

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

*ГАПОЧЕНКО СВІТЛАНА ДМИТРІВНА*

ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНІДНОГО СКЛА  
 $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ )

Спеціальність 01.04.07- фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико – математичних наук



Харків – 1997



Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі загальної та експериментальної фізики Харківського державного політехнічного університету

**Науковий керівник:**

Заслужений працівник вищої школи України,  
доктор фізико – математичних наук, професор  
Базакуца Володимир Арсентійович

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико – математичних наук, професор  
Рогачова Олена Іванівна  
доктор фізико – математичних наук, професор  
Шпотюк Олег Йосипович

**Провідна організація:**

Інститут фізики напівпровідників НАН України

Захист відбудеться «26» червня 1997р. о 14<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 02.09.17 у Харківському державному політехнічному університеті

(310002, м. Харків -2, МПС, вул. Фрунзе, 21).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці

Харківського державного політехнічного університету.

Автореферат розіслано

23 травня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Сокол А. А.

## загальна характеристика роботи

**Актуальність теми.** Протягом останніх трьох десятиріч безперервно зростає інтерес до халькогенідного скла, яке прозоре у видимій та інфрачервоній (ІЧ) ділянках спектру, відзначається широким набором показників заломлення, має низькі коефіцієнти поглинання світла та згасання звуку. Крім того, ці речовини здатні змінювати деякі свої фізичні параметри під дією світла, а з іншого боку – стійкі до температурного, радіаційного та хімічного впливу. Все це зумовлює застосування халькогенідного скла в оптичному приладобудуванні, акустооптиці, пристроях для оптичного запису і обробки інформації та ін. Розширенню практичного застосування скла заважає відсутність єдиних теоретичних засад фізики неупорядкованих матеріалів. На сучасному етапі фізичні властивості неорганічних склоподібних сплавів аналізуються в рамках різних концептуальних моделей, які часто суперечать одна одній. У зв'язку з цим особливе значення має експериментальне дослідження комплексу фізичних властивостей скла, склад якого змінюється заданим чином у широкому діапазоні концентрацій, що дозволяє виявити загальні для різних склоутворюючих систем закономірності склад – структура – властивість. Інтерес до такого підходу стимулюється топологічними теоріями будови халькогенідного скла, які були розвинені за останні роки. Серцевиною цих теорій є кількісний параметр – середнє координатне число (середнє число ковалентних зв'язків на атом), яке визначає локальну (у межах  $\approx 2$  нм) топологію структури халькогенідного скла. Цей параметр може відіграти важливу роль у побудові теорії склоподібного стану, а також у розвитку наукових засад прогнозування фізичних характеристик цих речовин. Але до теперішнього часу відсутні безпосередні методи вивчення локальної топології структури скла, а також її зв'язку з макропараметрами. Крім того, наукова інформація про вплив складу халькогенідного скла на закономірності топологічних структурних переходів дуже обмежена. Тому актуальною є задача цілеспрямованого дослідження халькогенідних склоподібних матеріалів заданого складу, яке б дозволило виявити ті особливості їхніх фізичних властивостей, що пов'язані зі зміною локальної розмірності структури. З огляду на це викликає зацікавленість халькогенідне скло системи Ge–As–Se. Ця система має одну з найбільших областей склоутворення, що дає змогу отримувати склоподібні сплави з середніми координатними числами у широкому діапазоні значень за рахунок варіації концентрацій атомів із різною координацією. Крім того, визначення фізичних характеристик халькогенідного скла, яке раніше не досліджувалось, має самостійне значення для матеріалознавства.

**Мета роботи.** Експериментально дослідити фізичні властивості халькогенідного скла  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) та отримати нові дані, які б сприяли розвитку теоретичних уявлень про будову склоподібних матеріалів.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі задачі:

- синтезувати скло та отримати аморфні плівки зі складом  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ ;
- дослідити структурно-чутливі фізичні властивості: спектри комбінаційного розсіяння світла, густину, середній молярний об'єм, температуру склування, пружні й оптичні властивості масивних зразків скла, а також структуру й оптичні властивості тонких плівок;
- дослідити вплив температури на деякі фізичні властивості скла;
- дослідити фотоіндуковані зміни оптичних характеристик тонких плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ , а також двошарових систем  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$ .

**Наукова новизна роботи** полягає в тому, що в ній вперше проведено комплексне експериментальне дослідження структурно-чутливих фізичних властивостей склоподібних сплавів  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) і встановлено закономірності їхніх змін в залежності від складу і теоретичного середнього координаційного числа  $\langle m \rangle$ .

Отримано такі нові результати:

1. Експериментально встановлено, що залежності фізичних властивостей скла від  $\langle m \rangle$  мають особливості (екстремуми або точки перегину) при  $\langle m \rangle_1 \approx 2.4$  і  $\langle m \rangle_2 \approx 2.78$ , які можуть бути зумовлені зміною локальної топології структури цих матеріалів.

2. Показано, що характер залежностей фізичних характеристик скла від  $\langle m \rangle$  в інтервалі  $\langle m \rangle \approx 2.4 \div 2.78$  не знаходить пояснення в рамках відомих модельних уявлень про будову сплавів відповідного складу, і запропоновано модель мікрофазового розділення у склі, ступінь розвитку якого залежить від співвідношення концентрацій атомів As та Ge.

3. Виготовлено тонкі аморфні плівки  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ), досліджено їхні оптичні властивості та зміни оптичних властивостей, індуковані зовнішнім впливом (відпадом, опроміненням). Встановлено, що ефективність фотостимульованих змін оптичних властивостей плівок залежить від умов відпаду і опромінення, а також немонотонно залежить від складу скла або середнього координаційного числа, і запропоновано трактування цих явищ.

4. Вперше отримано двошарові системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$  і досліджено фотоіндуковані зміни (ФІЗ) їхніх оптичних властивостей. Встановлено, що ФІЗ оптичних характеристик таких структур залежать від умов виготовлення та оптичного впливу, а також немонотонно залежать від складу скла або  $\langle m \rangle$ .

**Практична цінність роботи:**

1. Виявлено перспективність застосування халькогенідного скла  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) як матеріалу для акустооптичних пристроїв.

2. Виявлено можливість використання досліджених сплавів для створення елементів ІЧ-техніки (область прозорості  $2.5 \div 11.75$  мкм).

3. Виготовлено тонкі аморфні плівки  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) і двошарові системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$ , які можуть бути використані для запису оптичної інформації.

4. Робота є складовою частиною науково-дослідних робіт «Розробка фундаментальних основ створення й управління властивостями нових функціональних плівкових матеріалів на базі складних халькогенідних напівпровідників» (№ держ. реєстрації 0194U007420) та «Дослідження і розробки з удосконалення технології складних напівпровідникових плівкових матеріалів» («Структура») (№ держ. реєстрації 0194U012965), які виконувались на кафедрі загальної та експериментальної фізики Харківського державного політехнічного університету протягом 1988-1996 рр.

### На захист виносяться наукові положення і результати :

1. За результатами дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла встановлено, що халькогенідне скло  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) в залежності від середнього координаційного числа розподіляється на три групи, які відрізняються складом та мікроструктурним станом.

2. Особливості (екстремуми, точки перегину) на залежностях фізичних властивостей зазначеного скла від середнього координаційного числа пов'язані з топологічними змінами структури.

3. Аномальність характеру залежностей середнього молярного об'єму та пружних властивостей скла, яке досліджувалося, від  $\langle m \rangle$  у діапазоні  $\langle m \rangle \approx 2.4 \div 2.78$  зумовлена мікрофазовим розділенням у структурі сплавів, ступінь розвитку якого залежить від співвідношення концентрацій атомів Ge і As.

4. Встановлено кореляцію залежностей поздовжньої швидкості поширення ультразвуку від  $\langle m \rangle$  у діапазоні температур 100–300 К, що свідчить про збереження топологічних особливостей структури матеріалів при зміні температури.

5. Характер залежностей оптичних властивостей скла  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  від середнього числа ковалентних зв'язків в атом коли  $\langle m \rangle \approx 2.1 \div 2.78$  свідчить про суттєву роль ван-дер-ваальсової взаємодії у цьому інтервалі значень  $\langle m \rangle$ .

6. Фотоіндуковані зміни оптичних властивостей аморфних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  і двошарових систем  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$  залежать від складу плівки халькогенідного скла, умов виготовлення та зовнішнього впливу. Ефективність фотоіндукованих процесів у зазначених об'єктах визначається топологічними особливостями структури скла  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ , а також послідовністю впливу відпал-опромінення на аморфну халькогенідну плівку.

**Апробація роботи.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на конференціях:

Всесоюзный научно-технический семинар «Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах», Львов-Дрогобыч, 1990; 8th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kishinev, 1990; XV Всесоюзная конференция по акустоэлектронике и квантовой акустике, Ленинград, 1991г.; Международная конференция «Актуальные проблемы фундаментальных наук», Москва, МГУ, 1991г.; Всесоюзная конференция по физике стеклообразных тел, Рига-Лиелупе, 1991г.; Международная научно-техническая конференция «Компьютер: наука, техника, технология, здоровье», Харьков-Мишкольц, 1993г.; II Українська конференція «Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу», Ніжин 1993р.; 10th International Conference on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Roma (Italy), 1993; Международная научно-техническая конференция «Компьютер: наука, техника, технология, здоровье», Харьков – Мишкольц, 1994г.; The First International Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond Structure Semiconductors, Chernivtsi, 1994; International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors, Chernivtsi, 1995; V Международная конференция по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск, 1995г.; Международная научно-техническая конференция «Информационные технологии: наука, техника, технология, здоровье», Харьков – Мишкольц, 1995г.; Научно-техническая конференция «Техника и физика электронных систем и устройств», Сумы, 1995г.; 10th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Stuttgart, 1995; International Meeting on Informational Technologies MicroCAD'96, Kharkov, 1996; International Workshop on Advanced Technologies of Multicomponent Solid Films and Structures and their Application in Photonics, Uzhgorod, 1996; NATO Advanced Research Workshop on Physics and Application of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics, Chisinau, Moldova, 1996; Межотраслевой научно-технический семинар «Вакуумная металлизация», Харьков, 1996; XIII Національна школа-семинар «Спектроскопія молекул та кристалів», Суми, 1997р.

**Публікації.** Матеріали дисертації опубліковані в 26 роботах, список основних з яких наведено в кінці автореферату.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, чотирьох глав, які викладено на 133 сторінках машинописного тексту та списку літератури з 158 найменувань. Вона містить 36 рисунків і 12 таблиць.

### **Основний зміст роботи**

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи та задачі дослідження, наведено основні положення, які виносяться на захист, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У першій главі проаналізовано сучасний рівень уявлень про структуру неорганічного скла, а також можливості прямих методів дослідження структури неупорядкованих матеріалів, наведено огляд фізичних властивостей халькогенідного скла в залежності від середнього координаційного числа  $\langle m \rangle$ , обґрунтовано вибір об'єкта дослідження.

У другій главі описано технологію синтезу сплавів  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ), а також методи і результати дослідження складу, фазового стану та структури цих матеріалів. Склад скла та відповідні значення  $\langle m \rangle$  наведено у таблиці 1; досліджені сплави показано також на діаграмі стану (рис.1). Середнє координаційне число розраховувалося за формулою  $\langle m \rangle = (4x + 3y + 2(100 - x - y)) \times 0.01$ .

Скло синтезовано методом безпосереднього сплавлення вихідних компонентів марки «особливо чистий» у кварцових ампулах при залишковому тиску  $\sim 6,7 \times 10^{-3}$  Па. Склад зразків визначався за допомогою лазерного маспектрометра ЕМАЛ-2. Встановлено, що концентрація домішок у склі не перевищує  $10^{-2}$  ат.%. Рентгеновські дослідження на установці ДРОН-4 показали, що матеріали є рентгеноаморфними.

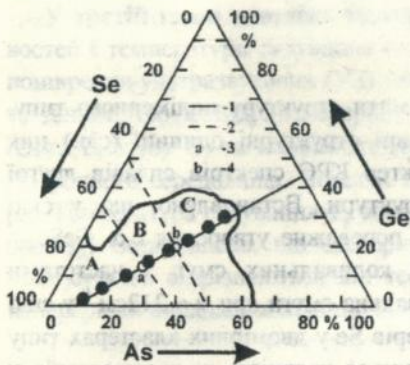


Рисунок 1 – Фазова діаграма системи Ge-As-Se;

1 – межа області склоутворення [1];

2 – сплави, які досліджено;

3 –  $\langle m \rangle \approx 2.5$ ,  $\langle m \rangle \approx 2.7$  (значення  $\langle m \rangle$  розраховано нами)

Таблиця 1 – Склад та середні координаційні числа  $\langle m \rangle$  скла  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ )

№	СКЛАД СКЛА	$\langle m \rangle$	№	СКЛАД СКЛА	$\langle m \rangle$
1	$\text{As}_{10}\text{Se}_{90}$	2.10	5	$\text{Ge}_{18}\text{As}_{28}\text{Se}_{54}$	2.64
2	$\text{Ge}_{4.5}\text{As}_{14.5}\text{Se}_{81}$	2.24	6	$\text{Ge}_{22.5}\text{As}_{32.5}\text{Se}_{45}$	2.78
3	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{70}$	2.40	7	$\text{Ge}_{27}\text{As}_{37}\text{Se}_{36}$	2.91
4	$\text{Ge}_{13.5}\text{As}_{23.5}\text{Se}_{63}$	2.51	8	$\text{Ge}_{30}\text{As}_{40}\text{Se}_{30}$	3.00

Для визначення основних структурних одиниць скла досліджено спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС). Спектри КРС, збуджені світлом з довжиною хвилі 0.63 мкм, вимірювалися на спектрофотометрі ДСФ-24 методом «на відбиття». Отримані спектри (рис.2) мають особливості, що дозволяють

розділити досліджене скло на три групи в залежності від  $\langle m \rangle$ :  
 1.  $2.1 \leq \langle m \rangle \leq 2.4$ ; 2.  $2.4 < \langle m \rangle \leq 2.78$ ; 3.  $2.78 < \langle m \rangle \leq 3$ . Встановлено, що ці групи речовин мають якісні структурні відмінності.

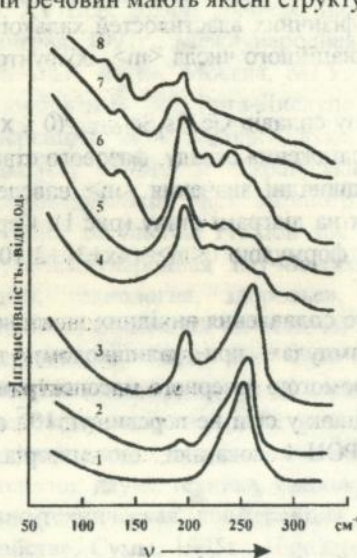


Рисунок 2 – Спектри комбінаційного розсіяння світла скла  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ :

- 1 –  $x=0, y=10$ ;
- 2 –  $x=4.5, y=14.5$ ;
- 3 –  $x=10, y=20$ ;
- 4 –  $x=13.5, y=23.5$ ;
- 5 –  $x=18, y=28$ ;
- 6 –  $x=22.5, y=32.5$ ;
- 7 –  $x=27, y=37$ ;
- 8 –  $x=30, y=40$

Показано, що скло першої групи може мати структуру полімерного типу, основу якої складають ланцюжки  $Se_n$ . Основні структурні одиниці (с.о.) цих матеріалів –  $SeSe_{2/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$  і  $GeSe_{4/2}$ . Характер КРС спектрів сплавів другої групи свідчить про ускладнення їхньої структури. Встановлено, що у склі відповідного складу (див. табл. 1) має місце переважне утворення с.о.  $GeSe_{4/2}$ . Про це свідчить зростання інтенсивностей коливальних смуг з частотами  $\nu \approx 194 \text{ cm}^{-1}$  і  $\nu \approx 290 \text{ cm}^{-1}$ . Показано [2], що коливальна смуга при  $\nu \approx 212 \text{ cm}^{-1}$  у склі  $GeSe_2$  може бути зумовлена коливаннями димерів Se у двовірних кластерах типу  $Ge_6Se_{16}$ . З урахуванням зазначеного припускається наявність таких кластерів у структурі речовин цієї групи. Сплави, які досліджувалися, мають надлишок As у порівнянні з Ge. Внаслідок цього у склі утворюються структурні елементи, збагачені на As (можливо молекулярного характеру), які, як встановлено, зумовлюють особливості КРС спектрів у діапазоні  $\nu \approx 230-240 \text{ cm}^{-1}$ . Для скла третьої групи мають місце с.о., які містять хімічні зв'язки Ge-Ge, Ge-As. Припускається, що у цих сплавах реалізується структура типу неперервної тримірної випадкової сітки. Таким чином, за  $\langle m \rangle_1 \approx 2.4$  і  $\langle m \rangle_2 \approx 2.78$  відбуваються зміни локальної топології структури.

З метою перевірки цього висновку було досліджено залежність від  $\langle m \rangle$  середнього молярного об'єму  $V_m$ . Значення густини, необхідні для визначення  $V_m$ , вимірювалися методом гідростатичного виважування у  $CCl_4$ . Проста теоретична оцінка зміни  $V_m$  при зростанні розмірності структури показує, що  $V_m$  повинен

монотонно зменшуватися в залежності від  $\langle m \rangle$ . На експериментальній кривій  $V_m$  ( $\langle m \rangle$ ) спостерігаються екстремуми: мінімум біля  $\langle m \rangle \approx 2.4$  і максимум при  $\langle m \rangle \approx 2.64$ . Зменшення  $V_m$  при зростанні  $\langle m \rangle$  від 2.1 до 2.4 узгоджується з уявленнями про полімерну структуру сплавів Ge-As-Se першої групи. Для пояснення аномального характеру кривої  $V_m$  ( $\langle m \rangle$ ) у діапазоні  $2.4 \leq \langle m \rangle \leq 2.64$  запропоновано модель мікрофазового розділення, тобто виділення мікрофаз (розміром декількох міжатомних відстаней) різного складу. Як мікрофаз розглядаються двовірні кластери типу  $Ge_6Se_{16}$  та структурні елементи молекулярного характеру, збагачені на As. Зростання концентрацій Ge та As у діапазоні  $2.4 \leq \langle m \rangle \leq 2.78$  призводить до розвитку мікрофазового розділення. Показано, що в рамках запропонованих уявлень пояснюється відсутність екстремумів на залежності  $V_m$  ( $\langle m \rangle$ ) для скла системи Ge-As-Se, збагаченого на Ge (наприклад,  $Ge_{2.7/3}As_{2.7/3}Se_{1-z}$  [3]). Таким чином, цей ефект та міра його розвитку у склі зазначеної системи, а внаслідок цього і тип структури матеріалів з  $\langle m \rangle \approx 2.4 \div 2.78$ , залежать від співвідношення кількостей атомів Ge і As. Суттєво, що поділ скла на групи, які відрізняються типами структури, узгоджується з даними роботи [1]: за А. Фельцем на діаграмі стану системи Ge-As-Se можна виділити три області складу (А, В і С на рис. 1), які відрізняються характерними структурними одиницями.

У третій главі наведено методики і результати досліджень пружних властивостей і температури склування сплавів. Поздовжня  $v_l$  і поперечна  $v_t$  швидкості поширення ультразвукових (УЗ) хвиль вимірювались у діапазоні частот 5–8 МГц за допомогою методу неперервних коливань. Модулі пружності (об'ємний  $K$ , Юнга  $E$ , зсуву  $G$ ) та коефіцієнт Пуассона  $\nu$  розраховувались за формулами для ізотропного середовища. Через  $K$  і  $\nu$  визначено максимальний внутрішній тиск  $p_m$ . Температура склування  $T_g$  вимірювалась методом диференційного термічного аналізу. Встановлено, що експериментальні залежності модулів пружності від  $\langle m \rangle$  суттєво відрізняються від теоретичних, які розраховано на основі моделі неперервної випадкової хімічно впорядкованої сітки (див. рис. 3).

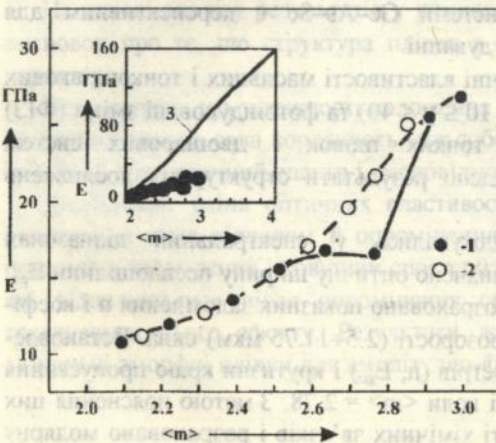


Рисунок 3 – Залежності модуля Юнга  $E$  від середнього координаційного числа  $\langle m \rangle$  для скла системи Ge-As-Se:

- 1 – сплави, які досліджувалися;
- 2 –  $Ge_{2.7/3}As_{2.7/3}Se_{1-z}$  [3];
- 3 – теоретична залежність  $E(\langle m \rangle)$  [4]

Показано, що характер кривих  $E(<m>)$ ,  $G(<m>)$ ,  $\nu(<m>)$  і  $\rho_m(<m>)$  у діапазоні  $2.1 \leq <m> < 2.51$  узгоджується з уявленнями про полімерну будову скла відповідного складу. Різке зростання пружних характеристик в залежності від  $<m>$  для сплавів з  $<m> = 2.91$ ; з пов'язано зі зростанням жорсткості просторово-ув'язаної сітки скла за рахунок підвищення концентрацій атомів Ge та As. Аномальність характеру кривих  $E(<m>)$  і  $G(<m>)$  в інтервалі  $2.51 <m> \leq 2.78$ , яка не передбачається теорією, свідчить про посилення внеску дисперсійних сил у пружні властивості скла і пояснюється у рамках моделі мікрофазового розділення у структурі цих матеріалів. Показано, що наявність максимуму на залежності  $\nu(<m>)$  і мінімуму на залежності  $\rho_m(<m>)$  коли  $<m> = 2.78$ , підтвержує зазначений висновок про те, що мікрофазове розділення найяскравіше проявляється в склі складу  $\text{Ge}_{22.5}\text{As}_{32.5}\text{Se}_{45}$ . Таким чином, у досліджених сплавах за  $<m> \approx 2.78$  спостерігається перехід від структури молекулярного типу до суто тримірної структури скла. На основі аналізу залежності  $T_g(<m>)$  показано, що такий перехід супроводжується зміною зв'язності структури. Ці висновки підтверджуються літературними даними про пружні властивості скла системи Ge-As-Se: аномальний характер залежностей пружних характеристик від  $<m>$  спостерігається для скла, збагаченого на As; глибина і локалізація мінімуму на кривих  $E(<m>)$  і  $G(<m>)$  залежить від співвідношення концентрацій Ge і As для одного й того ж значення  $<m>$  (див. наприклад рис. 3).

З метою виявлення температурного впливу на топологічні структурні зміни у склі досліджено поздовжню швидкість  $v_l$  поширення УЗ хвиль у діапазоні температур 100–300 К. Абсолютне лінійне термічне подовження зразків скла, необхідне для визначення  $v_l$ , вимірювалось за допомогою кварцового ділатометра. Встановлено, що залежності  $v_l(<m>)$  при різних температурах корелюють між собою, що може свідчити про збереження топологічних особливостей структури халькогенідного скла  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  у зазначеному діапазоні температур. Розраховано температурні коефіцієнти ТКВ<sub>l</sub> поздовжньої швидкості поширення УЗ хвиль. Показано, що халькогенідне скло системи Ge-As-Se є перспективним для використання в акустичному приладобудуванні.

У четвертій главі розглянуто оптичні властивості масивних і тонкоплівкових зразків скла  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) та фотоіндуковані зміни (ФІЗ) оптичних властивостей зазначених тонких плівок і двошарових систем  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$ . Тут також наведено результати структурних досліджень аморфних плівок.

Оптичні властивості скла досліджувались у спектральних діапазонах  $\lambda = 0.4 \div 1.2$  мкм та  $\lambda = 2.5 \div 25$  мкм. Визначено оптичну ширину псевдощілини  $E_{go}$ . За допомогою метода «двох товщин» розраховано показник заломлення  $n$  і коефіцієнт поглинання  $\alpha$  світла в області прозорості (2.5–11.75 мкм) скла. Встановлено, що на залежностях оптичних параметрів ( $n$ ,  $E_{go}$ ) і крутизни краю пропускання  $\Gamma$  від  $<m>$  спостерігаються особливості коли  $<m> = 2.78$ . З метою пояснення цих особливостей проведено оцінку іонності хімічних зв'язків і розраховано молярну

рефракцію  $R_m$  сплавів. Показано, що  $R_m(\langle m \rangle)$ , яка має максимум при  $\langle m \rangle = 2.78$ , відбиває зміну поляризованості неподілених електронних пар (НЕП) атомів As і Se при зміні типу структури халькогенідного скла. Для зазначеного  $\langle m \rangle$  має місце перехід від молекулярного до просторово-в'язаного (сіткового) типу структури. З цим висновком узгоджуються результати аналізу залежності  $E_{gc}(\langle m \rangle)$ : структура енергетичного спектру скла з  $\langle m \rangle \approx 2.1 \div 2.78$  визначається взаємодією НЕП.

З метою окреслення перспектив практичного застосування скла, яке досліджувалося, розраховано фотопружню сталу і визначено коефіцієнт акустооптичної якості сплавів. Встановлено, що матеріали придатні для використання в акустооптичному приладобудуванні.

Тонкі (завтовшки  $\approx 100$  нм) аморфні плівки халькогенідного скла виготовлено методом дискретного випаровування у вакуумі  $\approx 6.7 \times 10^{-3}$  Па. Проведено електронографічні дослідження структури плівок. Визначено параметри ближнього порядку: радіус першої координаційної сфери  $r_1$ , експериментальне середнє координаційне число  $z_1$ , а також параметри середнього порядку: довжину кореляції  $L$  середнього порядку та інтенсивність першого гострого дифракційного піку (ПГДП). Проаналізовано залежності  $r_1(\langle m \rangle)$  і  $z_1(\langle m \rangle)$  в рамках моделі неперервної випадкової хімічно впорядкованої сітки. Встановлено, що ця модель є прийнятною для опису структури скла з  $\langle m \rangle = 2.91$ ; 3. Показано, що аморфні плівки з  $\langle m \rangle \approx 2.1 \div 2.4$  мають структуру суто полімерного типу. Припускається, що зростання середнього числа ковалентних зв'язків на атом у зазначеному інтервалі призводить до трансформації структурних елементів середнього порядку в напрямі підвищення однорідності його структури.

Оптичні властивості та індуковані зміни цих властивостей для аморфних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  досліджувались у діапазоні  $\lambda = 0.4 \div 1.2$  мкм. За спектрами пропускання визначено положення краю пропускання  $\epsilon$  і показник заломлення  $n$  світла. Графіки залежностей  $n(\langle m \rangle)$  і  $\epsilon(\langle m \rangle)$  (значення  $\epsilon$  взято на рівні пропускання  $T=20\%$ ) показано на рис. 4.

На основі аналізу результатів у рамках відомих модельних уявлень зроблено висновок про те, що структура плівок з  $\langle m \rangle \approx 2.4 \div 2.78$  може мати доменний характер.

Встановлено, що залежності положення краю пропускання від  $\langle m \rangle$  масивних і плівкових зразків скла корелюють між собою. Це може свідчити про принципово подібний енергетичний спектр і, відповідно, про подібний тип їх структури.

Досліджено зміни оптичних властивостей зазначених плівок під зовнішнім впливом, а саме відпалом й опроміненням. Встановлено, що найбільші зміни показника заломлення і товщини спостерігаються для плівок із  $\langle m \rangle = 2.64$ ; 2.78, які відпалювалися після опромінення світлом із  $\lambda = 442$  нм. Запропоновано трактування цього ефекту. Результати досліджень дозволяють рекомендувати зазначені аморфні плівки для амплітудно-фазового оптичного запису інформації.

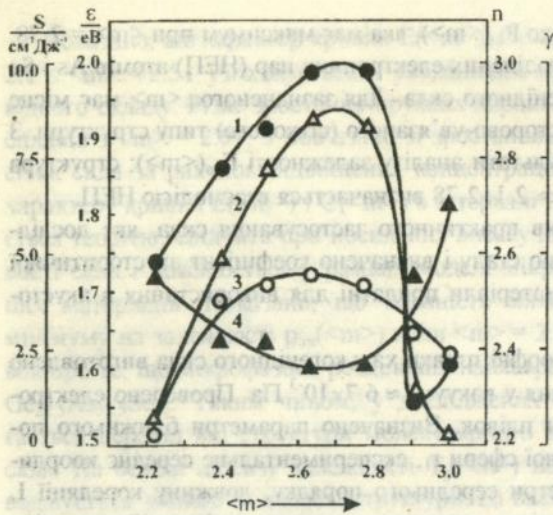


Рисунок 4 – Залежності оптичних параметрів халькогенідних аморфних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  та двошарових систем  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}-\text{Ag}$  від середнього координаційного числа  $\langle m \rangle$ : плівки (1 – положення краю оптичного пропускання  $\epsilon$  на рівні пропускання  $T = 20\%$ ; 4 – показник заломлення  $n$  для довжини хвилі 1 мкм); двошарові системи (2 – світлочутливість  $S$ ; 3 – коефіцієнт контрасту  $\gamma$ )

Отримано прями і обернені двошарові системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}-\text{Ag}$ . Досліджено Ф13 їхніх оптичних властивостей в залежності від умов виготовлення, опромінення та попереднього впливу (опромінення, відпал) на плівку халькогенідного скла. Визначено світлочутливість  $S$  та коефіцієнт контрастності  $\gamma$  систем. Встановлено, що найбільші Ф13 оптичних властивостей спостерігаються на системах, які містять халькогенідну аморфну плівку з  $\langle m \rangle \approx 2.4 \div 2.78$ , після опромінення лазерним світлом із  $\lambda = 442$  нм (рис.4). Виявлено, що за допомогою попереднього впливу можна підвищити в 2-3 рази контраст оптичного запису в цих системах. Результати досліджень дозволяють рекомендувати зазначені двошарові системи для застосування в технічній фотографії, голографії.

### Основні результати і висновки

1. Синтезовано скло складу  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ). Встановлено, що отримані матеріали мають малу кількість (менше  $10^{-2}$  ат%) сторонніх домішок.

2. Досліджено спектри комбінаційного розсіяння світла і середній молярний об'єм  $V_m$  скла. Встановлено, що в залежності від середнього координаційного числа  $\langle m \rangle$  сплави утворюють три групи, які відрізняються основними структурними елементами. Показано, що скло першої групи з  $\langle m \rangle = 2.1 \div 2.4$  може мати полімерну структуру; скло другої групи з  $\langle m \rangle = 2.51 \div 2.78$  – двомірну (кластерну) структуру з молекулярними включеннями, збагаченими на As; скло третьої групи з  $\langle m \rangle = 2.9 \div 3$  – тримірну структуру. Вперше запропоновано модель мікрофазового розділення для речовин другої групи.

3. Встановлено, що експериментальні залежності модулів пружності від  $\langle m \rangle$  відрізняються від теоретичних, які розраховано на основі моделі неперервної випадкової сітки: найістотніше відхилення спостерігається у діапазоні

$2.51 \leq \langle m \rangle \leq 2.78$ . Показано, що характер зазначених залежностей підтверджує наведений вище поділ матеріалів на групи з різною локальною топологією структури. Особливості на залежностях від  $\langle m \rangle$  коефіцієнту Пуассона й максимального внутрішнього тиску, які мають місце в інтервалі  $\langle m \rangle \approx 2.64 \div 2.91$ , свідчать про те, що ефект мікрофазового розділення досягає найвищого розвитку для скла з  $\langle m \rangle \approx 2.78$ .

4. За результатами температурних досліджень акустичних параметрів скла показано, що топологічні особливості структури матеріалів зберігаються в діапазоні температур 100–300 К.

5. Наявні модельні уявлення про винятково двомірний характер структури скла з  $2.4 \leq \langle m \rangle \leq 2.67$  не дозволяють пояснити сукупність фізичних властивостей ( $V_m$ , пружних характеристик) сплавів системи Ge–As–Se відповідного складу. Аналіз цих фізичних властивостей в рамках запропонованої моделі мікрофазового розділення показав, що структура скла в зазначеному діапазоні  $\langle m \rangle$  залежить від співвідношення концентрацій Ge і As і може утворюватись структурними елементами з різною розмірністю.

6. Досліджено оптичні властивості скла в діапазонах  $\lambda = 0.4 \div 1.2$  мкм і  $\lambda = 2.5 \div 25$  мкм. Виявлено, що на залежностях оптичних параметрів (оптичної ширини псевдощілини, показника заломлення, крутизни краю пропускання) від  $\langle m \rangle$  спостерігаються особливості коли  $\langle m \rangle = 2.78$ . Показано, що для зазначеного  $\langle m \rangle$  у склі має місце перехід від структури молекулярного типу до тримірної структури.

7. Виготовлено аморфні тонкі плівки складу  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) і досліджено їхню структуру. Показано, що плівки з  $\langle m \rangle = 2.1 \div 2.4$  мають структуру полімерного типу. Для них характерна наявність областей середнього порядку. Для структури плівок з  $\langle m \rangle = 2.9 \div 3$  є прийнятною модель неперервної випадкової сітки.

8. Досліджено оптичні властивості аморфних тонких плівок у діапазоні  $\lambda = 0.4 \div 1.2$  мкм. Встановлено, що залежності від  $\langle m \rangle$  оптичних параметрів (положення краю пропускання, показника заломлення) мають екстремуми (максимум і мінімум, відповідно) біля  $\langle m \rangle \approx 2.78$ . З урахуванням результатів структурних досліджень показано, що плівки з  $\langle m \rangle \approx 2.4 \div 2.78$  можуть мати доменну структуру суто двомірного характеру.

9. Досліджено індуквані зміни оптичних властивостей аморфних плівок зазначеного складу в залежності від зовнішнього впливу (відпад, опромінення). Встановлено, що найбільші зміни показника заломлення й товщини спостерігаються для плівок з  $\langle m \rangle \approx 2.4 \div 2.78$ , які відпалювались після опромінення світлом із  $\lambda = 442$  нм. Показано, що цей ефект може бути пов'язаний з трансформаціями структури областей середнього порядку.

10. Вперше виготовлено двошарові системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$ . Досліджено фотоіндуковані зміни їхніх оптичних властивостей в залежності від умов виготовлення, опромінення та попереднього впливу на шар халькогенідного скла.

Встановлено, що найбільші значення світлочутливості й коефіцієнта контрастності досягаються після опромінення лазерним світлом із  $\lambda = 442$  нм тих систем, які містять халькогенідну аморфну плівку з  $\langle m \rangle \approx 2.4 \pm 2.78$ .

11. Результати виконаних досліджень дозволяють рекомендувати халькогенідне скло  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) для використання в акустооптичному й акустичному приладобудуванні, тонкі аморфні плівки зазначеного складу для амплітудно-фазового оптичного запису інформації, а двошарові системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$  для потреб технічної фотографії, голографії.

### Список літератури:

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. -М.: Мир, 1986.-556 с.
2. Phillips J. C. Topology of non-crystalline solids II: medium-range order in chalcogenide alloys //J. Non-Cryst. Sol.-1981.-V.43.- P.37-77.
3. Ito Y., Kashida S. Elastic constants of the chalcogenide glasses  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{As}_y\text{Se}_{1-y}$ ,  $\text{Ge}_{2z/3}\text{As}_{z/3}\text{Se}_{1-z}$  //Sol.State Commun.-1988.- V.65. -№6. - P.449-452.
4. Thorpe M.F., Cay Y. Mechanical and vibrational properties of network structures // J. Non-Cryst.Sol. - 1989. - V. 114.- P.19-23.

### Список основних публікацій з теми дисертації.

1. Bazakutsa V.A., Belozertseva V.I., Gapochenko S.D., Olikh Ya.M., Pinzenik V.P. Structural transition in Ge-As-Se chalcogenide glasses //Proceedings of 8th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. V.2 - Kishinev, USSR, 1990.- P.332-336.
2. Олих Я.М., Гапоченко С.Д. Визначення швидкості поширення ультразвукових хвиль та модулів Юнга і зсуву методом неперервних коливань /У науково-технічному збірнику «Нові технології навчання». - Київ: НМКВО, 1992.- Вип. 6. - С.177-180.
3. Базакуца В.А., Гапоченко С.Д., Олих Я. М., Лукша О.В., Иваницкий В.П., Белозерцева В.И., Пинзенник В.П. Структурные изменения в стеклах и аморфных пленках системы Ge-As-Se //Известия РАН, серия физическая.-1993. - Т.57. - N2. - С. 91-97.
4. Белозерцева В. И., Гапоченко С. Д., Осипова Н. И. Перколяционный переход жесткости в стеклах Ge-As-Se //Сб. докл. междунар. конф. «Актуальные проблемы фундаментальных наук». М.: Изд-во МГУ, 1991. - С. 39-40.
5. Гапоченко С. Д., Олих Я. М., Базакуца В. А., Пинзенник В. П., Белозерцева В. И. Особенности упругих свойств халькогенидных стекол  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  вблизи топологического фазового перехода //Физика твердого тела. -1993 - Т.57. - №2. - С. 463-468.
6. Gapochenko S. D., Olikh Ya. M., Bazakutsa V. A., Pinzenik V. P., Belozertseva V. I. Characteristics of elastic properties of  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  glasses near topological phase transition //Physica Solid State.-1993 - V.35 - N2. - P.240-243.

7. Gapochenko S. D., Bazakutsa V. A. Optic properties of Ge-As-Se glasses //Abstr. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds: Stuttgart, 1995.-3.B2.
8. Bazakutsa V. A., Belozertseva V. I., Gapochenko S. D., Lemeshevskaya Ye. T., Mussil V. V. Optical properties of Ge-As-Se glasses and films on their basis //Abstr. of NATO Advanced Research Workshop on Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics: Chisinau, Moldova. 1996. — P.36-37.
9. Bazakutsa V. A., Belozertseva V. I., Gapochenko S. D., Lemeshevskaya Ye. T., Mussil V. V. The topologically different Ge-As-Se films for optical recording //Abstr. Int. Workshop on Advanced Technologies of Multicomponent Solid Films and their Application in Photonics: Uzhgorod, Ukraine, 1996.-P.42.
10. Базакуца В.А., Белозерцева В.И., Гапоченко С.Д., Лемешевская Е.Т., Муссил В.В. Исследование возможности оптической записи в пленочных структурах  $Ag-Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  //Труды украинского вакуумного общества. – Харьков. – 1996. – Т.2.– С.181–185.
11. Gapochenko S. D., Bazakutsa V. A., Olikh Ya. M., Popov V. P. Acoustic properties and thermal expansion of Ge-As-Se glasses //Abstr. Int. Confer. on the Condensed Matter Division: Bueno-Stressa, Italy, 1996.- 1.064a
12. Базакуца В.А., Белозерцева В.И., Гапоченко С.Д., Лемешевская Е.Т., Муссил В.В. Светочувствительные двухслойные структуры полупроводник – металл на основе стекол Ge-As-Se //Труды украинского вакуумного общества. – Харьков – 1997. – Т.3.– С.197–201.

**Особистий внесок автора:** Автором сформульовано постановку задач досліджень (1, 3–7), розроблено ідеї експериментів (8–12), виконано вимірювання фізичних параметрів та обробку результатів вимірювань (1–12), запропоновано модель для пояснення аномального характеру залежностей середнього молярного об'єму й пружних властивостей скла системи Ge–As–Se від його складу (3–5), розроблено програму розрахунку оптичних характеристик сплавів (7), запропоновано трактування результатів дослідження оптичних властивостей скла (7), модернізовано установку для вимірювання швидкостей поширення ультразвукових хвиль (2), оформлено наукові праці.

*Handwritten signature*

## ABSTRACT

**Svetlana D. Gapochenko. Physical properties peculiarities of  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ) chalcogenide glasses.**

The dissertation (manuscript) presented for conferment of the scientific degree of the Candidate of Physics and Mathematics in speciality 01.04.07- Solid State Physics, Kharkov State Polytechnical University, Kharkov, 1997.

The results of experimental studying of the physical properties (Raman spectra, mean molar volume, density, glass temperature, elastic and optical properties) of glass alloys and photoinduced changes of the optical properties of the amorphous films  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  and two - layer systems  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$  in dependence on the composition and mean coordination number are presented. They were described in 26 scientific publications.

## АННОТАЦИЯ

**Гапоченко С. Д. Особенности физических свойств халькогенидных стекол  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ )**

Диссертация (рукопись) на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07.- физика твердого тела, Харьковский государственный политехнический университет, Харьков, 1997.

К защите представлены результаты экспериментального исследования физических свойств халькогенидных стекол  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ;  $10 \leq y \leq 40$ ), опубликованные в 26 научных работах. Установлены закономерности изменения спектров комбинационного рассеяния света, среднего молярного объема, плотности, температуры стеклования, упругих и оптических свойств стеклообразных сплавов, а также фотоиндуцированных изменений оптических свойств тонких аморфных пленок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  и двухслойных систем  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y} - \text{Ag}$  в зависимости от состава и среднего числа ковалентных связей на атом.

**Ключові слова:** халькогенідне скло, фізичні властивості, локальна топологія структури, аморфні плівки, двошарові системи: аморфна халькогенідна плівка - метал, фотоіндуковані зміни оптичних властивостей.

T.57 - N2 - С.91-97

- Белозерцева В. И., Гапоченко С. Д., Осипова Н. И. Переходы от упругости к жесткости в стеклах  $\text{Ge}-\text{As}-\text{Se}$  //Сб. докл. междунар. конф. на тему проблем фундаментальных наук. М. Изд-во МГУ, 1993 - 10 с.
- Гапоченко С. Д., Фалк Я. М., Базайца В. А., Пинзенник В. П., Белозерцева В. И. Особенности упругих свойств халькогенидных стекол  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  вблизи топологического фазового перехода //Физика твердого тела. -1993 - Т.37 - №2 - С.463-468.
- Gapochenko S. D., Oukh Ya. M., Bazakutsa V. A., Pinzenik V. P., Belozertseva V. I. Characteristics of elastic properties of  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  glasses near topological phase transition //Physica Solid State -1993 - V.35 -N2 - P.246-243

*Gapochenko*

Вип. до друку 15.05.1997р. Формат 60x84/16. Папір друк.  
Ум. друк. арк. 1.0. Тираж 100. Зам. 51-10.

Харківський державний політехнічний університет,  
редакційно-видавничий відділ  
Надруковано на ризографі ХДПУ.  
310002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.



808.55.14

---

Підп. до друку 15.05.1997р. Формат 60x84/16. Папір друк.  
Ум. друк. арк. 1.0. Тираж 100. Зам. 51-10.

---

Харківський державний політехнічний університет,  
редакційно-видавничий відділ.  
Надруковано на ризографі ХДПУ.  
310002, м.Харків, вул. Фрунзе, 21.

136141

AB 37.853

Вид на работу № 1218 от 19/01/2010 г. (срок действия до 19/01/2011 г.)  
Уд. док. № 10 от 19/01/2010 г.

Характерная особенность работы  
полностью совпадает с  
характером работы № 1218  
от 19/01/2010 г.