

М.М. Поп, А.А. Когутич, С.І. Перечинський, І.І. Шпак, Ю.М. Височанський
**Релеївське і мандельштам-бріллюенівське розсіювання в
хальконідних сплавах системи As – S – Se**

*Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, Україна
88000, Ужгород, ул. Підгірна, 46; e-mail: shpak@univ.uzhgorod.ua*

Досліджено релеївське і мандельштам-бріллюенівське розсіювання світла (РМБР) в халькогенідних стеклах системи As–S–Se по розрізу $As_{40}S_{60-x}Se_x$, $x = 0 \div 15$. Визначені швидкості поздовжнього гіперзвуку, відношення Ландау-Плачека $R_{Л-П}$, адиабатичні пружньооптичні постійні $(p_{12})_{ad}$ і розраховані втрати на розсіювання. Проведено аналіз концентраційної поведінки вказаних структурно-чутливих параметрів. Показано, що при заміні S→Se в межах досліджуваних концентрацій селену, концентраційна поведінка досліджуваних параметрів є нелінійною в області невеликого вмісту селену.

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

Стаття поступила до редакції 15.06.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Халькогенідні скловидні напівпровідники (ХСН) системи As-S-Se використовуються в якості активних та пасивних елементів оптоелектроніки середнього і дальнього ІЧ діапазонів (2-25 мкм). Вони мають хорошу хімічну та радіаційну здатність, високу прозорість, можливість синтезу матеріалів з широким набором фізико-хімічних і оптичних і параметрів шляхом зміни типу та кількісного співвідношення катіонної і аніонної складових сплавів. На сьогодні найбільш широке застосування сплави системи As-S-Se знайшли в волоконній оптиці і лазерній техніці ІЧ діапазону, оптичній пірометрії і теплобаченні, медичній діагностиці і газовому аналізі, як основа для негативних і позитивних фоторезистів з високою роздільною здатністю, дифракційних решіток, компакт-дисків [1-6]. При оптимальних умовах синтезу мають незначні оптичні (менше 10^{-2} см⁻¹) і акустичні (не більше 1 дБ/см на частоті 30 – 100 МГц) втрати і тому на сьогоднішній день розглядаються як перспективні оптичні і акустооптичні матеріали [3,5].

Спектроскопія релеївського і мандельштам-бріллюенівського розсіювання (РМБР) є ефективним методом дослідження мікронеоднородної будови скла, дозволяє оцінювати вклади флуктуацій різної природи в розсіювання світла склом і визначити області складів з мінімальним і максимальним розвитком флукуаційних мікронеоднорідностей [7-9]. Крім цього, вона розглядається як метрологічний метод неруйнівного контролю оптичних,

пружньооптичних постійних стеклов, в тому числі стеклов з розподіленими параметрами, лазерних і активованих стеклов [10-12]. Найбільш дослідженими цим методом є оптичні стекла на основі оксидних склаотворювачів SiO₂, B₂O₃ і т.д. [8,9,11]. Тому представляється доцільним застосувати спектроскопію РМБР, як структурно-чутливий метод, до халькогенідних стеклов системам As-S-Se, які достатньо ґрунтовно досліджено прямими структурними методами.

В даній роботі наведені результати комплексних досліджень РМБР скловидних сплавів системи As-S-Se по розрізу $As_{40}S_{60-x}Se_x$, $x = 0-15$ ат.%. Таким чином, мета роботи полягала в дослідженні та аналізі спектрів РМБР халькогенідних стеклов системи As-S-Se з різним вмістом селену, визначення відношення Ландау-Плачека, а також розрахунок швидкостей поздовжнього гіперзвуку, адиабатичних пружньооптичних постійних $(p_{12})_{ad}$, високочастотного пружнього модуля M_{∞} і втрат на розсіювання на довжині хвилі $\lambda = 6328$ Å.

І. Методика експерименту

Синтез сплавів досліджуваної системи здійснювався шляхом сплавлювання елементарних компонентів класифікації ОСЧ у вакуумованих кварцевих ампулах. Синтез проводили однотемпературним методом. Температура гомогенізації вибиралася для кожного складу і не перевищувала температуру плавлення більше, ніж на

50-100 К. Швидкість охолодження сплавів складала ~ 10 К/с. Скловидний стан контролювався рентгенофазовим та мікроструктурним аналізами. Визначення показника заломлення проводилося методом призми на довжині гелій-неонового лазера. Вимірювання кутів відхилення світлового променя здійснювалося за допомогою приставки, зібраної на базі оптичної ділильної головки ОДГ-10, яка дозволяє відрховувати кутові значення їх величин з точністю до 10'. Заломлюючі кути призм визначалися на гоніометрі ГС-1.5. Зразки виготовлялися у формі трьохгранних призм із заломлюючими кутами ~11°÷12° відповідно для різних сплавів і площею робочих поверхонь ~5×10 мм², полірованих до 14 класу чистоти. Густина ρ стекол вимірювалася методом гідростатичного зважування в толуолі. Похибки вимірювань $\Delta n/n \approx \pm 0,01\%$, $\Delta\rho/\rho \approx \pm 0,6\%$. Зразки для вимірювання спектрів РМБР виготовлялися у вигляді паралелепіпедів (2,0×2,5×5,0 мм) нарізкою з синтезованого зливку з наступної поліровкою поверхні.

Дослідження спектрів МБР проводилися на установці, типова схема якої наведена в [8,13]. В якості диспергуючого елемента використовувався трьохпрохідний скануючий тиском інтерферометр Фабрі-Перо з різкістю інтерференційної картини 35, область дисперсії 2,51 см⁻¹. Розсіювання збуджувалося одномодовим гелій-неоновим лазером (потужність ~50 мВт) з поляризацією променя вертикально площині розсіювання. Аналізувалося світло обох поляризацій. Всі виміри проводилися в 90°-градусній геометрії розсіювання. Похибка визначення $(p_{12})_{ad}$ та α_R не перевищувала 2%, відношення $I_R/I_L \sim 10\%$ і швидкості гіперзвуку $\pm 1,5\%$. Похибка визначення швидкості гіперзвуку не перевищувала 2%.

II. Результати і обговорення

Для склоподібних речовин спектр РМБР включає в себе компоненту релеевського розсіювання та симетрично розташований відносно нього дублет мандельштам-бріллюєнівського розсіювання світла зі зсувом Δn , що визначається із співвідношення [7]:

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

де ν – частота падаючого світла, n – показник заломлення на довжині хвилі падаючого світла, θ – кут розсіювання, ν – швидкість розповсюдження повздовжньої гіперзвукової хвилі; для стекол при кімнатній температурі $\nu \approx \nu_\infty$, 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) миттєвий повздовжній пружний модуль $M = \rho \nu_\infty^2$. В інтенсивність незміщеної компоненти в спектрі розсіяного світла вносять вклад ті 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 нехтовно малі; до других – флуктуації густини, зв'язані зі зміною молекулярної впорядкованості $\langle \delta \rho^2 \rangle$, та флуктуації концентрації $\langle \delta c^2 \rangle$. Мірою розвитку цих флуктуацій служить співвідношення Ландау-Плачека [7]. Компоненти Мандельштама-Бріллюєна зв'язані з адиабатичними флуктуаціями тиску (звуковими хвилями), вони не можуть “замерзнути” при переході від рідкого до склоподібного стану, так як вони не можуть зоставитися нерухомими, 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 [10, 11]:

$$R_{L-P} = \frac{I_p}{2I_{MB}} = R_r + R_c, \quad (2)$$

$$R_r = \frac{T_f}{T} (b_{T_f,0} r u_{T_\infty}^2 - 1), \quad (3)$$

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, $b_{T_f,0}$ – статична (рівноважна) ізотермічна стисливість при T_f , $\nu_{m,\infty}$ – швидкість гіперзвуку при кімнатній температурі і екстраполяції в область нескінченно високих частот; у випадку скла ν_∞ може бути визначена з $\Delta \nu$ за допомогою виразу (1). Розрахунок складової R_c досить складний тому цю величину отримують з експериментально визначеного по спектру РМБР R_{L-P} і розрахованого за допомогою рівнянням (3) значення R_r .

Визначивши частотні зсуви $\Delta \nu_L$ і $\Delta \nu_T$ поздовжніх і поперечних компонент спектра МБР, з (1) можна знайти швидкості поздовжніх і поперечних гіперзвукових хвиль в склі. На основі відношення інтенсивностей МБР $R = I_{MB}/I_{MB}$ досліджуваного зразка і еталонного з відомим значенням постійної $(p_{12})_0$ можна визначити $(p_{12})_{ad}$ по формулі:

$$(p_{12})_{ad} = (p_{12})_0 \cdot \sqrt{R \left(\frac{r}{r_0} \right)} \cdot \left(\frac{n_0}{n} \right)^4 \cdot \left(\frac{n+1}{n_0+1} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_L}{n_{LO}} \right). \quad (5)$$

В якості еталона був обраний плаваний кварц, для якого всі необхідні параметри добре відомі: $\rho = 2,20$ г/см³, $n(6328\text{Å}) = 1,457$, $p_{12} = 0,270$ [8,9]. Спектри МБР досліджуваних стекол системи As-S-Se і плавненого кварцу представлені на рис. 1. Інтенсивність поздовжніх компонент I_{MB} в стеклах пропорційна коефіцієнту екстинкції a_{MB} і для однієї компоненти МБР дається слідуною формулою:

$$a_{MB} = \left(\frac{8p^3}{3} \right) \cdot \left(\frac{kT}{I^4} \right) \cdot \left(\frac{p_{12}^2}{r n_L^2} \right) \cdot n^8. \quad (6)$$

Експериментально одержавши відношення $\eta =$

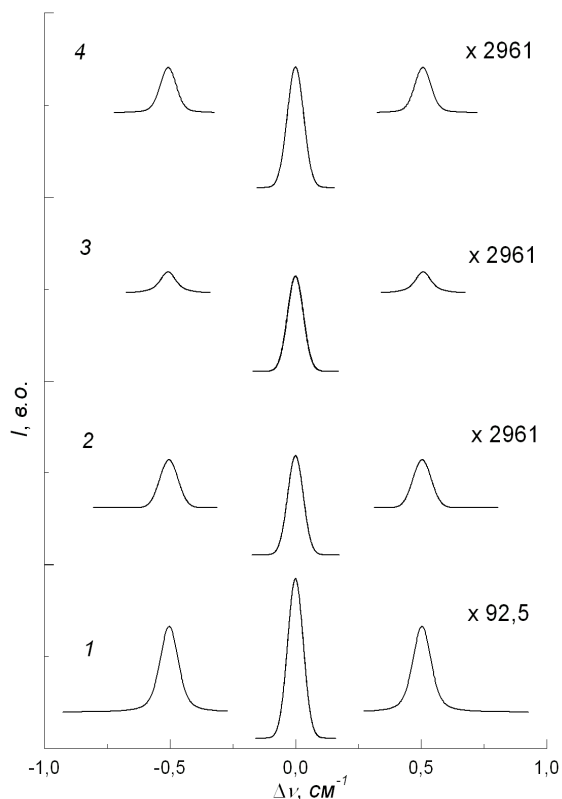


Рис. 1. Спектри РМБР сплавів систем $As-S-Se$ по розрізу $As_{40}S_{60-x}Se_x$: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 12.

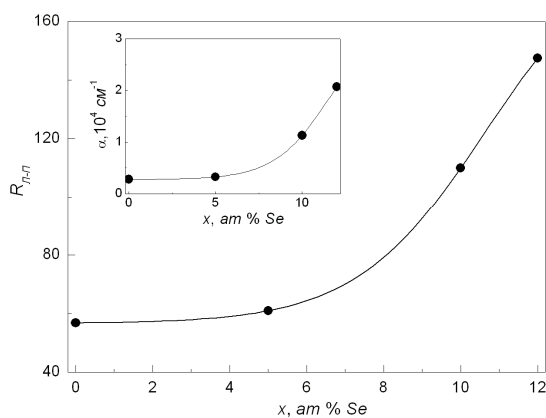


Рис. 2. Концентраційна залежність співвідношення $R_{L-L}(1)$ і $\alpha(2)$ стекол $As-S-Se$.

I_P/I_{MB} можна знайти коефіцієнт екстинкції для релеївської компоненти розсіювання в стеклах $\alpha_R = \eta \cdot \alpha_{MB}$ (в cm^{-1}). Експериментальні наведені в

таблиці.

Результати досліджень спектрів РМБР декількох сплавів системи $As-S-Se$ показують, що спектр розсіяного світла складається з центральної компоненти з інтенсивністю I_P і пари поздовжніх гіперзвукових хвиль з інтенсивністю I_{MB} . По відношенню цих інтенсивностей можна визначити структурно-чутливі параметри (співвідношення Ландау-Плачека, швидкість гіперзвукових хвиль, адаіабатичну пружньооптичну постійну $(p_{12})_{ad}$, високочастотний поздовжній пружній модуль M_∞ і втрати на розсіювання (α_P, α_{MB}) , концентраційні залежності яких приведені на рис. 2. і в таблиці. Характерною особливістю цих залежностей є відносно незначна їх зміна при невеликих концентраціях селену з подальшою незначною їх зміною при подальшому збільшенні домішкового компонента. 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 звуку при кімнатній температурі і на частотах 13-15 ГГц. Зменшення швидкості гіперзвуку пов'язано як з різницею силових постійних зв'язків $As-S(Se)$ [22], так із зміною (зниженням) жорсткості структурно-хімічного каркасу вихідного складу вже при незначних концентраціях селену в складі сплавів і, як наслідок, повинна знижуватися швидкість звуку в них, що і спостерігається на експерименті.

Концентраційна залежність R_{L-L} і втрат на розсіювання носить монотонно зростаючий характер с ростом концентрації селену (рис. 1). Це вказує на збільшення ізобаричних флуктуацій концентрації, які "заморожені" в інтервалі склування, так як незначна зміна $b_{T_f,0}$ і T_g при варіації складу не може забезпечити концентраційну поведінку R_{L-L} [11]. Збільшення втрат на розсіювання світла від складу на довжині хвилі 6328 \AA (табл.1) підтверджує представлення про визначаючу роль "заморожених" флуктуацій концентрації в релеївському розсіянні багатокомпонентних стекол [11,12, 16-19] і показує, що саме флуктуації концентрації відповідальні за великі втрати в цих сплавах. Дійсно, структурні дослідження показали [6,14-16], що вже незначні добавки селену приводять до порушення звязності структурно-хімічного каркасу вихідного скла, утворюються обриви звязків, кінці яких насичуються

Таблиця

Показник заломлення n , частота гіперзвуку V , швидкості гіперзвуку та низькочастотного звуку V_L , і адаіабатична постійна $(p_{12})_{ad}$ сплавів системи $As-S-Se$.

Параметри Склад	n (6328 Å)	V , ГГц	V_L , м/с гіперзвуку	V_L , м/с низькочастотного звуку	$(p_{12})_{ad}$
As_2S_3	2.6107	14.97	2565.	2537	0.22
$As_{40}S_{55}Se_5$	2.63	14.92	2538	2498	0.23
$As_{40}S_{50}Se_{10}$	2.69	15.38	2529	2479	0.29
$As_{40}S_{48}Se_{12}$	2.71	15.08	2444	2412	0.32

селеном. Це, очевидно, приведе до диспергування неперервної трьохмірної сітки скла з утворенням ліквуючих ділянок, які слабо утримуються між собою ван-дер-ваальсовими зв'язками.

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, вкладу R_c [20-22]. Дійсно, якщо підсилення заморожених флуктуацій 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 стекол [8]. Очевидно, що слід враховувати також і той факт, що більша нерівноважність структури, що виникає при охолодженні розплаву зі значними швидкостями, призводить до підсилення не тільки структурного, але й хімічного розупорядкування [23].

Висновки

Визначені швидкість повздовжнього гіперзвука, пружнооптична константа та високочастотний повздовжній модуль для чотирьох складів. Коефіцієнт екстинкції і співвідношення Ландау-Плачека R_{LP} приймають мінімальне значення для стехіометричного складу $As_{40}S_{60}$. Зростання вмісту селену в сплавах призводить до збільшення хімічної диференціації і, як наслідок, до росту інтенсивності РМБР та збільшенню власних оптичних втрат.

Встановлено, що зміна структурно-чутливих параметрів, визначених з спектрів РМБР, при варіації складу досліджуваних сплавів в цілому відображає ступінь розвитку флуктуаційних неоднорідностей густини та концентрації в досліджуваних сплавах. Показано, що мікронеоднорідна будова сплавів $As_{40}S_{60-x}Se_x$ має флуктуаційне походження, яке забезпечує нерегулярність густини і, відповідно, показника заломлення цих сплавів, та визначає механізм оптичних втрат в них.

- [1] X. Zhang, H. H. Ma, J. Lucas Applications of chalcogenide glass bulks and fibers // *J. of Optoelec. and Advanc. Mat.*, **5**(5), pp.1327-1333 (2003).
- [2] D. Tsiulyanu, S. Marian, H-L. Liess, I. Eisele. Chalcogenide based gas sensors. // *J. of Optoelec. and Advanc. Mat.*, **5**(5), pp. 1349-1354 (2003).
- [3] A. Zakery, S. R. Elliot. Optical properties and applications of chalcogenide glasses a review // *J. Non-Gryst. Solids*. **330**, pp. 1 -12 (2003).
- [4] J. Teteris, M. Reifelde. Application of Amorphous Chalcogenide Semiconductors Thin Films in Optical Recording Technologies // *J. of Optoelektronics and Advenced Materials*, **5**(5), pp. 1355-1360 (2006).
- [5] J. Pedlikova, J. Zavadil, O. Prochazkova, D. Lezal. Special glasses for infrared applications // *J. of Optoelektronics and Advenced Materials*, **9**(6), pp. 1679-1682 (2007).
- [6] Е.Ф. Венгер, А.А. Мельничук, А.В. Стронский. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Академперіодика, Киев. 283 с. (2007).
- [7] Т.М. Мельниченко, В.І. Феделеш, І.М. Юркін, В.М. Рубіш. Залежність енергії утворення і об'єму мікропорожнин від структури скла в потрійних системах As-S(Se)-I // *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика*, **2**, сс. 27-30 (1998).
- [8] В.В. Рубіш, В.М. Рубіш, Д.С. Леонов, А.А. Тарнай, В.К. Кириленко. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **2**(2), сс. 417-440 (2004).
- [9] І.І. Шпак, І.П. Студеняк, Д.Г. Семак, М. Краньчец, В.В. Рубіш, В.М. Рубіш. Композиційна залежність та взаємозв'язок оптико-рефрактометричних і термооптичних параметрів скловидних сплавів $(As_2S_3)_{100-x}(As_2Se_3)_x$ // *ВФЖ*, **52**(4), сс. 367-371 (2007).
- [10] I. I. Shpak, M. Kranjces, I. P. Studenyk. Optical constant of electron-irradiated As_2S_3 chalcogenide glasses. // *J. Optoelec. and Advan. Mat.*, **7**(4), pp. 2017-2020 (2005).
- [11] М.М. Поп, І.І. Шпак, М.І. Козак, Д.Г. Семак. Оптическое поглощение и структурное разупорядочение в стеклообразных сплавах $As_{40}S_{60-x}Se_x$. // *Физика и химия стекла*. **34**(2), сс. 158-162 (2009).
- [12] М.Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Наука, М. 362 с. (1965).
- [13] *Рассеяние света в твёрдых телах. Вып. 3. Результаты последних исследований* // под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтерода. изд-во “Мир”, 382 с. (1985).
- [14] А.И. Ритус. Исследование мандельштам-бриллюэновского рассеивания света в кристаллах и стеклах.– Метод МБР в квантовой электронике и лазерное разрушение. (*Труды ФИАН*; Т. 137): (Сборник статей).М.”Наука”. 192 с. (1982).
- [15] В.О. Кабанов, Г.О. Карапетян, А.В. Константинов, Л.В. Максимов, О.В. Януш. Применение спектроскопии рассеяного света к исследованию неорганических стекол // *ЖПС*, **49**(4), сс. 671-674 (1988).

- [16] Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов. Мандельштам-бріллюэновская спектроскопия стекла // *Физика и химия стекла*, **15**(3), сс. 345-365 (1989).
- [17] Л.В. Максимов. Флуктуационные неоднородности в стеклах по данным рассеяние света // *Физика и химия стекла*, **15**(3), сс. 222-227 (1989).
- [18] R.M. Evich, S.I. Perechinsij, Z.P. Gadmasi, I.I. Shpak, Y.M. Vysochankii, V.Y. Slivka. Mandelstam-Brillouin Scattering in As₂S₃ and GeS₂ Chalcogenide Glasses // *Glass Physics and Chemistry*, **30**(1), pp. 14-16 (2004).
- [19] И.И. Шпак, И.И. Росола, Р.М. Евич, С.И. Перечинский, Ю.М. Височанский. Релеевское и мандельштам-бріллюэновское рассеяние света в халькогенидных стеклах системы As-S-J // *ЖПС*, **75**(6), сс. 815-819 (2008).
- [20] *Фотоника*. // Под.ред. Балкански М. И., Лелемана П. Мир, М. 312 с. (1979).
- [21] M. F. Thorpe, V. Gay. Mechanical and vibrational properties of networks structures // *J.Non-Grryst. .Sol.*, 114, pp. 19-24 (1989).
- [22] А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Мир, М. 556 с. (1986).
- [23] С.В. Свечников, В.В. Химинец, Н.И. Довгошей. *Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике*. Наукова думка, Киев. (1992).

M.M. Pop, A.A. Kohutytsch, S.I. Perechinsky, I.I. Shpak, Yu.M. Vysochansky

Rayleigh-Mandelstam-Brillouin Light Scattering in As-S-Se Chalcogenide Glassy Alloys

*Uzhgorod National University, 46 Pidhima St., 88000 Uzhgorod, Ukraine
e-mail:shpak@ univ. uzhgorod. ua*

Rayleigh and Brillouin light scattering (RBLS) were measured in As-S-Se chalcogenide glassy alloys along As₄₀S_{60-x}Se_x, $x = 0 \div 15$. The hypersound velocity, Landau-Placzek ratio (R_{LP}), adiabatic elasto-optical constants ($(p_{12})_{ad}$) were determined and scattering losses were estimated. The concentration behaviors of these parameters were carried out. It was shown within the investigated concentrations of selenium, the replacement of S by Se concentrational behavior of the studied parameters is nonlinear.

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