

УДК 535.51; 539.219.2

М.І. Козак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
kozakmi@ukr.net

ПРОСТОРОВА ДИСПЕРСІЯ, ПАРАКРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ТЕРМО-ФОТОСТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ

В роботі вперше розглянуто явище просторової дисперсії в халькогенідних склоподібних напівпровідниках. Показано, що ізотропні середовища, якими є халькогенідні стекла, з урахуванням просторової дисперсії проявляються як строго анізотропні середовища з поглинанням. Запропоновано пояснення природи просторової дисперсії в стеклах через їх структурні особливості. Дослідженнями *in situ* термо- і фотоструктурних перетворень в плівкових конденсатах скла As_2S_3 експериментально підтверджено існування другої температури склування T_2 , теоретично передбаченої Гіббсом і Ді Марціо.

Ключові слова: просторова дисперсія, халькогенідне скло, As_2S_3 , термо-фотоіндуковані зміни, паракристалічна структура.

Вступ

Просторова дисперсія (ПД) в оптично активних середовищах дає внесок в діелектричний тензор (ДТ) порядку величини a/λ , де a – характерний просторовий розмір або радіус молекулярної дії (РМД), а $\lambda = \lambda_0/n$ – довжина хвилі в середовищі. Явище ПД в цьому випадку легко спостерігається як гіротропія, тобто повертання площини поляризації. Якщо середовище не оптично активне, то такий внесок в ДТ має лише порядок величини $(a/\lambda)^2$, як правило, це 10^{-6} в оптичному діапазоні, і прояв ПД зареєструвати важко. Існують фактори, що суттєво підсилюють ПД – це сильна частотна дисперсія і наявність вільних носіїв заряду з великою довжиною вільного пробігу [1-4]. Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) представляють великий інтерес з точки зору фундаментального вивчення явища ПД, оскільки серед них є склади, в яких присутні обидва згаданих фактори в видимій області оптичного діапазону. Наприклад, для добре відомого халькогенідного скла (ХС) As_2S_3 частотна дисперсія показника заломлення (ПЗ)

показана на рис. 1. В роботі [6] показано, що в даному ХС спостерігається природна оптична активність і її фотоіндуковані зміни. Однак дальшого вивчення, особливо в теоретичному відношенні, ефекти ПД в ХС не набули.

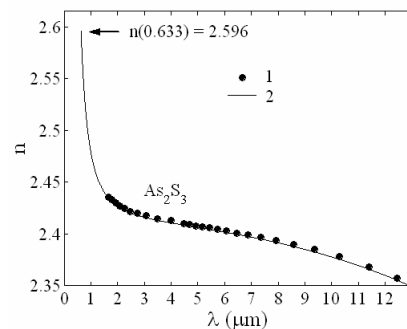


Рис. 1. Частотна дисперсія ПЗ в ХС As_2S_3 . 1 – експериментально виміряні значення в ІЧ області, 2 – екстраполяція за формулою Зельмеєра у видиму частину оптичного діапазону (за даними роботи [5]).

Більш глибокий підхід дає змогу одержати досить несподівані кількісні результати. Так, уявна частина показника заломлення, коефіцієнт екстинкції κ виявляється порядку величини 10^{-2} . Перерахунок на коефіцієнт поглинання $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ дає значення порядку величини 10^3 cm^{-1} , що не відповідає дійсності, адже

дане скло ще прозоре на довжині хвилі вимірювань ($\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$) і зі спектрів пропускання видно, що $\alpha \sim 10^0 \text{ см}^{-1}$. Було зроблено висновок [7], що в ХС типу As_2S_3 спостерігається гігантська просторова дисперсія, що обумовлює комплексність діелектричної проникності і відповідно показника заломлення.

Теорія та експеримент

У випадку ізотропного середовища з ПД матеріальне рівняння зв'язку електричної індукції \mathbf{D} та електричної напруженості \mathbf{E} має вигляд [1, 3]:

$$\mathbf{D} = \hat{\epsilon}(\omega)\mathbf{E} + a(\omega)\nabla^2\mathbf{E} + b(\omega)\text{grad}(\text{div}\mathbf{E}), \quad (1)$$

де ϵ_0 – діелектрична проникність (ДП), що відповідає випадку нехтування ПД, a, b – коефіцієнти, що визначаються в більшості випадків з певних додаткових умов експерименту і залежать лише від циклічної частоти ω .

В загальному випадку розв'язування рівнянь Максвелла в сукупності з матеріальним рівнянням (1), зв'язане зі значними труднощами, тому частіше використовується ліндгардівський підхід в електродинаміці ізотропного негіротропного середовища з урахуванням ПД [8]. Він полягає у розділенні ДТ на поперечну та поздовжню складові:

$$\hat{\Gamma}(\omega, \mathbf{k}) = \hat{\Gamma}_T(\omega, \mathbf{k})\hat{\mathbf{p}}_T(\mathbf{k}) + \hat{\Gamma}_L(\omega, \mathbf{k})\hat{\mathbf{p}}_L(\mathbf{k}), \quad (2)$$

де введено поперечний $\hat{\mathbf{p}}_T(\mathbf{k}) = \mathbf{1} - \mathbf{k}\mathbf{k}/k^2$ та поздовжній $\hat{\mathbf{p}}_L(\mathbf{k}) = \mathbf{k}\mathbf{k}/k^2$ тензори, $\mathbf{1}$ – одиничний тензор, \mathbf{k} – хвильовий вектор, $k = |\mathbf{k}|$, індексами T, L позначено поперечну і поздовжню складові, відповідно. Таке формулювання відображає суть явища ПД – властивості середовища залежать від хвильового вектора \mathbf{k} , тобто сам хвильовий вектор створює вибраний напрям.

Виберемо систему координат x, y, z таким чином – вісь z напрямлена по нормалі до площини розділу між вакуумом та дисперсійним середовищем, яка співпадає з площиною xy , а хвильові вектори падаючої і заломленої хвиль

належать площині xz . Візьмемо (2) в індексному представленні

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_T(\omega, k)(\delta_{ij} - s_i s_j) + \epsilon_L(\omega, k)s_i s_j,$$

де $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ – одиничний хвильовий вектор, ϵ_T, ϵ_L – поперечна і поздовжна скалярна ДП відносно хвильового вектора \mathbf{k} , або \mathbf{s} , відповідно, δ_{ij} – символ Кронекера. Тоді у введених системі координат отримуємо ДТ:

$$\hat{\Gamma}(\omega, k) = \begin{bmatrix} \epsilon_T + s_x^2 \Delta\epsilon & 0 & s_x s_z \Delta\epsilon \\ 0 & \epsilon_T & 0 \\ s_x s_z \Delta\epsilon & 0 & \epsilon_T + s_z^2 \Delta\epsilon \end{bmatrix}, \quad (3)$$

де $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_T$.

ДТ (3) відповідає ПД в її чистому виді, тобто ПД, яка проявляється в будь-якому конденсованому середовищі, газах і плазмі.

Розглянемо гіротропне ізотропне середовище. Як відомо, природна оптична активність проявляється не тільки в кристалах (без центра симетрії), а й у ізотропному конденсованому середовищі. Це може бути викликано структурою самих молекул.

Для того, щоб побудувати ДТ, скористаємось наближенням слабкої ПД, коли ДТ можна розкласти по степеням $\mathbf{k} \rightarrow 0$ і обмежитись квадратичним членом [4]:

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_0 \delta_{ij} + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l + \alpha_{ijlm}(\omega)k_l k_m, \quad (4)$$

де γ_{ijl} і α_{ijlm} – деякі тензори, ϵ_0 – ДП, що відповідає теорії без урахування ПД, причому лінійний член відповідає внеску гіротропії, а квадратичний – внеску «істинної» ПД.

Відкинувши й квадратичний член, одержуємо матеріальне рівняння у виді [1, 9]:

$$\mathbf{D} = \hat{\epsilon}(\omega)\mathbf{E} + i\mathbf{G} \times \mathbf{E}, \quad (5)$$

де \mathbf{G} – вектор гірації, $\mathbf{G} = G\mathbf{s}$. Від (5) перейдемо до загального виду матеріального рівняння для електричної індукції, представивши векторний добуток

в (5) добутком деякого антисиметричного тензора \mathbf{g} на \mathbf{E} [9]:

$$\mathbf{D} = (i\hat{\Gamma} + \mathbf{g})\mathbf{E} = \hat{\Gamma}(\omega, \mathbf{k})\mathbf{E}, \quad (6)$$

$$\text{де } \mathbf{g} = \begin{bmatrix} 0 & -G_z & G_y \\ G_z & 0 & -G_x \\ -G_y & G_x & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{і ДТ } \hat{\Gamma}(\omega) = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & -iG_z & iG_y \\ iG_z & \varepsilon_0 & iG_x \\ -iG_y & iG_x & \varepsilon_0 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

Тензор γ_{ijl} дійсний, тоді \mathbf{g} дійсний, внаслідку внесок від гіротропії в ДТ такий, що він, наприклад, із дійсного симетричного перетворюється в комплексний несиметричний, однак ермітовий, тензор.

ХС мають надзвичайно високий показник заломлення, і хвильовий вектор заломленої хвилі утворює досить малий кут з віссю z ($\sim 20^\circ$). Тому, якщо знехтувати компонентами хвильового та гираційного векторів по осям x і y : $s_x = s_y = 0$, $G_x = G_y = 0$, то в наближенні нормального падіння, зкомбінувавши (3) і (7), отримуємо ДТ:

$$\hat{\Gamma}(\omega) = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\perp} & -i\tilde{\varepsilon} & 0 \\ i\tilde{\varepsilon} & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{bmatrix}, \quad (8)$$

де ε_{\perp} , ε_{\parallel} – ДП в площині зразка та по нормалі до неї, відповідно, $\tilde{\varepsilon} \ll \varepsilon_{\perp}$ – дійсне число. Наявність чисто комплексних компонент ε_{xy} , ε_{yx} призводить до того, що навіть при дійсному ε_{\perp} між складовими електричного вектора E_x та E_y є певна постійна різниця у фазі. Це виявляється в тому, що лінійно поляризована хвиля при відбиванні та заломленні стає, взагалі кажучи, еліптично поляризованою. Очевидно, s - і p -поляризація уже не є незалежні. Однак, в спрощеному підході покладемо $\tilde{\varepsilon} = 0$, але ε_{\perp}

будемо вважати комплексним. Величина уявної частини ε_{\perp} і рівень анізотропії $\Delta\varepsilon$ показують величину ПД. Експериментально величину ПД показує рівень деполаризації лінійно поляризованого світла при відбиванні від поверхні дисперсійного середовища. Для порівняння, крім ХС, було досліджено також плавлений кварц та свіжосколотий кристал КСІ. На рис. 2 показано різницю фаз хвиль s - і p -поляризацій, тобто еліпсометричний кут Δ в трьох принципових випадках в залежності від кута падіння хвилі.

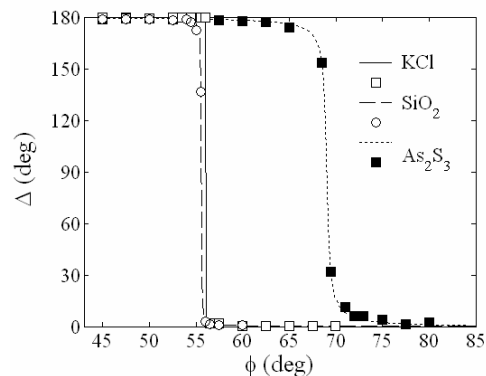


Рис. 2. Залежність фазового кута Δ від кута падіння хвилі.

Визначення ДП і відповідно ПЗ проводилося за допомогою еліпсометрії [10, 11]. Використовувався еліпсометр ЛЭФ-3М-1, обладнаний HeNe лазером на довжині хвилі $\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$.

Дискусія і результат

Як видно з рис. 2, при відбиванні лінійно поляризованої хвилі від поверхні скла As_2S_3 біля кута Брюстера хвиля стає еліптично поляризованою. Подібна залежність фазового кута від кута падіння характерна для сильно поглинаючих середовищ або поверхонь покритих тонкою плівкою. Для чистоти експерименту було виключено вплив поверхневого порушеного шару (такий шар утворюється внаслідок полірування, забруднення тощо [12]), що може грати роль тонкої плівки, в наступний спосіб. Було приготовлено зразок з особливо досконалою поверхнею. Для цього в ампулу з шихтою поміщалося високоякісна пластинка плавленого

кварцу. Після приготування масивна заготовка скла розбивалася, і на двох її частинах одержувались практично ідеальні плоскі поверхні.

При відбиванні від поверхні ідеального діелектрика кут Δ міняється скачком від π на 0 при кутові Брюстера. Така залежність спостерігалася лише для поверхні свіжосколотого кристала КСІ. Для скла SiO_2 є помітне відхилення, а для скла As_2S_3 – сильне відхилення від ідеальної залежності. Кубічний кристал КСІ є ізотропним (без врахування ПД), однак для нього не спостерігається помітної деполяризації, а для ізотропних стекол спостерігається сильна деполяризація. Отже, звідси однозначно можна зробити висновок, що природа розглянутого ефекту в структурі ізотропного середовища. Дійсно, оцінимо РМД в залежності від внеску ПД $\Delta\epsilon$ в ДТ та довжини хвилі λ для різних середовищ: $a_1 = \Delta\epsilon \cdot \lambda$ – гіротропія, $a_2 = \sqrt{\Delta\epsilon} \cdot \lambda$ – чиста ПД (табл. 1).

Таблиця 1
Теоретичні значення РМД

	n	$\lambda, \text{\AA}$	$\Delta\epsilon$	$a_1, \text{\AA}$	$a_2, \text{\AA}$
КСІ	1.488	4253	10^{-6}	(0.004)	4.3
–	–	–	10^{-5}	(0.04)	13.4
–	–	–	10^{-4}	(0.4)	42.5
SiO_2	1.457	4343	0.001	4.3	137
As_2S_3	2.61	2425	0.01	24	242
–	2.61	–	0.1	242	767

В кубічному кристалі КСІ гіротропія не може проявлятися в зв'язку з наявністю центра інверсії (тому перший РМД a_1 взято в дужки), а чиста ПД визначається другим РМД a_2 , що рівний розміру в кілька атомів. В цьому випадку $\Delta\epsilon \sim 10^{-6}$, що на два порядки менше за точність вимірювань ± 0.0001 . Тому анізотропії не спостерігається, і $\kappa = 0$.

У випадку плавленого кварца $a_1 \sim 4 \text{\AA}$ дає внесок в ДТ $\Delta\epsilon \sim 10^{-3}$, що зв'язано імовірно з симетрією структурних одиниць кварца (кристалічний кварц сильно гіротропний). Даний внесок

проявляється як комплексна частина ДП (табл. 2).

Накінець, для ХС As_2S_3 анізотропія і комплексність ДТ мають порядок величини $5 \cdot 10^{-1}$, що мало б бути викликано РМД $\sim 10^2 \div 10^3 \text{\AA}$ (табл. 1, 2). Узгодити таке велике значення РМД з відомими структурними моделями можна, якщо прийняти гіпотезу, що ХС – це неорганічний полімер. З іншого боку, можна прийняти модель паракристалічної структури, або викривлених кристалічних шарів [13]. Дану модель більше півстоліття тому запропонували Вайполін і Порай-Кошиц на основі рентгенографічних досліджень кількох канонічних складів ХС – As_2S_3 , As_2Se_3 та As_2Te_3 [14]. Як було показано, в склоподібному As_2S_3 координація атома арсену і атома сірки в першій координаційній сфері точно повторює їх координацію в кристалі. Цей факт разом з поляризаційно-оптичними дослідженнями з урахуванням ПД дає можливість побачити нові сторони термота фотостимульованих структурних перетворень в конденсованих тонких шарах ХС [15]. На рис. 3а показано плівку, яку після напилення було нагріто до T_g і після охолодження на повітрі знову до кімнатної температури.

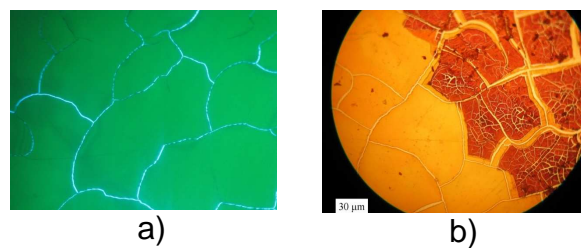


Рис. 3. Зображення тонких плівок As_2S_3 на підкладках з плавненого кварцу в оптичному мікроскопі після відпалу: а) – свіжо напилена плівка; б) – засвічена плівка (темна область).

Характерний Т-подібний вигляд канавок говорить про те, що при певній температурі утворюються розплавлені кристалічні шари (кристалічний аналог As_2S_3 , мінерал аурипігмент, належить до моноклінної сингонії, $\alpha = \beta = 90^\circ$). За допомогою *in situ* вимірювань оптичних параметрів плівки під час нагрівання було встановлено, що існує певна температура T_2 , при якій відбувається скачок уявної

частини ДП (при першому нагріванні для плівок As_2S_3 $T_2 \approx 80$ °C), що показано на рис. 4.

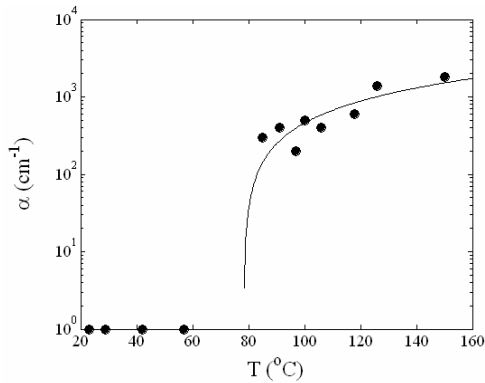


Рис. 4. Залежність поглинання $\alpha = 4\pi k/\lambda$ від температури плівки As_2S_3/SiO_2 .

Величину $\alpha = 4\pi k/\lambda$ навряд чи можна зв'язувати з істинним поглинанням, скоріш за все вона показує стрімке зростання затухання хвиль в наслідок ПД викликаної полімеризацією. Можна припустити, що температура T_2 є та сама друга температура склування, яку теоретично передбачали Гіббс і Ді Марціо [16].

На завершення відмітимо, що подібні дослідження фотоіндукованих змін оптичних параметрів плівок показують, що вони проходять без зростання поглинання, а зростають лише дійсні звичайний n_o та незвичайний n_e ПЗ і дані залежності симбатні [11].

Таблиця 2

Оптичні параметри різних твердотільних середовищ

	$Re(\epsilon_{\perp})$	$Im(\epsilon_{\perp})$	n_o	κ_o	ϵ_{\parallel}	n_{\parallel}	n_e
KCl	2.2141	0.0003	1.4880	0.0001	–	–	–
SiO ₂	2.1231	0.0027	1.4571	0.0009	–	–	–
As ₂ S ₃	6.898	0.420	2.628	0.080	10.127	3.183	2.688

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. – М.: Наука, 1965. – 376 с.
2. Агранович В.М., Гартштейн Ю.Н. Пространственная дисперсия и отрицательное преломление света // УФН. – 2006. – Т. 176. - № 10. – С. 1052-1068.
3. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Наука, 1976. – 616 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 624 с.
5. Васильев А.В., Войцеховский В.В., Плотниченко В.Г. Измерение спектральной зависимости показателя преломления твердотельных материалов в области их высокой прозрачности // Высококачественные вещества. – 1991. – Т. 3. – С. 39-49.
6. Любин В.М., Тихомиров В.К. Фотоиндуцированная гиротропия и фотоиндуцированное рассеяние света в халькогенидном стекле As_2S_3 // Письма в ЖЭТФ. – 1990. – Т. 52. - № 2. – С. 722-725.
7. Козак М.І. Просторова дисперсія в халькогенідних стеклах // Матер. IV Міжн. наук. конф. «Фізика неупорядкованих систем», 14-16 жовт. 2008, Львів. – С. 127-129.
8. Смит С. Рей, Рамарао И. Электродинамика диспергирующих сред: **E**, **V**, **D** и **H** // В кн.: Физика за рубежом. – М.: Мир, 1986. – 232 с.
9. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. – М.: Мир, 1987. – 616 с.
10. Козак М.І., Жихарев В.Н., Студеняк И.П., Сейковский И.Д. Эллипсометрическое определение оптических констант тонких пленок стеклообразного As_2S_3 в области слабого поглощения // Опт. и спектр. – 2006. – Т. 101. – №4. – С.604-606.
11. Козак М.І. Еліпсорефрактометричний підхід дослідження фотоіндукованих ефектів у тонкошарових конденсатах халькогенідних склоподібних напівпровідників // Наук. вісник Ужгор.

- унів. Сер. Фізика. – 2009. – В. 26. – С. 181-193.
12. Сивухин Д.В. К теории эллиптической поляризации при отражении света от изотропных сред // ЖЭТФ. – 1956. – Т. 30. – № 2. – С. 374-381.
13. Popescu M., Leonovici M. Paracrystallinity or randomness: a challenge for non-crystalline structure // J. Opt. Advan. Mater. – 2006. – Vol. 8, N 5. – P. 1831-1837.
14. Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка // ФТТ. – 1960. – Т. 2, № 7. – С. 1956-1665.
15. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фототермоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.
16. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – с. 140.

Стаття надійшла до редакції 26.05.2011

M.I. Kozak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyn Str., 54
kozakmi@ukr.net

SPATIAL DISPERSION, PARACRYSTALLINE STRUCTURE, AND THERMOPHOTOSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN CHALCOGENIDE GLASSY SEMICONDUCTORS

Hereb the first account of spatial dispersion in chalcogenide glassy semiconductors is given. Isotropic media, including chalcogenide glasses, are shown to be manifested with the account of spatial dispersion as strictly anisotropic media with absorption. An explanation of the nature of the spatial dispersion is proposed related to their structural specific features. *In situ* studies of thermo- and photostructural transformations in As_2S_3 glass film condensates have experimentally confirmed the existence of the second glass formation temperature T_2 , theoretically predicted by Gibbs and Di Marzio.

Key words: spatial dispersion, chalcogenide glass, As_2S_3 , thermophotoinduced changes, paracrystalline structure.

М.И. Козак

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
kozakmi@ukr.net

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИСПЕРСИЯ, ПАРАКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМО- ФОТОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В настоящей работе впервые рассмотрено явление пространственной дисперсии в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Показано, что изотропные среды, какими являются халькогенидные стекла, с учетом пространственной дисперсии проявляются как строго анизотропные среды с поглощением. Предложено объяснение природы пространственной дисперсии в стеклах, исходя из их структурных особенностей. Исследованиями *in situ* термо- и фотоструктурных превращений в пленочных конденсатах стекла As_2S_3 подтверждено экспериментально существование второй температуры стеклования T_2 , теоретически предсказанной Гиббсом и Ди Марцио.

Ключевые слова: пространственная дисперсия, халькогенидное стекло, As_2S_3 , термофотоиндуцированные изменения, паракристаллическая структура.