

---

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК  
УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ  
НАН УКРАЇНИ**

*на правах рукопису*

УДК 539.213:535.21

**БАБИНЕЦЬ ЮРІЙ ЮРІЙОВИЧ**

**КОЛИВНІ СПЕКТРИ І СТРУКТУРНІ КОРЕЛЯЦІЇ В  
СТЕКЛАХ  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  І ПЛІВКАХ НА ЇХ ОСНОВІ**

01.04.07 - фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття вченої степені  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1995

548  
539



00376019 (Q)

Дисертація є рукопис

Робота виконана на кафедрі твердотільної електроніки і науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла Ужгородського державного університету

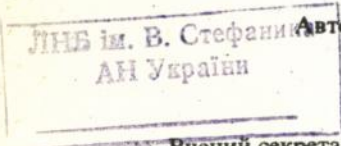
Науковий керівник - Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, доктор фізико-математичних наук, професор **ДОВГОШЕЙ Микола Іванович**

Офіційні опоненти - доктор фізико-математичних наук, професор **КУРИК Михайло Васильович**  
- кандидат фізико-математичних наук **БЛІЙ Микола Михайлович**

Провідна установа - Інститут фізики напівпровідників НАН України

Захист відбудеться " 21 " XII 1995 р. в 11 годині на засіданні спеціалізованої Ради Д 01.96.01 при інституті фізики НАН України (252028, м.Київ, пр.Науки, 46)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці інституту фізики (м.Київ, пр. Науки, 46 ).



Автореферат розісланий " 17 " XI 1995 року

Вчений секретар спеціалізованої Ради Д 01.96.01, кандидат фізико-математичних наук

ЩУК В.А.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми.

Науково-технічний прогрес в оптоелектроніці, інтегральній оптиці і оптиці лазерів тісно пов'язаний з використанням в якості робочих елементів тонких плівок. Для цих цілей використовуються халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН). Однак, не дивлячись на ряд унікальних властивостей ХСН, використовують на практиці досить обмежене число матеріалів ( $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ). Обмеженість використання зумовлена відсутністю детальних і повних знань про структуру багатокомпонентних стекол халькогенідів і їх аморфних станів.

Нерівноважність умов одержання конденсатів ХСН обумовлює специфічність будови тонких плівок, що відрізняє їх по структурі і фізичним характеристикам від вихідних монолітних стекол. Тому для реалізації прогнозів практичного застосування плівок складних халькогенідів і вибору практично важливих складів необхідні відомості про процеси, що протікають при формуванні плівок, дані про структурні особливості і оптичні властивості. Експлуатаційні властивості плівок ХСН визначаються як ступінню структурного їх впорядкування, так і характером границь розділу плівка-газ, плівка-підкладка.

В стеклах ХСН взаємне розміщення атомів скорельовано і його можна описати функцією структурної кореляції. Вона визначає характер просторового накопичення структурної розупорядкованості в склоподібному і аморфному станах халькогенідів. Це дає можливість розглядати середній порядок, його параметри і вплив на формування властивостей ХСН.

Для використання багатокомпонентних ХСН в плівковому стані і створення на їх основі променевостійких багатошарових структур (фільтри, поляризатори, просвітлюючі покриття) необхідно отримати відомості про взаємозв'язок між процесами, що відбуваються при утворенні плівок, структурними особливостями і їх оптичними характеристиками. Це було причиною вести дослідження по схемі: умови отримання - структура - властивості - практичні застосування.

**Мета роботи.** Знайти спільні підходи до вирішення проблеми структури склоподібного і аморфного станів халькогенідів, шляхом встановлення структурних кореляцій в концепції середнього порядку; встановити закономірності формування вакуумних конденсатів багатокомпонентних ХСН і визначити можливості ціленаправленої зміни їх структури і властивостей.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- розробити методику отримання спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС), що дозволяє отримувати спектри КР і вивчати структурні особливості плівок ХСН в товщинному інтервалі 0,1-1 мкм;
- провести комплексне вивчення процесів формування, хімічного складу і особливостей структури границь розділу в плівках ХСН;
- встановити розміри областей структурної кореляції в ізотропному і ланцюговому наближеннях для стекол і плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$ ;

- визначити концентраційні залежності оптичних властивостей і променевої стійкості стекел і плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  в концепції структурно-топологічного переходу.

#### Наукова новизна.

Вперше показана ефективність методики інтерференційного підсилення КР для дослідження структурних особливостей тонких плівок ХСН товщиною 0,1-1 мкм.

Вперше для плівок ХСН, отриманих дискретним термічним напilenня; проведено комплексне дослідження границь розділу плівка-підкладка і плівка-зовнішнє середовище, що утворюються при конденсації з атомно-молекулярного потоку. Це викликало необхідність розглядати плівку ХСН як трьохшарову структуру з широкими областями зміненої структури і хімічного складу на границях розділу. Визначено хімічний склад і атомно-молекулярну структуру поверхневих і проміжних шарів, а також встановлено причини їх формування.

Запропоновано модельні представлення, за допомогою яких структуру стекел  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  в ізотропному і ланцюговому наближенні можна представити як сукупність близьких по степені впорядкованості областей (середній порядок), що відповідають зоні структурної кореляції ( $2\sigma$ ) і довжині впорядкованих фрагментів-ланцюгів ( $L$ ), розміри яких становлять відповідно наступні величини:  $2\sigma = 8-11 \text{ \AA}$ ;  $L = 15-18 \text{ \AA}$ .

Встановлено взаємозв'язок структурних кореляцій з оптичними властивостями і лазерною стійкістю для стекел і плівок  $As_x(GeS_2)_{100-x}$ . Виявлено, що скло з  $X=7\%$  (As) має найменші лінійні і нелінійні втрати і найбільший поріг лазерного пошкодження, що пов'язано з структурним топологічним переходом ( $z=2,67$ ). В рамках моделі структурно-топологічного переходу ( $z=2,67$ ) відбувається зміна степені впорядкованості структури скла і перехід супроводиться перебудовою структури від двошарової до трьохшарової сітки скла.

**Практична цінність роботи.** Комплексне вивчення хімічного складу і структури границь розділу плівка-середовище і плівка-підкладка дозволяє варіацією умов отримання оптимізувати розміри і структурні особливості перехідних областей (А.с. №1506930 від 08.05.89).

Встановлений зв'язок структурної впорядкованості і променевої стійкості для стекел і плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  дозволив визначити склад  $As_7(GeS_2)_{93}$ , що має найменші лінійні і нелінійні втрати і найбільший поріг лазерного пошкодження ( $60 \text{ Мвт/см}^2$ ). Це дозволило використати плівки  $As_x(GeS_2)_{100-x}$  складів  $X=7-10\%$  для створення промисловостійких багатшарових інтерференційних фільтрів і поляризаторів для видимої і близької ІЧ-області спектру. На основі таких плівок створено просвітлюючі покриття в плоских електролюмінесцентних пристроях відображення інформації (ПЕПВІ) і виготовлено для них оптичні датчики температури (А.с. № 1752167 від 1.04.1992 р.).

Для ПЕПВІ на основі ХСН створенно контрастуючі покриття. Результати досліджень по створенню елементів, що покращують роботу ПЕПВІ впроваджено в Мукачівському НДІ телевізійної техніки концерну "Електрон".

Розробленні методики конструювання і виготовлення променевостійких інтерференційних фільтрів і поляризаторів для видимої і близької ІЧ-області спектру (0,5-5 мкм) впровадженні на підприємстві "Дельта" (Москва) (А.с.1635701 від 15.11.90.).

**На захист виносяться такі положення:**

1. Методика інтерференційного підсилення КР (ІПКР) дає можливість отримувати спектри КР для плівок ХСН товщиною 0,1-1 мкм, що забезпечує ефективність вивчення їх структурних особливостей.

2. Для плівок ХСН ( $d=0,1-1$  мкм) розподіл елементів по товщині та структурні дослідження вказують на виникнення при їх формуванні розмитих перехідних областей плівка-підкладка, плівка - газ, що приводить до необхідності розглядати плівки у вигляді трьохшарової структури із областями зміненої структури і хімічного складу на границях розділу: I - приповерхнева область ( $\sim 50$  А°), II - центральна частина, III - перехідна область ( $\sim 300$  А°). Структура областей I і III, поряд з основним структурним мотивом  $\text{GeS}_{4/2}$ , формується с.о.  $\text{Ge}_2\text{S}_6/2$ .

3. В стеклах ХСН розміщення атомів скорельовано на відстаннях 10-20 А° (середній порядок) і описується функцією кореляції структури. В ізотропному і ланцюговому наближенні структуру стекел можна характеризувати зоною структурної кореляції ( $2\sigma$ ) і довжиною впорядкованих фрагментів ланцюгового типу (L), які для стекел  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  мають розміри:  $2\sigma = 8-11$  А°;  $L=15-18$  А°. Зменшення розмірів впорядкованих фрагментів має в ХСН послідовність:  $\text{GeS}_2 \cdot \text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{AsS}_2 - \text{Ge}_2\text{S}_3$ , що зв'язано із зміною конформації нерезгалужених ланцюгів і внаслідок утворення поперечних зв'язків в цих ланцюгових шаруватих стеклах.

4. Для стекел  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  з ростом вмісту As зростає зв'язаність структури скла і при  $z=2,67$  ( $X=7\%$ ), в рамках концепції структурно-топологічного переходу, відбувається перебудова структури від двошарової до трьохшарової сітки скла.

5. Концентраційні зміни оптичних властивостей і променевої стійкості стекел і плівок  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  мають особливість при  $X=7\%$ , що зумовлена структурно-топологічним переходом при  $z=2,67$ .

**Особистий внесок автора.** Дисертація є підсумком результатів досліджень виконаних автором особисто і в співпрці з рядом співробітників. Безпосередньо автором запропоновано ідеї основних експериментів та теоретичні моделі, виконано основні вимірювання та обробку результатів, сформульовано висновки і оформлено наукові праці.

**Апробація роботи.**

Основні результати роботи доповідались і обговорювались на таких наукових форумах: I Всесоюзная конференция "Стеклообразные полупроводники" (Ленинград, 1985), III Всесоюзная конференция по спектроскопии комбинационного рассеяния (Душанбе, 1986), XX Всесоюзный съезд по спектроскопии (Киев, 1988), Всесоюзная конференция "Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников в оптоэлектронике" (Кишинев, 1989), IX Международной конференции "Некристаллические полупроводники-89" (Ужгород, 1989), II

Міжнародної конференції по хімії твердого тіла (Пардубице, 1989), 11 Всесоюзної конференції "Фізика склообразних твердих тел" (Рига, 1991), 14 Міжнародної конференції "Аморфні напівпровідники" (Германія, Гармиш-Партенкірхен, 1991), 21 Європейському конгресі по молекулярній спектроскопії (Австрія, Вена, 1992), 13 Міжнародної конференції по Рамановській спектроскопії (Германія, Вюрцбург, 1992), Міжнародної конференції по фізиці і технології тонких плінок (Івано-Франківськ, 1993), 6 Міжнародної конференції по структурі некристаллических матеріалів (Чехія, Прага, 1994).

По матеріалах дисертації опубліковано 56 робіт, основні з яких представлені в кінці автореферату.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається із вступу, чотирьох глав, заключення і списку літератури. Вона містить 135 сторінок машинописного тексту. Список літератури складається з 133 назв робіт.

#### **Зміст дисертації.**

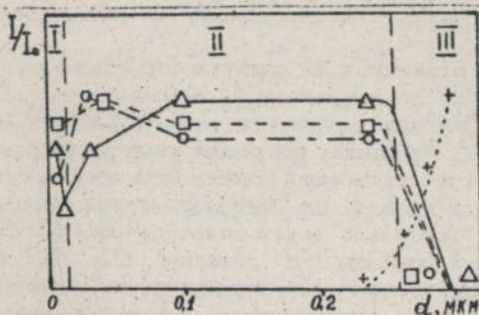
У вступі обгрунтована актуальність теми, сформульована мета роботи, визначена наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, приведені основні положення, які виносяться на захист, а також коротка анотація дисертаційної роботи.

У першій главі зроблено короткий аналіз сучасних методів дослідження некристалічних твердих тіл. Обгрунтовано вибір методів дослідження структури стікол і плівок ХСН, а саме, методи коливної спектроскопії (КР і ІЧ) і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Розглянуто труднощі, які пов'язані з отриманням КР спектрів тонких плівок, товщиною 0,1-1 мкм. Цей товщинний інтервал привертає увагу тому, що такої товщини шари ХСН використовуються в інтерференційних багатошарових плівкових структурах (фільтрах, поляризаторах, просвітляючих покриттях). Для отримання КР спектрів тонких плівок ХСН запропоновано методику інтерференційного підсилення комбінаційного розсіювання світла (ІПКР). В основу методики покладено рішення стандартної фізичної задачі: плівкові структури, що допускають інтерференцію можуть бути світловими резонаторами. Такий світловий резонатор у нашому випадку являє собою трьохшарову відбиваючу інтерференційну структуру з тонких плівок: ХСН - SiO<sub>2</sub>-Al. Належним чином адаптована, така структура дає розподіл середнього значення квадрату вектора електричного поля з максимумом всередині плівки ХСН. Товщини шарів ХСН і адаптуючої плівки SiO<sub>2</sub> вибираються із умов узгодження фаз при мінімальному відбиванні світла від трьохшарової структури ХСН-SiO<sub>2</sub>-Al. Показано, що методика ІПКР дає нові можливості в дослідженні структурних особливостей тонких плівок ХСН.

Подальше, приведені короткі відомості про специфіку росту і формування структури плівок ХСН в процесі нанесення. Розглянуто особливості утворення тонких плівок багатоконпонентного скла As<sub>x</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> у взаємозв'язку з тепловими режимами випаровування вихідних стікол. Використавши мас-спектрометр МІ-1201, з джерелом пристосованим для дискретного аналізу ізотропного складу твердих речовин, встановлено, що звичайне термовипаровування стікол As<sub>x</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> при високих температурах випаровувача (700-1300°К) носить дисоціативний характер і

приводить до збіднення випаровуючого матеріалу легколетучими компонентами у відповідності із законом Рауля. Показано, що отримані в таких умовах багатокомпонентні плівки будуть неоднорідні по товщині і непридатні для використання в ролі оптичних покриттів. Результати мас-спектрометричних досліджень і аналіз процесів випаровування багатокомпонентних стекл вказують, що для запобігання їх дисоціації і зміні складу при нанесенні оптичних покриттів, найбільш придатним є метод дискретного термічного випаровування. В роботі запропоновані режими дискретного випаровування, що забезпечують оптимальні умови отримання плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$ .

Комплексні дослідження показали на існування в плівках ХСН областей із зміненою структурою і хімічним складом на границях розділу плівка-газ, плівка-підкладка. За будь-яких умов отримання плівок ХСН у них виникають перехідні області на границях поділу. Наявність цих областей на границях розділу необхідно враховувати при експлуатації плівкових структур. Для плівок ХСН різних складів і товщин (0,1-1 мкм) розподіл хімічних елементів по товщині вказує на формування в плівці трьох областей (мал.1): I - приповерхневої області (~50 А°), II - центральної області та перехідної області (~300 А°). Для плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  структура областей I і III сформована одночасно основним структурним мотивом  $Ge_2S_6$  і с.о.  $Ge_2S_6$ , що є відмінним від центральної частини плівки.



Мал.1. Розподіл елементів Ge (□), As (Δ), S (○), Si (+) по товщині в плівці  $As_3(GeS_2)_{97}$ .

На КР спектрах приповерхневої області (I) плівки  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  з'являється смуга  $250 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на присутність в цій області с.о.  $Ge_2S_6$ . Перехідна область (III) також збагачена германієм і в значній мірі формується с.о. з трійною координацією германія по сірці. Ці висновки з КР спектроскопічних досліджень підтверджуються побудовою концентраційних залежностей спектральних положень максимумів  $Ge3d$  і  $As3d$  електронів (енергії зв'язку) з РФЕ-спектрів.

Дослідження профілю показника заломлення з допомогою багатокуткової еліпсометрії також вказують на аналогічну 3-х шарову будову плівок. При цьому можна виділити три області в плівках  $As_x(GeS_2)_{1-x}$

(товщина 0,3 мкм) з відповідними показниками заломлення і протяжністю областей: I - приповерхнева область з  $n = 2,4-2,6$  ( $d = 25-30 \text{ \AA}^\circ$ ); II - область центральної частини плівки з  $n = 2,05-2,2$  ( $d = 2500-2600 \text{ \AA}^\circ$ ); III - перехідний шар плівка - підкладка, що характеризується збільшеним вмістом атомів германію і деяким вмістом атомів підкладки (Si), має  $n = 2,3-2,45$  ( $d \approx 300-400 \text{ \AA}^\circ$ ).

Результати комплексного дослідження, методами КР-спектроскопії, РФЕС, Оже-спектроскопії, еліпсометрії, ВІМС, хімічного складу, особливостей структури і механізмів утворення, дали можливість оптимізувати параметри ґрупиць розділу в плівках ХСН.

У другій главі приведені результати досліджень структури стекел і плівок  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  методами КР і ІЧ спектроскопії. КР спектри отримані на установці, зібраній на базі монохроматора ДФС-24, а ІЧ спектри з допомогою двошпроменевого спектрофотометра Fis-3.

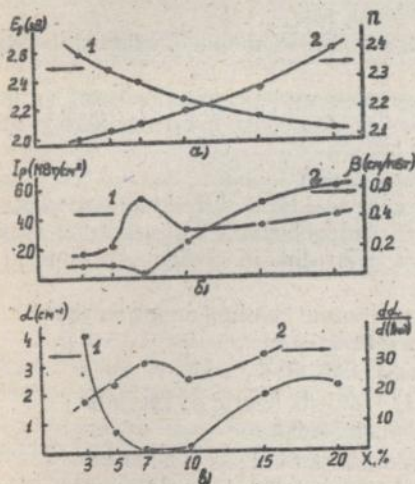
Подібність коливних спектрів неупорядкованої фази  $\text{GeS}_2$  (скла) і усередненого спектра відповідного кристалу  $\beta\text{-GeS}_2$  свідчить, що при закалці розплаву в склі зберігаються шаруватоподібні фрагменти. Геометричною моделлю структури таких фрагментів шаруватого типу в  $\beta\text{-GeS}_2$  є сітка паралельних ланцюгів, що складається із з'єднаних вершинами тетраедрів  $\text{GeS}_4/2$ . Ланцюги з'єднуються в сітку з допомогою здвоєнних по ребру тетраедрів  $\text{Ge}_2\text{S}_6$ . Для скла  $\text{GeS}_2$  ланцюги з тетраедрів  $\text{GeS}_4/2$  мають різну довжину і з'єднані в шари, що утворюють блоки з різною орієнтацією.

Спираючись на отримані з КР спектрів структурні дані для стекел  $\text{GeS}_2$  масмо передумови до інтерпретації коливних спектрів вакуумних конденсатів  $\text{GeS}_2$ . Особливо розширили наші можливості дослідження структури стекел  $\text{GeS}_2$ , отриманих від різних температур розплаву через закалку у воду. Такий синтез стекел з певною тепловою передісторією дав можливість моделювати процеси, що відбуваються при нанесенні плівок. При закалці розплаву "фіксується" локальна координація атомів в розплаві, характерна для даної температури розплаву ( $T_p$ ). Це дало змогу проаналізувати процеси і провести паралелі між структурною модифікацією стекел з різною тепловою передісторією і формуванням плівок при дискретному термічному напilenні.

Розглянуто правомірність застосування моделей структурних одиниць для інтерпретації коливних спектрів стекел  $\text{GeS}_2$ . Показано, що крім знань про локальну координацію атомів (с.о.), необхідно враховувати взаємодію с.о. при зв'язуванні їх в більш складні структурні фрагменти і відбиття цього процесу на коливних спектрах. Для цього проаналізовано структуру подібних стекел  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  і кристалів  $\text{Cd}_4\text{Ge}_6$ ,  $\text{PbGeS}_4$ , і  $\beta\text{-GeS}_2$ , в основі яких лежить структурний елемент - тетраедр  $\text{GeX}_4/2$ . Варіації топології матриці структури таких стекел визначаються ступінню деформації тетраедра  $\text{GeX}_4/2$ . Такий підхід дозволив отримати детальну картину трансформації структури стекел  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  при зростанні в них вмісту мишьяку. Ріст смуги  $250 \text{ см}^{-1}$  на КР спектрі скла  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  при зростанні вмісту As вказує на зростання кількості с.о.  $\text{Ge}_2\text{S}_6/2$ . Поява і поступове збільшення інтенсивності смуги  $210 \text{ см}^{-1}$  зв'язане з виникненням

с.о. потрібної координації германія по сірці, а розмиття смуги з "центром ваги" при  $110 \text{ см}^{-1}$  вказує на втрату степені свободи в лібраційно-деформаційних коливаннях тетраєдрів  $\text{GeS}_{4/2}$ .

Далі розглянуто можливість структурного модифікування стекел  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  і вплив цього процесу на двофотонне поглинання (ДФП) світла. Визначені значення коефіцієнта лінійного поглинання ( $\alpha$ ), коефіцієнта двофотонного поглинання ( $\beta$ ) та променевої стійкості  $I_p$  стекел  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ . Для пояснення отриманих результатів проведені дослідження краю фундаментального поглинання і спектрів комбінаційного розсіювання цих стекел. Експериментальні залежності  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $I_p$ , крутизни краю власного поглинання  $d\alpha/d(h\omega)$ , ширини забороненої зони  $E_g$  і показника заломлення  $n$  від вмісту миш'яку в склі  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  приведені на мал.2.



Мал.2. Залежність ширини забороненої зони  $E_g$  (1) і показника заломлення  $n$  (2) [а], променевої стійкості  $I_p$  (1) і коефіцієнта нелінійного поглинання  $\beta$  (2) [б], коефіцієнта лінійного поглинання  $\alpha$  (1) і  $d\alpha/d(h\omega)$  (2) [в] стекел  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  від концентрації миш'яку ( $x, \%$ ).

Для кожного з 4-х перших параметрів спостерігається особливість при концентрації миш'яку порядку 7 мол.%. Закономірно заключити, що зростання променевої стійкості з максимумом при 7% As спричинено зменшенням лінійного і двофотонного поглинання в стеклах  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ . Зменшення значень  $\alpha$  і  $\beta$  та ріст крутизни краю власного поглинання обумовлено зростанням степені впорядкування матриці структури скла  $\text{As}_7\text{GeS}_{93}$  по відношенню до інших складів. Із загальних позицій топології тетраєдричних аніонів, зв'язність матриці стекел  $\text{As}_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  зростає із-за руйнування кластерів із 0-мірних кілець і утворення перехрестних зв'язків між одномірними ланцюгами з допомогою атомів миш'яку.

В третій главі проаналізовано можливості описати розміщення атомів в стеклах ХСН на відстанях більших за ближній порядок. Степінь збереження впорядкованості структури при переході кристал - скло визначається розмірами зони структурної кореляції. Вона представляє собою характеристичну довжину в межах якої скорельовані положення атомів в аморфному твердому тілі. Тобто ми розглядаємо середній порядок в аморфних тілах, що простягається на відстаннях 10-20 Å.

Найбільш ефективним і простим методом визначення відносної впорядкованості в розміщенні атомів на відстанях рівних довжинам декількох хімічних зв'язків (радіус структурної кореляції), в стеклах ХСН є низькочастотна (НЧ) спектроскопія комбінаційного розсіювання. Форма інтенсивності розсіювання (НЧ) залежить від функції кореляції структури, тобто визначається характером впорядкованого розміщення атомів в межах декількох координаційних сфер. Тому розміри зони структурної кореляції в ізотропному наближенні ми визначали через частоту бозонівського піка ( $\nu_{\max}$ ):

$$2\sigma = V / \pi c \nu_{\max}, \quad /1/$$

де  $V$  - середнє значення поперечної і повздовжньої швидкостей поширення акустичних хвиль.

Характер просторового нагромадження розупорядкованості в розміщенні атомів в стеклах ХСН в межах декількох координаційних сфер описується функцією кореляції виду:

$$F(R) = \exp(-R/R_c) \quad /2/$$

Остання відповідає опису структури скла в моделі ізотропної неперервної сітки, яка складається з мікрообластей впорядкованого розміщення атомів розмірами  $2R_c$ , останні ототожнюють з розмірами середнього порядку в стеклах.

В одномірному ланцюговому наближенні розміри впорядкованих ланцюгових фрагментів ( $L$ ) визначали по формулі:

$$L = m / 2c \nu_{\max} \times (E_c / \rho)^{1/2}, \quad /3/$$

де  $\nu_{\max}$  - частота бозонівського піка;  $E_c$  - модуль Юнга;  $\rho$  - густина коливного фрагмента;  $m$  - порядок коливної моди.

Значення розмірів зони структурної кореляції ( $2\sigma$ ) і довжини впорядкованих фрагментів-ланцюгів ( $L$ ) в залежності від середнього координаційного числа атомів ( $z$ ) для стекел  $Ge_xSi_{1-x}$  і  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  приведені в таблиці 1.

Поведінку  $2\sigma = 2\sigma(z)$  і  $L = L(z)$  можна пояснити з позицій конформації нерозгалужених ланцюгів, внаслідок утворення поперечних зв'язків і збільшенні степені "зшивки" асоціатів тетраедричних с.о.  $GeS_4/2$  та новоутворених с.о.  $Ge_2S_6/2$  і  $AsS_3/2$  в стеклах  $As_x(GeS_2)_{1-x}$ . Для стекел в ряду  $GeS_2 - As_7(GeS_2)_{93} - As_2S_3 - As_{34}S_{36}J_{30}$  довжина впорядкованих ланцюгових фрагментів зменшується відповідно  $22,9 \text{ Å} - 16,3 \text{ Å} - 14,5 \text{ Å} - 12,9 \text{ Å}$ , що пов'язується із збільшенням ланцюгової взаємодії і вказує на зростання розупорядкованості структури стекел. Для стекел  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  з ростом мишяку відбувається трансформація структури, що супроводиться при  $z=2,67$  переходом від двохмірної до трьохмірної матриці структури скла, тобто маємо структурний топологічний перехід. Підтвердженням цього

переходу є отримані особливості при  $z=2,67$  для залежності пружних постійних (модулів) від  $z$ . Крім того на спектрах фотолумінесценції (ФЛ) в точці структурно-топологічного переходу ( $z=2,67$ ) спостерігається різке зменшення інтенсивності ФЛ, що, ймовірно, пов'язано із зменшенням кількості дефектів при перебудові структури сітки скла з двомірної до трьохмірної.

Таблиця 1..

Пружні і акустичні параметри стекел  $As_x(GeS_2)_{100-x}$  і  $Ge_xS_{1-x}$ .

СКЛАД	$v_B$ , м <sup>-1</sup>	$V_L$ , м с <sup>-1</sup>	$V_t$ , м с <sup>-1</sup>	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$E$ , 10 <sup>10</sup> Па	$C$ , 10 <sup>20</sup> Па	$z$	$2\sigma$ , 10 <sup>-10</sup> м	$L$ , 10 <sup>-10</sup> м
GeS <sub>2</sub>	2200	2710	1505	2780	1,61	2,04	2,66	10,54	22,9
As <sub>3</sub> (GeS <sub>2</sub> ) <sub>97</sub>	2300	2760	1533	2830	1,70	2,15	2,66	10,26	17,8
As <sub>5</sub> (GeS <sub>2</sub> ) <sub>95</sub>	2300	2760	1533	2880	1,73	2,19	2,67	10,26	17,7
As <sub>7</sub> (GeS <sub>2</sub> ) <sub>93</sub>	2500	2750	1528	2950	1,76	2,25	2,67	9,41	16,3
As <sub>10</sub> (GeS <sub>2</sub> ) <sub>90</sub>	2500	2650	1472	3000	1,66	2,10	2,68	9,07	15,9
As <sub>15</sub> (GeS <sub>2</sub> ) <sub>85</sub>	2500	2750	1528	3230	1,93	2,44	2,68	9,41	16,0
As <sub>20</sub> (GeS <sub>2</sub> ) <sub>80</sub>	2600	2790	1578	3320	1,99	2,57	2,69	8,29	15,1
Ge <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3700	3128	1738	3060	2,36	2,99	2,80	7,25	12,5
GeS <sub>1,8</sub>	2500	2708	1706	2830	1,93	2,07	2,80	7,19	17,3
GeS <sub>1,9</sub>	2300	2764	1774	2780	2,00	2,12	2,69	8,92	19,4
GeS <sub>2,3</sub>	2000	2613	1646	2720	1,72	1,85	2,60	8,48	20,9
GeS <sub>3</sub>	1900	2380	1499	2550	1,34	1,44	2,50	9,30	20,1
GeS <sub>5</sub>	1900	2351	1481	2410	1,24	1,33	2,33	9,54	19,9

В цій же главі приведені результати КР спектроскопії халькогенідів, диспергованих в цеоліти по методу Боголюбова В.Н. Для  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  порівняння КР спектрів стекел і їх конденсатів введених в цеоліти свідчить про можливість існування фрагментів структури величиною 10-20 Å в ланцюговій моделі. Інший висновок можна зробити з цих досліджень про ідентичність фрагментів будови скла і плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$ , так як цеоліти заповнюються шляхом переводу скла через конденсований стан, як і у випадку отримання плівок.

Четверта глава вміщує теоретичні і експериментальні дослідження багатошарових оптичних покриттів на основі ХСН. Розглянуто взаємозв'язок спектральних залежностей відбивання і пропускання з конструкціями і фізичними параметрами багатошарових оптичних систем. Вивчені оптичні властивості багатошарових оптичних покриттів з періодичним повторенням різновісних симетричних періодів. Показано, що спектральні характеристики таких покриттів можуть бути передбачені по розрахованим дисперсним залежностям еквівалентних показників задомлення і фазових товщин окремого періоду. Запропоновані методи синтезу і конкретні багатошарові оптичні покриття (просвітлюючі покриття, інтерференційні фільтри та поляризатори) із наперед заданими

спектральними характеристиками, у яких в якості високопреломляючого шару використано плівки  $As_x(GeS_2)_{1-x}$ .

Розглянуто конкретні випадки практичного використання запропонованих методів синтезу і виготовлення багатошарових оптичних покриттів із необхідними спектральними характеристиками. Створено 11 шарові просвітлюючі покриття із високопреломляючим шаром  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  для плоских електролюмінесцентних пристроїв відображення інформації (ПЕПВІ). Виготовленні інтерференційні вузькополосні фільтри із повторюючимися шарами з високим і низьким показником заломлення (11, 13 та 15-шарів) для довжин хвиль 0,85, 1,37 і 1,87 мкм.

Зконструйовано і виготовлено із 15 шарів інтерференційний плівковий поляризатор для  $\lambda=0,85$  мкм, який забезпечує степінь поляризації близько 90%.

Використано плівки ХСН для підвищення контрасту ПЕПВІ з допомогою створення в них контрастуючих покриттів із збереженням їх експлуатаційних характеристик.

Розглядається конструкція ПЕПВІ, яка за рахунок введення в структуру додаткових шарів, забезпечує можливість контролю температури люмінофорного шару. Додатково в структуру ПЕПВІ введено плівковий інтерференційний фільтр ( $\lambda_{max}=0,58$  мкм) з реверсивною залежністю оптичних параметрів, а саме показника заломлення від температури. Це дає можливість контролю температури люмінофорного шару і запобігає перегріву та деградації люмінофору, що в цілому підвищує надійність роботи ПЕПВІ.

У заключенні сформульовані основні висновки роботи:

1. Створено методику ІПКР, яка дала можливість отримувати спектри КР плівок ХСН в інтервалі товщин 0,1-1 мкм, що мають практичне застосування в багатошарових оптичних покриттях.

2. Результати комплексного підходу (РФЕС, КР-спектроскопія, ВІМС, Оже-спектроскопія, еліпсометрія) до вивчення границь розділу плівка-підкладка, плівка-газ вказують на існування областей із змінними структурою і хімічним складом, що викликає необхідність розглядати плівки ХСН у вигляді трьохшарової структури: приповерхневий шар ( $l \sim 50$  Å); центральна частина (11); перехідна область (111 -  $\sim 300$  Å). Кожній області відповідають певні хімічний склад і структурні особливості. Підтвердженням цьому є і те, що для всіх складів плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  результати многокутової еліпсометрії вказують на існування трьох областей з наступними показниками заломлення: 1 -  $n=2,50$ ; 11 -  $n=2,10$ ; 111 -  $n=2,35$ .

3. Зменшення енергії зв'язку  $E_{zv}$  для Ge3d-електронів в РФЕ спектрах плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  в областях 1 і 111 дозволяє зробити висновок про збільшення вмісту германію в них в порівнянні з центральною частиною (11). В цих областях структура скла формується одночасно с.о.  $GeS_4/2$ , також с.о.  $Ge_2S_6/2$ . РФЕС спектри плівок  $As_x(GeS_2)_{100-x}$  з малою концентрацією миш'яку (2-5 мол.%) вказують на вміст в них кисню по всій товщині плівки, що підтверджує наші припущення при мікропористість таких плівок. Збільшення вмісту As до 10-20 мол.% приводить до поступового зникнення пор в цих плівках.

4. Для стекол  $As_x(GeS_2)_{100-x}$  на концентраційних кривих виявлено особливість при  $X=7$  мол.%, якій відповідають найменше лінійне і нелінійне поглинання і максимальна променева стійкість, що пов'язано з підвищенням степені впорядкованості матриці структури такого скла. Променева стійкість плівок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  описується моделлю теплового пробою, що підтверджує більш висока променева стійкість плівок на кристалічній підкладці (NaCl), ніж на діелектричній (скло). На механізм теплового пробою при лазерному пошкодженні вказує і ріст променевої стійкості таких плівок із збільшенням їх товщини на скляній підкладці, що проходить із розсіюванням тепла в самій плівці і в ролі центрів теплового пробою виступають дефекти структури.

5. Розміри зони структурної кореляції і впорядкованих ланцюгових фрагментів для послідовності стекол  $GeS_2 - As_x(GeS_2)_{1-x} - As_2S_3 - AsS_3$  зменшуються, що пов'язано із збільшенням міжланцюгової взаємодії. В ізотропному і ланцюговому наближеннях максимальні значення  $2\sigma$  і  $L$  зафіксовані в околі  $z=2,67$ , тобто маємо точку структурного топологічного переходу. Із ростом мишяку в  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  проходить "зшивання" ланцюгів з допомогою As і при  $z=2,67$  відбувається перехід від двомірної до трьохмірної матриці скла. Підтвердженням цього є поведінка пружних модулів  $C_L=C_L(z)$  з перегибом при  $z=2,67$ .

6. Ідентичність при співставленні КР спектрів стекол  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  і їх конденсатів введених в матриці цеолітів, підтвержує визначені нами в ізотропному і ланцюговому наближеннях, розміри впорядкованих фрагментів будови стекол і плівок рівними відповідно  $2\sigma = 8-11 \text{ \AA}$ ,  $L=15-18 \text{ \AA}$ .

7. Плівки  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  мають властивості, що дають можливість створення на їх основі пліткових променевостійких інтерференційних фільтрів та поляризаторів для видимої і ближньої ІЧ- області спектру. На їх основі нами створено контрастуючі і просвілюючі покриття, а також датчики температури для плоских електролюмінесцентних пристроїв відображення інформації.

По матеріалах дисертації опубліковані такі роботи:

1. Бабинец Ю.Ю., Власенко Ю.В., Лисица М.П. и др. Нелинейное поглощение и локальная координация атомов в стеклах  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  // Квантовая электроника (М). - 1988. - Т. 15, N 10. - С. 2040-2042.
2. Mitsa V., Babinets Ju., Gvardionov Ju., Yermolovich I. Photoluminescence in  $Ge_xAs_yS_{1-x-y}$  glasses by varying the average coordination number // J. Non-Cryst. Solids. - 1991. - V. 137-138. - P. 959-962.
3. Мица В.М., Бабинец Ю.Ю., Товт С.З., Гвардионов Ю.Б. Структурное упорядочение и оптический пробой в плёнках As-S и As-GeS<sub>2</sub> // В сб. "Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники". - Киев: Из-во УМК ВО. - 1991. - С. 42-48.
4. Бабинец Ю.Ю., Мица В.М., Довгошей Н.И. и др. Свойства лучестойких одиночных интерференционных слоев  $As_2S_3 - GeS_2$  и многослойных структур на их основе // Квантовая электроника. - 1989. вып. 36. - С. 74-76.

5. **Бабинец Ю.Ю., Горкун О.Ю., Миленин В.В., Мица В.М.** Рентгенофотозлектронные спектры и локальная координация атомов в пленках  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  // Укр. физ. журн. - 1990. Т. 35. - N 4. - С. 74-79.
6. **Бабинец Ю.Ю., Мица В.М., Довгошей Н.И., Свитлинец В.П.** Повышение интенсивности СКР в пленках ХСП с настраиваемым диэлектрическим слоем // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. -1989. - N 15. - С. 79-81.
7. **Бабинец Ю.Ю.** Особенности колебательных спектров и локальная координация атомов в пленках типа Ge-As-S // Ужгород. ун-т. - Ужгород, 1989. - 19 с. - Деп. в УкрНИИТИ 07.02.89, N 626 Ук-89 Деп.
8. **Бабинец Ю.Ю., Гвардионов Ю.Б., Кеслер Л.Г., Мица В.М.** КР и Оже-спектры волноводных и просветляющих лучестойких слоев на основе сложных стекол // Квантовая электроника. - Киев, 1990, вып. 38. - С. 94-96.
9. **Babinetz Ju., Gvardionov Yu., Gerasimenko V., Mitsa V.** Depth dependens of Raman spectra and sims-profiles in non-crystalline chalcogenide films // XXI European congress an molecular spectroscopy: Тр. симп. EUCMS-XXI, Vienna, Austria, august 1992. - Vienna. - 1992. - P. 195.
10. **Бабинец Ю.Ю., Власенко Ю.В., Мица В.М., Фекешгази И.В.** Толщинная зависимость КР спектров в лучестойких пленках на основе сульфида германия // Укр. физ. журн. - 1992. - Т. 37, N 3. - С. 357-361.
11. **Бабинец Ю.Ю., Мица В.М.** Процессы структурообразования и рентгеновские фотозлектронные спектры пленок типа  $As_x(GeS_2)_{1-x}$ . / Ужгород: Ужгородский ун-т, 1989. - 14 с. Деп. в УкрНИИТИ 6.04.89., №1012. -Ук.89 ДЕП.
12. **Mitsa V., Babinets Ju., Gvardionov Ju., Firsak Ju.** Low-frequency Raman spectra and structural correlations in  $Ge_xAs_yS_{1-x-y}$  glasses at varying the average coordination number // X111-th International conference on Raman spectroscopy., Wurzburg, Germany, - 1992. - P. 254-255.
13. **Товт С.З., Мица В.М., Бабинец Ю.Ю., Свитлинец В.П.** Двухкомпонентная интерференционная структура с термочувствительным слоем на основе ХСП // Электроника (М). Сер. 5. Радиодетали и компоненты. -1989. -вып. 1(300). -
14. **Бабинец Ю.Ю.** Топология структуры халькогенидных некристаллических полупроводников и низкочастотные спектры КР / Материалы V-й межвузовской конф. Ужгород, 1990 г. -Ужгород. гос. ун-т. Деп. в УкрНИИТИ от 23.10.90. N 1744. -Ук.90. С.33-36.
15. **Babinets Ju. Ju., Gvardionov Ju. B., Ermolovitch I. B., Mitsa V.M.** Photoluminescence in  $Ge_xAs_yS_{1-x-y}$  glasses by voring the average coordination number // 14 Int. conf. "Amorphous semiconductors" Science and Technology. Garmisch-Partenkirchen (FRG). -1991. -P 295.
16. **Бабинец Ю.Ю.** Влияние температурно-временных условий получения на структурные особенности пленок ХСП и их свойства // В сб. научных трудов молодых ученых Ужгородского Госуниверситета. - Ужгород: Ужгородский университет, 1990. - С. 68-72.
17. **Dovgoshey N.I., Mitsa V.M., Babinetz Ju.Ju.** Structural investigations of films with tetrahedral groups of  $Ge S_{4/2}$  typs // 2 Int. Symposium on the Solid State Chemistry. - Pardubibice, 1989. - P. 317-318.

18. Babinetz Ju.Ju., Golovach V.V., Mitsa V.M. Spectroscopic investigations of structural flexibility in non oxide glassy alloys // 6 Internat. conf. of the structure of Non-Crystalline Materials, Praha, 29.08-2.09.1994. - Praha. -1994. -P.165.

19. Babinets Yu., Gvardionov Yu., Mitza V. Local coordination and concentration profile of atoms in  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  films // Eighth international conf. on ternary and multinary compounds. ICTMS-8, - Kishinev, 1991. - P. 95.

20. Бабинец Ю.Ю., Мица В.М., Сикора С.И., Родионов В.Е. Контрастирующие промежуточные слои на основе бескислородных стекол в электролюминесцентных структурах постоянного тока // Тр. междунар. совещ. по физическим проблемам оптоэлектроники "Оптоэлектроника-89". - Баку. - 1989. - С.238.

21. Мица В.М., Довгошей Н.И., Бабинец Ю.Ю., Фекешгази И.В. Особенности взаимодействия импульсного когерентного излучения при  $\lambda=0,69$  мкм с халькогенидными пленками. // "Стеклообразные полупроводники". Ленинград, 1985.-С.302-303.

22. Бабинец Ю.Ю., Мица В.М., Герасименко В.С., Гордиевский М.А. Вторично-ионные масс-спектры и химическая связь в пленках ХСП // 2 Всесоюз. конф. "Физика стеклообразных твердых тел": Тез. докл. - Рига, ноябрь 1991 г. - Рига. - 1991. - С. 71.

23. Свитлинец Ю.Ю., Бабинец Ю.Ю. и др. "Способ получения оптических покрытий многокомпонентных соединений" // Авторское свидетельство N 1506930 от 08.05.89.

24. Бабинец Ю.Ю., Свитлинец В.П., Мица В.М. и др. "Оптический преобразователь ИК-излучения" // Авторское свидетельство N1635701, 15.11.90.

25. Мица В.М., Свитлинец В.П., Бабинец Ю.Ю. и др. "Электролюминесцентный индикатор" // Авторское свидетельство N 1752167, 1.04.1992.

Babinets Ju.Ju. Vibrational spectra and structural correlations in  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  glasses and films based on them.

Dissertation for candidate of physico-mathematical sciences, degree by speciality 01.04.07 - Physics of Solids; Institute for Physics of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kiev, 1995.

The peculiarities of the studying structure of non-crystalline materials by the methods of vibrational spectroscopy have been investigated. The efficiency of Raman scattering interference enhancement methods for studying the structure of thin films (0,1-1  $\mu$ n) of chalcogenide vitreous semiconductors (ChVS) has been shown. Combined investigations ( Raman- and Infrared spectroscopy, SIMS, ESCA, ellipsometry, angle-spectroscopy) have shown the existence an ChVS films the regions with changed structure and chemical composition at film-substrate, film-gas interface which makes it necessary to take three-layered structure of films in to account while using film structures. A model presentation has been proposed by which one may describe the structure of ChVS glasses in isotropic and chainlike approximation by the function of structural-correlation. The sizes of structural correlation zone have been defined. The relationship of structural correlations with optical peculiarities and laser stability for  $As_x(GeS_2)_{1-x}$ .

x glasses and films in the conception of structural-topological transition has been established.

Ключові слова:

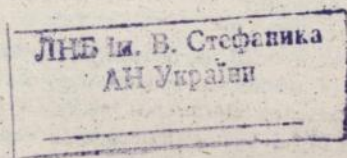
структура, коливні спектри, середній порядок, структурні кореляції, плівки ХСП.

Бабинец Ю.Ю. Колебательные спектры и структурные корреляции в стеклах  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  и пленках на их основе.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела; Институт физики НАН Украины, Киев, 1995.

Защищается 22 научные работы и 3 авторских свидетельства, которые содержат исследования структуры стекол и пленок ХСП. Показана эффективность методики интерференционного усиления комбинационного рассеяния света (ИУКР) для изучения структуры тонких пленок (0,1-1 мкм) халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Комплексными исследованиями (КР- и ИК-спектроскопия, ВИМС, РФЭС, эллипсометрия, Оже-спектроскопия) установлено существование в пленках ХСП областей с измененными структурой и химическим составом на границе раздела пленка-подложка, пленка-газ, что делает необходимым учитывать трёхслойное строение пленок при эксплуатации пленочных структур.

Предложены модельные представления, при помощи которых структуру стекол ХСП в изотропном и цепочечном приближении можно описать функцией структурной корреляции и определены размеры зоны структурной корреляции. Установлена взаимосвязь структурных корреляций с оптическими свойствами и лазерной прочностью для стекол и пленок  $As_x(GeS_2)_{1-x}$  в концепции структурно-топологического перехода.



Підписано до друку 31.10.95 р. Формат 60x84/16

1 друк. арк. Зам. 1391. Тираж 100.

---

Ужгородський виробничо-видавничий комбінат "Патент".



226961

AB 33.407