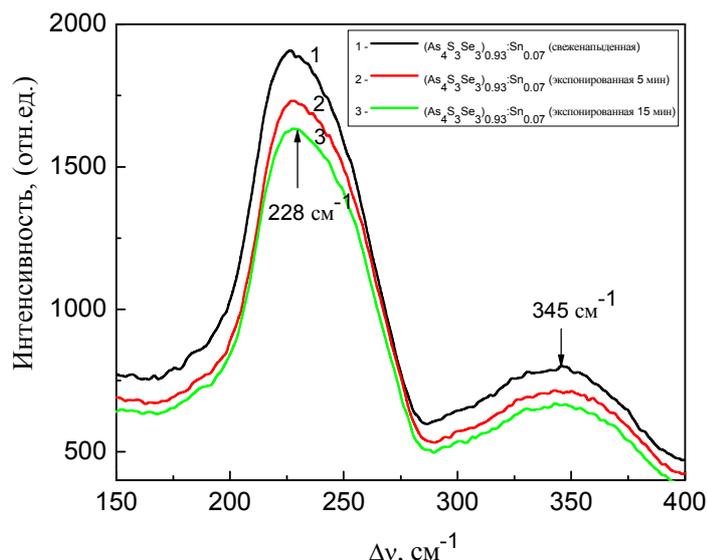


Рис. 2.30. Спектры комбинационного рассеяния для свеженапыленной тонкой пленки  $(As_4S_3Se_3)_{0.93}Sn_{0.07}$  (1), экспонированной в течении  $t=5$  мин. (2) и  $t=15$  мин. (3).

Кроме этого, в структуре аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  могут быть представлены и другие структурные единицы, такие как тетраэдры  $Sn(Se_{1/2})_4$ , квази-октаэдры  $SnSe$  и кластеры  $SnSe_2$ . Подобное было продемонстрировано для аморфных тонких пленок  $As_2Se_3:Sn_x$  при рентгеновской дифракции, дифференциальной модуляции сканирующей калориметрии (MDSC) и измерениях мессбауэровской спектроскопии [105].

Наличие структурных единиц, содержащих гомеоплярные связи в структуре свеженапыленных аморфных тонких пленок  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  и  $As_4S_3Se_3$  можно объяснить реакцией термической диссоциации при испарении. Например, для  $As_2S_3$  эта реакция может быть представлена в виде [101]:



где нестехиометрические единицы  $As_4S_4$  содержат гомеоплярные связи  $As-As$ . Из-за быстрой конденсации пара на холодную стеклянную подложку, эти структурные единицы замораживаются в структуре свеженапыленных аморфных пленок, и именно они несут ответственность за фоточувствительность и за процесс фотопотемнения в этих пленках [103]. Концентрация гомеоплярных связей, которая выше в структуре свеженапыленных аморфных пленок, снижается под воздействием света, и структура аморфной тонкой пленки становится ближе к структуре объемного стекла, как было показано в [104] для аморфных  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  тонких пленок. После засветки аморфной тонкой пленки происходит реакция полимеризации:



Этот процесс полимеризации, можно обратить термическим отжигом, как это было показано для аморфного материала  $\text{As}_2\text{S}_3$  [99, 106].

## 2.7. Выводы по главе 2

В результате рентгенофазового анализа пленок был идентифицирован изучаемый материал и установлена фаза материала. Замечено, что изменение концентрации Sn в стеклах  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  существенно не влияет на форму первого дифракционного пика (FSDP). Угловое положение FSDP немонотонно зависит от концентрации Sn, что вызвано неупорядоченностью в структуре характерной для стеклообразных материалов, которая уже начинает проявляться в среднем порядке. Интенсивность FSDP носит нелинейный характер по мере изменения концентрации примеси Sn. Влияние атомов олова в значительной мере отразилось на 3-ем дифракционном максимуме, что проявилось в появлении новых структурных единиц типа Sn-Se.

Наноиндентированием было установлено, что добавление олова в базовое халькогенидное стекло  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  приводит к изменениям механических свойств, а именно значения механического напряжения и модуля Юнга, связанных предположительно с изменением плотности и компактности упаковки атомов в стекле. Добавление атомов Sn уменьшает эластичность этого материала и, соответственно, увеличивает механическое напряжение или микротвердость.

Наблюдаемые изменения спектров пропускания, измеренные в ближнем и среднем ИК диапазонах, связаны с взаимодействием части введенной примеси металлических ионов с примесями присущими базовому стеклу, таких как атомы водорода, кислорода и углерода. Эти взаимодействия приводят к снижению относительной интенсивности полос поглощения в принимающем стекле, связанных с группами O-H, S-H, As-O и As-H. Также было обнаружено, что легирование халькогенидных стекол  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  примесью олова существенно снижает интенсивность некоторых полос поглощения, расположенных на частотах  $\nu=1590 \text{ см}^{-1}$  (S-H),  $3516 \text{ см}^{-1}$  и  $3610 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Было показано, что характер и положение спектров фотопроводимости зависит от полярности верхнего освещаемого электрода и от химического состава исследуемого материала. Замечено, что фототок выше при положительной полярности освещаемого верхнего электрода, что подтверждает наличие дырочной проводимости, которая присуща

ХСП. Также было обнаружено, что фотопроводимость несколько уменьшается с ростом концентрации олова. Применяя правило Мосса к спектрам фотопроводимости, было найдено, что значение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  уменьшается с ростом содержания олова. Кроме того было зафиксировано смещение максимума спектрального распределения фототока в область с более низкой энергией фотонов. Это смещение свидетельствует о расширении спектра фоточувствительности изучаемого материала. При низкой энергии возбуждающих фотонов в широком интервале значений фототока наблюдается близкий к экспоненциальному спад фототока, отвечающий уменьшению коэффициента поглощения вместе с энергией фотона возбуждения.

В результате исследования спектров комбинационного рассеяния было установлено, что добавление олова в базовое стекло системы As-S-Se влияет на положение, интенсивность и полуширину колебательных мод спектров. Смещение основных колебательных мод в спектрах комбинационного рассеяния в область низких частот привело к появлению новой колебательной моды расположенной на частоте  $\nu=185\text{см}^{-1}$ , соответствующей новой тетраэдрической структурной единице типа  $\text{Sn}(\text{Se}_{1/2})_4$ . Наблюдаемое уменьшение интенсивности спектров комбинационного рассеяния вместе с их уширением обусловлено разрушением более слабых химических связей и образованием других связей и новых структурных единиц в стекле.

Было замечено, что экспонирование аморфных тонких пленок  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$  также уменьшает интенсивность основных максимумов в спектре комбинационного рассеяния и несколько смещает их в низкочастотную область.

### 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СЛОЕВ $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

В Главе 3 представлены экспериментальные результаты исследования оптического краевого поглощения (край Урбаха) и их интерпретация, из спектров оптического пропускания аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  спектроскопическим методом определены оптические постоянные и их изменение под воздействием внешних факторов, установлена их зависимость от концентрации примеси олова в базовом стекле  $As_4S_3Se_3$ . Также было проведено исследование фотоиндуцированного поглощения в аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , описан механизм процесса фотопотемнения и установлена зависимость параметров затянутой экспоненты от концентрации атомов Sn в халькогенидном стекле.

#### 3.1. Оптическое краевое поглощение массивных образцов и тонких аморфных халькогенидных пленок $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

Важнейшими характеристиками спектра пропускания, определяющими комплекс оптических свойств стеклообразных халькогенидных материалов, являются положение, и форма границы фундаментального поглощения ХСП, которые сложным образом зависят от внешних воздействий (температуры, механической нагрузки, облучения и т. д.).

Результаты исследований регистрирующих сред на основе халькогенидных стеклообразных полупроводниковых материалов показывают, что под действием электромагнитного излучения (лазерный луч, электронный луч, некогерентное излучение от обычных источников света) в результате протекания в материале сложных физико-химических процессов, стеклообразная среда изменяет свои базовые оптические свойства такие, как положение края оптического поглощения, коэффициенты пропускания, отражения, преломления, ширина оптической щели и другие. Экспериментально замечено, что обычно край полосы поглощения у облученного материала ХСП системы As-S, As-Se, As-S-Se [100,106] сдвигается в сторону длинных волн, что связано с модуляцией оптических параметров и соответственно с фотопотемнением. Также из практики замечено, что халькогенидные стекла обладают различными значениями положения края поглощения зависящего от компонентов, содержащихся в этих структурах [100].

Изучение поведения положения края основного поглощения исследованных образцов системы As-S-Se-Sn показало его зависимость от состава стекла, а именно от содержания олова в нем. Увеличение концентрации олова смещает коротковолновой край

поглощения в ИК область, как для тонких пленок ( $d \approx 2$  мкм), так и для массивных образцов ( $d \approx 2,5$  мм) (Рис.3.1 и 3.2). Также было замечено незначительное уменьшение пропускания с ростом концентрации олова в базовом стекле.

Можно предположить, что олово уменьшает ширину оптической запрещенной зоны по причине образования дополнительных уровней вблизи края валентной зоны, тем самым сужая границы запрещенной зоны, размывая край оптического пропускания и смещая его в красную область спектра [107].

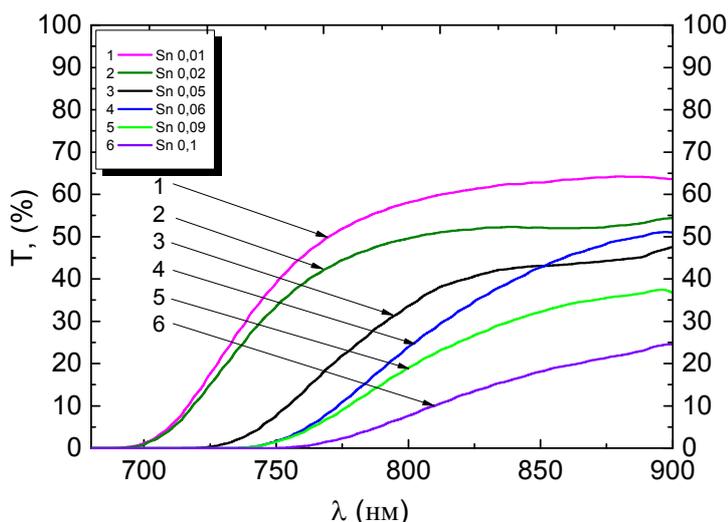


Рис. 3.1. Спектры пропускания массивных образцов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

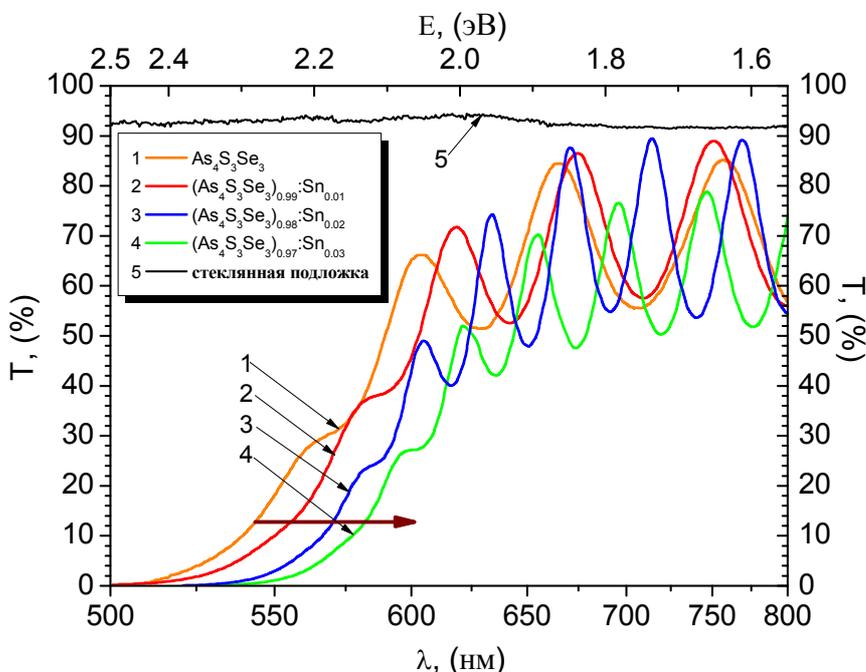


Рис 3.2. Спектры пропускания тонких халькогенидных пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Известно, что край оптического поглощения в халькогенидных стеклах характеризуется коэффициентом поглощения  $\alpha$ , который характерно для них растет с увеличением энергии фотонов (спектральное правило Урбаха [108]). Оптические фотоны с энергией меньше ширины запрещенной зоны поглощаются слабо, и для них материал является более прозрачным. То есть для энергий  $h\nu \leq E_g^{opt}$  халькогенидный материал прозрачен и может быть использован, к примеру, для инфракрасной оптики, в качестве оптических волокон.

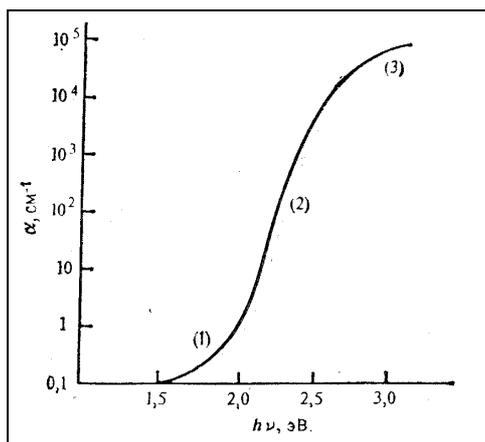


Рис.3.3. Спектр оптического поглощения с тремя основными областями [109].

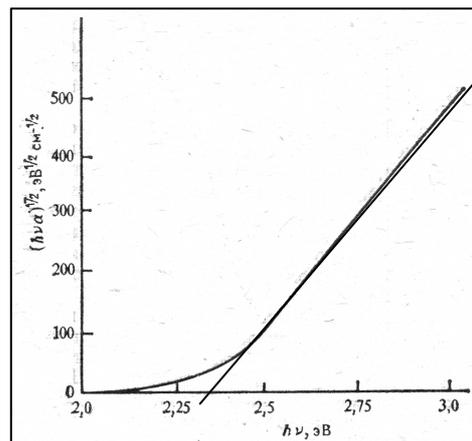


Рис.3.4. Спектральная кривая поглощения для тонких пленок  $As_2S_3$  [109].

На рисунке 3.3 представлен типичный спектр поглощения для  $As_2S_3$ , который получил Косек и Тауц [109]. Подобный вид кривой характерен для всех стеклообразных халькогенидных полупроводников. Спектр поглощения условно делится на 3 области:

- 1) область с малым коэффициентом поглощения  $\alpha \geq 10^2 \text{ cm}^{-1}$ , которая характеризует наличие поглощения на дефектах и примесях;
- 2) урбаховский экспоненциальный хвост, который перекрывает интервал изменения величины коэффициента поглощения в пределах четырех-пяти порядков, и для которых наклон почти не зависит от температуры (за исключением высоких температур);
- 3) область сильного поглощения, обусловленная оптическими переходами между валентной зоной и зоной проводимости. Она описывается степенным законом:  $\alpha = (h\nu - E_g^{opt})^r / h\nu$ , из которого может быть получена «оптическая» запрещенная зона  $E_g^{opt}$  по методу Тауца [110]. Параметр  $r$  обычно равен 2, если строится зависимость  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  от  $h\nu$  для области сильного поглощения  $As_2S_3$ , как это сделано на рисунке 3.4. Экстраполируя линейный участок кривой на рисунке 3.4, можно получить ширину «оптически» запрещенной зоны  $E_g^{opt} \approx 2,35 \text{ эВ}$ , которая соответствует разности величин  $E_c$  и  $E_v$ .

Интерпретацию этих участков экспериментальной кривой поглощения рассмотрел Тауц [110]. Считается, что поглощение на участке (3) обусловлено переходами из расширенных состояний возле вершины валентной зоны на расширенные состояния в зоне проводимости.

Для изучения края оптического поглощения и его изменения под действием внешних факторов (засветка, термический отжиг) был подобран источник света с энергией возбуждающего излучения  $h\nu \geq E_g^{opt}$ , а именно галогеновая лампа с ИК светофильтром ( $\lambda=400-700$  нм.). Измерения оптического пропускания проводились спектрофотометром SPECORD UV/VIS ( $\lambda=300\div 800$  нм), а термический отжиг проводился в вакуумной установке при  $t=100$  °С в течение часа.

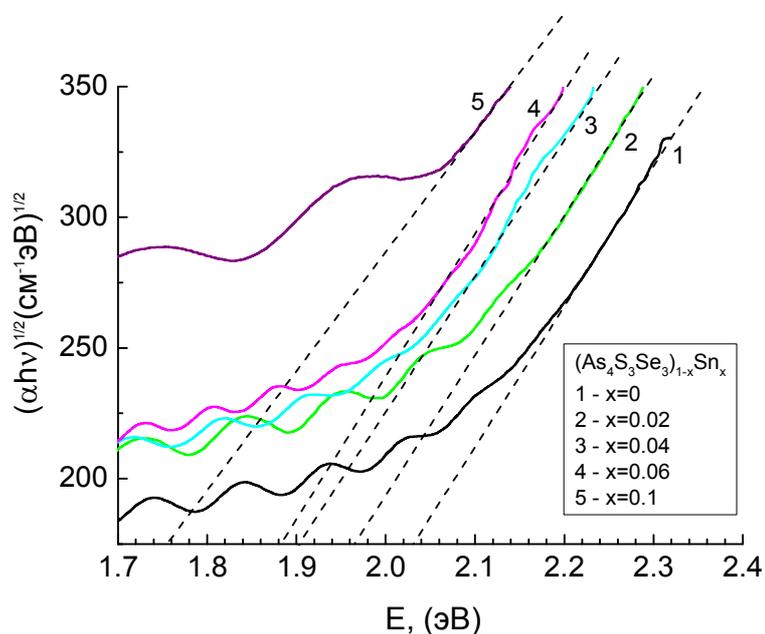


Рис. 3.5 Спектральные кривые поглощения тонких халькогенидных пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

На рисунке 3.5 представлены спектры оптического поглощения для халькогенидных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  в зависимости от энергии электромагнитного излучения. По спектрам видно, что с ростом концентрации олова оптическое поглощение для данной длины волны увеличивается, что соответствует смещению края поглощения в длинноволновую область спектра. Вместе с этим происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны. Как отмечалось выше, это происходит из-за появления в ходе синтеза исследуемого материала новых тетраэдральных единиц типа  $Sn(Se_{1/2})_4$  и квазиоктаэдральных  $SnSe$  имеющих малую

ширину оптической щели порядка  $E_g \approx 1$  эВ [111], а также из-за заполнения атомами олова так называемых «оборванных связей» и свободных связей.

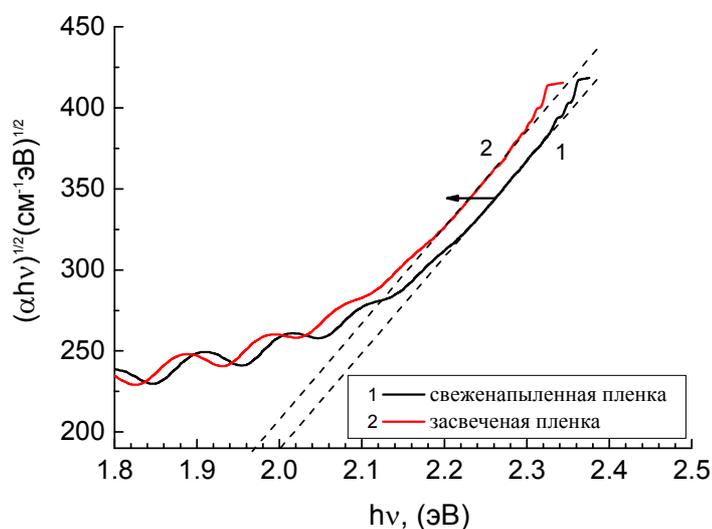


Рис. 3.6 Спектральная кривая поглощения для тонкой халькогенидной пленки  $(As_4S_3Se_3)_{0.99}:Sn_{0.01}$ : 1 – свеженапыленная пленка; 2 – экспонированная пленка

Рисунок 3.6 представляет спектральные кривые поглощения построенные в координатах Тауца  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ . Как видно, примесь олова в базовом стекле  $As_4S_3Se_3$  под действием световой экспозиции активным излучением увеличивает коэффициент поглощения  $\alpha$  и уменьшает оптическую ширину запрещенной зоны для всех образцов системы  $As_4S_3Se_3-Sn_x$  ( $x=0-10$  ат.%) на величину  $\Delta E_g^{opt} \approx 0.04$  эВ. Подобное изменение энергии наблюдалось и для аморфных пленок As-Se:Sn [105]. Эти особенности указывают на то, что добавление олова в халькогенидное стекло вызывает уширение хвоста электронных состояний в зоне проводимости и сдвигает край Урбаха в красную область спектра.

Кроме вышеперечисленных экспериментов был проведен эксперимент по термическому отжигу халькогенидных тонких пленок. В результате эксперимента не было замечено значительных изменений в спектре пропускания. В то же время структурные исследования показали стабилизирование атомной упаковки после термоотжига, то есть некоторой ее упорядоченности вследствие термоструктурных эффектов, что, как известно, улучшает механические свойства материалов. Это было также исследовано и для системы As-Se-Sn [2]. Результаты эксперимента говорят о термостабильности халькогенидных стекол, а следовательно об их перспективности для применения в оптоэлектронике и голографии.

## 3.2. Определение оптических констант аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ из спектров оптического пропускания.

В данном параграфе описан аналитический метод Сванепойла [112] для расчета основных оптических констант, который заложен в основу компьютерной программы PARAV [54]. Ниже приведена таблица 3.1 с рассчитанными оптическими параметрами.

### 3.2.1. Описание метода.



Рис.3.7 Система пленка-подложка.

Для вычисления оптических констант использовалась методика предложенная Р.Сванепойлом [112]. Этот метод достаточно прост и доступен, позволяет быстро вычислить оптические константы, а также толщину пленки с точностью до 1%, зависящей от точности значения коэффициента пропускания ( $T, \%$ ). Для нахождения точного значения показателя преломления необходимо для начала определить точные значения длин волн, соответствующих экстремумам коэффициента пропускания системы пленка-подложка.

Исследуемая пленка имеет толщину  $d$  и комплексный показатель преломления  $n=n-ki$ , где  $k$  – коэффициент экстинкции. Подложка (оптическое стекло) на несколько порядков толще пленки и ее показатель преломления  $s$ , коэффициент поглощения  $\alpha_s=0$ . Систему пленка-подложка окружает воздух с показателем преломления  $n_0=0$  (Рис. 3.7).

Вывод основных формул учитывает отражение на трех поверхностях границ раздела пленка- подложка. Спектр, полученный со спектрофотометра, грубо разделяется на 4 области (Рис. 3.8): область прозрачности ( $\alpha=0$ ), область слабого и среднего поглощения ( $\alpha>0$ ), область сильного поглощения ( $\alpha\gg 0$ ). Плавная кривая  $T_\alpha$  часто используется для нахождения  $\alpha(\lambda)$  с помощью нижеприведенных формул. Если толщина пленки ( $d$ ) постоянна, то интерференция порождает спектр, показанный сплошной (синусоидальной) линией на рисунке 3.8.

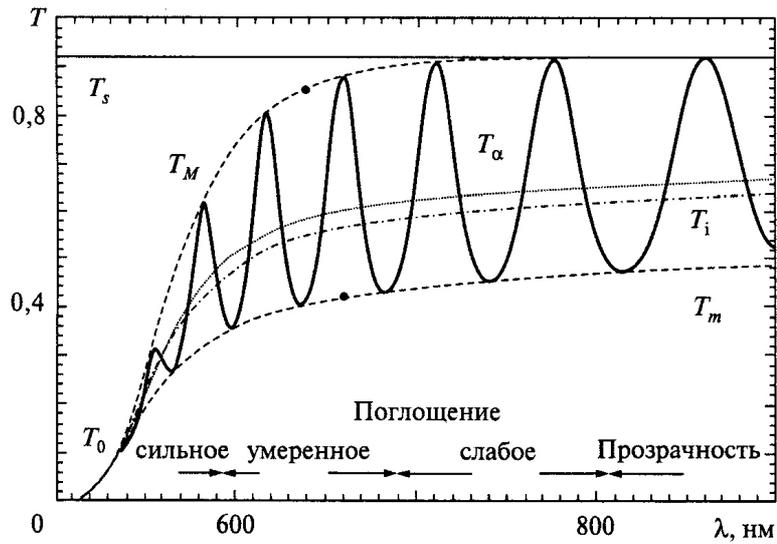


Рис.3.8. Спектр пропускания тонкой поглощающей пленки на толстой стеклянной подложке.

Область, имеющая синусоидальный вид, используется для определения оптических констант. Для стеклянной толстой подложки без пленки по спектру пропускания ( $T_s$ ) вычисляется показатель преломления по общеизвестной формуле:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2}, \quad (3.1)$$

где  $T_s$  - берется из спектра полученного спектрофотометром. Базовое уравнение интерференционных экстремумов записывается как:

$$2nd = m\lambda, \quad (3.2)$$

где  $m$  – целое число для максимумов, и полуцелое – для минимумов.

Пропускание  $T$  для случая на рисунке 3.8 это сложная функция:  $T = T(\alpha, \lambda, s, d, n)$ . Но если известно  $s$ , то это уравнение упрощается:  $T = T(x, n)$ , где  $x$  - поглощательная способность вещества. Выражение для пропускания имеет вид:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2}, \quad \text{где} \quad (3.3)$$

$$A = 16n^2s \quad (3.3a)$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (3.3б)$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2) \quad (3.3в)$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2) \quad (3.3г)$$

$$\varphi=4\pi nd/\lambda \quad (3.3д)$$

$$x=\exp(-\alpha d) \quad (3.3е)$$

Экстремумы интерференции записываются:

$$T_{\max} = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (3.4)$$

$$T_{\min} = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (3.5)$$

Для дальнейшего анализа,  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  рассматриваются как непрерывные функции  $\lambda$  и, следовательно,  $n(\lambda)$  и  $x(\lambda)$  [113], как это показано огибающими на рисунке 3.8. Для любой  $\lambda$ ,  $T_{\max}$  имеет соответствующее  $T_{\min}$ .

Поскольку полученный нами спектр исследуемых образцов не имеет области прозрачности ( $\alpha=0$  или  $x=1$ ) в измеренном промежутке длин волн, описание вычислений оптических констант будет приведено для областей среднего, слабого и сильного поглощения. В этих областях присутствует пропускание, но ослабленное, поэтому  $\alpha \neq 0$ ,  $x < 1$ .

Вычитая обратные величины (3.4) и (3.5), получим выражение независимое от  $x$ :

$$\frac{1}{T_{\min}} - \frac{1}{T_{\max}} = \frac{2C}{A} \quad (3.6)$$

Подставляя константы из (3.3) в (3.6), получим:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \text{ где} \quad (3.7а)$$

$$N = 2s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.7б)$$

Если  $n$  известно, константы из (3.3) – тоже, то можно вычислить,  $x$  преобразуя уравнения (3.4) и (3.5). В результате преобразований получаем:

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)}, \text{ где} \quad (3.8)$$

$$F = \frac{8n^2 s}{T_i}, \quad T_i = \frac{2T_{\max} T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}} \quad (3.9)$$

А коэффициент поглощения равен:

$$\alpha = -\frac{\ln(x)}{d} \quad (3.10)$$

В области сильного поглощения интерференционные полосы исчезают. Нет возможности вычислить независимо  $n$  и  $x$  в этой области только из спектров пропускания. Значения можно оценить, экстраполируя значения, вычисленные для других областей

спектра, а значения  $x$  - используя любую из четырех формул, представленных ранее, и соответствующих кривых. Для очень больших  $\alpha$  четыре кривые  $T_M (T_{max})$ ,  $T_\alpha$ ,  $T_i$  и  $T_m(T_{min})$ , конвергируют в одну кривую  $T_0$ . Если не учитывать интерференционные эффекты уравнение (3.3) может быть записано для  $x \ll 1$ :

$$T_0 \cong \frac{Ax}{B}$$

$$x \cong \frac{(n+1)^3(n+s^2)}{16n^2s} T_0, \quad (3.11)$$

где  $T_0$  – берется из спектра для края сильного поглощения.

Показатель преломления подложки можно определить, измеряя спектр пропускания подложки и используя уравнение для получения значений  $s$ :

$$T_s = \frac{2s}{(s^2 + 1)} \quad (3.12)$$

Для вычисления значений  $n$  в области слабого и среднего поглощения с использованием формулы (3.7а) необходимо получить значения  $T_{max}$  и  $T_{min}$  для различных длин волн. Рекомендуется использовать параболическую интерполяцию для ближайших трех точек, поскольку считается, что линейная аппроксимация недостаточно точна. Если  $n_1$  и  $n_2$  - показатели преломления для двух соседних максимумов или минимумов для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , из уравнения (3.2) следует что толщину слоя можно определить так:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.13)$$

Уравнение 3.13 очень чувствительно к ошибкам в значениях и не очень точное. Как правило, два последних экстремума спектра пропускания не рекомендуется использовать в уравнении (3.7а). Среднее значение толщины слоя  $\bar{d}_1$  совместно со значениями  $n_1$ , используется для определения порядковых номеров экстремумов из уравнения (3.2). Здесь происходит большое возрастание в точности при вычислении значения толщины  $d_2$  из уравнения (3.2), когда используются полученные точные целые или полуцелые значения  $m$  для каждой  $\lambda$ . Полученное среднее значение толщины слоя  $\bar{d}_2$  и значения  $m$  используются для вычисления  $n$  для каждой  $\lambda$ .

При расчете оптических констант предполагалась оптическая однородность исследуемых пленок. Если пленка не однородна по толщине, то максимумы и минимумы спектрального распределения коэффициента пропускания нельзя соединить плавной кривой. Это в свою очередь приводит к скачкообразному характеру дисперсионных

кривых оптических констант. Такая зависимость является своеобразным критерием оптической неоднородности исследуемой пленки.

Используя программу PARAV-V1.0, в основе работы которой заложен вышеописанный метод ([www.chalcogenide.eu.org](http://www.chalcogenide.eu.org)) (Рис.3.9), по спектрам пропускания были вычислены оптические константы такие как, коэффициент преломления  $n$ , коэффициент поглощения  $\alpha$ , оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g^{opt}$  и ее изменение  $\Delta E_g^{opt}$  для аморфных халькогенидных пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  свеженапыленных и после внешнего воздействия (засветкой и термическим отжигом).

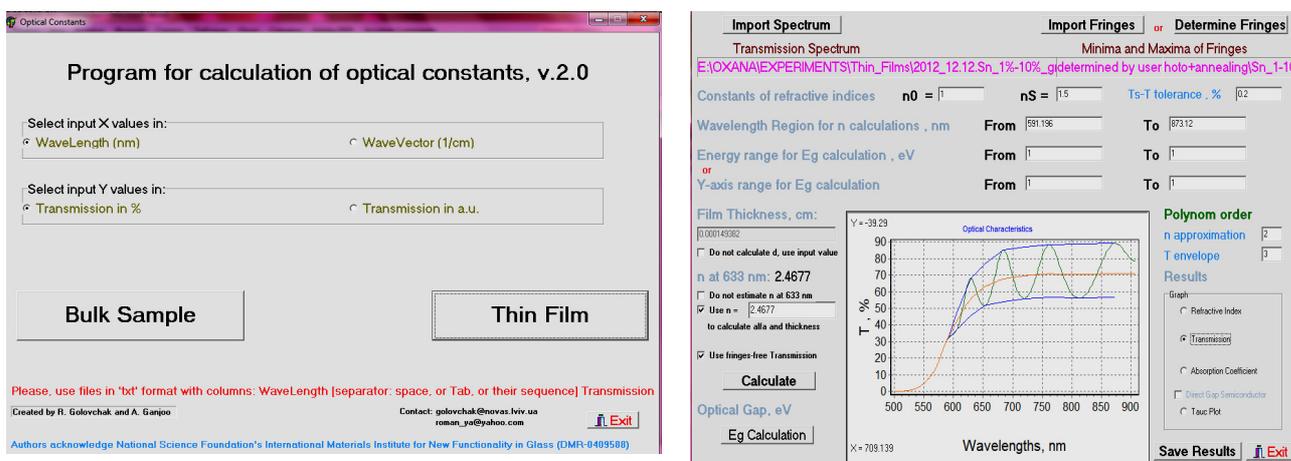


Рис. 3.9. Интерфейс программы PARAV-V1.0 для вычисления оптических констант халькогенидных пленок и массивных образцов.

На рисунке 3.10 представлены спектры пропускания для составов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ . Видно, что рост концентрации олова в халькогенидном стекле приводит к сдвигу фундаментального края поглощения в длинноволновую область и некоторому его размытию. Опираясь на модель электронной структуры материала ХСП, размытие краев скорее всего связано с флуктуациями заряженных примесей на локализованных состояниях в глубине запрещенной зоны [114].

Результаты экспериментальных (полученных непосредственно из спектров пропускания) и расчетных данных оптических констант для свеженапыленных образцов  $As_4S_3Se_3-Sn_x$  ( $x=0\div 10$  ат.%) при толщинах  $d=2\pm 0,2$  мкм (для  $\lambda=633$  нм) представлены ниже в таблице 3.1.

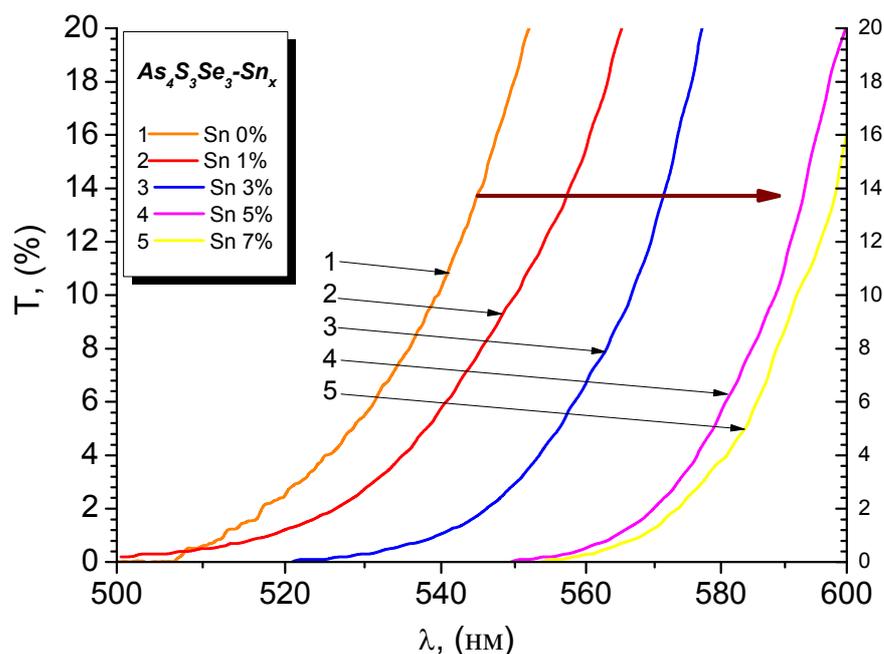


Рис.3.10. Спектры пропускания для тонких халькогенидных слоев системы  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Таблица 3.1. Оптические константы для составов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ . ( $x=0\div 10$ )

Состав $x, \%$	$As_4S_3Se_3-Sn_x$ ( $x=0\div 10$ ат. %).				
	$n, (\lambda = 633$ $нм), \pm 0.02$	$\Delta n \pm 0,01$	$E_g^{opt} \pm 0,02, \text{эВ}$	$\Delta E_g^{opt} \pm 0,01, \text{эВ}$	$\alpha, (\lambda = 633$ $нм), \text{см}^{-1}$
0	2,52	0,06	2,03	0,04	979
1	2,7		2		1069
2	2,8		1,96		1141
3	2,78		1,96		1146
4	2,67		1,9		1136
5	2,73		1,91		1187
6	2,8		1,88		1200
7	2,76		1,89		1319
8	2,77		1,76		2011
9	2,8		1,77		3215
10	2,87		1,75		4129

Как известно показатель преломления любой среды находится в непосредственной связи с диэлектрической проницаемостью данной среды. В оптике диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной, которая описывается дисперсионным соотношением.

Это дисперсионное соотношение в оптике описывается соотношением Крамерса-Кронинга[110]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \text{ где}$$

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\omega$  – частота излучения. А действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости определяют показатель преломления и показатель поглощения (оптические постоянные) данной среды, где:

реальная часть равна:  $\varepsilon' = n^2 - k^2$

мнимая часть равна:  $\varepsilon'' = 2nk$

коэффициент экстинкции:  $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$

коэффициент рассеяния:  $\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$

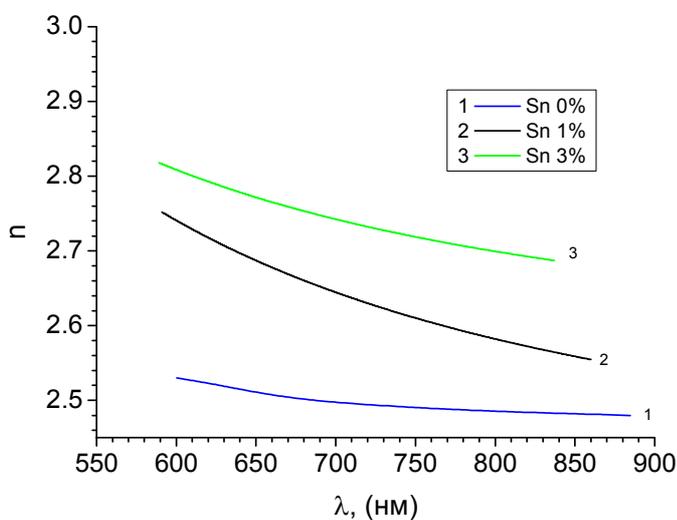


Рис.3.11. Дисперсионные кривые  $n=f(\lambda)$  для аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Рисунок 3.11 представляет дисперсию показателя преломления  $n=f(\lambda)$ . Из рисунка, во-первых, видно, что величина показателя преломления зависит от возбуждающей длины волны. Во-вторых, очевидно, что при росте концентрации олова в аморфных тонких слоях системы As-S-Se-Sn увеличивается значение показателя преломления  $n$  для данной длины волны. Значение показателя преломления на длине волны  $\lambda=633$  нм представлены в

Таблице 3.1. На рисунке 3.12 продемонстрирована зависимость показателя преломления  $n$  определенный на длине волны 633 нм для всех составов.

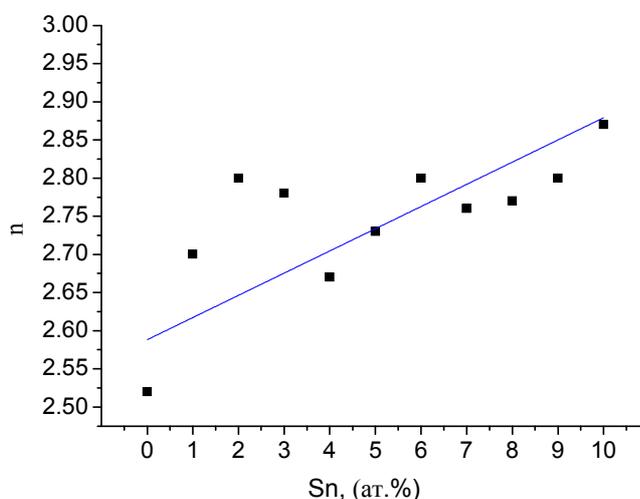


Рис. 3.12. Зависимость коэффициента преломления  $n$  от концентрации Sn в аморфных тонких пленках  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

На рисунке 3.13 представлена зависимость ширины оптической запрещенной зоны от состава для аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  найденной из графиков, построенных в координатах Тауца, как рассматривалось выше (Рис.3.6). Как видно, с ростом содержания олова в базовом стекле прослеживается тенденция к уменьшению ширины оптической зоны в пределах 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  $(As_4S_3Se_3)_{0,90}Sn_{0,10}$ .

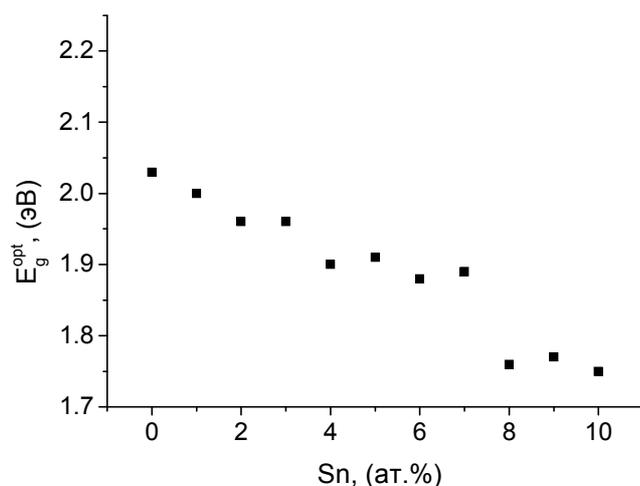


Рис.3.13. Зависимость ширины оптической запрещенной зоны от состава для аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Было замечено, что рост концентрации Sn в аморфных тонких пленках  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  ведет к росту коэффициента преломления  $n$ . Так, например, значение коэффициента преломления на длине волны  $\lambda=633\text{нм}$  равно  $n=2,52\pm 0,02$  для  $x=0$  ат. % Sn и  $n=2,7\pm 0,02$  для  $x=1$  ат. % Sn, соответственно.

Известно, что дисперсия показателя преломления связана со спектром электронного поглощения через уравнение на основе единой модели электронного осциллятора [115],

$$(n^2 - 1) = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \quad (3.14)$$

где  $E_0$  - определяет энергию осциллятора, связанного со средней энергетической щелью, т. е. с энергией химической связи между атомами, входящими в аморфную матрицу, и  $E_d$  дисперсионная энергия, характеризующая силу межзонных переходов.

Зная показатель преломления, можно построить дисперсионную кривую коэффициента преломления в координатах  $(n^2-1)^{-1}=f(h\nu)^2$  (Рис. 3.14). Далее, полученная кривая  $(n^2-1)^{-1}\sim(h\nu)^2$  позволяет определить параметры осциллятора ( $E_0$  и  $E_d$ ) с помощью программного обеспечения.

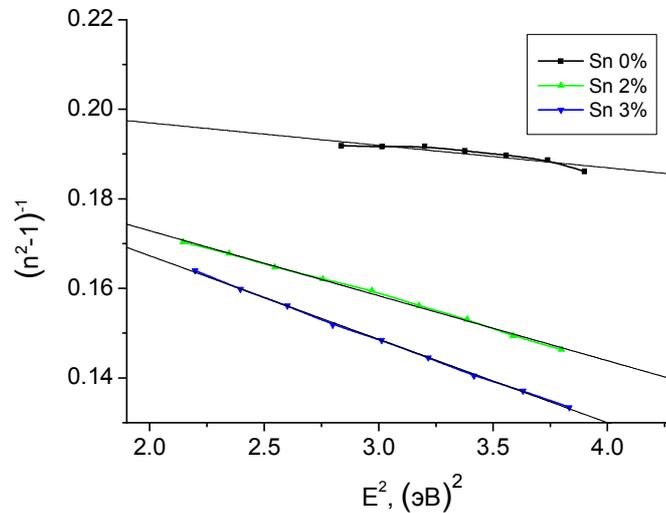


Рис.3.14. Зависимость коэффициента преломления  $(n^2-1)^{-1}$  от  $(h\nu)^2$  для аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ,  $x$ : 1-0; 2- 0,01; 3-0,02.

Таким образом, был получен набор кривых (Рис.3.14) для всех составов. И посредством экстраполяции полученной линии вплоть до ее пересечения с осью  $(h\nu)^2=0$ , можно получить статический коэффициент преломления  $n(0)$  и статическую

диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(0)=n^2(0)$ , то есть величины, не зависящие от энергии квантов поглощаемого излучения.

Большие значения коэффициента преломления  $n$  и  $E_0$ ,  $E_d$  приводят к большой дисперсии для всех халькогенидных составов, которая наблюдается в области сильного поглощения вблизи фундаментального края поглощения.

Используя данные графиков из рисунка 3.14, были вычислены значения  $E_0$  и  $E_d$  и представлены на рисунке 3.15. Например, в работе [116] для  $As_{12.6}Ge_{23.8}S_{63.6}$  было найдено, что  $E_0 \approx 2E_g$ . В нашем случае для аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$   $E_0 \approx 1,75E_g$ , что находится в хорошем согласии с результатами аторов [114]

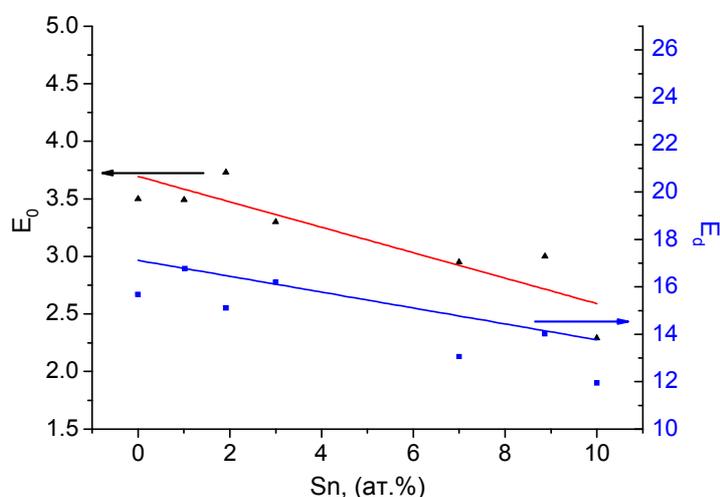


Рис. 3.15. Параметры осциллятора  $E_0$  и  $E_d$  для свеженапыленных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

### 3.3. Фотоиндуцированное поглощение в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

Для наблюдения и регистрации фотоструктурных превращений в тонких аморфных пленках халькогенидных стекол  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , в качестве источников света были использованы непрерывные He-Ne лазеры ( $\lambda=633$  нм,  $P=0,6$  мВт и  $\lambda=543$  нм,  $P=0,75$  мВт). Кривые релаксации оптического пропускания  $T=f(t)$  были измерены при длинах волн  $\lambda=633$  нм и  $\lambda=543$  нм in-situ во время световой экспозиции (Рис.3.16). Диаметр лазерного пучка падающий на образец составлял примерно  $\varnothing \sim 1$  мкм. Для сбора данных экспериментальная установка была снабжена цифровой платой PCI-1713A, присоединенной к регистрирующему устройству. Фотодиод 1 (FD<sub>1</sub>) регистрировал релаксацию оптического сигнала прошедшего через образец во время экспонирования, а

фотодиод 2 (FD<sub>2</sub>) регистрировал стабильность лазерного пучка во время экспонирования. В наших образцах при прохождении света сквозь пленку значительно изменяется количество поглощенного света, что приводит к сильной зависимости процесса фотопотемнения от толщины образца при фиксированной длине волны [117].

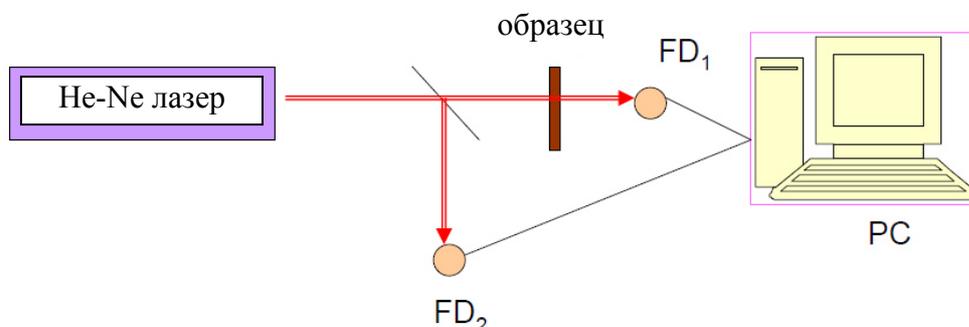


Рис.3.16. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения эффекта фотопотемнения в аморфных пленках ХСП.

На рисунке 3.17 представлены кривые релаксации фотопотемнения  $T(t)/T(0)=f(t)$  аморфных тонких слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , полученные при экспонировании He-Ne лазером на длинах волн  $\lambda=633$  нм. При экспонировании длиной волны  $\lambda=543$  нм, кривые релаксации фотопотемнения демонстрируют похожий характер, что и для длины волны  $\lambda=633$  нм. При постоянной интенсивности света, представленные зависимости характеризуют спад оптического пропускания (Рис. 3.18) в аморфной пленке с увеличением количества поглощенных фотонов. Это означает, что световое воздействие приводит к появлению эффекта фотопотемнения, что, как было сказано выше, сопровождается сдвигом края основного поглощения в длинноволновую часть спектра пропускания. Видно, что релаксационный отклик (Рис. 3.17) хорошо описывается функцией затяннутой экспоненты (stretched exponential) [118]:

$$T(t)/T(0) = A_0 + A \exp[-(t-t_0)/\tau]^{(1-\beta)} \quad (3.15)$$

Здесь  $\tau$  – постоянная времени релаксации затяннутой экспоненты,  $A_0$  и  $A$  – характеризуют амплитуды сигнала в моменты времени  $t_0=0$  (время выключения светового импульса) и  $t$  соответственно,  $\beta$  - дисперсионный параметр ( $0 < \beta < 1$ ).

Также было исследовано, что относительное пропускание определяется толщиной пленки (Рис. 3.19). Так с ростом толщины пленки наблюдается спад оптического пропускания. Как было показано в работах [117, 119], при фиксированном значении

длины волны возбуждающего света, характер спада кривых фотопотемнения и величина эффекта зависит от толщины аморфной пленки.

Аппроксимация экспериментальных кривых с помощью стандартной процедуры компьютерной подгонки оказалась применимой для всех кривых фотопотемнения. В качестве примера на рисунке 3.20 проиллюстрированы результаты компьютерной подгонки кривых релаксации фотопотемнения в тонких слоях  $As_4S_3Se_3$  при экспонировании He-Ne лазером на длинах волн  $\lambda = 633$  нм и  $\lambda = 543$  нм, соответственно.

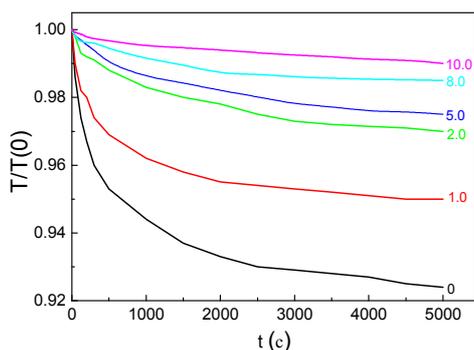


Рис. 3.17. Кривые релаксации фотопотемнения  $T(t)/T(0)=f(t)$  для аморфных тонких слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=633$  нм.

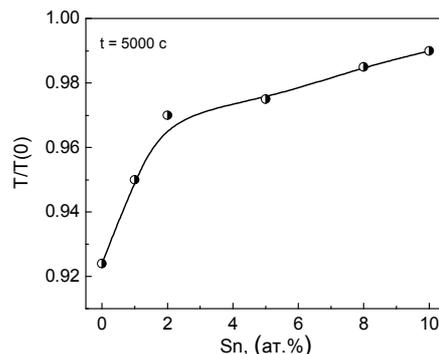


Рис. 3.18. Зависимость относительного пропускания аморфных тонких слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при времени экспонирования 5000 секунд.

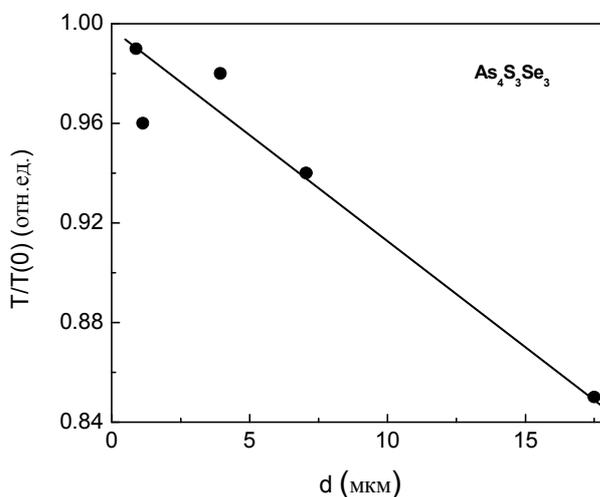


Рис. 3.19. Зависимость относительного пропускания для разных толщин аморфных тонких слоев  $As_4S_3Se_3$  при времени экспонирования 5000 секунд.

На вкладке также приведены автоматически вычисленные параметры затянутой экспоненты  $A_0$ ,  $A_1(A)$ ,  $t_0(t_1)$ ,  $\tau(t_0)$  и  $\beta$ . Значения этих параметров для других составов

аморфных тонких слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=633$  нм и  $\lambda=543$  нм представлены на рисунках 3.22 и 3.23.

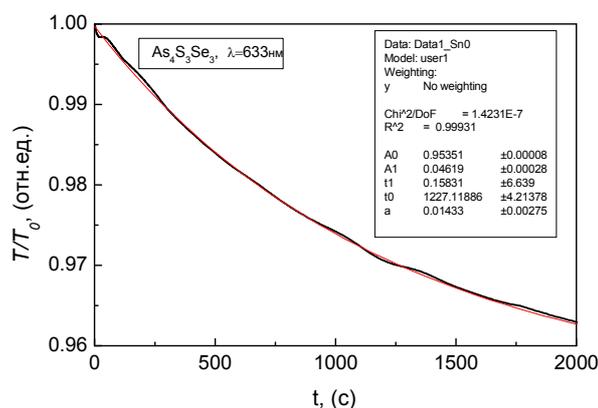


Рис. 3.20. Компьютерная подгонка кривых релаксации фотопотемнения для аморфных слоев  $As_4S_3Se_3$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=633$  нм.

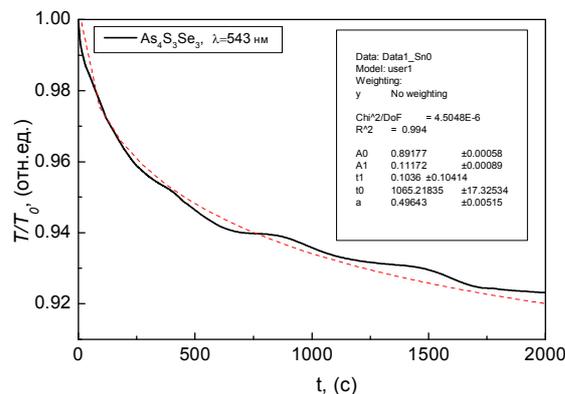


Рис. 3.21. Компьютерная подгонка кривых релаксации фотопотемнения для аморфных слоев  $As_4S_3Se_3$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=543$  нм.

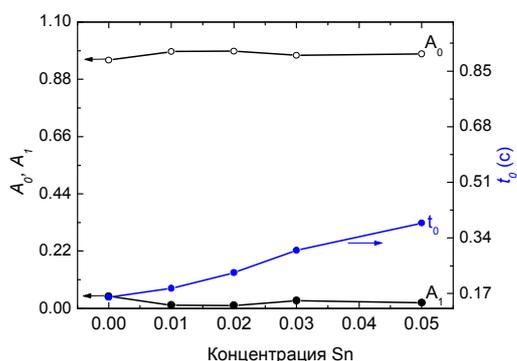


Рис. 3.22. Зависимость параметров  $A_0$ ,  $A_1$  и  $t_0$  затянутой экспоненты от концентрации Sn в аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=633$  нм.

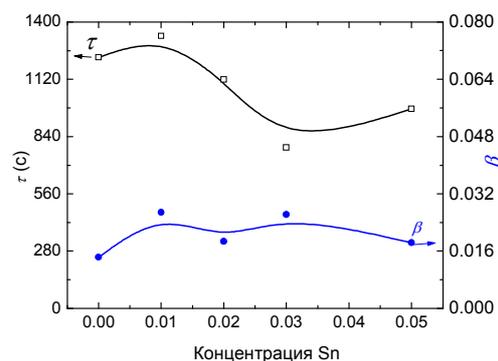


Рис.3.23. Зависимость параметров  $\tau$  и  $\alpha$  затянутой экспоненты от концентрации Sn в аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=633$  нм

На рисунках 3.22 и 3.23 приведена зависимость параметров затянутой экспоненты от концентрации атомов олова в аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=633$  нм. Аналогичные зависимости приведены на рисунках 3.24 и 3.25 при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=543$  нм.

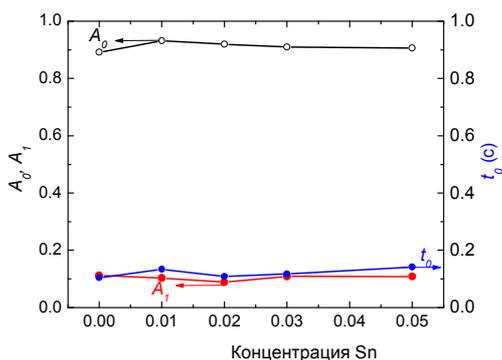


Рис. 3.24. Зависимость параметров  $A_0$ ,  $A_1$  и  $t_0$  затынутой экспоненты от концентрации Sn в аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=543$  нм.

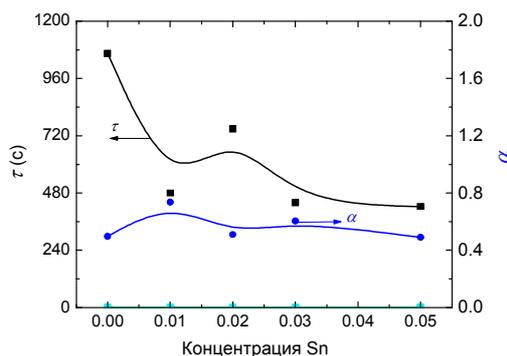


Рис. 3.25. Зависимость параметров  $\tau$  и  $\alpha$  затынутой экспоненты от концентрации Sn в аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  при возбуждении He-Ne лазером на длине волны  $\lambda=543$  нм.

### 3.4. Описание механизма фотоиндуцированного поглощения в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Процессы фотопотемнения, происходящие в аморфных слоях ХСП, относятся к явлениям фотоструктурных превращений. В свою очередь, фотоструктурные превращения связаны с изменениями на уровне пространственных координат атомов. До настоящего времени были предложены многочисленные модели, которые в той или иной степени объясняют огромное количество экспериментальных данных, которые накопились для ряда ХСП. Эти модели могут быть разделены на две категории:

- *первая категория* – модели, которые предполагают разрыв и переформирование межатомных связей;
- *вторая категория* – модели, которые предполагают изменения в координационных сферах атомов, за исключением первой координационной сферы, и не влекут за собой разрыв межатомных связей [120]. Но каждая из моделей имеет ряд моментов, которые не может объяснить в полной мере.

Ниже в хронологическом порядке перечислены основные модели фотоструктурных превращений в ХСП.

- *Модель Р.А.Стриита (1977)*. В работе [121] объясняется процесс фотопотемнения в ХСП посредством образования электрически заряженных дефектов  $D^+$  и  $D^-$ ,

генерируемых разрывом и реформированием ковалентных связей. Таким образом, модель Стриита объясняет процесс фотопотемнения путем перехода от основного состояния к другому возбужденному состоянию, при этом не описывает локальную структуру этого состояния.

- *Модель Р.Григоровича (1981).* Эта модель объясняет эффект реверсивного фотопотемнения посредством процесса фотополимеризации [122]. Деполимеризация посредством света предусматривает переход из возбужденного состояния в основное состояние вызванное действием фотонов, и приводит к фотопросветлению, процессу обратному фотопотемнению. Хотя модель представляет механизм для процесса фотопотемнения, она не объясняет детально изменения в структуре на атомном уровне.
- *Модель С.Р.Еллиота (1986).* С.Р.Еллиот [123] для реверсивных фотоиндуцированных процессов в ХСП предложил модель, которая основана на разрыве межмолекулярных связей. Разрыв межатомных связей приводит к увеличению гомополярных связей до 55 % в аморфном  $As_2Se_3$ .
- *Модель М.Попеску (1983).* Используя технику компьютерного моделирования, М.Попеску [124] симулировал структурные изменения, происходящие при фотопотемнении. Эта модель удовлетворительно объясняет изменение структуры ХСП на уровне среднего порядка и минимизации роли гомополярных связей.
- *Модель О.И.Шпотюка (1983)* показывает, что радиационно-стимулированные изменения свойств ХСП трисульфида и триселенида мышьяка определяются взаимосвязанными процессами деструкционно-полимеризационных трансформаций неорганических цепей матрицы, дефектообразования и окисления поверхности стекла. Процесс дефектообразования заключается в изменении концентрации диамагнитных заряженных центров (сверх- и недокоординированных атомов), их перестройки, а также создании не существовавших до облучения новых типов дефектов [125].

Вместе с тем, несмотря на многочисленные выдвинутые модели, явление фотопотемнения в ХСП под действием освещения до настоящего времени не имеет полного однозначного объяснения. Красный сдвиг края фундаментального поглощения, который указывает на сужение оптической ширины запрещенной зоны аморфной пленки ХСП при фотопотемнении, считается обусловленным уширением валентной зоны, потолок которой главным образом образован из состояний неподеленных пар электронов атомов халькогена. Согласно расчетам структуры зон в приближении сильной связи [126, 127], состояния вблизи края валентной зоны ХСП (например,  $As_2S_3$ ) преимущественно

образованы из  $p$ -орбитали неподеленных пар электронов атомов халькогена (это подтверждается результатами спектров отражения [128]). Ватанабе и др. [129] обратили внимание на важность роли межмолекулярного взаимодействия в ХСП, которое является ответственным за сильную зависимость оптической ширины запрещенной зоны от внешнего давления и других внешних факторов. В то же время, межмолекулярное взаимодействие приводит к значительным изменениям в энергетическом спектре, а именно изменениям плотности состояний валентной зоны, приводящим к сглаживанию и уширению их характеристик.

В последнее время для объяснения эффекта фотопотемнения в аморфных слоях  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  была предложена новая модель [130], согласно которой ответственными за процесс фотопотемнения являются фотовозбужденные носители заряда в распространенных состояниях аморфного материала. В отличие от предыдущих концепций, предложенная так называемая модель “*slip motion*” принимает во внимание слоистую кластерную структуру ХСП. Согласно этой модели, во время экспозиции актиничным светом с энергией фотонов из области оптической ширины запрещенной зоны, слои заряжаются отрицательным знаком благодаря захвату фотовозбужденных электронов локализованными состояниями, экспоненциально распределенных по энергиям в запрещенной зоне ХСП, в результате чего возникают отталкивающие силы между заряженными слоями. Эти силы приводят к увеличению расстояния между слоями (что приводит к фоторасширению), а также к возникновению сил скольжения вдоль слоев (Рис.3.26). Эти упомянутые выше процессы изменяют степень взаимодействия неподеленных пар электронов между слоями, приводя к процессу фотопотемнения.

При введении примеси олова, благодаря наличию тетраэдрических связей  $sp^3$  в халькогенах, примесные атомы, введенные в решетку стекла увеличивают толщину конфигурации слоев, что вытекает из значительного сдвига FSDP в сторону меньших углов. Также это означает появление в решетке стекла новых структурных единиц типа  $SnSe_2$ . Этот эффект проявляется значительно для более высоких концентраций примеси олова в ХСП, и сопровождается переходом к 3D – решетке. Переход сопровождается появлением структурных единиц типа Sn-Se. Прямое следствие этого перехода вытекает из уменьшения интенсивности FSDP в экспериментах по дифракции X - лучей. Трансформация двух-размерной структуры в трех-размерную вероятнее всего обусловлена наличием более сильной природы ионной связи типа Sn-Se.

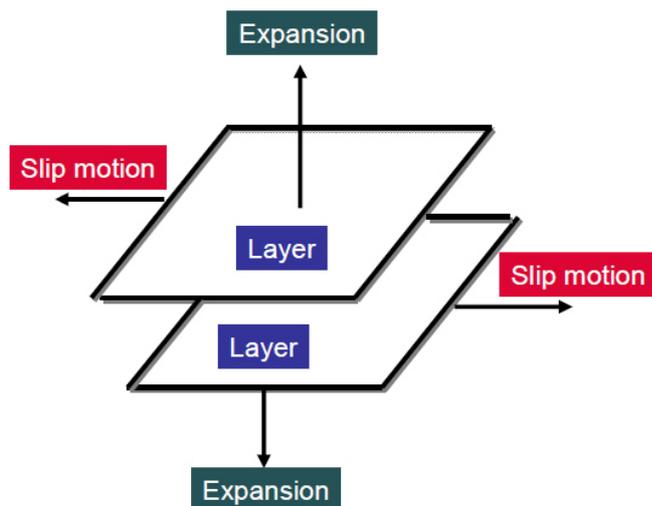


Рис. 3.26. Модель "slip-motion" для фотопотемнения в ХСП. Схематическая иллюстрация слоистой структуры в  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ . Стрелки указывают на действие отталкивающих сил между слоями (expansion) и на направление сил скольжения [130].

Как видно из центрального пика Мёссбауэровской спектроскопии, основной результат состоит в том, что добавки элементов из IV группы периодической таблицы элементов вытесняют Se из базового стекла, чтобы образовать в нем тетраэдрически координированные  $\text{Sn}(\text{Se}_{1/2})_4$  локальные единицы. В работе [131] посвященной исследованию бинарной стеклообразной системы  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  показано, что обогащенные As структурные единицы являются отделенными от базового стекла в виде отдельных наноразмерных фаз.

Примесь олова сильно влияет на конфигурацию решетки исходного стекла. Изменения претерпевают ближний и средний порядок структуры стекла; в частности, структура слоев и процесс их скольжения относительно друг друга. На это ясно указывает сильное запаздывание процесса движения через скольжение структурированных слоев, содержащих примесь олова. Примесь олова, введенная в матрицу стекла, стремится к образованию направленных связей, что приводит к появлению дополнительных связей между слоями. При этом структура халькогенидных стекол, которая содержит примесь олова, с этой точки зрения, нуждается в некоторых дополнительных силах для скольжения, что можно достичь более высокой интенсивностью светового излучением при такой же продолжительности воздействия как и в случае халькогенидного материала без олова. Более того, образование кластеров типа  $\text{SnSe}_2$ , приводит к уменьшению плотности дефектов связанных с существованием неподеленных пар электронов

типичных для AsSe и AsS (т.е.  $D^-$ - центров). А это, в свою очередь, приводит к снижению зарядового состояния слоев, и, в конечном счете, к снижению интенсивности эффекта фотопотемнения. Согласно работе [132], в термически напыленных пленках халькогенидной системы  $(As_2S_3)_{1-x}(As_2Se_3)_x$  присутствуют такие структурные единицы, как  $As_4$ ,  $As_4S_3$ ,  $As_4S_4$ ,  $S_8$ ,  $As_4Se_4$  и др., которые могут быть связаны силами Ван-дер-Ваальса. При этом, наблюдаемые фотоиндуцированные изменения в ИК спектрах поглощения интерпретируются как перестройка (полимеризация) конфигураций связей.

### 3.5. Выводы по главе 3

Исследование спектров пропускания в видимом спектральном диапазоне для халькогенидных тонких пленок системы  $As_4S_3Se_3-Sn_x$  с разным содержанием олова показало смещение фундаментального края оптического поглощения в область малых энергий, что свидетельствует о происходящих в стекле структурных преобразований. В результате внутренней перестройки связей происходит уменьшение оптической ширины щели и рост коэффициента поглощения. Такое поведение является характерной чертой халькогенидных материалов на базе As-S-Se и объясняется уширением хвостов электронных локализованных состояний из валентной зоны и зоны проводимости вглубь запрещенной зоны при введении примеси, что влияет на оптическую ширину запрещенной зоны, сужая ее. Также это уширение можно объяснить образованием новых тетраэдрических структурных единиц, содержащих примесь атомов олова, которое приводит к флуктуациям заряженных примесей в глубине запрещенной зоны.

По спектрам пропускания для ХСП  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ , используя аналитический метод, предложенный Сванепойлом, были вычислены основные оптические константы: показатель преломления, коэффициент поглощения и оптическая ширина запрещенной зоны.

Исследование краевого фотоиндуцированного поглощения в тонких слоях As-S-Se-Sn показало смещение фундаментального края поглощения в красную область спектра при экспонировании актиничным светом на величину  $\Delta E_g^{opt} = 0,04 \pm 0,01$  эВ. Был описан механизм процесса фотопотемнения в тонких слоях под действием экспонирования светом из края фундаментального поглощения с помощью, так называемой модели “*slip motion*”, которая принимает во внимание не маловажный факт – слоистую кластерную структуру ХСП. Из кривых релаксации фотопотемнения было

замечено, что примесь олова несколько снижает степень фотопотемнения, что вероятно вызвано разрывом большинства связей As-As с образованием связей As-Se и Sn-Se.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В АМОРФНЫХ СЛОЯХ $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

В Главе 4 представлены экспериментальные результаты и их обсуждение по влиянию светового облучения и термической обработки на спектры оптического пропускания и установлена степень модификации оптических постоянных аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  под влиянием вышеперечисленных внешних факторов. Также представлены экспериментальные результаты по записи элементарных микроголограмм лазерным лучом и серии дифракционных решеток электронным лучом, и вычислены основные параметры отвечающие за качество записи и считывания записанной информации. Сформулированы общие практические рекомендации по возможному применению исследуемых аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  в системах регистрации голографической информации, для оптоэлектронных устройств и др.

##### 4.1. Влияние освещения и термической обработки на оптические спектры пропускания и кинетику фотоиндуцированного поглощения аморфных слоев $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ и на модифицирование оптических констант

Спектры пропускания тонких халькогенидных пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  [133] после облучения отчетливо обнаруживают фотостимулированные изменения (а именно фотопотемнение) оптических свойств. Что нельзя сказать о термическом отжиге в вакууме при  $T=100$  °C в течении часа, при котором не произошло существенного изменения в смещении края оптического поглощения и соответственно в значениях оптических параметров (Рис.4.2).

На рисунке 4.1 в качестве примера показан типичный спектр пропускания тонкой ХСП пленки, напыленной на стеклянную подложку для состава  $(As_4S_3Se_3)_{0,95}Sn_{0,05}$  при разном времени воздействия на нее облучения. Как видно из рисунка, спектры пропускания после облучения смещаются в красную область спектра, что свидетельствует о фотостимулированных изменениях оптических свойств и, соответственно, оптических параметров материала (показателя преломления  $n$ , коэффициента поглощения  $\alpha$  и оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$ ). Насыщение фотостимулированных изменений было зарегистрировано при световом воздействии в течении 10-15 минут (Рис.4.1). Подобные изменения в спектрах пропускания в результате освещения были обнаружены для всех образцов состава  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

Оптические постоянные тонких пленок для системы ХСП As-S-Se-Sn в области слабого и среднего поглощения до и после воздействия на них освещением были вычислены по спектрам пропускания методом Сванепойла, подробно изложенным выше.

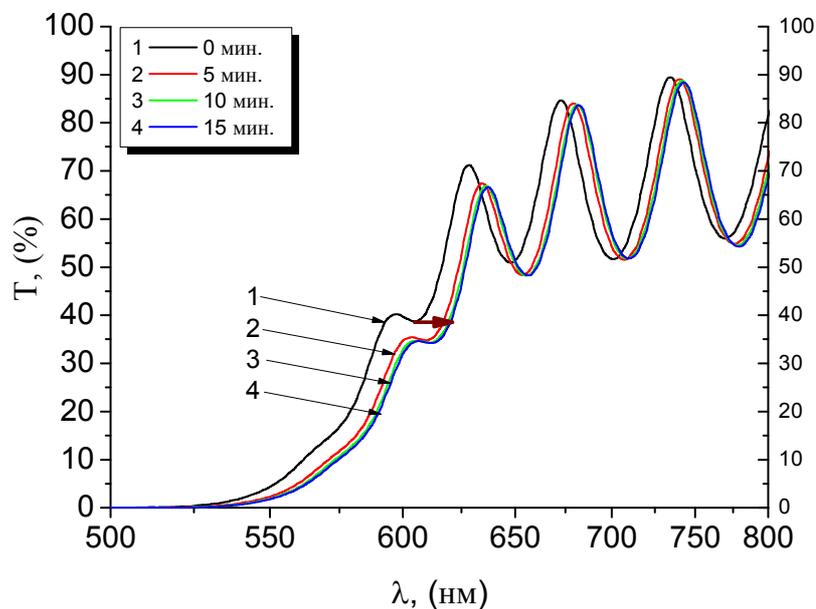


Рис.4.1. Спектры пропускания для аморфных тонких пленок  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  при разном времени освещения.

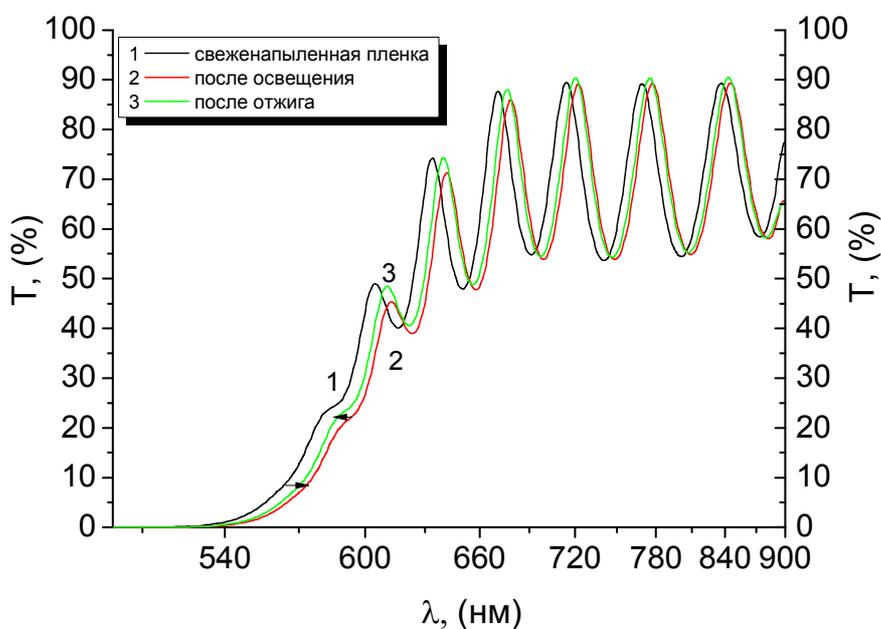


Рис.4.2. Спектры пропускания пленки состава  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{0.95}:\text{Sn}_{0.08}:1$ -свеженанпыленная, 2-экспонированная, 3-отожженная.

Спектральная зависимость показателя преломления  $n=f(\lambda)$  для свеженапыленных и облученных тонких пленок изображена в качестве примера для состава  $(As_4S_3Se_3)_{0,92}:Sn_{0,08}$  на рисунке 4.3. Было рассчитано, что модуляция показателя преломления до и после экспонирования в среднем для всех образцов составляет  $\Delta n=0.06\pm 0.01$

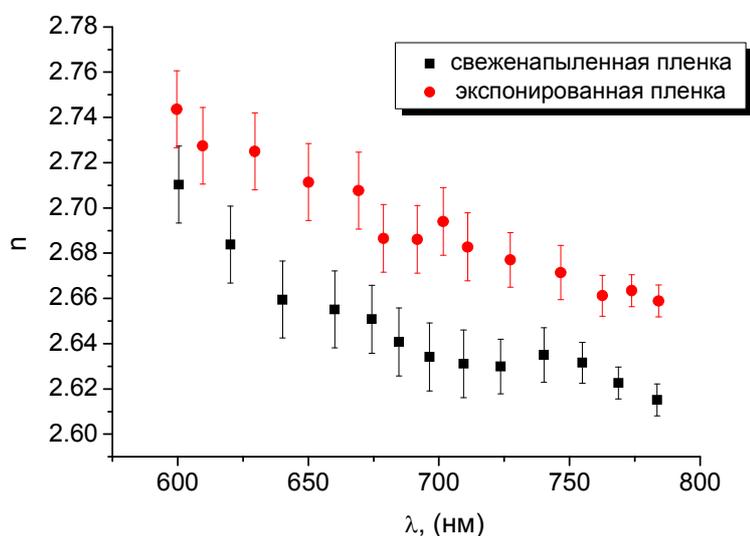


Рис.4.3. Дисперсия показателя преломления тонкой пленки  $(As_4S_3Se_3)_{0,92}:Sn_{0,08}$  до и после светового воздействия.

На рисунке 3.6 (стр.75) изображены кривые поглощения для тонкой халькогенидной пленки  $(As_4S_3Se_3)_{0,99}:Sn_{0,01}$  до и после воздействия на нее светом. Как уже отмечалось, был замечен сдвиг кривой в сторону малых энергий в направлении увеличения поглощения для данной длины волны возбуждающего излучения.

#### 4.2. Регистрация оптической информации голографическим методом с помощью лазера в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

Вышеописанные исследования оптических свойств аморфных тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  делают их перспективными в качестве регистрирующих сред для записи и хранения в них оптической информации голографическим методом. В данном параграфе ставится цель – исследование основных голографических характеристик исследуемого материала, а именно дифракционной эффективности и чувствительности исследуемых пленок. Известно, что дифракционная эффективность как техническая характеристика зависит от толщины образца, от типа записанной решетки (фазовая или амплитудная) и

т.д., а голографическая чувствительность образца зависит от дифракционной эффективности, от времени экспонирования образца и от суммарной освещенности в плоскости исследуемой структуры. Кроме того известно, что чем выше дифракционная эффективность, тем лучше характеристики (качество) записанной оптической информации, таких как голографическая чувствительность, разрешение и др.

Для исследования голографических характеристик регистрирующих сред на основе аморфных слоев  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  вначале производилась запись дифракционных решеток по стандартной схеме [134]. На рисунке 4.4 приведена принципиальная оптическая схема для регистрации и считывания оптической информации. На схеме свет от DPSS лазера ( $\lambda=532$  нм, плотность мощности  $P=25$  мВт/см<sup>2</sup>) попадает на зеркало и, отражаясь, проходит через мембрану (SF), далее собирается линзой и падает на светоделительный кубик (BS). После этого разделенный пучок света идет по двум путям и, отражаясь от зеркал, падает на образец, где и происходит запись дифракционной решетки. Стабильность излучения He-Ne лазера (свет, прошедший через образец) во время записи контролируется с помощью Si – фотодиода (PD 1). Считывание записанной информации производится полупроводниковым лазером ( $\lambda=650$  нм,  $P=5$  мВт) с помощью фотодиода (PD 2) Измерение и расчет дифракционной эффективности происходит непосредственно в процессе записи в режиме реального времени регистрирующим модулем посредством аналоговой карты сбора данных PCI-1713A.

Дифракционная эффективность  $\eta$  записанной дифракционной решетки определялась как отношение интенсивности дифракционной волны первого порядка ( $I_1$ ) к интенсивности излучения, падающего на ДР  $I_0$  из следующего соотношения [135]:

$$\eta = \frac{I_1}{2I_1 + I_0} 100\% \quad (4.1)$$

На рисунке 4.5 приведена кинетика записи дифракционной эффективности для тонких аморфных слоев  $As_2Se_3$  (1) и  $As_4S_3Se_3$  (2). Из этого рисунка видно, что наклон кривой роста дифракционной эффективности и время достижения максимальной дифракционной эффективности  $\eta$  ( $t=200$  с) в аморфных слоях  $As_2Se_3$  (1) и  $As_4S_3Se_3$  (2) и само значение  $\eta$ , почти одинаковы. Единственное отличие состоит в том, что спад дифракционной эффективности, который связан со стиранием информации после достижения максимума  $\eta_{max}$  в аморфных слоях  $As_4S_3Se_3$  (2) более медленный нежели в бинарном составе. Аналогичные результаты наблюдались и для аморфных пленок составов  $As_2S_3$ , As-S-Se [136] и  $As_{100-x}Se_x$  [137]. Было замечено, что при добавлении олова

в состав  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  значение относительной дифракционной эффективности возрастает почти в 3 раза и составляет  $\eta_{\text{макс}} \approx 2\%$  (Рис. 4.6).

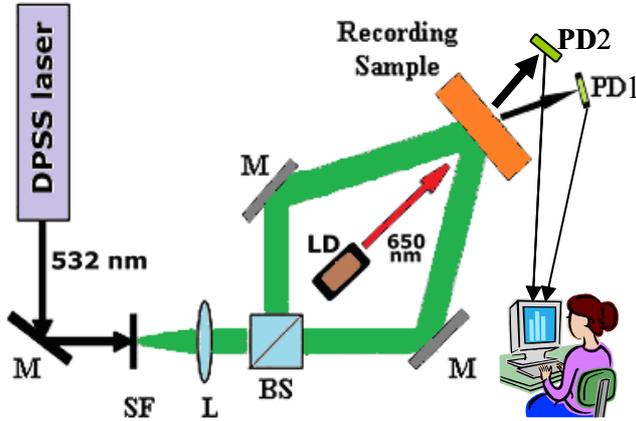


Рис.4.4. Принципиальная оптическая схема регистрации микроголограмм и считывания дифракционной эффективности.

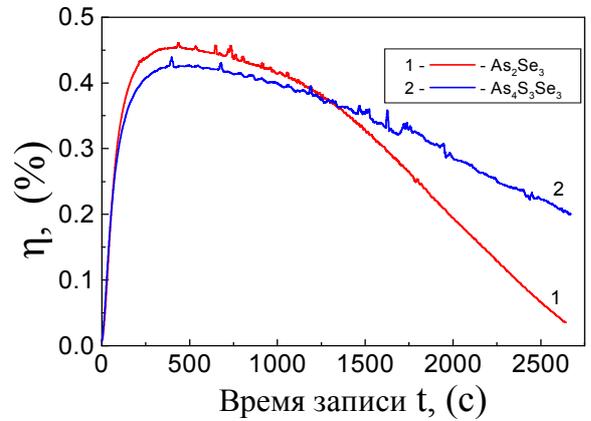


Рис.4.5. Кинетика записи дифракционной эффективности в тонких аморфных слоях  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (1) и  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  (2).

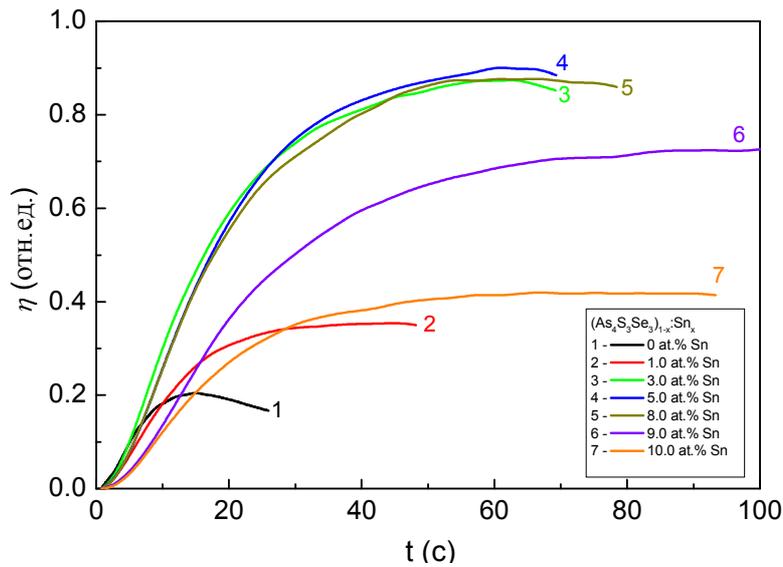


Рис.4.6. Кинетика роста дифракционной эффективности в зависимости от состава ХСП  $(\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3)_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Для выбора оптимальной толщины пленки изучаемого материала были выполнены эксперименты по записи оптической информации голографическим методом для разных толщин материала (Рис.4.7). Из данных эксперимента видно, что оптимальная толщина, которой соответствует максимальное значение дифракционной эффективности, находится в пределах от  $2 \div 4$  мкм.

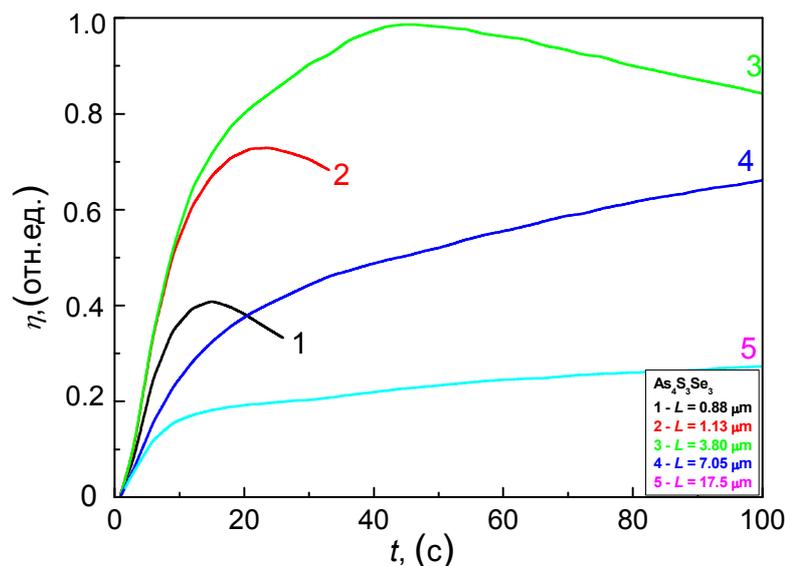


Рис.4.7. Кинетика роста дифракционной эффективности в зависимости от толщины слоя ХСП  $As_4S_3Se_3$ .

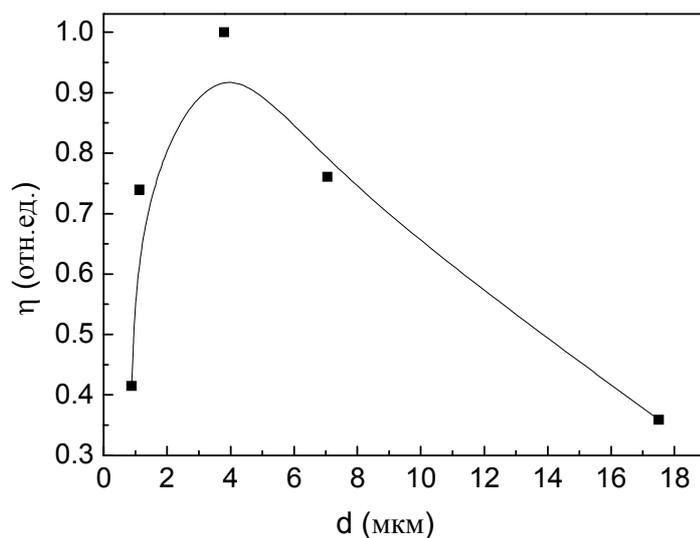


Рис.4.8. Кинетика роста дифракционной эффективности в зависимости от толщины слоя ХСП системы  $As_4S_3Se_3$ .

Пользуясь данными экспериментов (Рис. 4.7 и 4.8) были записаны серии решеток на выбранных оптимальных толщинах тонких пленок системы As-S-Se-Sn. Кинетика роста дифракционной эффективности в зависимости от содержания олова в базовом составе As-S-Se для пленок толщины порядка 2 мкм представлена на рисунке 4.9. На данном графике прослеживается скачкообразный рост дифракционной эффективности, после которого наступает так называемое насыщение, которое охватывает составы 3÷8 ат.% Sn и, затем происходит резкий спад при дальнейшем росте концентрации олова.

Сравнивая результаты других авторов для составов  $As_2Se_3$  и  $As_4S_3Se_3$  (рис 4.5 и 4.9) следует отметить, что с добавлением олова в базовое стекло As-S-Se относительная дифракционная эффективность для ХСП  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  увеличивается примерно в 3,5 раза, что является очевидным преимуществом изучаемого материала как регистрирующей среды для записи и хранения оптической информации.

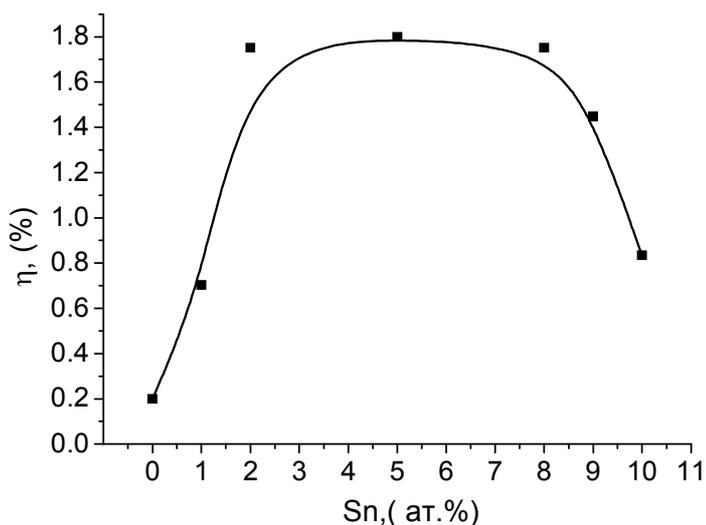


Рис.4.9 Кинетика роста дифракционной эффективности в зависимости от состава ХСП  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

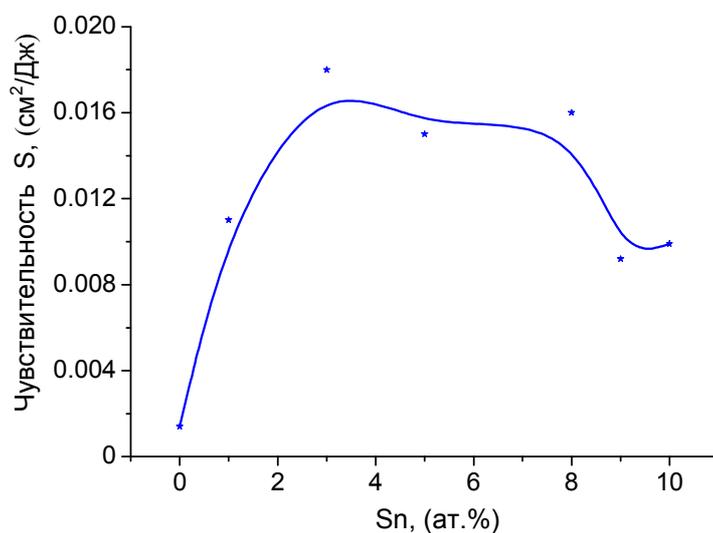


Рис.4.10. Голографическая чувствительность ХСП системы  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

По данным кинетики роста дифракционной эффективности была рассчитана голографическая чувствительность  $S$  ( $см^2/Дж$ ) (Рис.4.10) тонких пленок  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$

при  $\eta=0,1\%$  [138] при суммарной освещенности образца равной  $E=25$  мВт/см<sup>2</sup>. Как видно, с ростом содержания олова в базовом материале происходит рост чувствительности вплоть до 8 ат.% содержания олова, после чего наблюдается ее спад. Как видно введение олова в базовый состав увеличивает чувствительность более чем в 3,5 раза, что лучшим образом отражается на качестве записи оптической информации.

$$S = \frac{\sqrt{\eta}}{HK}, \quad (4.2)$$

Где  $\eta$  – дифракционная эффективность;  $H$  – энергетическая экспозиция ( $H=Et$ , где  $E$  – суммарная освещенность образца на единицу площади,  $t$  – время экспозиции образца);  $K=1$  – видность полос ( $K = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$ , где  $I_{max}$  – интенсивность в середине светлой полосы,  $I_{min}$  – интенсивность в середине темной полосы. В нашем случае  $I_{min}=0$ ).

### 4.3 Регистрация дифракционных решеток с помощью электронного луча в аморфных слоях $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ .

С помощью электронного луча можно записать как простые, так и сложные (наложенные дифракционные решетки). В данной работе будут рассматриваться только простые дифракционные решетки.

Изучение дифракционных решеток является делом перспективным ввиду их успешного применения. Например, в [139-141] рассматривается применение ДР для оптического кодирования информации, в [142, 143] мультиплексирование, в [144] детектирование механического смещения, а также они могут с успехом применяться в качестве фильтров для перенастраиваемого лазера [145, 146]. С помощью скрещенных [147] периодических элементов предложено формировать структуры фотонных квазикристаллов, характеризующиеся круговой симметрией [148].

Запись электронным лучом в регистрирующей среде исследуемого материала осуществляется за счёт индуцированной облучением модуляции её физико-химических свойств. При облучении потоком электронов происходит 3D пространственная структуризация регистрирующей среды. Поэтому соответствующая регистрирующая среда должна отвечать некоторым основным требованиям таким, как высокая разрешающая способность записи и широкий диапазон индуцированного изменения ее физико-химических свойств. Выше упомянутыми свойствами обладают хорошо известные аморфные плёнки сульфида и селенида мышьяка, а также их комбинация -

сульфаселенид мышьяка, нашедшие в настоящее время применение для формирования наноструктур [149], а также фотонных кристаллов [150, 151]. Актиничное излучение вызывает в них структурные изменения, приводящие к относительно высокому приращению показателя преломления  $\Delta n$ , достигающего значение около 0.1 [152], что обеспечивает широкий интервал изменений значения  $\Delta n$ . Механизм записи, основанный на разрыве связей As-As, обуславливает разрешающую способность записи до 8000 лин/мм [153]. Модулирование оптических свойств регистрирующей среды приводит к изменению скорости травления облученных и необлученных участков пленок. Эти локальные индуцированные изменения растворимости плёнок [154] позволяют формировать с помощью обработки в селективных растворителях рельефно-фазовые дифракционные структуры, и, тем самым, повышать дифракционную эффективность – один из важных параметров решетки.

Настоящая работа посвящена формированию дифракционных решеток в слоях сульфаселенида мышьяка, легированного оловом с помощью электронно-лучевой записи и изучению дифракционных свойств полученных структур.

Вначале были изучены пленки без олова. В плёнках  $\text{As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  толщиной порядка 2 мкм, полученных методом термического напыления в вакууме на стеклянные подложки с прозрачным электродом ( $\text{SnO}_2$ ) была осуществлена электронно-лучевая запись дифракционных решёток (ДР) с периодами  $\Delta=1$  мкм и 2 мкм. Запись проводилась в растровом электронном микроскопе с использованием встроенной системы сканирования. Ток пучка электронов ( $I$ ), определяющий дозу электронного облучения изменялся в пределах 0,5 нА–10 нА. Ускоряющее напряжение составляло 25 кэВ. Размер микрорешёток составлял 400 мкм×600 мкм.

Измерение дифракционной эффективности проводилось в режиме пропускания на длине волны 633 нм (He-Ne лазер) при перпендикулярном падении лазерного пучка. Определялась абсолютная дифракционная эффективность, представляющая отношение интенсивностей дифрагированного  $I_1$  или  $I_2$  (первый либо второй порядок дифракции) и падающего лучей лазера  $I_0$ . Расчетная формула:

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} 100\% \quad (4.3)$$

На рисунке 4.11 приведены зависимости дифракционной эффективности (ДЭ) в первом порядке дифракции ( $\eta$ ) от тока пучка электронов (ток записи) для ДР с периодами  $\Delta=1$  мкм (1) и 2 мкм (2). С ростом тока записи дифракционная эффективность ДР с периодом 1 мкм сначала возрастала до значения примерно 0,5 %, а затем уменьшалась до

пренебрежимо низких значений в области высоких токов записи. Отличительной чертой зависимости  $\eta(I)$  для ДР с периодом 2 мкм является резкое (сверхлинейное) возрастание ДЭ с ростом тока записи в интервале 3-6 нА ( $1-1.92 \times 10^{-3}$  Кл/см<sup>2</sup>). При этом достигнуто сравнительно высокое значение ДЭ около 3.5%. При высоких токах записи значение ДЭ оставалось на уровне 1.5 – 2%.

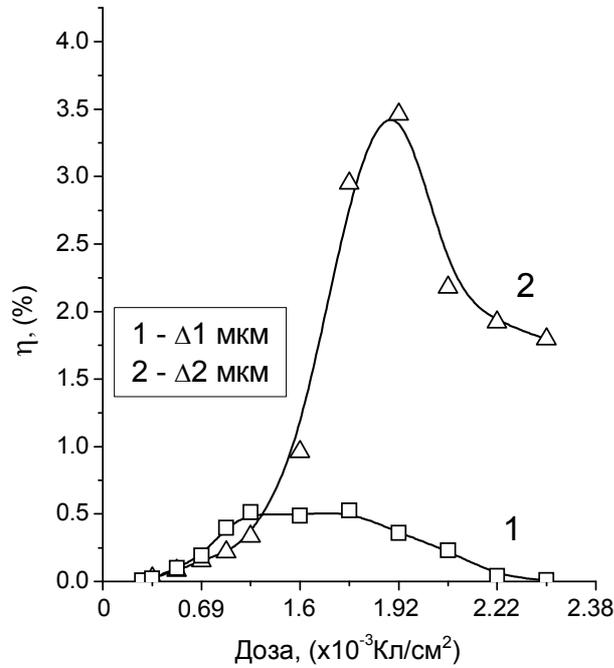


Рис. 4.11. Зависимости дифракционной эффективности ДР с периодом 1 мкм (1) и 2 мкм (2) от тока пучка электронов для состава  $As_4S_3Se_3$ .

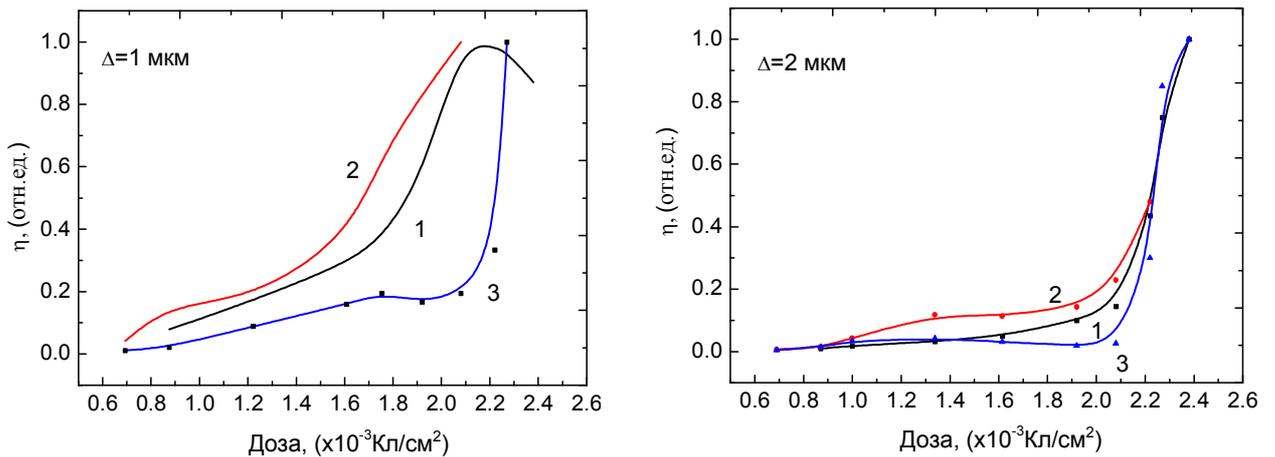


Рис. 4.12. Зависимости дифракционной эффективности ДР с периодами  $\Delta=1$  мкм и  $\Delta=2$  мкм от дозы облучения для составов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  (1-  $x=0,01$ ; 2-  $x=0,03$ ; 3-  $x=0,05$ ).

На рисунке 4.12 представлены зависимости дифракционной эффективности ДР с периодом  $\Delta=1$  мкм (1) и  $\Delta=2$  мкм (2) от дозы облучения для составов  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  ( $x=0,01; 0,03; 0,05$ ). По результатам эксперимента видно, что, во-первых, наиболее ярко проявили себя решетки с периодом  $\Delta=2$  мкм. Дифракционная эффективность начинает резко возрастать при токе пучка электронов 8 нА ( $2,22 \times 10^{-3}$  Кл/см<sup>2</sup>) и продолжает дальше расти вместе с ростом тока пучка электронов.

Решетки соответствующие резкому скачку значения дифракционной эффективности были исследованы дополнительно на атомном силовом микроскопе (АСМ). В итоге оказалось, что в этих решетках помимо модуляции амплитудно-фазовых характеристик произошло формирование рельефа, что соответствует рельефно-фазовым изменениям. На рисунке 4.13 представлена картинка дифракционной решетки, снятой с помощью АСМ. Используя специальное программное обеспечение (Gwyddion) и данную картинку, была определена глубина сформировавшегося рельефа (Рис.4.14). На рисунке 4.15 представлена рельефная поверхность пленки. В таблице 6 наглядно представлены данные по глубине рельефа полученные в ходе обработки интерференционной картинки. По результатам измерений было замечено, что вместе с ростом тока пучка электронов происходит модуляция толщины пленки или другими словами, рост глубины рельефа. Можно сделать вывод, что резкий рост ДЭ с ростом тока записи и сравнительно высокие значения ДЭ обусловлены модуляцией толщины плёнки, индуцированной электронным облучением.

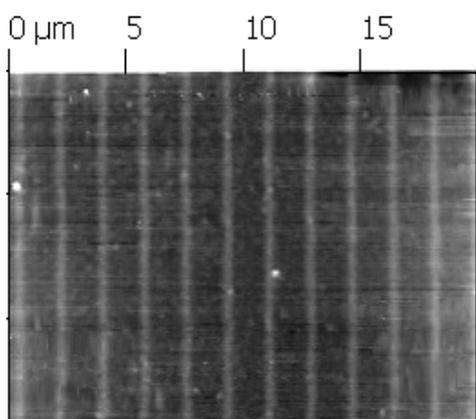


Рис. 4.13. Картинка дифракционной решетки снятой на атомном силовом микроскопе для состава  $(As_4S_3Se_3)_{0,95}Sn_{0,05}$ .

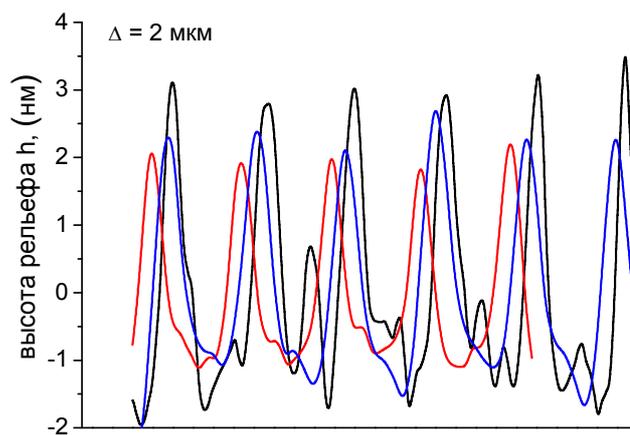


Рис. 4.14. Профиль рельефа для решетки периодом  $\Delta=2$  мкм при силе тока пучка электронов: 8, 9, 10 мА

Таблица 4.1. Зависимость глубины рельефа от тока пучка электронов для состава  $(As_4S_3Se_3)_{0,95}Sn_{0,05}$ .

$(As_4S_3Se_3)_{0,95}Sn_{0,05}$			
<b>I, нА</b>	8	9	10
<b>h, нм</b>	3	3,3	4,5

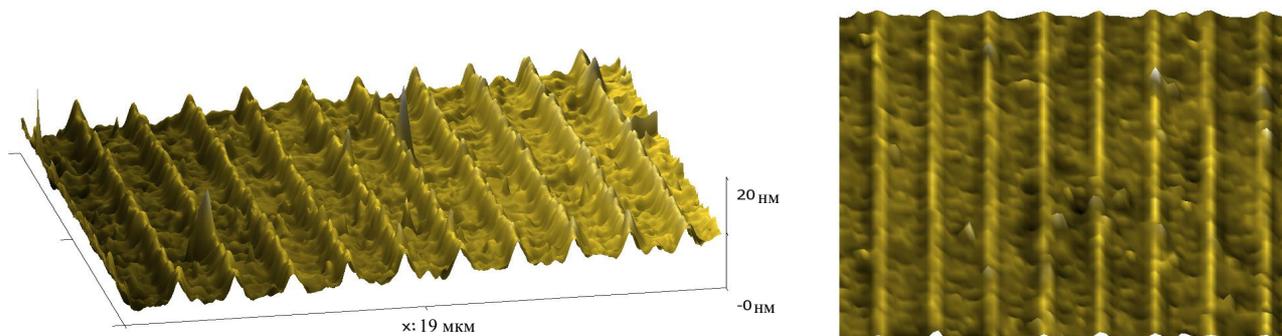


Рис. 4.15. Модуляция рельефа на поверхности ХСП пленки состава  $(As_4S_3Se_3)_{0,95}Sn_{0,05}$ .

Используя электронный микроскоп и встроенное компьютерное управление, можно записать рельефно-фазовые, то есть объемные поточечные картинки прямой записью электронным пучком (Рис.4.16)



Рис. 4.16. Поточечный рисунок, записанный электронным пучком на тонкой пленке состава As-S-Se-Sn с помощью программного обеспечения.

Кроме того в простых дифракционных решетках состава  $As_4S_3Se_3$  записанных при низких дозах облучения (0,5-2 нА) был обнаружен эффект, возникающий во время измерения дифракционной эффективности He-Ne лазером ( $\lambda=633$  нм). Во время перпендикулярного облучения однородным лазерным светом всей площадки образца, где записана дифракционная решетка, в режиме реального времени наблюдался рост

абсолютного значения дифракционной эффективности до некоторого максимального значения и затем постепенный ее спад до минимума. Очевидно, что, рост дифракционной эффективности происходил за счет воздействия на материал актиничным излучением, и, как следствие происходящих в материале фотоструктурных превращений и модуляции амплитудно-фазовых характеристик, как показатель преломления и пропускание.

Известно, что темные участки решетки (засвеченные) реагируют на излучение в большей степени, нежели светлые (не засвеченные), так как фотоструктурные изменения (модуляция оптических свойств) в первых происходят более интенсивно, вследствие более сильного поглощения фотонов с данной энергией и, как ранее было показано, вследствие сдвига фундаментального края поглощения (Рис. 4.17) изучаемых материалов в красную область спектра.

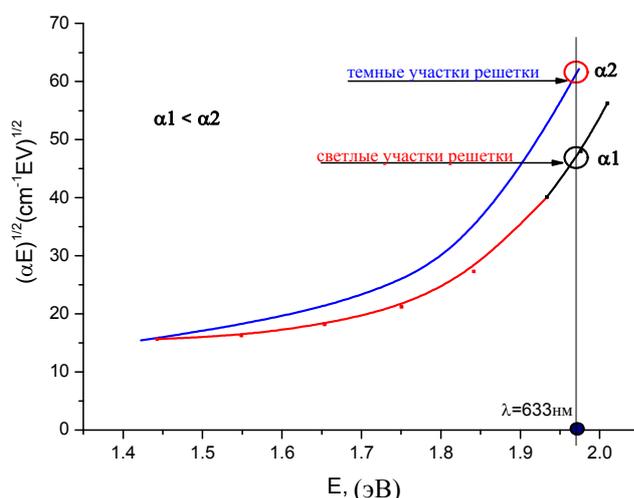


Рис.4.17. Зависимость поглощения темных и светлых участков дифракционной решетки.

В светлых участках скорость фотоструктурных изменений меньше из-за слабой чувствительности к данному излучению в тот момент, когда более темные участки реагируют довольно интенсивно (Рис. 4.18). Спустя некоторое время порядка 2-3 минут фотоструктурные изменения достигают состояния насыщения и, впоследствии дифракционная эффективность начинает постепенно падать (примерно через 5 минут). Этот спад объясняется также происходящими в материале фотоструктурными изменениями, указывающими на стирание, записанной ранее решетки, проявляется реверсивность материала, то есть имеет место эффект фотопросветления.

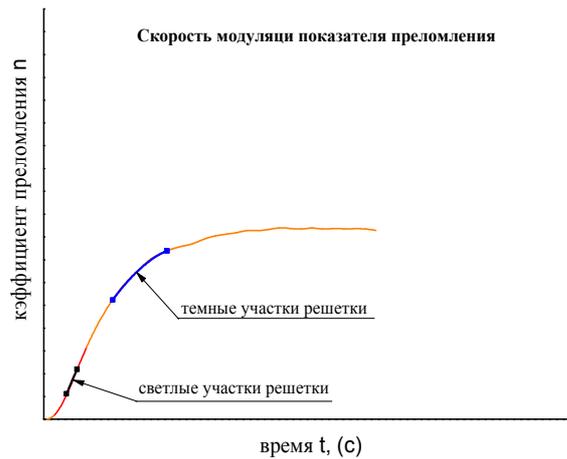


Рис.4.18. Схематичное представление приращения показателя преломления под действием актиночного излучения ( $\lambda=633$  нм).

#### 4.4. Выводы по главе 4

Было проведено исследование влияния внешнего воздействия – высокотемпературного отжига и экспонирования актиночным излучением из края фундаментального поглощения – на модуляцию оптических параметров халькогенидных тонких пленок состава  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  ( $x=0\div 0,10$ ). Было замечено, что экспонирование образцов светом из диапазона  $\lambda=400\div 700$  нм вызывает их фотопотемнение и влияет на оптические свойства. В результате экспонирования происходит смещение фундаментального края поглощения в длинноволновую область спектра на величину  $\Delta E_g^{opt} \approx 0,04$  эВ, при этом увеличивается показатель преломления на величину  $\Delta n \approx 0,06$ . Возникающие фотоструктурные превращения в изучаемом материале, являющимся неорганическим полимером, приводят к полимеризационно-диструкционным изменениям полимерного каркаса. При внешнем воздействии одни связи усиливаются, а другие ослабляются и разрушаются, как, например связи As-As. В итоге меняются оптические характеристики тех участков пленок, которые подвергались обработке внешним воздействием.

Наряду с этим было выявлено, что отжиг тонких слоев при высоких температурах не оказывает существенного влияния на модуляцию оптических параметров, что говорит о термостойкости материала, а именно о стойкости к стиранию записанной оптической информации термическим воздействием.

Была осуществлена запись дифракционных решеток в тонких аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  голографическим методом. Были выявлены оптимальные для записи

оптической информации тонкие пленки, с наибольшей дифракционной эффективностью, толщины которых колеблются в пределах от 2 до 4 мкм, и содержанием олова от  $0,03 \div 0,08$ . Было замечено, что при добавлении олова в базовую систему As-S-Se дифракционная эффективность примерно в 3,5 раза превышает значение ДЭ базового материала.

Была осуществлена запись серии дифракционных решеток в тонких аморфных слоях  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$  электронным пучком при разных дозах. Было замечено, что наиболее оптимальными дифракционными решетками, с наибольшей дифракционной эффективностью, оказались дифракционные решетки с периодом  $\Delta=2$  мкм. Для таких решеток наблюдался резкий рост дифракционной эффективности до значения порядка  $\eta=2,5\%$  при дозе электронного пучка  $D=2,22$  Кл/см<sup>2</sup> ( $I=8$  нА). Также было обнаружено, что дальнейшее повышение тока электронного пучка приводит к дальнейшему росту дифракционной эффективности. Дальнейшее исследование дифракционных решеток, соответствующих высоким дозам записи, показало формирование рельефа прямой записью на поверхности пленок. То есть под действием высоких доз электронного пучка происходила модуляция толщины пленки. С ростом дозы облучения глубина полученного рельефа растет от  $3 \div 4,5$  нм.

## 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  $\nu=3610\text{ см}^{-1}$ ,  $3516\text{ см}^{-1}$  ( $H_2O$ ) и  $1590\text{ см}^{-1}$  (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  $\nu_1=236\text{ см}^{-1}$  (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.
- 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/см<sup>2</sup> ( $I=8$  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/см<sup>2</sup> –  $2,40$  Кл/см<sup>2</sup>, 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 Горюнова, Н.А., Коломиец, Б.Т., Структура и свойства тройных полупроводниковых систем, Журнал Технической Физики, 1955, Т.25, p.984-994.
- 2 Popescu, M., Andrieş, A., Ciumaş, V., Iovu, M., Şutov, S., Țiuleanu, D. Fizica sticlelor calcogenice, Știința București-Î.E.P. Știința Chișinău, 1996. 434 p.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 Teteris, J., Reinfelde, M., Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologie, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2003, vol.5 (5), p.1355–1360.
- 6 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.
- 7 Р. Я. Головчак и др., Физическое старение халькогенидных стекол, Неорганические материалы, ISSN 0002-337X, 2010, Т. 46, N 8, с. 1012-1015.
- 8 Р. Головчак, А. Шпотюк, М. Шпотюк, Ч. Гурецкий, А. Коздрась, Эффекты старения в халькогенидных стеклах  $As_{10}Se_{90}$ , вызванные  $\gamma$ - облучением, Украинский физический журнал. ,2005 , Т. 50, № 7, с. 691-695.
- 9 Boolchand, P., Georgiev, D.G., Iovu, M.S., Molecular structure and quenching of photodarkening in  $As_2Se_3:Sn$  amorphous films, Chalcogenide Letters, 2005, vol.2 (4), p.27-34.
- 10 Liu, J.Z., Taylor, P.C., Absence of photodarkening in bulk, glassy  $As_2S_3$  and  $As_2Se_3$  alloyed with copper, Physical Review Letters, 1987, vol.59, p.1938-1941.
- 11 Shpotyuk, O.I., On the microstructural origin of reversible photoinduced transformations in amorphous  $As_2Se_3$ , Optoelectronics Review, 2003, vol .11(1), p.19-25.
- 12 Balitska, V., Shpotyuk, Ya., Filipecki, J., Shpotyuk, O., Iovu, M. Post-irradiation relaxation in vitreous arsenic/antimony trisulphides, Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, vol.357, p.487-489.
- 13 Sivakummaran, K., C K Shashidharan, Nair. Rapid synthesis of chalcogenide glasses of Se-Te-Sb system by microwave irradiation. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, vol.38, p.2476-2479 .

- 14 V. Prilepov, M. Popescu, A.Chirita, O.Korshak, P.Ketrush, N. Nasedchina, Technology of chalcogenide glassy semiconductor layers fabrication, Chalcogenide Letters, July 2013, vol. 10(7), p. 249 – 257.
- 15 Prasad, N., Furniss, D., Rowe, H.L., Miller, C.A., Gregory, D.H., SEDDON, A.B., First time microwave synthesis of  $As_{40}Se_{60}$  chalcogenide glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, vol.356(41-42), p.2134-2145.
- 16 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.
- 17 Schlomach, J.; Kind, M. Investigations on the semi-batch precipitation of silica. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, vol .277, p.316-326.
- 18 K.P. Chik, Pui-Kong Lim, Annealing and crystallization of amorphous germanium thin films, Thin Solid Films, 1976, vol. 35(1), p.45–56.
- 19 Виноградова, Г.З., Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах, Издательство «НАУКА», Москва, 1984. 174 с.
- 20 Горюнова, Н.А., Коломиец, Б.Т., Шило, В.П., Стеклообразование в сложных халькогенидах на основе сульфида и селенида мышьяка, Физика Твёрдого Тела, 1960, Т.2(2), с. 280-283.
- 21 Борисова, З.У., Химия стеклообразных полупроводников, Л., Изд-во ЛГУ, 1972. 140 с.
- 22 Технология тонких пленок, под ред. Майсела, Л., Глэнга, Р. Перевод с английского, ч. I, Москва, «Советское радио», 1977, 662 с.
- 23 Schöning, M.J., Mourzina, Yu.G. Schubert, J., Zander, W., Legin, A., Vlasov, Yu.G. Lüth, H., Can pulsed laser deposition serve as an advanced technique in fabricating chemical sensors, Sensors and Actuators, 2001, vol. 78(1-3), p.273-278.
- 24 Бартенев, Г.М., Строение и механические свойства неорганических стёкол, Москва: Стройиздат, , 1966. 216с.
- 25 Popescu, M., Tudorica, F., Andriesh, A., Iovu, M., Shutov, S., Bulgaru, M., Colomeico, E., Malkov, S., Verlan, V., Leonovici, M., Mihai, V., Steflea, M., Structure and Electrophysical properties of tin doped arsenic selenide glasses, Buletinul de Ştiinţe a Republicii Moldova, Fizica şi tehnica, 1995, Nr.3, p.3-13.
- 26 Stronski, A.V., Vlcek, M., Stetsun, A.I., Sklenar, A., Shepeliaviyi, P.E., Raman spectra of Ag- and Cu- photo-doped  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ , Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, vol.270, p.129-136.
- 27 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.
- 28 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, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, vol.7 (3), p.1217–1221.
  - 29 X. Han, H. Tao, L. Gong, J. Han, S. Gu, Structure of chalcogenide glasses in As-S-Se system investigated by raman spectroscopy and first principle calculation, *Chalcogenide Letters*, Vol. 11, No. 4, April 2014, p. 181 – 187.
  - 30 Петров А.Л., Гаврилюк А.А., Зубрицкий С.М., Структура и свойства неупорядоченных твердых тел: Учебное пособие, 2004. 69 с.
  - 31 Mott, N.F., Davis, E.A., *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, 2-nd Ed. Oxford University Press, 1979. 590 p.
  - 32 Wood, D.L., Tauc, J., Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Physical Review B*, 1972, vol.5(8), p.3144-3151.
  - 33 Jackson, W.B., Kelso, S.M., Tsai, C.C., Allen, J.W., Oh, S.-J., Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon, *J. Phys. Rev., B*, 1985, vol.31, p.5187-5198.
  - 34 Tasseva, J., Todorov, R., Petkov, K., Linear and non-linear optical properties of thin films from the system As-S-Se, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2009, vol.11(9), p.1257–1260.
  - 35 Ruhan, Y., Jarvis, R.A., Rode, A.V., Madden, S., Luter-Davies, B., Wavelength dispersion of Verdet constants in chalcogenide glasses for magneto-optical waveguide devices, *Optics Communications*, 2005, vol.252, p.39-45.
  - 36 Marquez, E., Gonzalez-Leal, J.M., Jimenez-Garay, R., Vlcek, M., Thermally- and photo-induced changes in the structure and optical properties of amorphous  $As_{40}S_{30}Se_{30}$  films, *Thin Solid Films*, 2001, vol. 396(1), p.184-191.
  - 37 Gonzalez-Leal, J.M., Prieto-Alcon, R., Angel, J.A., Marquez, E., Optical properties of thermally evaporated amorphous  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, vol. 315(1-2), p.134-143.
  - 38 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.

- 39 Corșac, O., Neamțu, S., Nasedchina, N., Elaborarea tehnologiilor de depunere în vid a structurii varizonice ( $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{:Sn}$ ), *Studia Universitatis, Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova, Seria „Științe ale naturii”*, Fizica, 2007, No.1, p.304-306.
- 40 Iovu, M., Shutov, S., Tin-doped arsenic selenide glasses, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 1999, vol.1(1), p.27–36.
- 41 Iovu, M., Syrbu, N.N., Shutov, S.D., Vasiliev, I.A., Rebeja, S., Colomeyko, E., Popescu, M., Sava, F., Spectroscopical study of amorphous  $\text{AsSe:Sn}$  films, *Physica Status Solidi (a)*, 1999, vol.175(2), p.623-629.
- 42 Iovu, M.S., Shutov, S.D., Arkhipov, V.I., Adriaenssens, G.J., Effect of Sn doping on photoconductivity in amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{AsSe}$  films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, vol.299/302, p.1008-1012.
- 43 Iovu, M.A., Iovu, M.S., Vasiliev, I.A., Harea, D.V., Cojocaru, I.A., Colomeico, E.P., Shpotyuk, O.I., Optical absorption and photoconductivity of  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Sn}$  and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sn}$  thin film structures, *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies IV, Proc. SPIE*, 2008, vol.7297, p.1021.
- 44 Г.А.Бордовский, Р.А.Кастро, П.П.Серегин, Е.И.Теруков., Ж., Электрофизические свойства и строение халькогенидных стекол, включающих двухвалентное олово *Физика и техника полупроводников*, 2006, том.41(1), с.23-26.
- 45 Van Popta, A.C., DeCorby, R.G., Haugen, C.J., Robinson, T., McMullin, J.N., Tonchev, D., Kasap, S.O., Photoinduced refractive index change in  $\text{As}_2\text{Se}_3$  by 633 nm illumination, *Optics Express*, 2002, vol.10(15), p.639-644.
- 46 Teteris, J., Amorphous As-S-Se semiconductor resists for holography and lithography, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, V.299, p.978-982.
- 47 Iovu, M.S., Shutov, S.D., Popescu, M., Relaxation of photodarkening in amorphous As-Se films doped with metals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, vol.299-309, p.924-928.
- 48 Boolchand, P., Georgiev, D.G., Iovu, M.S., Molecular structure and quenching of photodarkening in  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Sn}$  amorphous films, *Chalcogenide Letters*, 2005, vol.2(4), p. 27-34.
- 49 Popescu, M., Disordered chalcogenide optoelectronic materials: Phenomena and Applications, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, vol.7(4), p.2189-2210.
- 50 Shimakawa, K., Kolobov, A., Elliot, S.R., Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators, *Advances in Physics*, 1995, vol.44(6), p.675-788.

- 51 Bhardwaj, P., Shishodia, P.K., Mehra, R.M., Photo-induced changes in optical properties of  $As_2S_3$  and  $As_2Se_3$  films deposited at normal and oblique incidence, *Journal of Material Science* 2003, vol.38, p.937-940.
- 52 Stronski, A.V., Vlcek, M., Tolmachov, I.D., Pribylova, H., Optical characterization of As-Ge-S thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2009, vol.11(11), p.1581-1585.
- 53 Marquez, E., Gonzalez-Leal, J.M., Prieto-Alcon, R., Vlcek, M., Stronski, A., Wagner, T., Minkov, D., Optical characterization of thermally evaporated thin films  $As_{40}S_{40}Se_{20}$  chalcogenide glass by reflectance measurements, *Applied Physics A*, 1998, vol.67, p.371-378.
- 54 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.
- 55 Iovu, Mihail, Effect of doping on optical characteristics and photodarkening in chalcogenide glasses, In: *Contributions to non-crystalline semiconductor physics and to optoelectronics*, Eds: A.Buzdugan & M.Iovu, Chisinau, Stiinta, 2003. 248 p.
- 56 Shimakawa, K., Yoshida, N., Ganjoo, A., Kuzukawa, Y., Singh, J., A model for photostructural changes in amorphous chalcogenides, *Philosophical Magazine Letters*, 1998, vol.77(3), p.153-158.
- 57 Andriesh, A.M., Iovu, M.S., Optical properties of chalcogenide glasses, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2003, vol.2(3-4), p.246-285.
- 58 Андриеш, А.М., Йову, М.С., Циуляну, Д.И., Шутов, С.Д., Стеклообразный сульфид мышьяка и его сплавы, под ред. Б.Т.Коломийца, Кишинау, Штиинца, 1981. 212с.
- 59 Андриеш, А.М., Бивол, В.В., Бuzдуган, А.И., Йову, М.С., Панасюк, Л.М., Тридух, Г.М., Фулга, В.И., Циуляну, Д.И., Шутов, С.Д., Стеклообразные полупроводники в фотоэлектрических системах записи оптической информации, под ред. А.М.Андриеша, Кишинау, Штиинца, 1988. 127с.
- 60 Vlcek, M., Schroeter, S., Cech, J., Wagner, T., Glaser, T., Selective etching of chalcogenides and its application for fabrication of diffractive optical elements, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, vol.326-327, p.515-518.
- 61 Freeman, D., Madden, S., Lutter-Davies, B., Fabrication of planar photonic crystals in a chalcogenide glass using a focused ion beam, *Optics Express*, 2005, vol.13(8), p.3079-3086.

- 62 Wong, S., Deubel, M., Perez-Willard, F., John, S., Ozin, G.A., Wegener, M., Von Freymann, G., Direct laser writing of three-dimensional photonic crystals with a complete photonic band gap in chalcogenide glasses, *Advanced Materials*, 2006 , vol.18, p.265-269.
- 63 Faraon A., Englund D., Bulla D., Luter-Davies B., Egleton B.J., Stoltz N., Petroff P., Vuckovic J., Local tuning of photonic crystal cavities using chalcogenide glasses, *Applied Physics Letters* , 2008, vol.92, 043123.
- 64 Sergeev, S.A., Iovu, M.S., Relief crossed diffraction gratings formed by e-beam recording in  $As_2S_3$  films, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* , 2012, vol.7(7), p.740-743.
- 65 Popescu, Aurelian, Fenomene fotoinduse și elemente de optică integrată în baza semiconductorilor calcogenici necristalini, Chișinău, Știința, 2003. 172 p.
- 66 M. Reinfelde, and J Teteris, Photoinduced direct surface relief formation in amorphous  $As_{40}S_{15}Se_{45}$  films, *Journal of Non-Crystalline Solids* (IF: 1.77). 10/2013; 377:162-164. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.0
- 67 I. Z. Indutnyi, V. A. Dan'ko, V. I. Myn'ko, P. E. Shepeliavyi, O. V. Bereznyova, Spatial frequency doubling of interference lithographic structure using two-layer chalcogenide photoresist, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 13, No. 11-12 , 2011, p. 1467 – 1469.
- 68 V. Kolbjonoks, V. Gerbreders, J. Teteris, A. Gerbreders, Optical grating recording in ChG thin film by electron beam, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 377, 2013, p.169–171
- 69 Кирица А., Применение фототермопластических носителей на основе аморфных стеклообразных полупроводников в импульсной голографии, *STUDIA UNIVERSITATIS, Revista științifică a Universității de Stat din Moldova*, 2009, vol.1(21), p.166-171.
- 70 D.W.Hewak, *Glass and Rare-Earth Doped Glasses for Optical Fibres* (Editor: D.W.Hewak) INSPEC, London ISBN: 0-85296-952-X EMIS Datareview Series,1998. 376 p.
- 71 P.C.Becker, N.A.Olsson, J.R.Simpson, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers*, SUA: Academic Press, 1999. 448 p.
- 72 Ovshinsky, S.R., Reversible electrical switching phenomena in disordered structures, *Physical Review Letters*, 1968, vol.21, p.1450-1453.
- 73 Ovshinsky, S.R., Amorphous and disordered materials – the basis of new industries, *Proceedings of MRS Conference, Boston, MA*, 1998, p.1-14.
- 74 Greer, A.L., Mathur, N., Material Science: Changing face of the chameleon, *Nature*, 2005, vol .437, p.1246-1247.

- 75 A. Inoue, B. Shen, N. Nishiyama, Eds. M. Miller, P. Liaw, (Eds.), *Bulk Metallic Glasses*, Springer, 2008, p. 1–25.
- 76 A. Inoue, B. Shen, A. Takeuchi, *Mater. Trans.*, 2008, vol.47, p.1275.
- 77 A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, vol.1, p.304–306.
- 78 W.L. Johnson, *MRS Bull.*, 1999, vol. 24, p.42.
- 79 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.
- 80 A.M.Andriesh, M.S.Iovu, S.D.Shutov, *Journal of Optoelectronics and advanced Materials* 2002, vol.4(3), p.631-647.
- 81 P.Nemec, J.Jedelsky, M.Frumar, M.Štábl, M.Vlček, Structure, thermally and optically induced effects in amorphous  $As_2Se_3$  films prepared by pulsed laser deposition, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, vol.65(7), p.1253-1258.
- 82 A.Gerbreders, J.Teteris, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, vol.9(10), p.3164-3166.
- 83 M.Reinfelde, J.Teteris, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2011, vol.13(11-12), p.1531-1533.
- 84 M.Iovu, S.Shutov, M.Popescu, *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol.299/309, p.924-928.
- 85 Yu.S.Boyarskaya, Grabco D.Z., *Physics of microindentation processes*, Chisinau, (in Russian), Stiinta, 1986. 294 p.
- 86 D. V. Harea; E. E. Harea; O. V. Iaseniuc; M. S. Iovu, Nano-indentation investigations of  $(As_2Se_3)_{1-x}: Sn_x$  and  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}: Sn_x$  glasses, *Proc. SPIE 9258, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VII*, 92581T, 2015; doi: 10.1117/12.2069894.
- 87 Z. U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum Press, New York, 1981, p. 215–220.
- 88 Borisova, Z.U., *Chalcogenide semiconducting glasses*, St. Petersburg, (in Russian), *Chimia* 1983. 344 p.
- 89 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, 3(2), p.425-432.
- 90 Iovu, M.S., Shutov, S.D., Andriesh, A.M., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E., Furniss, D., Seddon, A.B., Popescu. M., Spectroscopic studies of bulk  $As_2S_3$  glasses and amorphous films doped with Dy, Sm, and Mn, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2001 vol.3(2), p.443-454.

- 91 Архипов, В.И., Руденко, А.И., Андриеш, А.М., Йову, М.С., Шутов, С.Д., Нестационарные инжекционные токи в некристаллических телах. Изд. Штиинца, Кишинев, 1983. 175 с.
- 92 Popescu, M., Tudorica, F., Andriesh, A., Iovu, M., Shutov, S., Bulgaru, M., Colomeyco, E., Malkov, S., Verlan, V., Leonovici, M., Mihai, V., Steflea, M., Structure and electrophysical properties of tin doped arsenic selenide glasses, Buletinul Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova, Fizica şi Tehnica, 1995, Nr.3, p.3-13.
- 93 Moddel, G., Anderson, D.A., Poyl, W., Derivation of the low-energy optical-absorption spectra of *a*-Si:H from photoconductivity, Physical Review B, 1980, vol.22, p.1918-1925.
- 94 S. D. Kouimtzi, Localized States in Crystalline Semiconductors, physica status solidi (b) 1989, vol.153(2), p. 675–681.
- 95 Baojie Yan, S. Giralani, and P. C. Taylor, Defect structure and conductivity in tetrahedrally coordinated metal chalcogenide amorphous semiconductors, Phys. Rev. B, 1997, 56, p.10249
- 96 Татарина, Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М., «НАУКА», 1983. с. 151.
- 97 G. Lucovsky, F.L. Galeener, R.C. Keezer, R.H. Geils, H.A. Six. Phys. Rev. vol.10, 1974, p.5134-5146.
- 98 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, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2005, vol.7(3), p.1217-1222.
- 99 Iovu, M.S., Shutov, S.D., Andriesh, A.M., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E., Furniss, D., Seddon, A.B., Popescu, M., Spectroscopic studies of bulk  $As_2S_3$  glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2001, vol.3(2), p. 443-454.
- 100 Iovu, M.S., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E., Raman spectra of  $As_xSe_{100-x}$ ,  $As_{40}Se_{60}$  and  $As_{50}Se_{50}$  glasses doped with metals, Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2004, vol.3(3-4), p.286-289.
- 101 N. Mateleshko, V. Mitsa, M. Veres, M. Koos, Investigation of nanophase separation in glassy  $As_{40}Se_{60}$  using raman scattering and ab initio calculations, Chalcogenide Letters vol. 1(11), November 2004, p.139 – 144.
- 102 Stronski, A.V., Vlcek, M., Stetsun, A.I., Sklenar, A., Shepeliavyi, P.E., Raman spectra of Ag- and Cu-photo-doped  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  films, Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, vol.270(1-3), p.129-136.

- 103 De Wilton A.C., Simard-Normandin M., Wong D.T., Raman Spectra of Amorphous Silicon // J. Elect. Soc., 1986, vol. 113(5), p. 988-993.
- 104 Stronski, A.V., Vlcek, M., Kostyukevych, S.A., Tomchuk, V.M., Kostyukevich, E.V., Svechnikov, S.V., Kudryavtsev, A.A., Moskalenko, N.L., Koptyukh, A.A., Study of non-reversible photostructural transformations in  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  layers applied for fabrication of holographic protective elements, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2002, vol.5(3), p.284-287.
- 105 Iovu, M.S., Boolchand, P., Georgiev, D.G., Iovu, M.S., Popescu, M., Ciorba, V., Colomeico, E.P., Structure and photoinduced phenomena in chalcogenide glasses doped with tin and rare-earth ions, Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2004, vol.3(3-4), p.272-285.
- 106 Hari, P., Su, T., Taylor, P.C., Kuhns, P.L., Moulton, W.G., Sullivan, N.S., Photodarkening in glassy  $As_2S_3$ , J. of Non-Crystalline Solids, 2000, vol.266&269, p.929-932.
- 107 A. Ray Hilton, Chalcogenide Glasses for Infrared Optics, ISBN: 9780071596978, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2010. 304 p.
- 108 M. V. Kurik, Urbach rule, physica status solidi (a), 1971, vol. 8(1), p. 9–45.
- 109 F. Kosek, J. Tauc, Czech.J.Phys.B, 1970, vol.20 (1), p.94-100.
- 110 J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum, New York, 1974. p.159.
- 111 П.П. Серегин, П. В. Нистирюк, Применение эффекта мёссбауэра и фотоэлектронной микроскопии в физике аморфных полупроводников, Кишинев, Штиинца, 1991. 134 с.
- 112 R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum., 1984, vol.17, p. 896-903.
- 113 J. C. Manifacier, J. Gasiot and J P Fillard.. J. Phys. E: Sci. Sci.Instrum., 1976, vol. 9, p.1002-1004.
- 114 Е. Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский, Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение, Академперіодика, Киев, 2007. 283 с.
- 115 Efimov, Andrei M., Optical constants of inorganic glasses, ISBN 0-8493-3783-6, By CRC Press.Inc., 1995. 224 p.
- 116 Stronski A. V., Vlcek M., Tolmachov I. D., Pribylova H., Optical characterization of As-Ge-S thin films. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2009, vol.11(11), p. 1581-1585.
- 117 Boolchand, P., Georgiev, D.G., Iovu, M.S., Molecular structure and quenching of photodarkening in  $As_2Se_3:Sn$  amorphous films, Chalcogenide Letters, 2005, vol.2(4), p. 27-34.

- 118 J C Phillips, Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses, Rep. Prog. Phys. Printed in the UK, 1996, vol.59 (10), p.1133–1207.
- 119 Balitska, V.O., Iovu, M.S., Shpotyuk, O.I., On the governed kinetics describing *in-situ* photodarkening in thin As-Se films, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2012, vol.14(7-8), p.590-595.
- 120 Popescu, M., Andrieș, A., Ciumaș, V., Iovu, M., Șutov, S., Țiuleanu, D. Fizica sticlelor calcogenice. Știința București-Î.E.P. Știința Chișinău, 1996. 434 p.
- 121 Street, R.A., Non-Radiative recombination in chalcogenide glasses, Solid State Communications, 1977, vol.24, p.363-365
- 122 Grigorovici, R., Vancu, A., Structural modelling of reversible photodarkening in a-As<sub>x</sub>Se, J. de Physique Colloques, 1981, vol.42(C4), p.391-394.
- 123 S.R. Elliott, A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, vol.81, p.71-98.
- 124 Popescu, M., Structural modeling of the amorphous-amorphous interface, Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, vol.90 (1-3), p.331-334.
- 125 Шпотюк О.И. и др., Роль атомных смещений в радиационно-стимулированных превращениях ХСП, Физика тв.тела, 1990, Т.32(6), с.1790-1794.
- 126 Bishop, S.G., Shevchik, N.J., Densities of valence states of amorphous and crystalline As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, and As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: X-ray photoemission and theory, Physical Review B, 1975, vol.12(4), p.1567-1578.
- 127 Bullet, David W., Electronic structure of arsenic chalcogenides, Physical Review B, 1976, vol.14(4), p.1683-1692.
- 128 Iovu, M.S., Shutov, S.D., Andriesh, A.M., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E., Furniss, D., Seddon, A.B., Popescu. M., Spectroscopic studies of bulk As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses and amorphous films doped with Dy, Sm, and Mn, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2001, vol.3(2), p.443-454.
- 129 Watanabe, J., Kawazoe, H., Yamane, M., Electronic structure and gap states in amorphous chalcogenide semiconductors, Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, V.95/96, p.365-372.
- 130 Shimakawa, K., Yoshida, N., Ganjoo, A., Kuzukawa, Y., Singh, J., A model for photostructural changes in amorphous chalcogenides, Philosophical Magazine Letters, 1998, vol.77(3), p.153-158.
- 131 Georgiev, D.G., Boolchand, P., Micoulaut, M., “Rigidity transitions and molecular structure of As<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> glasses”, Physical Review B, 2000, vol.62 (14), p.R9228-R9231.

- 132 Onari, S., Asai, K., Arai, T., Photo-polymerization of vacuum evaporated amorphous  $(As_2S_3)_{1-x}(As_2Se_3)_x$  systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, vol.76(2-3), p.243-251.
- 133 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, *ICNBME-2013, Proc.*, 2013, p.365-371.
- 134 C. Röling, P. Thiesen, A. Meshalkin, E. Achimova, V. Abashkin, A. Prisacar, G. Triduh, Imaging ellipsometry mapping of photo-induced refractive index in  $As_2S_3$  films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, vol.365(1), p.93-98.
- 135 Оптическая голография: Практические применения, Под ред. В.М.Гинзбург, Б.Степанова, М., «Советское радио», 1978. 240 с.
- 136 Teteris, J., Holographic recording in amorphous chalcogenide semiconductor thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2002, vol.4(3), p.687-697.
- 137 Iovu, M.S., Ciorba, V.G., Colomeico, E.P., Iovu, M.A., Nastas, A.M., Prisacari, A., Shpotyuk, O.I., Popescu, M., Photoinduced phenomena in amorphous As-Se thin films, *Proceedings of the 30<sup>th</sup> ARA Congress*, Chisinau, R. Moldova, 2005, p.914-917.
- 138 Кольер, Р., Берхард, К., Лин, Л., «Оптическая голография», М: Мир, 1973. 686 с.
- 139 Atherton, P. S., Method and apparatus for coding and reading information in diffraction gratings using the divergence of diffracted light beams, U.S. Patent 5461239, October 24 1995.
- 140 Moon, A.J., Putnam, M.A., Diffraction grating-based encoded micro-particles for multiplexed experiments. U.S. Patent 2004075907, 2004.
- 141 Birtwell, S.W., Galitonov, G.S., Morgan, H. Zheludev, N.I., Superimposed nano-scale diffraction gratings as high capacity barcodes for biological and chemical applications, *Optics Communications* 2007, vol.281(7), p.1789-1795.
- 142 Minier, V., Kevorkian, A., XU, J.M., Superimposed Phase Gratings in Planar Optical Waveguides for Wavelength Demultiplexing Applications, *IEEE Photonics Technology Letters* 1993, vol.5(3), p.330-333.
- 143 Othonos, A., Bismuth, J., Sweeny, M., Kevorkian, A., Xu, J.M., Superimposed Grating Wavelength Division Multiplexing in Ge-doped  $SiO_2/Si$  Planar Waveguides, *Optical Engineering* 1998, vol.37(2), p.717-720.
- 144 Wang, Xuanze, Dong, Xiaohua Guo, Jun, XIE, Tiebang, Two-dimensional Displacement Sensing Using a Cross Diffraction Grating Scheme, *J. Optics A Pure and Appl. Optics*, 2004, vol.6(1), p.106-111.

- 145 Avrutsky, I. A., Ellis, D.S., Tager, A., Anis, H., Xu, J.M., Design of Widely Tunable Semiconductor Lasers and the Concept of Binary Superimposed Gratings (BSG's), IEEE Journal of Quantum Electronics 1998, vol.34(4), p.729-741.
- 146 Sarlet, G., Morthier, G., Baets, R., Robbins, D.J., Reid, D.C., Optimization of Multiple Exposure Gratings for Widely Tunable Lasers, IEEE Photonics Technology Letters 1999, vol.11(1), p. 21-23
- 147.Sergheev, S.A., Iovu, M.S., Relief Crossed Diffraction Gratings Formed by e-Beam Recording in  $As_2S_3$  Films, J. of Nanoelectronics and Optoelectronics, ISSN 0022-3093, 2012, vol.7, p.740-743.
- 148 Дьяченко, П.Н., Микляев, Ю.В., Двухмерные аппроксиманты фотонных квазикристаллов, полученные методом голографической литографии, Компьютерная оптика, 2006, № 30, p.23-29.
- 149 Vlcek, M., Jain, H., Nanostructuring of chalcogenide glasses using electron beam lithography, J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, vol.8(6), p.2108-2111.
- 150 Freeman, D., Madden, S., Luther-Davies, B., Fabrication of Planar Photonic Crystals in a Chalcogenide Glass Using a Focused Ion Beam, Optics Express, 2005, vol.13(8), p.3079-3086.
- 151 Popescu, M., Mezzane, D., Photonic Crystals Based on Amorphous Chalcogenides, J.of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 2008, vol.2(1), p.26-28.
- 152 Neilson, J.R., Kovalskiy, A., Vlcek, M., Jain, H., Miller, F., Fabrication of Nano-Gratings in Arsenic Sulphide Flms, J. of Non-Crystalline Solids, 2007, vol.353, p.1427-1430.
- 153 Teteris, J., Reinfelde, M., Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies, J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 2003 vol.5(5), p.1355-1360.
- 154 Orava, J., Wagner, T., Krbal, M., Kohoutek, T., Vlcek, M., Frumar, M., Selective Wet-Etching and Characterization of Chalcogenide Thin Flms in Inorganic Alkaline Solutions, J. of Non-Crystalline Solids , 2007, vol.353(13), p.1441-1445.

## **ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ**

Нижеподписавшаяся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Ясенюк Оксана Викторовна

## CURRICULUM VITAE

Фамилия **Ясенюк**  
Имя **Оксана**  
Дата рождения **24.07.1980**  
Место рождения **г. Кишинэу, Молдова**  
Гражданство **Молдова**



### ОБРАЗОВАНИЕ

**1997 – 2002** Лицензиат, Тираспольский Государственный Университет, Физический Факультет, Специальность: Физика и Информатика.

**2008 – 2009** Мастерат, Университет Академии Наук Молдовы, Физический Факультет, Специальность: Физика.

**2009 – 2012** Аспирантура, Институт Прикладной Физики, Специальность: Физика и Инженерия Полупроводников.

### ОБЛАСТЬ НАУЧНЫХ ИНТЕРЕСОВ

Исследование оптических, фотоэлектрических, физических, структурных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводниковых материалов, перспективных для использования в качестве фоточувствительной среды для записи и хранения информации, а также для создания некоторых дифракционных элементов используемых в оптоэлектронных устройствах, интегральной оптике и голографии.

### ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

**2002 – 2006** преподаватель физики, математики, информатики в лицее «UNIVERS»

**2008 – 2009** инженер в Лаборатории «Регистрирующие среды и Фотоника», Институт Прикладной Физики, Академия Наук Молдовы.

**2009 – 2011** младший научный сотрудник Лаборатории «Регистрирующие среды и Фотоника», Институт Прикладной Физики, Академия Наук Молдовы.

**2011 – Наст. время** научный сотрудник Лаборатории «Оптоэлектроника акад. А. Андриеш», Институт Прикладной Физики, Академия Наук Молдовы.

### УЧАСТИЕ В НАУЧНЫХ ПРОЕКТАХ

**2009 – 2010** Proiecte de cercetare pentru tineri cercetători din Academia de Științe a Moldovei, 09.819.05.03A, “Materiale compozite polimerice pentru optoelectronică”.

**2011** Proiect pentru procurarea echipamentului științific, 11.220.10.08A „Modulatorul optic tridimensional LC 2002 pentru testări optice în procese industriale, fabricarea producției holografice și a componentelor optice în scopuri educaționale, identificarea documentelor statale”

**2011-2014** Proiectul instituțional „Materiale semiconductoare calcogenice, compusi metaloorganici și magneti moleculari pentru medii de înregistrare, senzori, aplicații optoelectronice și fotovoltaice” (Cifrul 11.817.05.03A).

**2012 – 2013** Proiecte independente pentru tineri cercetători, 12.819.15.21A, «Elaborarea de noi structuri compozite în bază de polimeri la scară nanometrică pentru aplicații în optoelectronică»

**2013 – 2014** Proiect bilateral ASM-ANCS(RO), 13.820.05.15/RoF ,“O nouă generație de celule solare organice bazate pe nanotuburi de carbon”.

**2014 – 2015** Proiecte independente pentru tineri cercetători, 14.819.02.20A, „Formarea structurilor de difracție complexe și suprapuse în straturi foto- și electrono-sensibile  $(As_4S_3Se_3)_{1-x}Sn_x$ ”

**2015 – 2018** Proiectul instituțional, 15.817.02.03A, „Elaborarea de noi materiale optice nanostructurate din nanocompozite în baza de polimeri-semiconductori anorganici cu aplicații practice”

## **УЧАСТИЕ В КОНФЕРЕНЦИЯХ**

**2008** – VI International Conference of Young Researchers, Chisinau, Moldova

**2009**

- 6th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Moldova
- XII International Conference Physics and technology of thin films and nanosystems, Ivano-Frankovsk, Ukraine
- IV International Conference Amorphous and nanostructured Chalcogenides, Constanta, Romania
- Conference of Physicists of Moldova CFM, Chisinau, Moldova

**2010**

- VII Ukrainian Conference of Young Scientists, Kharcov, Ukraine
- 5th Conference on Material Science and Condensed Matter Physics, Chisinau
- Conference of Physics of Semiconductors, Kiev, Ukraine
- International Conference for Yang Scientists-Low temperature physics, Kharkov, Ukraine

**2011**

- International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2011), Chisinau
- XI International Young Scientists Conference on Applied Physics, Kyiv, Ukrain

**2012**

- 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Chisinau
- 36th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA 36), Canada
- 6th International Conference on Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies (ATOM-n), Constanta, Romania
- 6-th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau
- Всероссийская конференции по аналитической спектроскопии, Краснодар, Россия

**2013**

- 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau
- 37th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA 37), Chisinau
- 6 th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania

## **2014**

- 38th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA 38), California, USA
- XII international scientific-practical conference of students and young scientists «Shevchenkivska Vesna 2014», Kyiv, Ukraine
- 7th International Conference on Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies (ATOM-n), Constanta, Romania
- 7th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics, Chisinau

## **2015**

- The 7-th International Conference “Amorphous and Nanostructured Chalcogenides”, July 5-10, 2015, Cluj-Napoca, Romania.

## **ПУБЛИКАЦИИ**

За все время занятия научной деятельностью было опубликовано 23 работы, из них 5 статей в национальный журнал (категории В), 6 работ в сборники материалов научных национальных и международных конференций и 12 статей в сборники материалов научных национальных и международных конференций.

## **СТЕПЕНДИИ**

**2012 – 2013** National Scholarship of World Federation of Scientists.

## **ЗНАНИЕ ЯЗЫКОВ**

Русский – родной. Английский – хорошо. Румынский – хорошо.

## **КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ**

Адрес: дом. – Молдова, Кишинев MD2070, ул. Вылчеле, 7;

раб. – Молдова, Кишинев MD2037, ул. Академическая 5.

Телефон: дом. – (+373) 022736525; моб. – (+373) 069538857; раб. – (+373) 022738087.

Электронный адрес: [oxana.iaseniuc@phys.asm.md](mailto:oxana.iaseniuc@phys.asm.md); [oxygena08@mail.ru](mailto:oxygena08@mail.ru).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

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. Sergehev, 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 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. Cojocar 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

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.