

УДК 535.36

М.М. Поп¹, І.І. Шпак¹, С.І. Перечинський¹, Ю.М. Височанський¹,
М.Ю. Риган²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Україна, Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: misha_pop@i.ua

²Ужгородський науково-технічний центр ІПРІ НАН України, 88000, Україна, Ужгород,
вул. Замкові сходи, 4

РЕЛЕЇВСЬКЕ І МАНДЕЛЬШТАМ-БРІЛЛЮЕНІВСЬКЕ РОЗСІЮВАННЯ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ As-Sb-S

Досліджено релеївське і мандельштам-бріллюенівське розсіювання світла (РМБР) в халькогенідних стеклах системи As-Sb-S по розрізу $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$, ($x = 0 \div 30$). Визначені швидкості поздовжнього гіперзвуку, відношення Ландау-Плачека $R_{ЛП}$, адиабатичні пружньооптичні постійні $(p_{12})_{ад}$ і розраховані втрати на розсіювання. Проведено аналіз концентраційної поведінки вказаних структурно-чутливих параметрів.

Ключові слова: халькогенідні стекла, релеївське розсіювання, відношення Ландау-Плачека, оптичні втрати.

Вступ

Мандельштам-бріллюенівська спектроскопія (РМБР) є одним з сучасних методів дослідження мікронеоднорідної будови халькогенідних напівпровідників, який дає змогу оцінювати вклади флуктуацій різної природи в розсіювання світла. Крім того, вона є метрологічним методом контролю оптичних, пружних та пружньооптичних постійних склоподібних напівпровідників [1-4]. Так як найбільш дослідженими цим методом є оксидні стекла SiO_2 , Va_2O_3 і т.д., то доцільно було б застосувати мандельштам-бріллюенівську спектроскопію для халькогенідних стекел.

В даній роботі наведені результати дослідження спектрів РМБР склоподібних напівпровідників $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$ для $x = 0 \div 30$.

Методика експерименту

Склоподібні взірці системи As-Sb-S одержані із попередньо синтезованих сполук As_2S_3 і Sb_2S_3 у евакуйованих (0,01 Па) кварцових ампулах протягом 24-48 годин.

Температура гомогенізації розплавів As_2S_3 та Sb_2S_3 складала 780 та 870 К,

відповідно. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилось на повітрі.

Дослідження спектрів МБР проводились на установці, типова схема якої наведена в [5]. В якості диспергуючого елемента використовувався трьохпрохідний скануючий тиском інтерферометр Фабрі-Перо з різкістю інтерференційної картини 35, область дисперсії $2,51 \text{ см}^{-1}$. Розсіювання збуджувалось одномодовим гелій-неоновим лазером (потужність $\sim 50 \text{ мВт}$) з поляризацією променя вертикально площині розсіювання. Аналізувалося світло обох поляризацій. Всі виміри проводилися в 90° -градусній геометрії розсіювання. Похибка визначення $(p_{12})_{ад}$ та $\alpha_{МБ}$ не перевищувала 2 %, відношення $R_{ЛП} \sim 10 \%$ і швидкості гіперзвуку $\pm 1,5 \%$.

Результати і обговорення

Для склоподібних речовин спектр РМБР включає в себе компоненту релеївського розсіювання та симетрично розташований відносно нього дублет мандельштам-бріллюенівського розсіювання світла зі зсувом $\Delta\nu$, що визначається із співвідношення [6]:

$$\frac{\Delta v}{v} = 2n \left(\frac{v}{c} \right) \cdot \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1)$$

де v – частота падаючого світла, n – показник заломлення на довжині хвилі падаючого світла, θ – кут розсіювання, v – швидкість розповсюдження повздовжньої гіперзвукової хвилі, c – швидкість світла у вакуумі. З врахуванням відсутності дисперсії швидкості звуку в стеклах при кімнатній температурі в області гіперзвукових частот виявляється можливим визначити за допомогою (1) високочастотний поздовжній пружний модуль $M = \rho v_{\infty}^2$. В інтенсивність незміщеної компоненти в спектрі розсіяного світла вносять вклад флуктуації показника заломлення $\langle \delta n^2 \rangle$, які зв'язані з неоднорідностями, що повільно розсмоктовуються, та «замороженими» неоднорідностями. До перших відносяться ізобарні флуктуації ентропії (температурні хвилі), які для твердих тіл є незначними; до других – флуктуації густини $\langle \delta \rho^2 \rangle$, флуктуації концентрації $\langle \delta c^2 \rangle$ та флуктуації ентропії. Мірою розвитку цих флуктуацій служить співвідношення Ландау-Плачека [7]. Компоненти Мандельштам-Бріллюена зв'язані з адіабатичними флуктуаціями тиску (звуковими хвилями), не можуть «замерзнути» при переході від рідкого до склоподібного стану, так як вони не можуть залишаються статичними, а «біжать» по склу зі швидкістю гіперзвуку. Модуляція світла гіперзвуком і призводить до появи чіткої тонкої

структури в спектрі розсіювання світла.

Співвідношення Ландау-Плачека можна представити у вигляді суми вкладів від ізобарних флуктуацій густини і флуктуацій концентрації [7]:

$$R_{\text{ЛП}} = \frac{I_p}{2I_{\text{МБ}}} = R_p + R_c, \quad (2)$$

$$R_p = \frac{T_f}{T} (\beta_{T_f,0} \rho v_{T,\infty}^2 - I), \quad (3)$$

де T – температура вимірювання (кімнатна), $T_f \sim T_g$ – «фіктивна» (структурна) температура, тобто температура, при якій швидкість структурної перебудови буде нижча швидкості охолодження склоутворюючого розплаву, $\beta_{T_f,0}$ – статична (рівноважна) ізотермічна стисливість при T_f , $v_{m,\infty}$ – швидкість гіперзвуку при кімнатній температурі і екстраполяції в область нескінченно високих частот; у випадку скла v_{∞} може бути визначена з Δv за допомогою виразу (1).

Значення швидкості поздовжніх і поперечних гіперзвукових хвиль в склі можна визначити з (1), знаючи частотні зсуви Δv_L і Δv_T поздовжніх і поперечних компонент спектра МБР. Вимірюючи відношення інтенсивностей МБР $R = I_{\text{МБ}}/I_{\text{МБ}}^0$ досліджуваного взірців і деякого еталонного з відомою пружно-оптичною постійною $(p_{12})_0$ можна визначити адіабатичні значення пружно-оптичних постійних $(p_{12})_{ad}$ та порівняти їх з ізотермічними:

$$(p_{12})_{ad} = (p_{12})_0 \cdot \sqrt{R \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)} \cdot \left(\frac{n_0}{n} \right)^4 \cdot \left(\frac{n+1}{n_0+1} \right)^2 \cdot \left(\frac{v_L}{v_{L0}} \right). \quad (5)$$

Таблиця

Показник заломлення n , частота гіперзвуку ν , адіабатична постійна $(p_{12})_{ad}$, коефіцієнт екстинкції $\alpha_{\text{МБ}}$ та миттєвий поздовжній пружний модуль M_{∞} сплавів системи $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100}$

Склад	$n(6328 \text{ \AA})$	ν , ГГц	$(p_{12})_{ad}$	$\alpha_{\text{МБ}}, 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$M_{\infty} \cdot 10^{-10}, \text{ Дж/м}^3$
0	2,6107	14,6	0,22	11,11	2,43
3	2,622	14,6	0,19	8,52	2,34
15	2,646	15,3	0,17	6,92	2,51
20	2,654	15,6	0,19	8,16	2,53
25	2,660	15,8	0,23	11,88	2,45
30	2,671	16,1	0,36	28,93	2,55

В якості еталона був обраний плавлений кварц, для якого всі необхідні параметри добре відомі: $\rho = 2,20 \text{ г/см}^3$, $n(6328\text{Å}) = 1,457$, $(p_{12})_0 = 0,270$ [5]. Спектри РМБР досліджуваних стекл системи $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ представлені на рис. 1. Інтенсивність поздовжніх компонент I_{MB} в стеклах пропорційна коефіцієнту екстинкції α_{MB} і для однієї компоненти МБР дається наступним співвідношенням:

$$\alpha_{MB} = \left(\frac{8\pi^3}{3}\right) \cdot \left(\frac{kT}{\lambda^4}\right) \cdot \left(\frac{p_{12}^2}{\rho v_L^2}\right) \cdot n^8. \quad (6)$$

Експериментально одержавши відношення $\eta = I_P/I_{MB}$ можна знайти коефіцієнт екстинкції для релєєвської компоненти розсіювання в стеклах $\alpha_P = \eta \cdot \alpha_{MB}$ (в см^{-1}). Експериментальні дані наведені в таблиці.

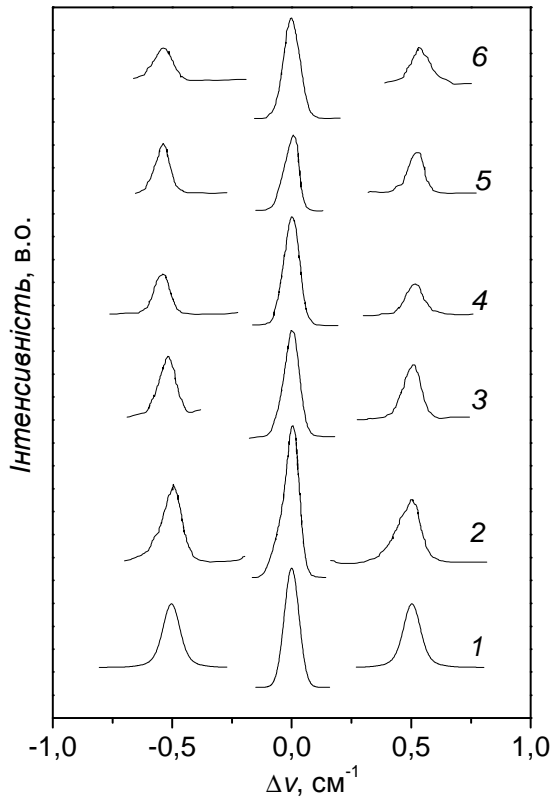


Рис. 1. Спектри РМБР стекл $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, для x : 1-0, 2-0.03, 3-0.15, 4-0.2, 5-0.25, 6-0.3

Результати досліджень спектрів РМБР стекл по розрізу $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x} \times (\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ показують, що спектр розсіяного світла складається з центральної компоненти з інтенсивністю I_P і пари поздовж-

ніх гіперзвукових хвиль з інтенсивністю I_{MB} (рис. 1). По відношенню цих інтенсивностей можна визначити структурно-чутливі параметри (спів відношення Ландау-Плачека, швидкість гіперзвукових хвиль, адаіабатичну пружньооптичну постійну $(p_{12})_{ad}$, високочастотний поздовжній пружній модуль M_∞ і втрати на розсіювання (α_{MB}) , концентраційні залежності яких приведені в таблиці та на рис. 2. Характерною особливістю цих залежностей є незначна їх зміна при невеликих концентраціях сурми та з подальшим зростанням параметрів R_{III} , $(p_{12})_{ad}$, α_{MB} при зміні складу, починаючи зі складу $(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{20}$. Аналіз розрахунку швидкостей поздовжніх гіперзвукових хвиль по величинам мандельштам-бріллюенівських зсувів $\Delta\nu$ за допомогою співвідношення (1) з даними акустичних вимірювань, вказує на їх різницю, що не перевищує межі похибок, тобто на відсутність дисперсії швидкості гіперзвуку при кімнатній температурі на частотах 14-16 ГГц. При збільшенні вмісту сульфїду сурми проходить лінійне зростання величини поздовжнього гіперзвуку, що пов'язано як з різницею силових постійних зв'язків As-Sb(S) [4], так із зміною (збільшенням) жорсткості структурно-хімічного каркасу вихідного складу вже при незначних концентраціях сурми в складі сплавів і, як наслідок, повинна збільшуватись швидкість звуку в них, що і спостерігається на експерименті.

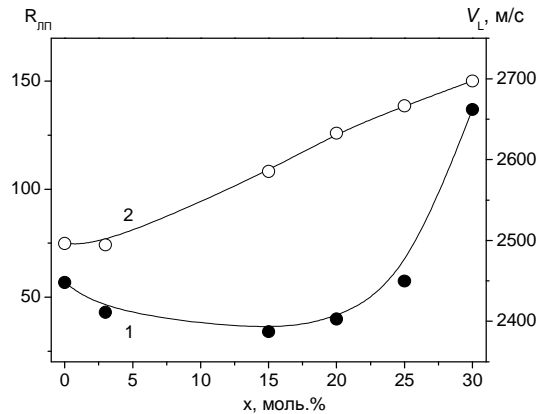


Рис. 2. Концентраційна залежність співвідношення R_{III} (1) і V_L (2) стекл $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$.

Незначна залежність $R_{\text{ЛП}}$ і втрат на розсіювання α_{MB} від $x \leq 20$ моль.% змінюється більш різкою при наближенні до Sb_2S_3 . Це може бути пов'язане з топологічними змінами в структурі яке приводить до посилення зв'язності матриці сплавів при заміщенні атомів Sb на As.

Дійсно, структурно-оптичні дослідження показали [9-14], що вже незначні добавки сурми приводять до порушення зв'язності структурно-хімічного каркасу вихідного скла, утворюються обриви зв'язків, кінці яких насичуються сурмою. Це, очевидно, приведе при значному вмісту Sb до диспергування неперервної трьохмірної сітки скла з утворенням ліквуючих ділянок, які слабо утримуються між собою вандервальсівськими зв'язками.

Симботна концентраційна поведінка співвідношення Ландау-Плачека $R_{\text{ЛП}}$ та коефіцієнтів екстинкції α_{MB} вказують на визначальну роль флуктуацій концентрації в релейське розсіювання досліджуваних стекел. При цьому слід враховувати, що флуктуації густини, «заморожені» при $T=T_g$ при подальшому охолодженні посилюються за рахунок мікроскопічних внутрішніх напружень або за рахунок взаємодії з мікродомішками, тобто існування неоднорідностей технологічного походження також впливає на величину співвідношення Ландау-Плачека і,

відповідно, вкладів α_{MB} та α_P [15]. Дійсно, якщо підсилення статичних флуктуацій концентрації зв'язане з внутрішніми напруженнями, то воно повинно залежати від охолодження і відпалу. Підтвердженням цьому служать результати дослідження впливу технологічних режимів синтезу, чистоти і способів отримання на оптичні і рефрактометричні параметри халькогенідних стекел [16]. Очевидно, що слід враховувати також і той факт, що більша нерівноважність структури, що виникає при охолодженні розплаву зі значними швидкостями, призводить до зростання не тільки структурного, але й хімічного розупорядкування [11].

Висновки

Таким чином, результати дослідження спектрів РМБР халькогенідних стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ вказують на відсутність дисперсії швидкості гіперзвуку до 16 ГГц. Суттєві зміни $R_{\text{ЛП}}$, $(p_{12})_{ad}$ та α_{MB} спостерігаються в області значного вмісту сульфиду сурми в сплавах і досягають мінімуму при $x = 15$ моль.% Sb_2S_3 . Концентраційна зміна структурно-чутливих параметрів, визначених із спектрів РМБР, в цілому відображає ступінь розвитку флуктуаційних неоднорідностей густини та концентрації досліджуваних стекел.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Teteris J., Reifelde M. Application of amorphous chalcogenide semiconductors thin films in optical recording technologies // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2003. – V. 5. – No. 5. – P. 1355 - 1360.
2. Pedlikova J., Zavadil J., Prochazkova O., Lezal D. Special glasses for infrared applications // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2007. – V.9. – No.6. – P. 1679-1682.
3. Венгер Е.Ф., Мельничук А.А., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. – Киев. Академперіодика, 2007. – 283 с.
4. Мельниченко Т.М., Феделеш В.І., Юркін І.М., Рубіш В.М. Залежність енергії утворення і об'єму мікропорожнин від структури скла в потрібних системах As-S(Se)-I // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика. – 1998. – № 2. – С. 27-30.
5. Ритус А.И. Исследование мандельштам-бриллюэновского рассеивания света в кристаллах и стеклах. – Метод МБР в квантовой электронике и лазерное разрушение. (Труды

- ФИАН; Т. 137): (Сборник статей). – Москва. Наука, 1982. – 192 с.
6. Фабелинский М.Л. Молекулярное рассеяние света. – Москва. Наука, 1965. – 362 с.
 7. Карапетян Г.О., Максимов Л.В. Мандельштам-бриллюэновская спектроскопия стекла // Физика и химия стекла. – 1989. – Т.15. – №3. – С. 346–365.
 8. Thorpe M.F, Cai Y. Mechanical and vibrational properties of networks structures // J. Non-Cryst. Sol. – 1989. – V.114. – P. 19-24.
 9. Idrissi Radhni M.A., Lippens P.E., Oliver-Foursade J., Junas J.C. Local structure of glasses As_2S_3 - Sb_2S_3 system // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – V.182-193. – №1. – P. 191–194.
 10. Sava F. Structure and properties of chalcogenide glasses in the system $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2001. – V. 3. – №2. – P. 425 – 432.
 11. Шпак А.П., Рубиш В.М. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми – Київ: Академ-періодика, 2006. – 124 с.
 12. Kato M., Onari S., Arai T. Far infrared and Raman spectra in $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ glasses // Jap. J. Appl. Phys. – 1983. – V.22. – P. 1382–1387.
 13. Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Cu-leac I.P., Iovu M.S. Structure and bonding in As-Sb-S chalcogenide glasses by infrared reflectance // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.101. – P. 11061–11067.
 14. Pop M.M., Shpak I.I. Optical absorption edge of $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ glassy alloys // Journal of Applied Spectroscopy. – 2011. – V.79. – N.2. - P. 248-253.
 15. Шпак И.И., Росола И.И., Евич Р.И., Перечинский С.И., Высочанский Ю.М. Рэлеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяние света в халькогенидных стеклах системы $(As_2S_3)_{1-x}$ // ЖПС. – 2008. – Т.75. – №6. – С. 814–818.
 16. Росола И.И., Зацаринная Т.А., Боранова Л.П., Химинец В.В. Влияния условий синтеза на физико-химические свойства стеклообразного As_2S_3 // УФЖ. – 1987. – Т.32. – №18. – С. 1256 – 1261.

Стаття надійшла до редакції 03.06.13

M.M. Pop¹, I.I. Shpak¹, S.I. Perechinskii¹, Yu.M. Vysochanskii¹,
M.Yu. Rigan²

¹Uzhhorod National University, 88000, Ukraine, Uzhhorod, Pidgirna Str., 46
e-mail: misha_pop@i.ua

²Uzhhorod Scientific-Technological Center of IIR NAS of Ukraine, 88000, Ukraine, Uzhhorod,
Zamkovi Schodi Str., 4

RAYLEIGH–BRILLOUIN SCATTERING IN CHALCOGENIDE GLASSES OF THE As-Sb-S SYSTEM

The rayleigh light scattering in chalcogenide glasses of the $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$ system for $x = 0 \div 30$. The velocities of longitudinal hypersound, Landau–Placzek ratios, adiabatic elasto-optical constants, elasto-optical constants, extinction coefficients, and scattering losses have been determined. The concentration behaviors of these parameters were carried out.

Keywords: chalcogenide glass, Raleigh scattering, Landau-Placzek ratio, optical losses.

М.М. Поп¹, И.И. Шпак¹, С.И. Перечинський¹, Ю.М. Височанський¹,
М.Ю. Риган²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Україна, Ужгород, ул. Підгірна, 46
e-mail: misha_pop@i.ua

²Ужгородський научно-технічний центр ІПРИ НАН України, 88000, Україна, Ужгород,
ул. Замкові сходи, 4

РЕЛЕЕВСКОЕ И МАНДЕЛЬШТАМ- БРИЛЛЮЭНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В ХАЛЬКОНИДНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ As-Sb-S

Исследовано релеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяния света (РМБР) в халькогенидных стеклах системы $As-Sb-S$ по разрезу $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$, $x = 0 \div 30$. Определены скорости продольного гиперзвука, отношение Ландау-Плачека $R_{Л-П}$, адиабатические упругооптические постоянные $(p_{12})_{ad}$, и рассчитаны потери на рассеяние. Проведен анализ концентрационного поведения указанных структурно-чувствительных параметров.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, релеевское рассеяния, отношение Ландау-Плачека, оптические потери.