

УДК 539.213; 539.219.1; 548.75

М. Ю. Риган, П. П. Штець, В. В. Рубіш, Е. В. Гера, А. А. Тарнай,
В. К. Кириленко, С. М. Гасинець, В. П. Перевузнник, В. М. Мар'ян,
Г. М. Шпирко, В. О. Степанович, В. М. Рубіш

Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів
оптичних носіїв інформації ІПРІ НАН України,
вул. Замкові сходи, 4-а, 88000 Ужгород, Україна

Особливості одержання та структура халькогенідних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації

*Розглянуто вплив технологічних умов одержання, опромінення та від-
палу на структуру ближнього порядку стекол і плівок у системі
миш'як–сірка–селен.*

Ключові слова: халькогенідні стекла, аморфні плівки, спектри комбі-
наційного розсіювання світла, фот структурні перетворення.

Вступ

Модифіковані структури на базі склоподібних халькогенідів миш'яку та сур-
ми й аморфні плівки на їхній основі знаходять практичне використання в ІЧ опти-
ці, оптоелектроніці, оптоволоконних пристроях зв'язку, як середовища для гологра-
фії та оптичного запису інформації [1–7]. Можливість створення таких оптич-
них середовищ на основі тонких халькогенідних плівок побудована на фотострук-
турних змінах, які відбуваються в плівках під дією актинічного опромінення. У
більшості випадків для запису інформації найчастіше використовують переходи
між різними аморфними станами та «аморфний стан ↔ кристалічний стан». При
цих переходах суттєво змінюються їхні оптичні, механічні та хімічні властивості.
Під час першої реакції проходить перерозподіл хімічних зв'язків зі зміною ближ-
нього й середнього атомних порядків аморфного стану. У цьому плані значний
інтерес викликають оптичні середовища на основі стекол системи As–S–Se, які
мають високу здатність до фотостимульованих структурних перетворень [8–10].
Однак, підвищена увага до цього часу приділялась стеклам і плівкам $As_{40}S_{60-x}Se_x$
із $x \geq 20$. Стекла даної системи з малим вмістом селену практично не досліджува-
лись.

Структура аморфних плівок і структурні перетворення, які в них відбувають-
ся при опроміненні, є залежними від умов одержання та опромінення. Передісто-
рія вихідних матеріалів (чистота вихідних компонентів, технологічні умови син-
тезу полікристалічних і склоподібних сплавів й їхньої термообробки), швидкість

© М. Ю. Риган, П. П. Штець, В. В. Рубіш, Е. В. Гера, А. А. Тарнай, В. К. Кириленко,
С. М. Гасинець, В. П. Перевузнник, В. М. Мар'ян, Г. М. Шпирко, В. О. Степанович, В. М. Рубіш

осадження, температурний режим, якість очистки й поверхнева енергія підкладки, енергія та склад потоку частинок, які осаджуються на підкладку, енергія та час експонування визначають не тільки структуру й рівень фотоструктурних перетворень халькогенідних плівок, а й рівень зміни фізико-хімічних параметрів [8–10]. Тому широке використання халькогенідних склоподібних матеріалів у якості середовища для запису потребує оптимізації технологічних режимів одержання як стекол, так і аморфних плівок на їхній основі, із відтворюваними структурою й властивостями.

У даній роботі приведені результати досліджень впливу умов одержання, відпалу та опромінення на структуру ближнього порядку стекол і плівок системи As–S–Se із малим вмістом селену.

Експериментальна частина

Оптична однорідність халькогенідних стекол і плівок на їхній основі в значній мірі визначається чистотою вихідних компонентів. Як правило, елементарні хімічні речовини, які випускаються промисловістю, містять значну кількість різноманітних домішок. Тому перед синтезом склоподібних сплавів у системі As–S–Se різними методами проводилась додаткова очистка вихідних компонентів.

Сірка. Згідно з паспортними даними, сірка марки ОСЧ 16–5 містить у якості домішок Ag, Ga, Mn, Sn ($<1 \cdot 10^{-6}$ мас. %), Co, Ni, Pb ($<2 \cdot 10^{-6}$ мас. %), Te ($<5 \cdot 10^{-6}$ мас. %), Fe, Cd, Cu, F, Cl, As ($<10^{-5}$ мас. %), Al ($<4 \cdot 10^{-5}$ мас. %), Se ($<2 \cdot 10^{-4}$ мас. %), бітуми ($<2 \cdot 10^{-3}$ мас. %). Експериментально встановлено, що крім домішок, наведених у технічному паспорті, у сірці містяться також Zn, Na, Ti, Cz, Mg, Si, Sb, V, Ca і кисень ($6 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ мас. %).

На першому етапі сірку обробляли 70 % розчином HNO_3 при температурі 323 К протягом 0,5 год. з подальшим промиванням бідистильованою водою та вакуумною сушкою. Результати кислотної обробки сірки показали, що більшість домішок видаляються в межах одного порядку. У значній кількості видаляються Al, Cu, Ag і Na. Після кислотного травлення у вакуумованих (0,1–0,01 Па) кварцових ампулах в інтервалі температур 1170–1200 К проводиться високотемпературна обробка сірки, яка є ефективним методом розкладання бітумовмісних речовин. У процесі обробки частина органічних речовин розкладається на вуглець і водень. Водень повністю взаємодіє із сіркою в процесі обробки (H_2S), а вуглець тільки частково (CS_2 , COS , CH_4 і ін.).

У подальшому проводилася вакуумна дистиляція. Експериментально встановлено, що в результаті 5–7 перегонів одержується сірка, в якій більшість домішок понижується на один–два порядки. У межах одного порядку й менше сірка очищається від Te, Se, As, P, Sb і Bi. Наступним етапом очистки сірки було зонне витоплювання, яке проводили при швидкостях руху розплавленої зони 0,5–5 мм/год. Установлено, що при даному методі очистки проходить як очищення сірки від домішок, так і агрегація бітумовмісних речовин.

Кінцевим методом очистки сірки був ріст її кристалів із газової фази. Дослідами встановлено, що в результаті росту одержуються голкоподібні кристали, а також суміш монокристалів і дендритів. Сумарний вміст домішок в очищеній сірці складав $2,7 \cdot 10^{-6}$ мас. % [11, 12].

Селен. Селен марки ОСЧ 17–4 містить Ag, Sn, Ga, Co, Cd ($<1 \cdot 10^{-6}$ мас. %), Cu, P ($<2 \cdot 10^{-6}$ мас. %), Ni, Sb, Mn ($<3 \cdot 10^{-6}$ мас. %), В, Cr, Те, Bi, Tl ($<1 \cdot 10^{-5}$ мас. %), Hg ($<3 \cdot 10^{-5}$ мас. %), Al ($<4 \cdot 10^{-5}$ мас. %), F, Cl, Br, I ($<7 \cdot 10^{-5}$ мас. %), S ($<1 \cdot 10^{-4}$ мас. %). Крім того, у даній марці Se містяться незначні домішки Zn, Ti, Na, In, Mg, Si, As, С, О і H₂O. Виявлені також N₂, CH₄, CO, CO₂, COS, COSe, H₂Se, NO, NH₃, H₂S, SeO₂.

У зв'язку з тим що дана марка селену містить значну кількість SeO₂, то першим етапом очистки було кислотне травлення за допомогою 60–70 % HNO₃. У процесі кислотної обробки селену зменшується вміст більшості домішок. Наступним етапом очистки була вакуумна дистиляція, що проводилась при тиску 0,1–0,01 Па в інтервалі температур 520–550 К. Установлено, що в залишку (після визгону) концентруються Cd, Cr, Mn, Ti, Pb, Ga, In, Si і галогени, а на градієнтному конденсаторі — Sn, P, Те, Hg, As, Bi і кисень (SeO₂). Кристалізаційними методами селен очищено від Ag, Ga, Co, Ni, Cu, P, Sb, Ti, Mn, Pb, Na, Cr, In.

У результаті комплексної очистки сумарна кількість домішок у селені понижена до $2,8 \cdot 10^{-5}$ мас. % [13].

Миш'як. У наших дослідах використовувався миш'як марки В 7, одержаний гідридним способом. Очищення проводилось методом вакуумного (0,1 Па) визгону з використанням градієнтного конденсатора. Температура зони визгону складала — 700 К, а градієнтного конденсатора — 300–600 К.

Сумарна кількість домішок в очищеному миш'яку складає $2,3 \cdot 10^{-5}$ мас. % [14].

Склоподібні зразки системи As–S–Se (розріз As₂S₃–As₂Se₃) готувались або шляхом прямого синтезу з особливо чистих елементарних компонентів, або з попередньо синтезованих сполук As₂S₃ і As₂Se₃ у евакуйованих (0,01 Па) кварцових ампулах протягом 24–48 год. Установлено, що при синтезі сплавів з елементарних компонентів має місце відхилення складів одержаних склоподібних сплавів від заданих у ділянку менших значень халькогена (на 1–3 мас. %). Тому в подальшому синтез сплавів даної системи проводили з бінарних сполук As₂S₃ і As₂Se₃. Оскільки в склад сплавів входила сірка, яка характеризується високою пружністю парів, синтез проводили в декілька етапів.

Температура гомогенізації розплаву вибиралась для кожного складу й не перевищувала температуру плавлення (T_m) більше ніж на 50–100 К. Періодично розплави перемішували. Час гомогенізації розплаву складав 20–24 год. Охолоджували сплави зі швидкістю ~ 10 К/с. Для зняття залишкових механічних напруг стекла відпалювались протягом декількох годин при температурах, на 20–30 К нижче температури склування (T_g) відповідних складів.

Технологічний процес отримання плівок на основі складних халькогенідів включає в себе цілий ряд послідовних взаємопов'язаних технологічних операцій, точність виконання яких визначає відтворюваність сукупності властивостей отримуваних покриттів. Кожна технологічна операція є невід'ємною частиною всього технологічного процесу, який передбачає вимірювання, контроль і стабілізацію основних параметрів: температуру підкладки, температуру пароутворення плівкоутворюючих матеріалів, склад парової фази, товщини отримуваних плівок, швидкості росту шарів, рівномірності по товщині й складу на всій площині підкладки.

При виборі методу й оптимальних режимів випаровування вихідних плівкоутворюючих матеріалів нами враховувався реальний склад парової фази, характер структуроутворення конденсату та механізм природного й стимульованого старіння. Для отримання плівок нами був використаний метод резистивного випаровування із квазізамкнутої ефузійної комірки, що конструктивно представляє собою сформований із танталової фольги струмопровідний паралелепіпед з ефузійними й завантажувальними отворами, та із кварцових і молібденових тиглів. Експериментальні напилення халькогенідів проводились на серійній вакуумній установці ВУП-5, яка оснащена системою лазерного контролю товщини плівок у процесі росту.

Розроблений нами підковпачний пристрій вакуумної установки дозволяє в широких межах змінювати як температуру випаровувача, так і температуру підкладок, а також відстань між випаровувачем і підкладкою та здійснювати планетарне обертання підкладок. Дана методика дозволяє в широких межах змінювати й швидкість осадження — від 1–2 нм/с до 5–6 мкм/с. Товщина плівок у процесі напилення вимірювалась по інтерференційно-модульованому оптичному пропусканню плівки на довжинах хвиль, прозорих для досліджуваних складів плівкоутворюючих матеріалів (у більшості випадків на $\lambda = 0,63$ і $1,15$ мкм). Сталість товщини шарів у робочій зоні забезпечувалась планетарним обертанням підкладок.

Перед напилюванням плівок підкладки підлягали хімічній очистці в розчині поверхнево-активних речовин, що складається із суміші синтанолу ДС-10, 3 % розчину перекису водню й 0,3 % аміаку. Відмивки здійснювались у такому режимі: витримка підкладок у розчині впродовж 40-а хв., механічне протирання підкладок тампоном із батисту ~5 хв., промивання підкладок у проточній бідистильованій воді — 12 хв. Остаточна очистка підкладок проводилась іонним бомбардуванням безпосередньо у вакуумній камері установки перед нанесенням плівки. Джерелом іонів був тліючий розряд у атмосфері інертного газу (Ar), що створювався між спеціальними електродами, котрі перебували під високим потенціалом 2÷4 кВ. Тонкі плівки $As_{40}S_{60-x}Se_x$ осаджувались на скляні підкладки при кімнатній температурі.

Структура ближнього порядку стекол і плівок вивчалась методом спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) світла. Дослідження КР-спектрів здійснювали з використанням спектрофотометра ДФС-24 на довжині хвилі 0,63 мкм в 90- і 180-градусній геометрії. Роздільна здатність складала $1-4 \text{ см}^{-1}$. Вимірювання проводились при кімнатній температурі.

Результати та їхнє обговорення

Спектри комбінаційного розсіювання світла стекол системи As–S–Se, синтезованих із додатково очищених компонентів, наведені на рис. 1. КР-спектр скла As_2S_3 (крива 1) містить інтенсивну смугу при 343 см^{-1} , обумовлену коливаннями атомів As і S у тригональних пірамідах AsS_3 , низку слабких смуг в області $146-231 \text{ см}^{-1}$ та ряд особливостей при $316, 330, 360, 380 \text{ см}^{-1}$ та 426 см^{-1} . Широке плече в області 380 см^{-1} може бути віднесене до взаємодії між пірамідами AsS_3 . Слабкі смуги 146 і 162 см^{-1} зв'язані з As–S–As коливаннями, а смуги 187 і 231 см^{-1} обумовлені наявністю в матриці скла гомополярних зв'язків As–As [15]. Слабка

особливість при 426 см^{-1} може бути зв'язана з наявністю в структурній сітці склоподібного As_2S_3 фрагментів кілець S_8 , плече при 316 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням S-As-S зв'язків тригональних пірамід AsS_3 [16]. Особливості при 330 і 360 см^{-1} обумовлені структурними одиницями As_4S_4 [17].

Суттєвий вплив на локальну структуру халькогенідних стекел мають умови приготування. На рис. 2 подані КР-спектри скла $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, одержаного термічною обробкою алкіламонієвого розчину трисульфиду миш'яку (крива 1), охолодженням розплаву від $T = 1000\text{ К}$ зі швидкістю 10^2 К/с (крива 2) і охолодженням розплаву в переохолоджений сольовий розчин від $T = 1300\text{ К}$ (крива 3). Видно, що ці спектри містять набагато більше особливостей, ніж спектри скла As_2S_3 , одержаного за звичайною технологією (рис. 1, крива 1). У першу чергу, звертає на себе увагу значна інтенсивність смуг при $150, 187, 220, 231, 360$ та $470\text{--}490\text{ см}^{-1}$. Це обумовлено наявністю в склоподібних сплавах As_2S_3 значної кількості структурних угруповань, у яких реалізуються гомополярні зв'язки As-As і S-S [15]. Одержані результати свідчать про можливість значної зміни атомної структури халькогенідних стекел, а, відповідно, і властивостей при варіації умов одержання.

Аналогічна ситуація спостерігається і для склоподібного триселеніду миш'яку. Спектр КР склоподібного As_2Se_3 містить набагато менше особливостей ніж спектр As_2S_3 . Він виявляє інтенсивну смугу з максимумом при 227 см^{-1} (рис. 1, крива 1), яка відповідає симетричним коливанням структурних одиниць AsSe_3 . Слабкі особливості в області $110\text{--}150\text{ см}^{-1}$ і 250 см^{-1} пов'язані з наявністю в матриці склоподібного As_2Se_3 певної кількості структурних груп із гомополярними зв'язками [15, 16]. Спектр КР аморфного

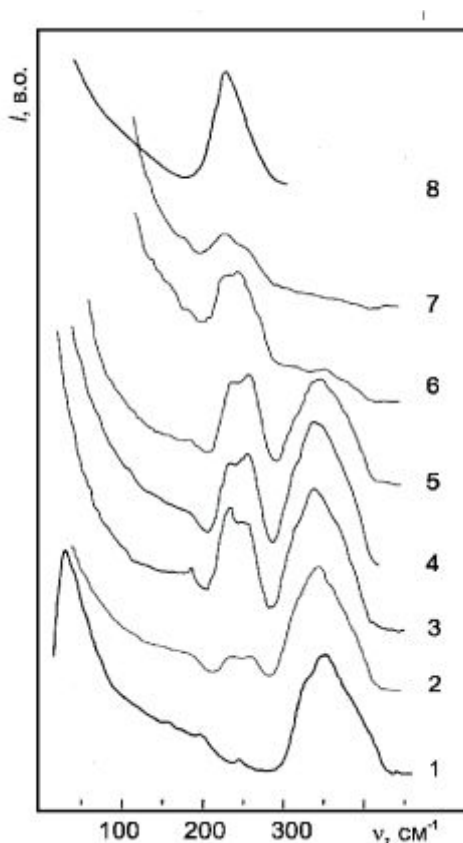


Рис. 1. КР спектри стекел $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$: $x = 0$ (1); 5 (2); 10 (свіжоприготоване) (3); 10 (відпалене) (4); 15 (5); 30 (6); 40 (7); 60 (8)

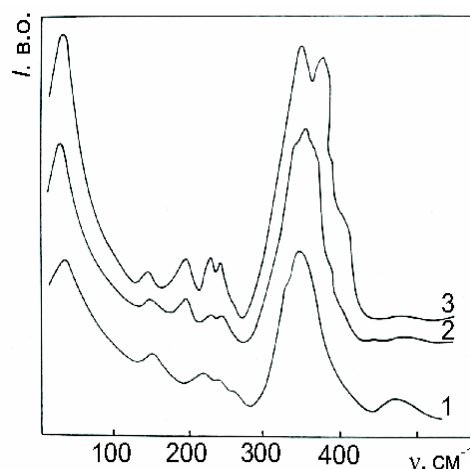


Рис. 2. КР-спектри стекел As_2S_3 , одержаних в різних режимах: 1 — термічною обробкою алкіламонієвого розчину трисульфиду миш'яку; 2 — охолодженням розплаву від $T = 1000\text{ К}$ із швидкістю 100 К/с ; 3 — охолодженням розплаву від $T = 1300\text{ К}$ із швидкістю 250 К/с

миш'яку містить максимуми при 200, 240, 285 см^{-1} і ряд особливостей в області 110–160 см^{-1} [16, 17]. Основними деталями спектра КР склоподібного селену є максимум при 250 см^{-1} і плече при 235 см^{-1} [18].

При переході від подвійних стекол $\text{As}_{40}\text{S}(\text{Se})_{60}$ до потрійних $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ спектри КР дещо ускладнюються [15]. Вони виявляють двохмодовий характер (рис. 1, криві 2–7). Спектри містять, в основному, дві інтенсивні смуги, максимуми яких знаходяться майже при тих же частотах, що й для As_2S_3 та As_2Se_3 (рис. 1, криві 2, 8). Це свідчить про переважаючу роль структурних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ і $\text{AsSe}_{3/2}$ у формуванні матриці стекол системи As–S–Se. Проте, як видно з даного рисунка (криві 3, 4) КР-спектри, а відповідно й структура стекол, залежать від технологічних факторів.

У спектрі невідпаленого скла $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ максимуми основних смуг знаходяться при 235 і 339 см^{-1} (рис. 1, крива 3). Різниця в положенні максимумів цих смуг з їхнім положенням у склоподібних As_2S_3 і As_2Se_3 свідчить про взаємний вплив структурних угруповань $\text{AsS}_{3/2}$ і $\text{AsSe}_{3/2}$ і появу змішаних структурних пірамідальних одиниць AsS_2Se або AsSSe_2 . Обидві смуги є асиметричними. При цьому частотне положення особливостей високочастотної області спектра, яка відповідальна за сульфідну підсистему, практично зберігається (316, 363 і 380–400 см^{-1}). Дещо складнішим є характер зміни спектра в області, відповідальній за селенідну підсистему. В області основного піка As_2Se_3 (227 см^{-1}) знаходяться й особливості, характерні для As_2S_3 . У результаті основна низькочастотна смуга скла $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ має складний характер (рис. 1, крива 3). У КР-спектрі невідпаленого скла $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ виявлені смуги при 186, 209, 228, 249 і 258 см^{-1} . Крім того, в області 277 см^{-1} спостерігається плече, яке можна віднести до взаємодії між пірамідами AsSe_3 . Смугою 186 см^{-1} можна приписати структурним групам, що містять гомополярні зв'язки As–As. Наявність плеча в області 209 см^{-1} може бути зумовлено присутністю зв'язків S–S. Більш складною є ситуація в області 230–260 см^{-1} . У цій області знаходяться смуги, характерні для коливань ланцюжків і кілець селену [18, 19], а також смуга ($\sim 260 \text{ см}^{-1}$), зв'язана з Se–Se коливаннями в структурах As–Se–Se–As [17]. У цій же області частот активними є й зв'язки As–As. Смугою в області 256–258 см^{-1} можна зв'язувати й з присутністю молекулярних фрагментів As_4Se_4 . Використовуючи коефіцієнт масштабування 0,71, характерний для стекол As_2S_3 і As_2Se_3 в області основних смуг [17, 20], ми одержуємо її співвідношення зі смугою 363 см^{-1} в спектрах КР склоподібного As_2S_3 . Ця смуга характерна для коливань молекулярних фрагментів As_4S_4 . Слід відмітити, що при порівнянні стекол As_2S_3 і Sb_2S_3 коефіцієнт масштабування складає $\sim 0,84$ [21].

Для відпаленого скла $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ спектр КР дещо змінюється (рис. 1, крива 4). У низькочастотній області основний максимум знаходиться при 258 см^{-1} , а інтенсивність смуги при 235 см^{-1} є значно меншою. Не так яскраво вираженою, як у спектрі невідпаленого скла, є й особливість при 186 см^{-1} , обумовлена зв'язками As–As. Зміни у високочастотній ділянці спектра є мінімальними. Така поведінка спектрів КР дозволяє припустити зменшення кількості гомополярних зв'язків у матриці скла при відпалі, яке приводить до її впорядкування.

Змінюються КР-спектри й при збільшенні вмісту селену в складі стекол $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ (рис. 1) [15, 22, 23]. Інтенсивність високочастотної смуги зменшуєть-

ся, відображаючи зменшення кількості структурних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ в матриці скла. Для стекел $\text{As}_{40}\text{S}_{45}\text{Se}_{15}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ в області низьких частот основним є максимум при 253 см^{-1} . Це свідчить про значну роль зв'язків Se–Se в структурі стекел. Значною є й роль смуги при 235 см^{-1} . Для скла $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$ основний максимум локалізований при 230 см^{-1} . Відсутня особливість при 209 см^{-1} , і слабо проявляється плече при 228 см^{-1} . Однак, у спектрі стекел присутня смуга при 187 см^{-1} , яка свідчить про наявність зв'язків As–As. Проте її інтенсивність для цих стекел значно менша, ніж для скла з $x = 10$. Даних, які б свідчили про значне зростання кількості змішаних пірамідальних структурних одиниць $\text{AsS}_y\text{Se}_{3-y}$ ($y = 0, 1, 2, 3$) у сітці стекел не виявлено. Частоти коливальних мод змішаних груп $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$ відрізняються від частот, притаманним структурним одиницям $\text{AsS}_{3/2}$ і $\text{AsSe}_{3/2}$ [24, 25]. Розрахунок частот коливань змішаних тригональних комплексів $\text{AsS}_y\text{Se}_{3-y}$, який проводився з урахуванням їхніх приведених мас та усереднених довжин зв'язків, показав [23], що в КР-спектрах вони мають проявлятися при частотах 345 см^{-1} ($y = 3$), 298 см^{-1} ($y = 2$), 251 см^{-1} ($y = 1$) і 233 см^{-1} ($y = 0$). Для крайніх випадків ($y = 3$ і 0) результати розрахунків і вимірювань (343 і 227 см^{-1}) практично співпадають, що свідчить про переважаючу роль структурних груп AsS_3 і AsSe_3 у побудові сітки стекел $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ і $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$. Смуги ж в області 290 см^{-1} у КР-спектрах стекел даної системи не виявлено.

Таким чином, аналіз КР-спектрів стекел $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ дозволяє зробити висновок про їхню мікрогетерогенну структуру. Їхня структура може бути подана у вигляді матриці, що складається з пірамідальних одиниць AsS_3 , AsSe_3 , AsSSe_2 . Містить вона й значну кількість молекулярних фрагментів $\text{As}_4\text{S}(\text{Se})_4$ та $\text{S}(\text{Se})_n$ із гомополярними зв'язками As–As, S–S та Se–Se. Це свідчить про можливість зміни структури, а значить і властивостей, стекел при дії на них зовнішніх чинників.

Структура аморфних плівок і рівень її змін ще в більшій мірі, ніж для стекел, залежить від умов одержання й зовнішніх чинників. Спектр комбінаційного розсіювання свіжоприготованої ($v = 1\text{--}6 \text{ нм/с}$) на скляну підкладку плівки As_2S_3 містить набагато більше особливостей (рис. 3, крива 1), ніж спектр скла As_2S_3 (рис. 1, крива 1). У першу чергу, звертає на себе увагу значна інтенсивність смуг при 231 і 187 см^{-1} , та наявність слабких смуг при $102, 120, 134$ і 221 см^{-1} . Високочастотна область спектра практично не зазнала змін при переході від скла до плівки, хоча плече при 316 см^{-1} у КР-спектрі плівки виражене дуже слабо. Така поведінка КР-спектрів може свідчити про більшу ступінь розупорядкування структури аморфних плівок. Смуги при $102, 120, 134$ і 221 см^{-1} вказують на присутність у матриці плівки структурних угруповань із

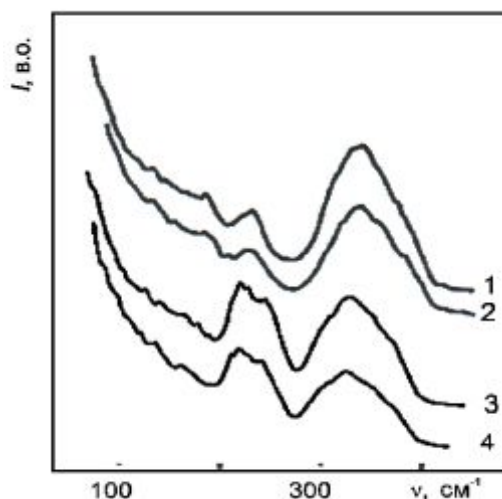


Рис. 3. КР-спектри свіжоприготованих (1, 3) і опромінених (2, 4) плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (1, 2) та $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ (3, 4)

гомополярними зв'язками. Такими структурними угрупованнями є молекулярні As_4S_4 одиниці [8, 10, 25].

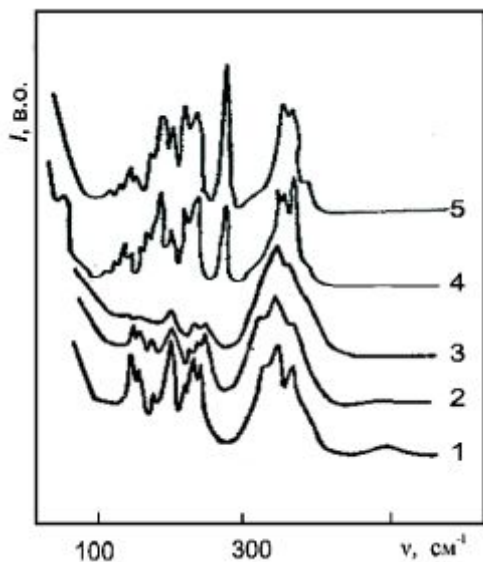


Рис. 4. КР-спектри свіжоприготованих (1, 4), опромінених (2) і відпалених (3, 5) плівок As_2S_3 , одержаних при швидкостях конденсації 1–2 мкм/с (1–3) та 5 мкм/с (4, 5)

На рис. 4 (крива 1) приведений спектр КР плівки As_2S_3 , одержаний при швидкості осадження $\nu = 1-2$ мкм/с. Видно, що він суттєво відрізняється від спектра плівки, одержаної в більш рівноважних умовах (рис. 3, крива 1). Спектр плівки представляє собою суперпозицію континуальної складової, подібної спектру об'ємного скла, і серії порівняно гострих коливних смуг. Гострі особливості, очевидно, відповідають інтенсивним лініям, які спостерігаються в кристалах $\beta-As_4S_4$ (361 і 342 cm^{-1}) і $\alpha-As_4S_4$ (220 cm^{-1}). Особливості в області частот менше 200 cm^{-1} і при 490 cm^{-1} зв'язані з наявністю в матриці скла гомополярних зв'язків As–As і S–S. Усі порівняно гострі спектральні особливості свіжоприготованих плівок спостерігаються й у збагачених миш'яком стеклах, а також шарах на їхній основі [25, 26]. Відповідно, ці смуги зв'язані з вібраційними модами молекулярних фрагментів As_4S_4 . Однак, усі особливості КР-спектрів стекло і

плівок As_2S_3 можна пояснити, прийнявши, що їхня матриця містить два типи кластерів As_4S_4 [10, 27]. У мономерній формі два зв'язки As–As зв'язані чотирма мостиковими атомами сірки таким чином, що формується закрыта кліткова (cage-like) структурна одиниця. При цьому задовольняється умова валентності для всіх атомів. У другій моделі мономерна клітка розкрита, та додані ще два атоми сірки. Такі кластери дозволяють формувати просторово розгалужену структурну сітку скла або плівки й у значній мірі визначають характер коливальних спектрів.

Таким чином, на основі даних результатів можна вважати, що структура свіжоприготованих плівок As_2S_3 представляє собою суміш пірамідальних структурних угруповань AsS_3 і частково полімеризованих розупорядкованих молекул As_4S_4 і S_n . Освітлення таких плівок приводить до розриву й перемикання зв'язків As–As і S–S в молекулах As_4S_4 і ланцюжках сірки. Це, у свою чергу, спричиняє полімеризацію молекулярних груп, просторово розміщених найбільш оптимально, у сітку тригональних пірамід AsS_3 при слабкій зміні кутів S–As–S зв'язків. На КР-спектрах (рис. 3, крива 2; рис. 4, крива 2) така структурна перебудова супроводжується зменшенням інтенсивності смуг, відповідальних за гомополярні зв'язки As–As і S–S. Проте кількість молекулярних груп As_4S_4 і S_n у структурі плівок залишається значною.

Більш кардинально змінюється КР-спектр, а відповідно і структура, при термічному відпалі свіжоприготованої плівки (рис. 4, крива 3). При відпалі розрив і перемикання зв'язків в умовах підвищеної мобільності атомів у більшій мірі су-

проводжується полімеризацією структури, що виражається в суттєвій зміні кутів S–As–S, обумовлюючи розкид частот деформаційних коливань і розширення їхніх ліній КР [10, 28]. Як при відпалі, так і при опроміненні свіжоприготованих плівок, концентрація дефектів, зв'язаних із порушенням координації атомів, зменшується. Однак, домінуючим, напевно, є бездефектний механізм незворотної термополімеризації. Зростання рівноважності процесу наплення сприяє полімеризації молекулярних груп. Це призводить до зменшення частки незворотних фото- і терmostруктурних змін [25, 29].

Руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків супроводжується генерацією особливого типу структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку (As_2^- і As_4^+) і сірки (S_3^+ і S_1^-) [9, 10, 29]. У подальшому заряджені дефектні стани трансформуються (релаксують) у структуру пірамідальних AsS_3 одиниць.

Можлива й бездефектна фото- і термополімеризація молекулярних фрагментів типу As_4S_4 і S_2 в структурну сітку $AsS_{3/2}$. Однак, такі трансформації можливі лише при високій концентрації вихідних молекул, оскільки для їхнього проходження необхідно, щоб при одночасному розриві двох гомополярних зв'язків As–As і S–S усі чотири атоми були в позиції, яка задовольняє утворенню двох гетерополярних зв'язків As–S. Генерація ж пари заряджених дефектів (As_2^- , S_3^+) або (As_4^+ , S_1^-) вимагає виконання даної умови всього для двох атомів.

Зростання швидкості осадження приводить до звуження ліній КР-спектрів і зникнення континуальної складової. У КР-спектрі плівки As_2S_3 , одержаної при швидкості осадження ~ 5 мкм/с, відсутня смуга при 490 см^{-1} , але проявляються різкі спектральні лінії при 120 , 150 , 200 , 233 і 273 см^{-1} (рис. 4, крива 4). Такий вид спектрів КР характерний для кристалічних матеріалів. Лінія при 273 см^{-1} є домінуючою в спектрі й свідчить про присутність у структурній сітці такої сильно нерівноважної плівки значної кількості молекулярних фрагментів As_4S_3 [28, 30], які утворюють кристаліти значних розмірів. При опроміненні цих плівок КР-спектри практично не змінюються. Відпал же (при $T \sim 450\text{ K}$) призводить до звуження та розщеплення спектральних ліній і перерозподілу їхніх відносних інтенсивностей (рис. 4, крива 5), тобто він сприяє росту кристалічних включень і переходу плівки в полікристалічний стан. Підтвердженням цьому є наявність у КР-спектрі відпаленої плівки інтенсивної низькочастотної смуги в області 60 см^{-1} .

У КР-спектрі опроміненої плівки виявлені особливості при 186 і 238 см^{-1} й інтенсивні смуги з максимумами при 211 і 269 см^{-1} . Слабкі особливості мають, напевно, ту ж природу, що й інтенсивні смуги при 187 і 231 см^{-1} у КР-спектрі свіжоприготованої плівки й обумовлені наявністю в структурній сітці певної кількості молекулярних фрагментів As_4S_4 . Смуга при 269 см^{-1} зв'язана із присутністю в матриці плівок значної кількості молекулярних одиниць As_4S_3 , які виникають за рахунок розривів і перемикання хімічних включень і переходу плівки в полікристалічний стан. Підтвердженням цьому є наявність у КР-спектрі відпаленої плівки інтенсивної низькочастотної смуги в області 60 см^{-1} .

Подібна ситуація має місце й у плівках $As_{40}S_{60-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 20$). Спектри комбінаційного розсіювання плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$, як і КР-спектри відповідних стекол (рис. 1), виявляють двомодовий характер (рис. 3, криві 3, 4). Особливості спектрів стекол і плівок в основному зберігаються. Це свідчить про збереження ближнього

й середнього порядку в структурі матеріалів [31]. Частотне положення основних смуг в областях 230–260 і 310–400 см^{-1} практично не змінюється, але проходить перерозподіл інтенсивностей смуг. Особливо це стосується смуги при 363 см^{-1} . Більш вираженими є й смуги в області 230–260 см^{-1} . Для свіжонапиленої плівки $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ (рис. 3, крива 3) проявляються смуги в низькочастотній області КР-спектра (115, 136, 150, 174, 200 см^{-1}), які відсутні в спектрі скла (рис. 1, крива 3). Існування цих смуг зв'язане з наявністю гомополярних зв'язків As–As і S(Se)–S(Se). Зрозумілим є й перерозподіл інтенсивностей особливостей спектра при збільшенні вмісту селену. Необхідно відмітити й той факт, що особливості, які спостерігаються на фоні основної низькочастотної смуги КР-спектра в склі $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$, у плівках того ж складу зміщені. У плівці такі особливості виявлені при 223, 231, 239 і 256 см^{-1} . Найбільш інтенсивною є смуга при 231 см^{-1} . Аналогічна картина спостерігається й у плівці $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$ [32].

Таким чином, аналіз КР-спектрів стекел і плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ дозволяє зробити висновок про їхню мікрогетерогенну структуру. Їхня структура може бути подана у вигляді матриці, що складається з пірамідальних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$, $\text{AsSe}_{3/2}$, $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$. Містить вона й значну кількість молекулярних фрагментів $\text{As}_4\text{S}(\text{Se})_4$ та $\text{S}(\text{Se})_n$ із гомополярними зв'язками As–As, S–S та Se–Se.

Експонування плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ приводить до суттєвого зменшення кількості гомополярних зв'язків за рахунок розриву й перемикання зв'язків As–As і S(Se)–S(Se) у молекулярних фрагментах $\text{As}_4\text{S}_4(\text{As}_4\text{Se}_4)$ і ланцюжках $\text{S}_n(\text{Se})_n$. Про це свідчать зменшення інтенсивності (136, 150, 174, 187, 239, 256 см^{-1}) і зникнення (200 см^{-1}) деяких смуг у КР-спектрі засвіченої плівки $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ (рис. 3, крива 4). З термодинамічної точки зору переключення зв'язків, яке супроводжується зменшенням кількості гомополярних зв'язків, є вигідним. З підвищенням дози експонування процес полімеризації молекулярних груп у основній матриці плівки посилюється [33], і спектр плівки стає подібним спектру скла. Кількість гомополярних зв'язків у плівках $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ із ростом дози експонування зменшується. Термічний відпал теж приводить до полімеризації молекулярних груп, причому в деяких випадках він виявляється набагато ефективнішим, ніж експонування [32, 33].

Висновки

Халькогенідні стекла $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ і тонкі плівки на їхній основі мають мікрогетерогенну будову. Їхня матриця, побудована переважно структурними одиницями $\text{AsS}_{3/2}$ і $\text{AsSe}_{3/2}$, містить значну кількість структурних угруповань із гомополярними зв'язками As–As, S(Se)–S(Se), а також змішаних $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$ груп. Структура стекел і плівок у значній мірі визначається умовами одержання. Опромінення й термовідпал плівок призводять до структурних перетворень, у результаті яких відбувається розрив і перемикання зв'язків As–As, S–S, Se–Se у молекулярних фрагментах As_4S_4 , As_4Se_4 і ланцюжках $\text{S}(\text{Se})_n$ з утворенням структурних одиниць із гетерополярними зв'язками As–S і As–Se. Встановлена роль у цьому процесі структурних дефектів над- (S_3^+ ; As_4^+) і недокоординованих (S_1^- ; As_2^-) атомів миш'яку й халькогену.

1. Свечников С.В., Химинец В.В., Довгошей Н.И. Сложные некристаллические халькогалогениды и халькогениды и их применение в оптоэлектронике. — К.: Наук. думка, 1992. — 296 с.
2. Sanghera J.S., Aggarwal I.D. Active and Passive Chalcogenide Glass Optical Fibers for IR Applications: A Teview // J. Non-Cryst. Solids. — 1999. — Vol. 256–257. — P. 6–16.
3. Lucas J. Infrared Glasses // Curr. Opin. Solid. St. M. — 1999. — Vol. 4, N 2. — P. 181–187.
4. Костюкевич С.А., Шепелявий П.Е., Москаленко Н.Л., Венгер Е.Ф., Свечников С.В., Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М. Исследование процесса мастеринга компакт-дисков на неорганических фоторезистах // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. — 2001. — Т. 3, № 4. — С. 5–11.
5. Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М., Костюкевич С.А., Кравец В.Г., Ланчук А.С. Оптические диски: история, состояние, перспективы развития. — К.: Наук. думка, 2003. — С. 176.
6. Kostyukevych S.A., Morozovska G.M., Minko V.I., Shepeliavyi P.E., Kudryavtsev A.A., Rubish V.M., Rubish V.V., Tverdokhlebl I.V., Kostyukevych A.S., Dyrda S.V. Recording the Highly Efficient Diffraction Gratings by Using He-Cd laser // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2004. — Vol. 7, N 4. — P. 472–477.
7. Teteris J., Reinfeld M. Application of Amorphous Chalcogenide Semiconductor Thin Films in Optical Recording Technologies // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. — 2003. — Vol. 5, N 5. — P. 1355–1360.
8. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. — Ужгород (Закарпаття), 1999. — 392 с.
9. Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С., Тарнай А.А., Кириленко В.К. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2004. — Т. 2, № 2. — С. 417–440.
10. Рубіш В.М., Стефанович В.О., Рубіш В.В., Костюкевич С.О., Крючин А.А., Штець П.П., Дуркот В.М., Петров В.В. Вплив опромінення на структуру і властивості світлочутливих плівкових конденсатів // Металлофізика и новейшие технологии. — 2006. — Т. 28, № 5. — С. 643–655.
11. Риган М.Ю., Головей М.И., Олексеюк И.Д., Семрад Е.Е., Стасюк Н.П. Некоторые вопросы очистки серы и серебра от примесей // Труды по химии и химической технологии. — Горький, 1973. — С. 6–8.
12. Пат. 60990 А Україна. МПК С01 В 17/02. Риган М.Ю., Богданова-Борець О.В., Шпирко Г.М. Спосіб очистки сірки. Заяв. 18.12.2002; Опубл. 15.10.2003; Бюл. № 10.
13. Риган М.Ю., Рубіш В.М., Гасинець С.М., Шпирко Г.М. Одержання високочистого селену // Наук. Вісник Ужгород. ун-ту, Серія Хімія, 2006. — № 15 — С. 28–32.
14. Риган М.Ю. Получение мышьяка высокой чистоты // Тез. докл. Всес. Конф. «Перспективы развития производства мышьяка и его соединений, в том числе и особочистых в IX пятилетке и до 2000 года» — Тбилиси, 1983 — С. 37–38.
15. Rubish V.M., Guranich O.G, Rubish V.V. Structure and Properties of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ Glasses // Photoelectronics. — 2007. — N 16. — С. 41–45.
16. Рубіш В.М., Куценко Я.П., Полтавцев О.Ю., Туряница С.И., Михалев Н.И., Попов А.И. Локальная структура халькогенидных и оксидных стеклообразных сплавов на основе полупроводниковых соединений мышьяка и сурьмы // Труды Моск. энерг. ин-та. — 1993. — Вып. 667. — С. 31–45.
17. Ewen P.J.S., Sik M.J., Owen A.E. The Raman Spectra and Structure of Glasses in the As–S and As–Se Aystems // In: The Structure of Non-Crystalline Materials, Taylor and Francis. — London, 1977. — P. 231–234.
18. Sohottmiller J., Tabak M., Lucovsky G., Ward A. The Effects of Valence on Transport Properties in Vitreous Binary Alloys of Selenium // J. Non-Cryst. Solids. — 1970. — Vol. 4, N 1. — P. 80–96.

19. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. — М.: Мир, 1986. — 556 с.
20. Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. — John Wiley and Sons. Inc., 1983. — 192 p.
21. Шпак А.П., Рубіш В.М. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми. — К.: ІМФ НАНУ, 2006. — 120 с.
22. Vlček M., Stronski A.V., Sklenar A., Wagner T., Kasap S.O. Structure and Properties of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ Glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 2000. — Vol. 266–269, I. 1–3. — P. 964–968.
23. Михайло О.А., Рубіш В.М., Стефанович В.О., Шпак І.І., Павлишинець Т.В. Аналіз структури ближнього порядку і властивостей стекол системи As–S–Se з малим вмістом селену // 36. тез III Міжнар. семінару «Оптична пам'ять та оптичний захист». — Київ (Україна). — 2005. — С. 28.
24. Fejes I., Billes F., Mitsa V. A Theoretical Study of the Effect on the Vibrational Spectrum of the Stepwise Sulfur by Selenium Substitution in Arsenic Pentasulfide // J. Molec. Structure (Theochem). — 2000. — Vol. 531. — P. 407–414.
25. Mykaylo O.A., Rubish V.M., Stefanovich V.O., Guranich O.G., Kaynts A.I., Shpak I.I., Petrov V.V. Analysis of Short-Range Order and Glass Properties on As–S–Se System with Low Content of Selenium // Abstr. 10th Intern. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM 10). — Praha (Czech Republic). — 2006. — P. 165.
26. Аморфные полупроводники; Под ред. М. Бродски. — М.: Мир, 1982. — 419 с.
27. Georgiev D.G., Boolchand P., Jackson K.A. Intrinsic Nanoscale Phase Separation of Bulk As_2S_3 Glass // Phil. Mag., 2003. — Vol. 83, N 25. — P.2941–2953.
28. Mikla V.I., Rubish V.M., Zbedovsky V.A., Semak D.G., Shtets P.P., Yurkin I.M., Fedelezh V.I., Turjanitsa I.D. Vitreous Chalcogenides — Materials for Optical Information Recording // Proc. Int. Conf. «Daylighting '90», Moscow (October 1990). — Moscow, 1990. — Vol. 2, C6. — P. 1–7.
29. Шпотьок О.И., Шварц К.К., Корнелюк В.Н., Шушин Ю.Н., Пирогов Ф.В. Деструкционно-полимеризационные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. — Изд-во ИФ Латвийской АН, 1991. — 105 с.
30. Razetti C., Lottici P. Polarization Analysis of Raman Spectrum of As_2S_3 Crystals // Sol. State Commun., 1979. — Vol. 29, N 4. — P. 361–364.
31. Rubish V.M., Stefanovich V.O., Guranich O.G., Rubish V.V., Kostiukevych S.A., Kryuchyn A.A. Raman Spectra and Optical Properties of Thin $As_{40}S_{60}$ and $As_{40}S_{50}Se_{10}$ Films // Ukr. J. Phys. Optics. — 2007. — Vol.8, N 2. — P. 69–77.
32. Mykaylo O.A., Kaynts A.I., Rubish V.M., Guranich O.G., Rubish V.V., Stefanovich V.A., Kostyukovich S.A., Kryuchin A.A. Structural Transformations and Optical Properties of Glasses and Thin-Films of the As_2S_3 – As_2Se_3 System. // Abst. 1st Intern. Symposium on Innovations in Advanced mat. for Electronics & Optics (ISIAMEO–1 — La Rochell-2006). — La Rochell (France). — 2006. — Vol. 3. — P. 6.
33. Рубіш В.В., Москаленко Н.Л., Біж нарпич В.О., Штець П.П., Костюкевич С.О., Семак Д.І., Шпак І.І., Савченко М.Д., Рубіш В.М. Фото- і термостимульовані перетворення в тонких плівках системи As-S-Se // Матер. Міжнар. науково-практ. конф. «Структурна релаксація у твердих тілах». — Вінниця (Україна). — 2003. — С. 135–136.

Надійшла до редакції 30.08.2007