

# Структурные преобразования и оптические свойства халькогенидных стекол $As_2S_3$

© И.В. Фекешгази<sup>†</sup>, К.В. Май, Н.И. Мателешко\*, В.М. Мица\*, Е.И. Боркач\*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

\* Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, Украина

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

Исследовано влияние температуры выдержки расплава ( $T_i$ ) и скорости закалки ( $V_i$ ) на структуру и оптические свойства стекол  $As_2S_3$ . Установлено, что с ростом значений  $T_i$  и  $V_i$  наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны стекол, уменьшение их плотности, показателя преломления (от 2.71 до 2.48), а также коэффициента двухфотонного поглощения (от 0.37 до 0.15 см/МВт), что сопровождается возрастанием значений порога лучевой прочности.

## 1. Введение

Халькогенидные стекла трисульфида мышьяка относятся к числу материалов, перспективных для использования в качестве оптических сред при изготовлении различных элементов интегральной оптики и оптоэлектроники, а также лазерной техники [1–5]. В то же время относительно низкая лучевая прочность этих стекол является основным ограничением для их широкого использования в элементах силовой оптики. Как известно, лучевая прочность материала определяется его оптическим качеством (степенью однородности, наличием или отсутствием механических напряжений и примесей), от которого зависят линейные и нелинейные потери излучения на поглощение и рассеяние. В свою очередь оптическое качество стекол зависит от технологических условий их синтеза, при которых в объеме формируются различные структурно-топологические группы. Анализ результатов проводится относительно влияния структурно-топологических преобразований на показатель преломления ( $n$ ), константы линейного ( $\alpha$ ) и двухфотонного ( $\beta$ ) поглощения, спектры комбинационного рассеяния (КР), а также динамическую и лучевую прочность стекол трисульфида мышьяка  $As_2S_3$ .

## 2. Получение образцов и методы их исследований

Наиболее распространенным способом получения массивных стекол является быстрая закалка расплава вещества. Для исследований использовались образцы, которые синтезировались из элементарных компонент As и S марки ОСЧ-5 при комбинации трех температур выдержки расплава ( $T$ ) и трех скоростей закалки ( $V$ ). Температура  $T_1 = 870$  К — минимальная температура, при которой взаимодействие мышьяка с серой происходит в реальных масштабах времени ( $\sim 150$  ч),  $T_2 = 1120$  К — температура, при которой обычно синтезируются сульфиды мышьяка, температура

$T_3 = 1370$  К — максимальная температура, при которой молекулы  $As_2S_3$  еще не диссоциируют на элементарные компоненты.

Скорость  $V_1 = 10^{-2}$  К/с соответствует охлаждению расплава в технологической печи, скорость  $V_2 = 1.5$  К/с реализуется при охлаждении ампул в воздушной среде при комнатной температуре и является оптимальной для синтеза сульфида мышьяка, а скорость  $V_3 = 150$  К/с реализуется при охлаждении ампул в ледяной воде ( $0^\circ\text{C}$ ).

Исследование микроструктуры стекол проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе ЭМВ-100Б при ускоряющем напряжении 100 кВ [6]. Образцы для исследований толщиной 20–50 нм изготавливались на пьезоэлектрическом микротоме, оборудованном ванночкой для дистиллированной воды. Полученные сколы вылавливались на медную сетку и сразу после просушки устанавливались в колонну микроскопа.

При анализе объемной структуры стекол использовались стандартные критерии градаций ступеней микро-

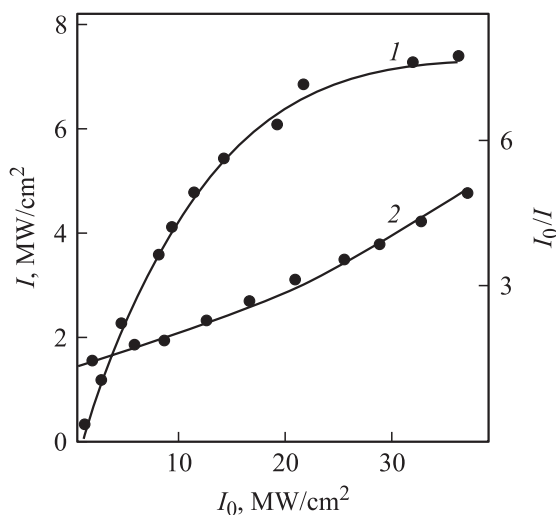


Рис. 1. Зависимости интенсивности проходящего через образец излучения  $I$  (1), а также отношения  $I_0/I$  (2) от интенсивности излучения рубинового лазера  $I_0$ .

<sup>†</sup> E-mail: fek\_i@yahoo.com

Физические параметры стеклообразного As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

$T, \text{K}$	$V, \text{K/c}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$E_g, \text{эВ}$	$n (633 \text{ нм})$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\beta, \text{см/МВт}$	$I_b, \text{МВт/см}^2$
$T_1 = 870$	$V_1 = 10^{-2}$	3.201	2.12	2.712	2.16	0.37	30
	$V_2 = 1.5$	3.195	2.15	2.69	1.17	0.16	45
	$V_3 = 150$	3.192	2.21	2.664	2.22	0.15	55
$T_2 = 1120$	$V_1 = 10^{-2}$	3.193	2.18	2.705	1.96	0.4	30
	$V_2 = 1.5$	3.190	2.22	2.65	2.53	0.25	36–40
	$V_3 = 150$	3.186	2.26	2.602	1.35	0.18	30–40
$T_3 = 1370$	$V_1 = 10^{-2}$	3.192	2.22	2.602	1.90	0.24	30
	$V_2 = 1.5$	3.184	2.30	2.59	1.855	0.17	36–40
	$V_3 = 150$	3.176	2.38	2.580	1.73	0.15	50–60

дисперсности и микронеоднородности, которые определялись отношением количества четко контурированных границ к количеству псевдозерен на участке длиной 0.1 мкм.

Значения коэффициентов линейных потерь и двухфотонного поглощения определялись по экспериментально измеренным зависимостям интенсивности проходящего света ( $I$ ) от интенсивности ( $I_0$ ) света, падающего на образец, которые имели сублинейный характер (рис. 1, кривая  $I$ ) и удовлетворительно описывались формулой [7,8]

$$I = I_0 \frac{(1 - R_0)^2 \exp(-\alpha d)}{1 + \beta I_0 \alpha^{-1} (1 - R_0) [1 - \exp(-\alpha d)]},$$

где  $R_0$  — коэффициент отражения света от поверхности образца толщиной  $d$ , а  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты линейных потерь и двухфотонного поглощения соответственно.

Обратное пропускание

$$I_0/I = \frac{1 + \beta I_0 \alpha^{-1} (1 - R_0) [1 - \exp(-\alpha d)]}{(1 - R_0)^2 \exp(-\alpha d)}$$

оказалось прямо пропорциональным  $I_0$  (рис. 1, кривая 2), что указывает на доминирующий вклад двухфотонных переходов в процесс нелинейного поглощения света.

Рассчитанные по приведенным на рис. 1 зависимостям значения коэффициентов линейных потерь  $\alpha$  и двухфотонного поглощения  $\beta$  приведены в таблице.

Порог оптического пробоя  $I_b$  определялся как минимальная плотность лазерного излучения, при которой появляется яркая вспышка на поверхности образца и, как следствие, резко уменьшается интенсивность  $I$  проходящего импульса излучения рубинового лазера длительностью 20 нс на полувысоте гауссовского временного распределения.

### 3. Результаты исследований и обсуждение

Формирование различных структурно-топологических элементов проводилось путем выбора режимов ( $T_i, V_i$ ) синтеза стекол и скоростей их закалки. Установлено, что при варьировании ( $T_i, V_i$ ) в указанных пределах

реализуется основной набор возможных структурных группировок, которые можно разделить на два основных типа: тип  $A$  — гомогенный, главным мотивом которого являются бипирамидальные структурные единицы AsS<sub>3/2</sub>, присущие стеклам с микродисперсной структурой разной степени связности и непрерывной структурной сеткой; тип  $B$ , который образован гетероатомными псевдомолекулярными единицами As<sub>2</sub>S<sub>4/2</sub>, As<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и гомогенными агрегатами серы S<sub>8</sub>. Эти результаты подтверждаются также сравнительным анализом спектров КР стекол трисульфида мышьяка в области валентных колебаний [9,10]. Тип  $A$  реализуется при минимальных значениях ( $T_i, V_i$ ), а тип  $B$  — при максимальных. При этом наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) стекол, снижение их плотности  $\rho$ , уменьшение показателя преломления от  $n = 2.71$  до 2.48 и коэффициента двухфотонного поглощения от  $\beta = 0.37$  до 0.15 см/МВт (рис. 2), что сопровождается соот-

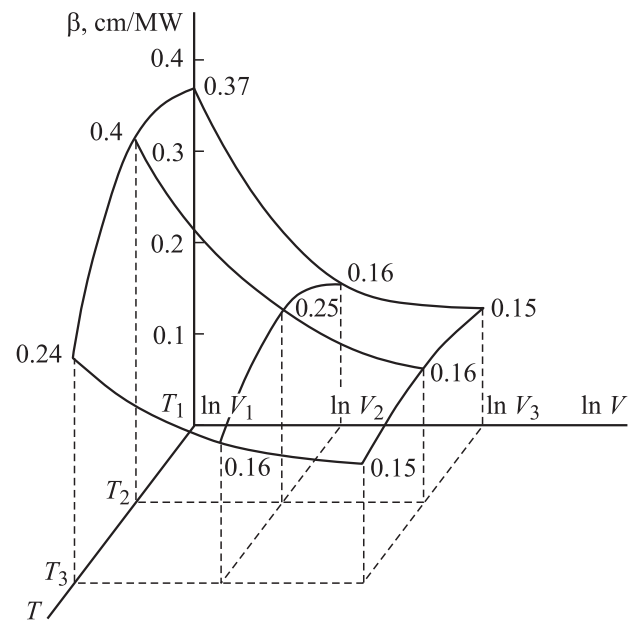


Рис. 2. Зависимости константы двухфотонного поглощения  $\beta$  от температуры выдержки расплава  $T_i$  и скорости закалки  $V_i$  стекол As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

ветствующим возрастанием значения порога лучевой прочности  $I_b$  (см. таблицу).

Электронно-микроскопические исследования объема стекол показали, что при технологическом режиме  $(T_1, V_1)$  реализуется однородная матрица с равномерно распределенными микрокристаллическими включениями  $As_2S_3$  размером 4–10 нм, при  $(T_1, V_2)$  имеются увязанные микродисперсные псевдозерна размером 1–2 нм, а при  $(T_1, V_3)$  — сферические микровключения диаметром 5–10 нм. В режимах  $(T_2, V_1)$  и  $(T_2, V_2)$  структура стекол аналогична полученной в режиме  $(T_1, V_2)$ . В режиме  $(T_3, V_1)$  имеет место относительно однородная микроструктура, образованная увязанными микродисперсными каплевидными псевдозернами диаметром меньше 50 нм, при соблюдении режима  $(T_3, V_2)$  наблюдается относительно однородная совокупность гетерогенных псевдозерен размером 5–10 нм, а в режиме  $(T_3, V_3)$  — сферические микровключения размером 30–50 нм относительно равномерно распределены в микродисперсной матрице.

Спектральные зависимости коэффициента линейного поглощения вблизи края собственного поглощения имеют сложный характер. В комбинации с нелинейными оптическими потерями они определяют уровень лучевой прочности стекол к потокам лазерного излучения.

На основе сравнительного анализа спектров КР стекол трисульфида мышьяка в области валентных колебаний показано, что с ростом  $T_i$  и  $V_i$  в матрице структуры стекла увеличивается концентрация структурных единиц  $As_2S_{4/2}$ ,  $As_{3/3}$ ,  $S_8$ ,  $S_n$  [9]. При таком возрастании степень разрыхления структуры, плотность и скорость ультразвука в стекле  $As_2S_3$  уменьшаются и соответственно уменьшается динамическая стойкость стекла, выраженная через упругие модули.

Результаты наших исследований подтверждают, что низкочастотная спектроскопия КР в области „бозоновского максимума“ совместно с данными ультразвуковых исследований является эффективным методом определения размеров структурной корреляции в стеклах в различных приближениях их строения [10]. Разрешающая способность низкочастотной спектроскопии КР выше разрешающей способности нейтроннографических исследований стекол на этом же участке спектра.

При вариации условий синтеза стекол  $As_2S_3$  с ростом температуры расплава и скорости его закалки (за исключением условий  $(T_1, V_2)$ ) наблюдается низкочастотный сдвиг „бозоновского“ максимума от  $26 \text{ см}^{-1}$  в режиме  $(T_1, V_1)$  до  $20 \text{ см}^{-1}$  в режиме  $(T_3, V_3)$ , что сопровождается увеличением радиуса структурной корреляции  $R$  в гомогенном приближении строения стекол и длины  $L$  структурной корреляции в цепочечном приближении. Для всех случаев выполняется соотношение  $L/R \approx 2$ .

Кроме того, в бинарных стеклах  $As_yS_{1-y}$  было обнаружено, что при возрастании средней координации  $z = 3y + 2(1-y)$  наблюдается сдвиг низкочастотного максимума в высокочастотную область спектра от  $19 \text{ см}^{-1}$  ( $z = 2.1$ ) до  $26 \text{ см}^{-1}$  ( $z = 2.4$ ), что сопровождается понижением интенсивности этого максимума,

немонотонным уменьшением размеров цепочек  $L$  от 1.5 до 1.4 нм. Минимуму  $L = 1.42 \text{ нм}$  при  $z = 2.4$  отвечает максимум динамической стойкости. Эти координационные изменения (от  $z = 2.1$  до 2.4) и соответствующий рост упругих модулей стекол  $As_yS_{1-y}$  согласуются с положениями топологико-кластерной (ТК) концепции о возрастании динамической стойкости матрицы структуры стекол вследствие увеличения межцепочечного взаимодействия и сшивания одномерных кластеров в слоисто-цепочечные при приближении к составу  $As_{40}S_{60}$  ( $z = 2.4$ ), (переход  $1D \rightarrow 2D$ ). Изменение состава  $As_{40}S_{60}$  в сторону обогащения мышьяком ( $As_{42}S_{58}$ ) приводит к росту интенсивности низкочастотных колебаний и возрастанию размеров цепочечных кластеров. Одновременно с ростом  $L$  наблюдается снижение динамической стойкости стекол при  $z > 2.4$  и отклонение от теоретически предсказываемого ТК концепцией роста упругих модулей (по закону  $(z - 2.4)^{3/2}$ ). Выявленное разрыхление матрицы структуры стекол  $As_yS_{1-y}$  при  $z > 2.4$  сопровождается образованием новых структурных единиц  $As_2S_{4/2}$  и  $As_{3/3}$ .

Уменьшение значения коэффициента двухфотонного поглощения с ростом  $T_i$  или  $V_i$  обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны [11,12]. Выполненные теоретические оценки лучевой стойкости стекла в адиабатическом приближении показали, что теоретические и экспериментальные данные различаются почти на 3 порядка. В то же время, согласно теории, значения порога лучевой стойкости возрастают, поскольку значения коэффициентов линейных и нелинейных потерь уменьшаются, а ширина запрещенной зоны возрастает.

## 4. Заключение

Электронно-микроскопическими исследованиями установлены закономерности формирования микроструктуры стекол в зависимости от температуры выдержки расплава и скорости закалки. Наиболее оптически однородные стекла формируются при технологических режимах  $(T_1, V_2)$ ,  $(T_2, V_1)$  и  $(T_2, V_2)$ .

С ростом значений  $T_i$  и  $V_i$  наблюдается возрастание ширины запрещенной зоны стекол, снижение их плотности, уменьшение показателя преломления от 2.71 до 2.48, а также коэффициента двухфотонного поглощения от 0.37 до 0.15 см/МВт, что сопровождается соответствующим возрастанием значений порога лучевой прочности.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект Ф 7/273-2001).

## Список литературы

- [1] З.У. Борисова. *Халькогенидные полупроводниковые стекла* (Л., Изд-во ЛГУ, 1983).
- [2] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М., Мир, 1986).

- [3] С.В. Свечников, В.В. Химинец, Н.И. Довгошей. *Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике* (Киев, Наук. думка, 1992).
- [4] Г.З. Виноградова. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах* (М., Наука, 1984).
- [5] M. Bertolotti, V. Chumash, E. Fazio, A. Ferrari, C. Sibilìa. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3024 (1993).
- [6] N. Mateleshko, E. Borkach. *Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron.*, **7**, 171 (2004).
- [7] I.V. Fekeshgazi, K.V. May, V.M. Mitsa, V.V. Roman. *Proc. SPIE*, **2648**, 257 (1995).
- [8] V.V. Grabovskii, K.V. May, V.I. Prokhorenko, I.V. Fekeshgazi, D.Ya. Yatskiv. *J. Appl. Spectrosc.*, **63**, 586 (1996).
- [9] R. Holomb, V. Mitsa. *Sol. St. Commun.*, **129** (10), 655 (2004).
- [10] Р. Голомб, Н. Вереш, М. Коош, М. Гомеш. *Тр. 4-й Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., 2004) с. 220.
- [11] I. Fekeshgazi, K. May, V. Mitsa, V. Roman, A. Vakaruk. *Proc. SPIE*, **2968**, 256 (1997).
- [12] И.В. Фекешгази, К.В. Май, А.П. Клименко, В.М. Мица, С.Я. Иван. *Тр. 4-й Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., 2004) с. 152.

Редактор Л.В. Шаронова

## Structure transformations and optical properties of chalcogenide $As_2S_3$ glasses

I.V. Fekeshgazi, K.V. May, N.I. Matelesko\*,  
V.M. Mitsa\*, E.I. Borkach\*

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kyiv, Ukraine

\* Uzhgorod National University,  
88000 Uzhgorod, Ukraine

**Abstract** Influence of the melt temperature ( $T_i$ ) and the cooling velocity ( $V_i$ ) on structure and optical properties of  $As_2S_3$  glasses has been investigated. It was established, that with increasing of  $T_i$  and  $V_i$  values the forbidden gap width of glasses increase at the decreasing of their density, refractive indices (from 2.71 to 2.48) and two-photon absorption coefficient (from 0.37 to 0.15 cm/MW), that is accompanied by the appropriate increasing of optical damage threshold.