

ЗМІСТ

ВСТУП	11
1.ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ	13
1.1. Халькогеніди. Поняття халькогенідів	13
1.2 Тонкі плівки. Поняття тонкої плівки	13
1.1.1.Методи отримання та вирощування тонких плівок	14
а) Магнетронне осадження.....	14
б)Альтернативні методи отримання плівок.(фізичні вакуумні методи, хімічні вакуумні методи, хімічні позавакуумні методи).	14
1.1.2.Методи аналізу дослідження властивостей плівок(а,б,в,г)	17
а) XRD аналіз.	17
а.1. Класичне розсіювання електронами.....	17
а.2. Поляризація розсіювання	22
а.3. Розсіювання атомом	23
б) Інфрачервона спектроскопія.....	31
б.1. Принцип методу. Головні характеристики ІЧ-випромінювання	31
б.1. Види та енергія коливань молекул	32
б.2. Характеристичні коливання.....	35
б.3. Поглинання випромінювання	35
в) Оптичний спектральний аналіз	36
в.1. Принцип дії	36
г) Комбінаційне розсіювання	38
1.2.Оптичні властивості тонких плівок ХСН	40
1.3. Структура ХСН As-S	42

Висновки до розділу 1	45
2.ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ As–S та As ₂ S ₃ легованих сріблом	47
2.1. Виготовлення халькогенідних стекол As–S	47
2.1.1. Синтез халькогенідних стекол.....	47
2.1.2. Осадження плівок термічним методом.....	48
2.1.3. Вимірювання спектрів пропускання	49
2.2. Оптичні властивості. Метод Сванпула	50
2.3. Дослідження некристалічних структур рентгеноструктурним методом .	57
2.3.1. Некристалічний твердий стан (аморфний або склоподібний)	57
2.3.2. Методика дифракційного експерименту	64
2.3.3. Теорія дифракції в неупорядкованих системах. Функція радіального розподілу. Опис методу.....	64
2.3.4. Рентгенографічна методика визначення густини аморфних матеріалів	69
Висновки до розділу 2	70
3.РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	71
3.1. Пропускання тонких плівок As ₂₀ S ₅₀ , As ₃₃ S ₆₇ та As ₃₈ S ₆₂	71
3.2. Спектральні залежності показника заломлення n тонких плівок As ₂₀ S ₅₀ , As ₃₃ S ₆₇ та As ₃₈ S ₆₂	73
3.3.Спектральні залежності показника поглинання As ₂₀ S ₅₀ , As ₃₃ S ₆₇ та As ₃₈ S ₆₂ визначення ширини оптичної забороненої зони - E_g	74
3.4. Визначення параметрів одноосциляторної моделі E_d, E₀, n(0) для As ₂₀ S ₅₀ , As ₃₃ S ₆₇ та As ₃₈ S ₆₂	76
3.5. Функція радіального розподілу для As ₂ S ₃ , As ₂ S ₃ -Ag10% та As ₂ S ₃ -Ag15% з різним вмістом срібла.	78

Висновки до розділу 3	79
4.ВИСНОВКИ.....	80
5.СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	83

ВСТУП

Некристалічні речовини являються одними із широко досліджуваних функціональних матеріалів, причому сучасний етап розвитку матеріалознавства некристалічних речовин характеризується пошуком можливостей управління властивостями матеріалів і нових можливостей їхнього застосування.

Після відкриття в середині 50-х років групою російських вчених під керівництвом Н.А.Горюновой і Б.Т.Коломийца напівпровідникових властивостей халькогенідних стекол – неоксидних стекол на основі елементів халькогенідів (S, Se, Te, Po) спочатку основна увага приділялася їх напівпровідниковим властивостям, методам отримання, термодинамічного опису склоподібного стану, структурним, електричним і оптичним властивостям.

Після відкриття в середині 60-х років групою дослідників із Інституту фізики напівпровідників НАН України (М.Т.Костишин, П.Ф.Романенко і Г.А.Сандул)[1.2] світлочутливих властивостей халькогенідних плівок, почали активно проводитися дослідження фотоструктурних перетворень і можливостей їх практичного застосування.

Сучасні дослідження халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) фокусуються на вивченні структурних перетворень, розширення функціональних можливостей, застосуванням унікальних властивостей ХСН (квазістабільність, фотоіндуковані зміни властивостей, прозорість в інфрачервоній (ІЧ) області спектру, іонна провідність легованих ХСН і ін.) в області голографії, оптоелектроніки, технології запису, зберігання і передачі інформації з надвисокої густини, сенсорних застосуваннях. Через широкий діапазон прозорості цього скла в інфрачервоній області спектру воно затребуване в оптичній галузі. Основними сферами його застосування є оптоелектроніка та фотоніка, де використовується у формі оптоволокна, адже може передавати інформацію. Тому на його основі виготовлені оптичні елементи в камерах

нічного бачення, радіолокації, військовій авіації. Халькогенідне скло має оптичну та електричну пам'ять, тому воно присутнє в DVD-дисках.

Всі халькогеніди застосовуються як високочутливі індикатори ІЧ-випромінювання, використовують як фоторезистори в фотолітографії. *Халькогенідні фазово-змінні середовища широко використовуються в оптичному записі інформації (наприклад, в виробництві компакт- і dvd-дисків, blue ray дисків).* Також халькогеніди використовують як резистивні елементи в PCRAM-пам'яті (пам'ять зі зміною фазового стану).

Халькогеніди є вихідними матеріалами для створення методом резистивного або електронно-променевого випаровування прозорих тонкоплівкових інтерференційних покриттів, які змінюють і регулюють оптичні властивості деталей з скла, кварцу, монокристалів [4, 5]. Ще одне застосування – виготовлення одношарових і багатшарових (в якості компонента високого заломлення) оптичних покриттів, охоплюють видимий і інфрачервоний діапазони спектра. Для виконання просвітлюючої (антивідбиваючої) і відбиваючої функцій, в ролі інтерференційних фільтрів, світлорозподілювачів, діелектричних і захисних покриттів в системах оптичного приладобудування різного призначення (наприклад, в якості діелектричних відбиваючих покриттів на різні області спектру і в ряді інших застосувань).

Характерними ознаками халькогенідних стекол та плівок є:

- високе значення показника заломлення;
- високі нелінійно-оптичні властивості
- висока прозорість в ІЧ області спектру
- фоточутливі властивості

Ще одне з застосувань халькогенідів – це створення нового типу енергонезалежної пам'яті - пам'яті на основі фазового переходу (також відома як PCM, PRAM, PCRAM, OvonicUnifiedMemory, Chalcogenide RAM і C-RAM). PRAM – одна з нових технологій пам'яті.

1.ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

1.1. Халькогеніди. Поняття халькогенідів

Халькогеніди — бінарні сполуки металів з халькогенами. Халькогени — це елементи 6 групи головної підгрупи (S, Se, Te, Po). До халькогенів, крім кисню (O), відноситься сірка (S), селен (Se), телур (Te), полоній (Po) та синтетично отриманий Унунгексій(Ununhexium, Uuh). Традиційно кисень та оксиди не називають халькогенами. За новою номенклатурою IUPAC ці елементи відносяться до 16 групи. Назва «халькоген» походить з грецької мови χαλκός («chalkos») - мідь та γεννώ («genos») – народжувати, утворювати. Така назва обумовлена тим, що у природі вони зустрічаються у вигляді з'єднань міді – сульфідів, оксидів, селенідів і т. п.

1.2 Тонкі плівки. Поняття тонкої плівки

Тонка плівка — фізичний термін, який означає шар матеріалу, товщиною від кількох нанометрів до кількох мікрон.

Термін тонка плівка використовується у фізиці в тих випадках, коли завдяки малій товщині шар матеріалу має властивості, відмінні від властивостей об'ємного матеріалу. Наприклад, в оптиці тонкими плівками називають плівки, товщина яких порівняна з довжиною хвилі світла, тобто в діапазоні десятих мікрона. Вивчення властивостей тонких плівок виділилося в окрему область фізики й технології.

1.1.1.Методи отримання та вирощування тонких плівок

а) Магнетронне осадження. Дія магнетронного розпилювання засноване на розпиленні матеріалу мішені-катода при його бомбардуванні іонами робочого газу, що утворюються в плазмі тліючого розряду. Основні елементи магнетронної розпилювальної системи - це катод, анод і магнітна система, призначена для локалізації плазми у поверхні мішені – катода. Магнітна система, розташована під катодом, складається з центрального і периферійних постійних магнітів, розташованих на підставі з магнітомягкого матеріалу. На катод подається постійна напруга від джерела живлення. Основні переваги магнетронного способу розпилення - висока швидкість нанесення плівки і можливість збереження стехіометрії розпорошеного матеріалу. Залежно від складу робочої атмосфери (часток кисню, азоту, діоксиду вуглецю, сірчистих газоподібних сполук) можна отримувати плівки оксидів, нітритів, карбідів, сульфідів різних матеріалів. Швидкість осадження при реактивному магнетронному розпиленні залежить від потужності і від тиску робочого газу, що визначає жорсткі вимоги до джерел живлення.

б)Альтернативні методи отримання плівок.(фізичні вакуумні методи, хімічні вакуумні методи, хімічні позавакуумні методи). Фізичні методи осадження різних матеріалів добре відомі й досить докладно обговорюються в науковій літературі. Можна сказати, що всі ці технології можливі для отримання оксидних плівок. 1) термовакуумне напилення – метод отримання тонких плівок заснований на нагріванні у вакуумі речовини до його активного випаровування і конденсації випарах атомів на поверхні підкладки. До переваг методу осадження тонких плівок термічним випаровуванням відносяться висока чистота осадженого матеріалу (процес проводиться при високому і надвисокому вакуумі), універсальність (наносять плівки металів, сплавів, напівпровідників, діелектриків) і відносна простота реалізації. 2) іонно-плазмові методи – універсальність визначається тим, що з їх допомогою можна

здійснювати різні технологічні операції: формувати тонкі плівки на поверхні підкладки, труктувати поверхню підкладки з метою створення на ній заданого малюнка інтегральної мікросхеми, здійснювати очищення поверхні. До переваги іонно-плазмових методів відноситься висока керованість процесом; можливість отримання плівок тугоплавких матеріалів, а також хімічних сполук і сплавів заданого складу; краща адгезія плівок до поверхні. 3) молекулярно-променева епітаксія – проводиться у вакуумі і заснована на взаємодії декількох молекулярних пучків з нагрітою монокристалічною підкладкою. 4) лазерне розпорошення – що дозволяє наносити на поверхню деталей, що володіють спеціальними властивостями матеріали (метали, карбіди і т.п.), домагаючись, таким чином, відновлення геометрії, підвищення поверхневої міцності, корозійної стійкості, зниження тертя і інших ефектів. Лазерне напилення забезпечує менший термічний вплив і змішування матеріалу підкладки з напилюваним матеріалом, при більш міцному їх скріпленні.

Метод хімічного осадження тонких плівок здійснюється за напуск в робочу камеру суміші газів, що містить компоненти одержуваної плівки. Головними перевагами методу хімічного осадження є широкий діапазон швидкостей осадження і можливість отримання заданої кристалічної структури плівки (аж до монокристалів), а основним недоліком – використання токсичних, екологічно небезпечних газових сумішей. 1) реактивне катодне розпилення відбувається в тліючому розряді суміші інертного і активного газів. Частинки розпорошеного катода хімічно взаємодіють з активним газом або утворюють з ним тверді з'єднання, і нова речовина потрапляє в основу. Щоб процес утворення речовини плівки, яка наноситься, не проходив на катоді, що дуже ускладнює горіння розряду, застосовують суміші аргону з вмістом активних газів не більше 10%. Для отримання плівок оксидів розпилення проводять в плазмі аргон-кисень, нітрид - в плазмі аргон-азот, карбідів в плазмі аргон-чадний газ або аргон-метан. При введенні в камеру різних активних газів, отримують плівки різних сполук, які практично неможливо отримати

термовакuumного напиленням. 2) газофазні епітаксії – незворотність хімічних реакцій, що лежать в його основі, і відсутність у парогазовій суміші хімічно активних зі зростаючим шаром компонент. Це дозволяє проводити процес епітаксії при порівняно низьких температурах росту і здійснювати прецизійну подачу вихідних речовин, що дозволяє забезпечити контрольоване легування шарів і отримання структур в широкому діапазоні складів твердих розчинів з різкими концентраційними переходами. 3) рідинофазної епітаксії - основному застосовується для одержання багатошарових напівпровідникових сполук, таких як GaAs, CdSnP₂. Готується шахта з речовини нарощеного шару, легуючої домішки (може бути подана і у вигляді газу) і металу-розчинника, що має низьку температуру плавлення і добре розчиняє матеріал підкладки (Ga, Sn, Pb). Процес проводять в атмосфері азоту і водню (для відновлення оксидних плівок на поверхні підкладок і розплаву) або у вакуумі (попередньо відновивши оксидні плівки). Розплав наноситься на поверхню підкладки, частково розчиняючи її, і видаляючи забруднення і дефекти. Після витримки при максимальній температурі $\approx 1000^{\circ}\text{C}$ починається повільне охолодження. Надлишки напівпровідника осідають на підкладку, що грає роль запалу.

Хімічні позавакуумні методи (електрохімічне осадження покриттів, хімічна металізація. 1) В основі електрохімічного осадження лежить електроліз розчину, що містить іони необхідних домішок. Наприклад, якщо потрібно осадити мідь, використовується розчин мідного купоросу, а якщо золото або нікель - розчини відповідних солей. Велика перевага електрохімічного осадження перед напиленням полягає в набагато більшій швидкості процесу, яка легко регулюється зміною струму. Тому основна сфера застосування електролізу в мікроелектроніці - це отримання порівняно товстих плівок (10 – 20 мкм і більше). Якість (структура) таких плівок гірше, ніж при напиленні. 2) Хімічна металізація заснована на хімічній "реакції срібного дзеркала" і полягає в нанесенні на поверхні пластмас, пластику, алюмінію, кераміки металізованих

виробів дзеркальних металевих покриттів, які мають високу відображаючу здатність.

1.1.2.Методи аналізу дослідження властивостей плівок(а,б,в,г)

а) XRD аналіз. Рентгеноструктурний аналіз — метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірних кристалічних ґратках. Метод дозволяє визначати атомну структуру речовини, що включає просторову групу елементарної комірки, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристалу. Найлегшим і найуспішнішим є застосування методу для встановлення атомної структури кристалічних тіл, і не тільки кристалічних, а й аморфних, які вже мають строгу періодичність будови і фактично є створеними природою дифракційними ґратками для рентгенівських променів.

а.1. Класичне розсіювання електронами

Коли рентгенівський промінь падає на атом, можуть відбутися два процеси: 1) промінь може бути поглинутий з випусканням електронів з атому чи 2) промінь може бути розсіяний. Розглядаючи процес розсіювання у класичній теорії. Основний промінь є електромагнітна хвиля з електричним вектором (змінна синусоїда з часом), який перпендикулярний до напрямку розповсюдження променя. Це електричне поле прикладає поле на електрони атома створюючи прискорення електронів. Слідуючи, класичній електромагнітній теорії, прискорений електрон випромінює. Це випромінювання, яке поширюється у всіх напрямках з атому, має таку саму частоту що і основний промінь, це називається розсіювальне випромінювання[6].

Розглядаючи розсіювання від одного електрона, слідуючи класичній теорії. Одне припущення що це рентгенівське випромінювання не слідує класичній теорії. Експериментально спостерігаючи два немодифіковані

розсіювання з однаковою довжиною хвилі як і основний промінь і Комптонівське модифіковане розсіювання з довгими довжинами хвиль. Класична теорія прогнозує тільки немодифіковане розсіювання. Однак, це є деяке число причин чому інтенсивність класичного розсіювання є важливою. 1) Обговорення розсіювання показує що сума інтенсивностей немодифікованого і модифікованого розсіювання від кожного індивідуального електрону у атомі дорівнює класичній інтенсивності від атому. 2) Кількість одиниць яка підходить щоб виразити розсіюючу інтенсивність від зразка є у електронних одиницях. Інтенсивність у електронних одиницях $I_{e.u.}$ є інтенсивність від зразка поділена на класичну інтенсивність від одного електрона. 3) Поляризація від двох немодифікованого і модифікованого розсіювання є описано правильно класичним описом[6].

Розглядаючи електрон на рис.а.1. з неполяризованим основним променем прямо вздовж осі ОХ. Цікавимось у інтенсивності розсіяного випромінювання в точці Р яка є відстанню R від електрона під кутом ϕ від ОХ.

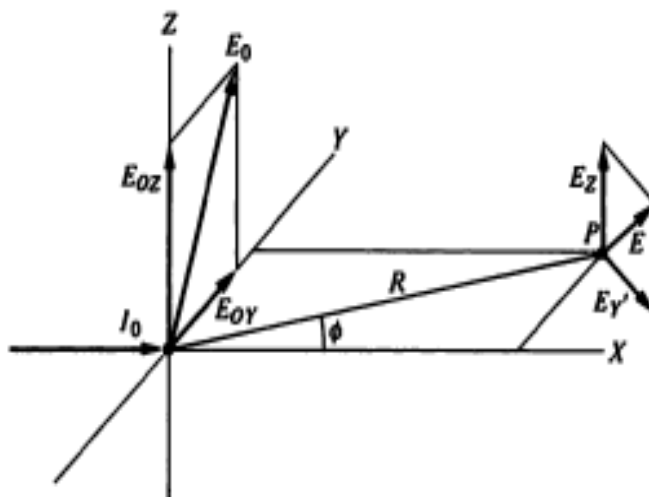


Рис.а.1. Класичне розсіювання неполяризованого променю вільним електроном[6].

Оберемо іншу вісь що точка P є у площині XY. Основний промінь є неполяризований, електричний вектор приймає рівні ймовірності всіх орієнтацій у площині YZ. Обираємо один напрям \vec{E}_0 вектор може бути виражений через компоненти \vec{E}_{0Y} і \vec{E}_{0Z} . Якщо частота ν основного променю, миттєве значення компоненти електричного поля є[6]:

$$\vec{E}_{0Y} = \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu t \quad \vec{E}_{0Z} = \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu t \quad (\text{a.1.1})$$

Розглядаючи першу компоненту \vec{E}_{0Y} сила яка діє на електрон викликає прискорення Y-компоненти[6].

$$\vec{a}_Y = \frac{\vec{f}_Y}{m} = \frac{e\vec{E}_{0Y}}{m} \sin 2\pi \nu t \quad (\text{a.1.2})$$

де e і m є заряд і маса електрона.

З електромагнітної теорії прискорений заряд випромінює. Рис.а.1.1. показує заряд q з прискоренням \vec{a} і відстанню R , створює електричне поле E яке є результирующим з

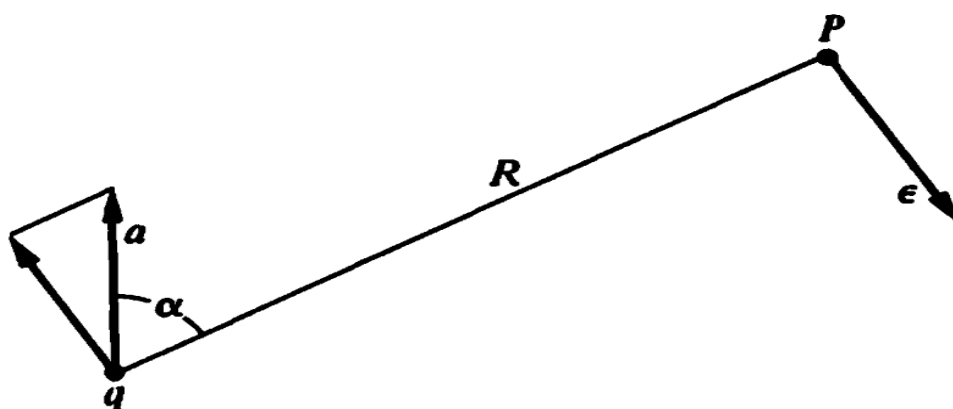


Рис.а.1.1. Ілюстрація електричного поля, спричинене зарядом з прискоренням, узгодженою з класичною електро-магнітною теорією[6].

прискоренням. У випадку cgs одиниць, які для рентгенівського розсіювання є найпростішими, електричне поле дається[6]:

$$E = \frac{qasina}{c^2 R} \quad (a.1.3)$$

де c – швидкість світла. Електричне поле є у площині R і a , і ця магнітуда залежить від $asina$. Це показує просте і корисне правило розглядаючи проблеми розсіювання і поляризації. З (a.1.3) можемо виразити миттєве значення електричного поля через прискорення \vec{a}_r [6]:

$$\vec{E}_{Y'} = \frac{e^2 \vec{E}_{OY}}{mc^2 R} \sin 2\pi \nu t \cos \varphi \quad (a.1.4)$$

Виражаючи амплітуду $\vec{E}_{Y'} = \vec{E}_{Y'} \sin 2\pi \nu t$ де амплітуда є дана:

$$\vec{E}_{Y'} = \frac{e^2 \vec{E}_{OY}}{mc^2 R} \cos \varphi \quad (a.1.5)$$

Подібним чином введемо амплітуду \vec{E}_{OZ}

$$\vec{E}_Z = \frac{e^2 \vec{E}_Z}{mc^2 R} \quad (a.1.6)$$

Результуюча амплітуда \vec{E} може бути виражена:

$$\vec{E}^2 = \vec{E}_Z^2 + \vec{E}_{Y'}^2 = \frac{e^4}{(m^2 c^4 R^2) (\vec{E}_{OZ}^2 + \vec{E}_{OY}^2 \cos^2 \varphi)} \quad (a.1.7)$$

Візьмемо \vec{E}_0 таке що ймовірність у всіх орієнтаціях площини YZ однакова і розглянемо відповідні усереднення:

$$\langle \vec{E}_{OY}^2 \rangle + \langle \vec{E}_{OZ}^2 \rangle = \langle \vec{E}_0^2 \rangle \quad (a.1.8)$$

Y і Z-осі є рівнозначні,

$$\langle \vec{E}_{OY}^2 \rangle = \langle \vec{E}_{OZ}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \vec{E}_0^2 \rangle$$

(a.1.9)

і

$$\langle \vec{E}^2 \rangle = \langle \vec{E}_0^2 \rangle \frac{e^4}{(m^2 c^4 R^2) \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right)}$$

(a.1.10)

Помітна частина є інтенсивність I , де маємо на увазі розмірність яка подається як енергія на одиницю площі і часу. У cgs одиницях, інтенсивність є дано як[6]:

$$I = \frac{c}{8\pi} \langle \vec{E}^2 \rangle \quad (\text{a.1.11})$$

де \vec{E} є амплітуда чи максимальне значення синусіадального поля.

Помноживши обидві частини рівняння (a.1.10) на $\frac{c}{8\pi}$, отримаємо[6]

$$I = I_0 \frac{e^4}{(m^2 c^4 R^2) \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right)} \quad (\text{a.1.12})$$

Рівняння (a.1.12) дає інтенсивність класичного розсіювання одним

вільним електроном і це часто називають рівняння Томсона. Фактор називається поляризаційний фактор для неполяризованого основного променя. Якщо основний промінь є не неполяризованим то поляризаційний фактор візьме іншу форму. Числове значення включене в рівняння (a.1.12) є важливим.

Вкористовуючи cgs одиниці, де R є у cms, і $\frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} = 7,94 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$

Відношення $\frac{I}{I_0}$ є порядку 10^{-26} , і думаючи що інтенсивність розсіяного рентгенівського променя може бути занадто маленьке щоб виміряти. Однак коли пригадаємо, що навіть у 1мг число електронів є приблизно 10^{20} .

а.2. Поляризація розсіювання

Для рентгенівських променів властива поляризація яка спричиняється не тільки призми Ніколя чи поляризаційні решітки які спричиняють поляризацію. Однак, розсіювання на будь-який кут буде спричинятися часткова поляризація і розсіювання на 90° спричиняє повністю лінійну поляризацію. Приклад поляризатора і аналізатора даний на рис.а.2. Неполаризоване рентгенівське випромінювання напрямлене вздовж осі X падає на розсіювач такий як блок карбону в точці O[6].

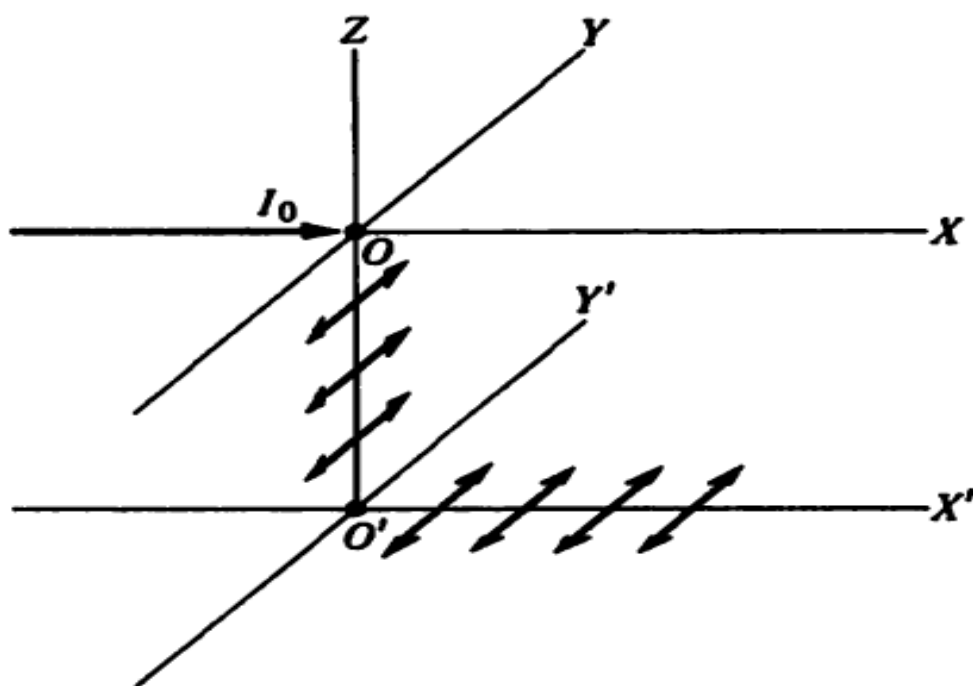


Рис.а.3. Подвійне розсіювання яке ілюструє поляризацію променю розсіювання на 90° і аналіз поляризованого променю другого розсіювання на 90° [6]

Аналізуючи поляризацію, уявляючи другий розсіювач в точці O'. Електрони в O' будуть прискорені тільки у напрямку Y'. Повна компонента Y'-

прискорення, і отже там буде розсіяний промінь вздовж X' , який є поляризований електричним полем у напрямку Y' . Перейдемо в Y' не бачимо компоненти прискорення електронів вздовж осі Y' і отже інтенсивність вздовж осі Y' дорівнює 0.

З Брегівського відбивання від кристала немає нічого, але різкий максимум і розсіювальному випромінюванні, будь-яке Брегівське відбивання

приблизно є лінійно поляризований промінь. Розсіювання є часто зроблене з блоків маленького атомного числа таких як карбон. У цьому випадку відповідна фракція розсіювальної інтенсивності внаслідок Комптонівської модифікованої компоненти.

Однак, поляризація двох немодифікованого і Комптонівського модифікованого розсіювання слідує точно тим самим правилам, що були розроблені для класичного розсіювання[6].

а.3. Розсіювання атомом

Розглядаючи класичну теорію розсіювання група електронів обмежена обмежена маленьким об'ємом таким як об'єм атома. Стан є показаний на рис.а.3.

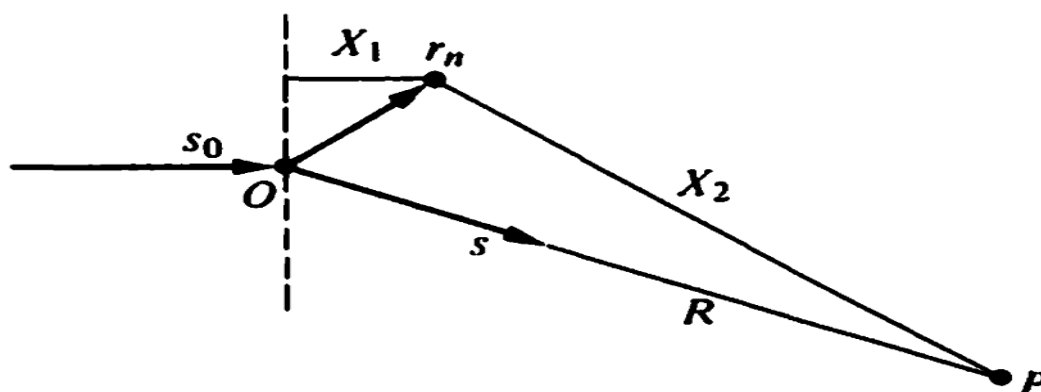


Рис.а.3. Розсіювання групою електронів в позиції \vec{r}_n . Одиничні вектори \vec{s}_0 і \vec{s} показують напрямок основного променя і напрямок до точки спостереження P[6].

Основний промінь, амплітуда \vec{E}_0 поляризована отже \vec{E}_0 є перпендикулярна до площини має напрямок \vec{s}_0 . Електрони є згруповані в точці O, позиція для кожного зображена \vec{r}_n . Розглядаючи розсіювання в точці P спостереження, але велика відстань R від електронів, у напрямку розсіювання візьмемо вектор \vec{s} .

У випадку хвильового фронту через точку O, миттєве значення поля у основному променю який діє на n електронів виражається[6]:

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_{01} \cos\left(\sin 2\pi \nu t - \frac{2\pi X_1}{\lambda}\right) \quad (\text{a.3})$$

Зображення магнітуди і фази і розсіючої хвилі в P внаслідок електрона n, помножимо класичний фактор на електрон і розглядаючи загальний шлях як

[6]

$$\vec{E}_n = \frac{e^2 \vec{E}_{01}}{mc^2 X_2} \cos\left(2\pi \nu t - \frac{2\pi}{\lambda(X_1 + X_2)}\right) \quad (\text{a.3.1})$$

Розглядаючи, що джерело і точка спостереження є на великій відстані порівняно з відстанню \vec{r}_n . У знаменнику $\vec{X}_2 \rightarrow \vec{R}$ і у косинусі [6]

$$(\vec{X}_1 + \vec{X}_2) \rightarrow \vec{r}_n \vec{s}_0 + \vec{R} - \vec{r}_n \vec{s} = \vec{R} - (\vec{s} - \vec{s}_0) \vec{r}_n \quad (\text{a.3.2})$$

Виражаючи у експоненціальній формі, сума маттєвого поля в точці P виражається як [6]:

$$\vec{E} = \frac{\vec{E}_0 e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i \left[\nu t - \left(\frac{\vec{R}}{\lambda} \right) \right]} \sum_n e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \right) (\vec{s} - \vec{s}_0) \vec{r}_n} \quad (\text{a.3.2})$$

Однак, електрони не розсіюють у методі описаному класичною теорією. З обох теорій і експерименту знаємо що два види розсіювання: а) немодифіковане розсіювання (така сама довжина хвилі) і в) Комптонівське модифіковане розсіювання (довша довжина хвилі). У розсіюванні від кристалу, це є немодифіковане розсіювання яке дає зростання до Брегівського відбивання. Модифіковане розсіювання від різних електронів є повністю некогерентне тому що зміна у довжині хвилі і відповідно це спричиняє дифузію фону. Рентгенівське розсіювання включає механічні хвильові методи які не розглядаються тут. Однак, результати хвильового механічного розглядання може бути виражений як простий закон який дозволяє обчислити немодифіковане і модифіковане розсіювання з атома[6].

Обчислюючи немодифіковане розсіювання від атома, розглядаючи що кожний електрон розширюється у дифузну хмару негативного заряду, характеризується густиною ρ вираженою в електронних одиницях. Кількість ρdV є відношення заряду у об'ємі до заряду одного електрона, отже для кожного електрона $\int \rho dV = 1$. Хвильове механічне обговорення каже що амплітуда немодифікованого від елементу ρdV дорівнює кількості амплітуди ρdV класичного розсіювання від одиничного електрона. Отримаючи загальну амплітуду немодифікованого розсіювання від одного електрона заобов'язані інтегрувати по всьому об'єму.

Миттєве значення електричного поля для немодифікованого розсіювання, внаслідок одного електрона в атомі, дає рівняння (а.3.2), розглядаючи що замість електронів на позиціях \vec{r}_n маючи заряд елементу ρdV на позиції \vec{r} і заміняючи суму інтегралом[6]:

$$\vec{E}_e = \frac{\vec{E}_0 e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i \left[ut - \left(\frac{R}{\lambda} \right) \right]} \int e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \right) (\vec{r} - \vec{r}_0) \cdot \vec{r}} \rho dV \quad (a.3.3)$$

Частина зображена інтегралом який є названий f_e , розсіювальний фактор від електрона[6]:

$$f_e = \int e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} \rho dV \quad (\text{a.3.4})$$

Очевидно f_e є відношення амплітуди немодифікованого розсіювання і від одного електрона до амплітуди розсіювання електрона який відповідає класичній теорії. Сформульований у іншому шляху f_e є амплітуда немодифікованого розсіювання від електрона, вираженого в електронних одиницях[6].

Це звичайно не правильно що зміна розподілу заряду має сферичну симетрію для кожного електрона у атомі. Однак, сферична симетрія існує, і можемо працювати з об'єднаним розподілом заряду для електронів. Припускаючи сферичну симетрію для розподілу електронів $\rho = \rho(r)$ і взявши оригінальний центр атома, отримаємо вираз для f_e . У випадку частина зображена на рис.а.3.1[6].

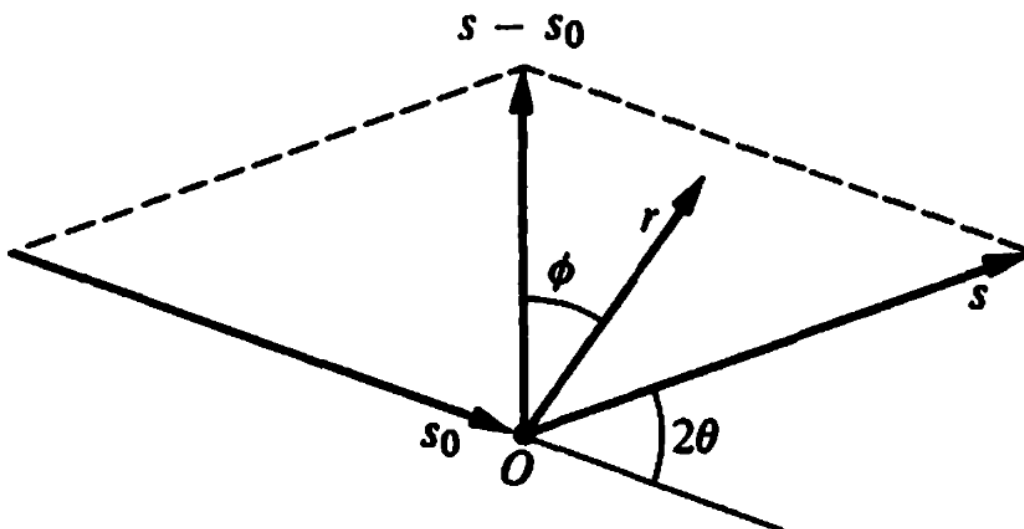


Рис.а.3.1.

Відношення між векторами $\vec{s} - \vec{s}_0$ і \vec{r} для атома в центрі O[6].

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} = 2 \sin \theta r \cos \varphi \quad \text{і скорочення для } k \quad [6]$$

$$k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{a.3.5})$$

Можемо написати що [6]

$$f_s = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} e^{ikr \cos \varphi} \rho(r) 2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi dr \quad (\text{a.3.6})$$

Інтегруючи відповідно по φ , отримаємо[6]:

$$f_s = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (\text{a.3.7})$$

Для атома який містить деяке число електронів, амплітуда немодифікованого розсіювання від атома є сумою амплітуд від електрона[6]:

$$f = \sum_n f_{en} = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (\text{a.3.8})$$

Частина f грає важливу роль у теорії рентгенівської дифракції і це є звичайно названо як атомний фактор розсіювання. Очевидно, що f є амплітуда немодифікованого розсіювання від атома вираженого в електронних одиницях (амплітуда у одиницях амплітуди від одного електрона узгодженого класичною теорією).

Обчислюючи f , потребуємо знати радіальну залежність електронної густини у атомі $\sum_n \rho_n(r)$. Для будь-якого атома f є функція $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ і це є функція k . Z кількість електронів у атомі[6]:

$$\sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) dr = Z \quad (\text{a.3.9})$$

$$\frac{\sin \theta}{\lambda}$$

f наближається до Z при малих

Просте висвітлення атомного розсіючого фактору, який даний тут, ж оснований на двох припущеннях: а) рентгенівська довжина хвилі є набагато менша ніж край поглинання атома і б) розподіл електронів у атомі має сферичну симетрію. Якщо перша умова не є забезпечена, то дисперсійна корекція є необхідною умовою. Корекція може бути виражена у формі[6]:

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (\text{a.3.10})$$

де f є коректований розсіювальний фактор, f_0 є значення занесене в таблиці і $\Delta f'$, $\Delta f''$ є дійсна і уявна частина дисперсійної корекції. Уявна частина $\Delta f''$ зображує маленькі стрибки у фазі розсіювального випромінювання. Кутова залежність $\Delta f'$, $\Delta f''$ є набагато меншою ніж f_0 . Приклад у якому друга умова не є забезпеченою це є кристали з решіткою діаманта. Нестача повністю сферичної симетрії у електронному розподілі карбону дозволяє слабе Брегівське відбивання від решітки діаманту який може не існувати якщо розподіл має повністю сферичну симетрію[6].

Обчислюючи інтенсивність модифікованого розсіювання від атома, використовуємо інший результат від хвильового механічного підходу. Для кожного електрону розглядається індивідуально, інтенсивність немодифікованого розсіювання плюс інтенсивність модифікованого розсіювання є рівним інтенсивності класичного розсіювання від електрона. Написаного у випадку неполяризованого основного променя, називається i_e інтенсивність модифікованого розсіювання від електрона виражається в електронних одиницях[6]:

$$I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) f_e^2 + I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) i_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) \quad (\text{a.3.11})$$

і отже $i_e = 1 - f_e^2$. Модифіковане розсіювання від різних електронів є некогерентним, інтенсивність модифікованого розсіювання від атома є сума інтенсивностей від модифікованого розсіювання від електронів[6]:

$$i(M) = \sum_n i_{en} = Z - \sum_{n=1}^Z f_{en}^2 \quad (\text{a.3.12})$$

Для ілюстрації використовуючи рівняння (а.3.8) і (а.3.12) запропонуємо щ о електронна густина для кожного з трьох електронів у нейтрального Li може бути зображений як для гідрогену у формі[6]:

$$\rho = \frac{e^{-\frac{2r}{a_n}}}{\pi a_n^3} \quad (\text{a.3.13})$$

Де для кожного К електрону $a_K=0,20$ і для L електрона $a_K=1,60$. Вираз є вже нормований отже [6]:

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{e^{-\frac{2r}{a_n}}}{\pi a_n^3} dr = 1 \quad (\text{a.3.14})$$

З рівняння (а.3.7) тоді[6]:

$$f_e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{e^{-\frac{2r}{a_n}} \sin(kr)}{\pi a_n^3 kr} dr = \frac{1}{\left[1 + \left(2\pi a_n \frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]^2} \quad (\text{a.3.15})$$

і отже

(а.3.16)

$$f_{eK} = \frac{1}{\left[1 + \left(2\pi a_K \frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]^2}, \quad f_{eL} = \frac{1}{\left[1 + \left(2\pi a_L \frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]^2}$$

З рівняння (а.3.8), атомний розсіювальний фактор для Li є даним[6]:

$$f_{Li} = 2f_{eK} + f_{eL} \quad (\text{a.3.16})$$

Використовуючи (а.3.12), інтенсивність модифікованого розсіювання у електронних одиницях є [6]:

$$i(M) = 3 - 2f_{eK}^2 - f_{eL}^2 \quad (\text{a.3.17})$$

Рис.а.3.2. показує побудовані розсіювальні атомні фактори f_{eK} , f_{eL} і $i(M)$ проти $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ для нейтрального атома Li , який для пропозиції може приймати розподіл заряду.

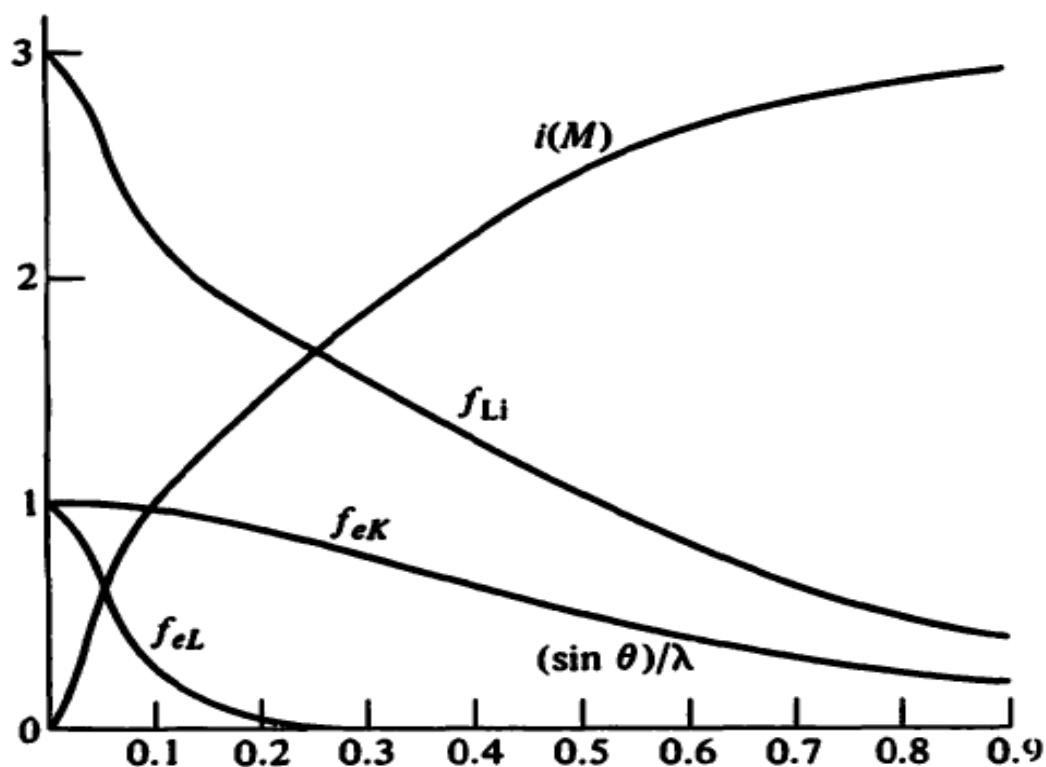


Рис.а.3.2 Значення f_{eK} , f_{eL} і $i(M)$ для допущеного розподілу заряду у нейтрального Li [6].

Вище описаний підхід є занадто спрощений. Для модифікованого розсіювання це є додаткова маленька добавка приходить з поперечної взаємодії між зарядовою густиною різних електронів. Це є також фактор Брайт-Дірака $R = \left(\frac{v'}{v}\right)^2$ де v' є частота модифікованого розсіювання і v є частота основного променя. Інтенсивність модифікованого розсіювання є отримане множенням $i(M)$ на Брайт-Дірак фактор R .

У загальному це є необхідним щоб обчислити різні частини від першого принципу. Таблиця атомного розсіювального фактору f_0 , а також для дисперсії

$\Delta f'$, $\Delta f''$ і для модифікованого розсіювання від атома є дано в інтернаціональній таблиці [7]. Для К електронів тільки, дисперсійні доданки $\Delta f'$, $\Delta f''$ є дані у James[8]. Дисперсійні доданки для всіх електронів протабульовані Dauben і Templeton[9].

б) Інфрачервона спектроскопія

ІЧ спектроскопія — різновид молекулярної оптичної спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 см^{-1}) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см^{-1}). На основі ІЧ спектрів можна проводити якісний та кількісний аналіз речовини. Інфрачервона спектроскопія дозволяє отримувати спектри речовини у всіх її агрегатних станах. Інфрачервона спектроскопія відбивання використовується при дослідженні твердих тіл, особливо монокристалів, застосовується для виявлення і оцінки фаз, вміст яких в руді та гірських породах перевищує 1-5 %. Вона — джерело інформації для вирішення таких питань кристалохімії, як будова складних комплексних аніонів, ізоморфних заміщень у мінералах тощо. Успішно використовується ІЧ спектроскопія для вивчення, міжфазної зони, ідентифікації і кількісних вимірювань промислових забруднень, аналізу в польових умовах, вивчення реакцій в атмосфері та ін.

б.1. Принцип методу. Головні характеристики ІЧ-випромінювання

ІЧ-спектроскопія базується на явищі поглинання хімічними речовинами інфрачервоного випромінювання з одночасним збудженням коливань молекул. Інфрачервоне випромінювання є електромагнітною хвилею та характеризується довжиною λ , частотою ν і хвильовим числом $\tilde{\nu}$, які пов'язані наступною залежністю:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

де c — швидкість світла, а n — показник заломлення середовища.

У спектроскопії поглинання, частковим випадком якої є ІЧ-спектроскопія, відбувається поглинання молекулами фотонів певної енергії, яка пов'язана з частотою електромагнітної хвилі через сталу Планка

$$E_p = h\nu$$

При поглинанні фотона відбувається збудження — збільшення енергії молекули: вона переходить із основного коливального стану E_1 в деякий збуджений коливальний стан E_2 так, що енергетична різниця між цими рівнями дорівнює енергії фотона[7].

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

Енергія поглинутого інфрачервоного випромінювання витрачається на збудження коливальних переходів для речовин у конденсованому стані. Для газів поглинання кванта ІЧ-випромінювання викликає коливальні й обертальні переходи.

6.1. Види та енергія коливань молекул

Коливальні рухи молекул визначаються їхніми внутрішніми, або коливальними, ступенями вільності. Кількість коливальних ступенів вільності та відповідних їм нормальних коливань дорівнює $(3n - 5)$ для лінійних молекул і $(3n - 6)$ для нелінійних молекул, де n — кількість атомів у молекулі. Наприклад, молекула води H_2O нелінійна та має 3 коливальних ступені вільності, а лінійна молекула водню H_2 — лише одну.

Коливання молекул можуть полягати у зміні довжин зв'язків (валентні коливання, ν) або кутів між зв'язками (деформаційні коливання, δ). Валентні коливання можуть бути симетричними та антисиметричними, а деформаційні коливання поділяються на ножничні, маятникові, віялові та крутильні. Для складніших молекул, в яких одна з частин, що коливається деформаційно, є набагато масивнішою за іншу,

деформаційні коливання частіше описують як площинні та позаплощинні. Коливання, які полягають в одночасній зміні кількох довжин зв'язків або валентних кутів, називаються скелетними.

Коливання молекул можуть бути описані з допомогою моделей гармонічного й ангармонічного осцилятора. З точки зору моделі гармонічного осцилятора, двохатомна молекула є двома масами m_1 і m_2 , з'єднаними пружною пружиною, що не має маси, з силовою сталою K . В такому випадку частота коливань атомів такої молекули вздовж лінії, що проходить через центри їхніх мас, дорівнює:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}; \nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}; \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

З цих виразів випливає, що спостережувана частота коливань двохатомного осцилятора залежить від силової сталої K , яка, в свою чергу, пов'язана з енергією зв'язку між двома атомами, а також від маси атомів, які беруть участь в коливанні. Для багатоатомних молекул коливання мають складніший характер і наближення гармонічного осцилятора не застосовне.

Потенціальна енергія гармонічного осцилятора пов'язана з відхиленням відстані між атомами X наступним чином:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} K X^2$$

Графік потенціальної енергії є параболою, симетричною відносно початкового положення атомів у стані спокою (r_e). Згідно з квантовою механікою, енергетичні стани молекули квантовані, тобто є дискретними. Подібні квантовані стани називають коливальними рівнями. Коливальні рівні розташовані один від одного на однаковій відстані, і їхню енергію можна обчислити з рівняння

$$E_i = \left(\left(\nu \right)_i + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \nu_i = 0, 1, 2, \dots$$

При $\nu_i = 0$ молекула перебуває на найнижчому коливальному рівні, і коливальна енергія в такому стані дорівнює $E = \frac{1}{2} h\nu$. Молекула завжди має цю енергію, її не можна відібрати. В наближенні гармонічного осцилятора дозволені лише переходи з $\Delta\nu = \pm 1$, тобто лише на сусідні рівні (правило відбору).

Більш точною є модель **ангармонічного осцилятора**. Ангармонічність проявляється, якщо величина дипольного моменту змінюється не пропорційно до зміщення атомів. Відмінність цієї моделі полягає в тому, що відстань між коливальними рівнями зменшується зі збільшенням номера рівня. Відхилення від гармонічності також збільшується знизу вгору. Енергія рівня у випадку ангармонічного осцилятора виражається як:

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h x_e \nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Ангармонічність коливань призводить до послаблення строгості правила відбору, внаслідок чого у спектрах можуть спостерігатися переходи з $\Delta\nu = \pm 2$ — обертони. Зазвичай, частота обертона потрапляє в область $2 \times \nu_1 - b$, де $b = 2\text{—}10 \text{ см}^{-1}$. Можливим є також виникнення комбінаційних, або складених, смуг, що мають частоту $\nu_1 + \nu_2$, де ν_1 і ν_2 — частоти якихось фундаментальних коливань молекули. Комбінаційна смуга з'являється при коливальних переходах зі збуджених станів. Зазвичай для конденсованого стану інтенсивність обертонів і комбінаційних смуг у 10—100 разів нижча, ніж основних, хоча можуть зустрічатися й винятки.

Якщо обертон або комбінаційна смуга збігаються за частотою з якимось фундаментальним коливанням, проявляється резонанс Фермі, який призводить до появи двох смуг поглинання приблизно однакової інтенсивності, в той час як очікується наявність лише однієї фундаментальної смуги. Іноді також відбувається змішування коливань з приблизно однаковою частотою: при цьому кількість коливань залишається такою ж, але вони проявляються при інших частотах і вже не можуть бути віднесені лише до одного зв'язку. Ускладнюючим фактором також є поява у спектрах тонкої структури, що

відповідає обертальним переходам (таке явище спостерігається лише для речовин у газоподібному стані).

6.2. Характеристичні коливання

Багатоатомні молекули мають $3n - 6(5)$ нормальних коливань, і в кожному такому коливанні беруть участь не пари атомів при одному зв'язку, а в тій чи іншій мірі всі n атомів молекули. Однак було експериментально встановлено, що для коливань деяких функціональних груп внесок «сторонніх» атомів і зв'язків достатньо малий, тому незалежно від оточення ці функціональні групи поглинають в обмеженому інтервалі частот. Цей факт дозволив шляхом порівняння багатьох спектрів співвіднести наявність у молекулі характерних фрагментів зі спостережуваними смугами поглинання. Такі смуги отримали назву *групових*, або *характеристичних*. За ними можна швидко й однозначно підтвердити наявність або відсутність у молекулі відповідних фрагментів.

Виникнення характеристичних коливань може відбуватися з двох причин:

1. Якщо характеристичне коливання стосується легкого атома, зв'язаного з важким, то практично увесь рух зосереджено саме на ньому, і вплив решти молекули на нього досить слабкий.
2. Коливання, що стосуються атомів дуже близької маси (наприклад, $C=O$, $C\equiv N$), слабо взаємодіють з коливаннями інших частин молекули.

Існують також менш визначені характеристичні коливання, які спостерігаються у порівняно ширшому інтервалі частот. Однак їхнє розташування у спектрі можна пояснити масою атомів, резонансом або електронними ефектами в молекулі.

6.3. Поглинання випромінювання

Зазвичай в експерименті прилад випромінює одночасно всі довжини хвиль інфрачервоного випромінювання, включаючи ближню ІЧ-область ($14\,000\text{—}4000\text{ см}^{-1}$), середню ІЧ-область ($4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$) та дальню ІЧ-область

($400\text{—}10\text{ см}^{-1}$). Поглинання випромінювання речовиною кількісно описується законом Бугера — Ламберта — Бера, а спектр отримується при побудові залежності пропускання (T , англ. *transmittance*, %) чи оптичної густини (D , англ. *optical density*) від довжини хвилі (частоти, хвильового числа).

Для того, щоб відбулося поглинання випромінювання, необхідне виконання двох умов. По-перше, поглинаються лише хвилі такої частоти, яка дорівнює частоті того чи іншого коливання молекули. По-друге, коливання повинно викликати зміну дипольного моменту молекули. Через це молекули, що не мають дипольного моменту (наприклад, H_2 , N_2 , O_2 , а також солі без ковалентних зв'язків і метали), не поглинають інфрачервоне випромінювання. Інтенсивність смуг в ІЧ-спектрі пропорційна до квадрата зміни дипольного моменту.

в) Оптичний спектральний аналіз

Оптичний спектральний аналіз — сукупність методів визначення складу (наприклад, хімічного) об'єкта, заснований на вивченні спектрів взаємодії речовини з випромінюванням: спектри електромагнітного випромінювання, радіації, акустичних хвиль, розподілу за масою та енергією елементарних частинок та інше. Спектральний аналіз ґрунтується на явищі дисперсії світла. Традиційно розмежовують:

- 1) атомарний та молекулярний спектральний аналіз
- 2) «емісійний» — за спектром випромінювання та «абсорбційний» — за спектром поглинання
- 3) «мас-спектрометричний» — за спектром мас атомарних чи молекулярних іонів.

в.1. Принцип дії

Атоми кожного хімічного елемента мають певні резонансні частоти, внаслідок чого саме на цих частотах вони випромінюють або поглинають

світло. Це призводить до того, що в спектроскопі на спектрах видимі лінії (темні або світлі) в певних місцях, характерних для кожної речовини. Інтенсивність ліній залежить від кількості речовини і її стану. У кількісному спектральному аналізі визначають зміст досліджуваної речовини за відносною або абсолютною інтенсивністю ліній або смуг у спектрах.

Якщо вузький пучок білого світла спрямувати на бічну грань тригранної призми, то, по-різному заломлюючись у склі, промені, з яких складається біле світло, дадуть на екрані райдужну смужку, що називається спектром. У спектрі всі кольори розміщені завжди в певному порядку. Світло поширюється у вигляді електромагнітних хвиль.

Кожному кольору відповідає певна довжина електромагнітної хвилі. Довжина хвилі світла зменшується від червоних променів до фіолетових приблизно від 0,7 до 0,4 мкм. За фіолетовими променями у спектрі лежать ультрафіолетові промені, які невидимі для ока, але діють на фотопластинку. Ще меншу довжину хвилі мають рентгенівські промені. За червоними променями знаходиться область інфрачервоних променів. Вони невидимі, але сприймаються приймачами інфрачервоного випромінювання, наприклад спеціальними фотопластинками.

Оптичний спектральний аналіз характеризується відносною простотою виконання, відсутністю складної підготовки проб до аналізу, незначною кількістю речовини (10—30 мг), необхідної для аналізу на велике число елементів. Атомарні спектри (поглинання або випуску) одержують переведенням речовини в пароподібний стан шляхом нагрівання проби до 1 000—10 000 °С. Як джерела збудження атомів при емісійному аналізі електропровідних матеріалів застосовують іскру, дугу змінного струму; при цьому пробу розміщують у кратері одного з вугільних електродів. Для аналізу розчинів широко використовують полум'я або плазму різних газів

Розрізняють атомний і молекулярний, а також якісний і кількісний спектральний аналіз. Атомний спектральний аналіз здійснюють за оптичними і рентгенівськими (пулюєвими) спектрами. Для молекулярного спектрального аналізу використовують молекулярні спектри поглинання в інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій областях спектру. Серед методів спектрального аналізу – атомно-абсорбційний аналіз, атомно-флуоресцентний аналіз, лазерний спектральний аналіз, метод рентгенівської (пулюєвої) флуоресценції, атомний емісійний та інші.

Спектральний аналіз широко застосовують в ряді галузей, зокрема металургії, геології, при розробці технологій збагачення корисних копалин тощо. В гірничій справі і геології – для встановлення хімічного складу гірських порід, руд, мінералів, технологічних проб у процесі їхнього збагачення і переробки, в геохімічних дослідженнях. Наприклад, атомний емісійний спектральний аналіз застосовується на всіх стадіях пошукових і розвідувальних робіт, при вивченні родовищ, в мінералогічних дослідженнях для визначення понад 70 елементів при їхньому вмісті в речовині від 10^{-4} - $10^{-5}\%$ до десятків % з можливістю одночасного визначення в кожній пробі до 40 елементів. Рентгенівська флуоресценція використовується для визначення елементів (з атомним номером понад 10) при концентраціях від $10^{-4}\%$ до десятків %. За спектрами люмінесценції заморожених розчинів досліджуваної речовини вдається визначити ароматичні сполуки з межами реєстрації $10^{-6}\%$. У геології нафти при вивченні їхнього складу, дослідженні мінералів і шліфів ефективно застосовується молекулярний спектральний аналіз.

г) Комбінаційне розсіювання

Раманівське розсіювання або комбінаційне розсіювання — непружне розсіювання світла, при якому частота розсіяної хвилі змінюється на величину частоти власних коливань молекули. Випромінювання на частоті меншій від частоти падаючої хвилі називається стоксовим. При стоксовому випромінюванні частина енергії поглинутого фотона йде на збудження

коливань у молекулі. Випромінювання на частоті більшій за частоту падаючої хвилі називається антистоксовим. При антистоксовому випромінюванні молекула віддає електромагнітному полю енергію свого коливання. Оскільки в аморфних матеріалах відсутній строго визначений імпульс збуджень то в цьому випадку за допомогою комбінаційного розсіювання світла можна отримати велику інформацію про коливальні спектри чим у кристалах. КР в аморфних тілах, визване коливаннями в границях ближнього порядку (високочастотне розсіювання), забезпечує інформацією про структурні одиниці, структурні зміни, які проходять під дією зовнішніх сил, являється добрим методом для визначення слідів кристалічної структури. В останні часи продемонстрована можливість Фур'є-спектроскопії КР, яка використовує випромінювання Nd-YAG лазера. Одною з проблем КР спектроскопії являється флуоресценція зразків, яка збуджується лазерним випромінюванням із видимої області, застосовується в традиційній КР спектроскопії. Інтенсивність флуоресценції як правило більш сильне за КР. При використанні метода Фур'є спектроскопії КР флуоресценція практично відсторонюється із-за відсутності електронних переходів на частоті Nd-YAG лазера (1,06 мкм). Слабке КР, визване ближнім ІЧ-випромінюванням Nd-YAG лазера може бути заміряне, оскільки були розроблені детектори з дуже високою квантовою ефективністю для вимірювань в ближній ІЧ області. Точність вимірювань в Фур'є спектроскопії КР дозволяє усереднювати сигнал і проводити обчислення спектрів. Крім того, в Фур'є спектроскопії всі частоти вимірюються одночасно на відміну від послідовного вимірювання, характерного для звичайної дисперсійної спектроскопії.

Використання ІЧ випромінювання Nd-YAG лазера дає також важливу перевагу при дослідженнях фотоструктурних змін в плівках ХСП методом КР, оскільки випромінювання світлом з такою довжиною хвилі не приводить до фотоструктурних змін в плівках ХСП (це являється серйозною проблемою при дослідженнях КР за допомогою, наприклад випромінювання Ar лазера, який визиває фотоструктурні зміни в плівках ХСП). Крім того застосування високочутливого детектора дозволяє при змінах КР в плівках потужності

лазерного випромінювання на рівні 10-15 мВт, що допомагає уникнути нагрів зразків при довгих вимірювань з великим числом сканування.

Раманівське розсіювання широко використовується для вивчення коливальних спектрів молекул, характеристики поверхні кристалів тощо.

1.2. Оптичні властивості тонких плівок ХСН

Основні області досліджень в області сучасних оптичних технологій включають

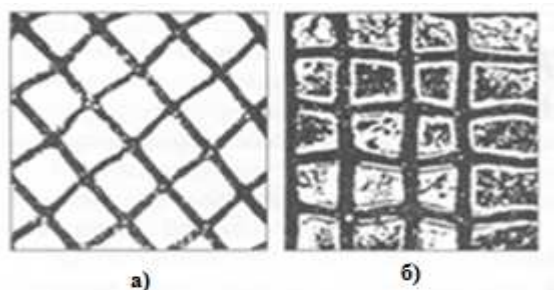


рис.1.2.1. Перші в світі зображення отримані на шарах ХСН[1]: а) шари Sb_2S_3 ; б) шари As_2S_3 ;

запис і зберігання інформації, ІЧ-оптику, оптичну сенсорику, голографію, дифракційну оптику і т.д. Розробка нових матеріалів, в тому числі і реєструючих середовищ, являється ключовим аспектом у всіх вище згаданих областях. До таких середовищ висуваються високі вимоги до роздільної здатності.



Рис.1.2.2. Перше в світі зображення отримане на системі ХСН-метал[2]

ХСН є одними з найбільш перспективних матеріалів. Вони широко досліджувалися протягом кількох десятиліть. Перші повідомлення про записи зображень з використанням тонких шарів (рис. 1.2.1, 1.2.2) ХСН були зроблені групою співробітників Інституту фізики напівпровідників НАН України [1,2]. Два виявлених явища: "фотографічна чутливість тонких напівпровідників шарів" [1] і

"фотографічна чутливість системи тонких шарів напівпровідника і металу" [2] лягли

в основу численних досліджень і розробок двох класів реєструючих середовищ: на основі шарів ХСН і систем ХСН-метал.

Фотоіндуковані зміни в шарах ХСН мають дві компоненти [3]: реверсивну і нереверсивну. У бінарних ХСН незворотні зміни дуже значні і перевищують оборотну компоненту. Використання шарів ХСН як неорганічного резисту для запису рельєфно-фазових голограм в основному пов'язано з незворотними змінами. Шари ХСН добре розчиняються в багатьох розчинниках. Після опромінення швидкості розчинення плівок ХСН змінюються, роблячи можливим отримання різноманітних поверхневих рельєфів.

Світлочутливість тонкоплівкових структур ХСН-метал в (основному срібло) визначаються фотостимульованою дифузією металу в напівпровідник[10]. В процесі і як результат процесу експонування таких структур в місцях експонування срібло проникає в шар ХСН, утворюючи фототолерований шар. Властивості такого шару значно відрізняються від властивостей початкового шару ХСН, а також шару металу. Зокрема фототолеровані ХСН мають високу хімічну стійкість по відношенню до лужних травителів, які легко розчиняють вихідні шари ХСН. Це дає можливість створювати рельєфні зображення, що відображають розподіл актинічного випромінювання.

1.3. Структура ХСН As-S

Бінарні сполуки миш'яку можуть існувати як в кристалічному так і в аморфному, склоподібному стані. Стекла складів As-S отримуємо методом термічного осадження. Для них характерна широка область склоутворення (рис.1.3.1)[3,11].

Особливістю склообразного (аморфного) стану являється збереження ближнього порядку (в границях 0,3–0,5 нм локальна атомна структура в кристалах і аморфних середовищах однакова). Для аморфних твердих тіл переважно з ковалентними зв'язками ближній порядок описується локальними координаційними многогранниками, наприклад, пірамідальні структурні одиниці AsS_3 в As_2S_3 . Параметр який описує топологічний ближній порядок являється координаційне число N_c ближніх сусідів атомів типу j круг атома типу i , взятого за початок відліку відносно довжини зв'язку з ближнім сусідом. Тут впливає відмітити, що в такому визначенні ближнього порядку відсутня інформація про особливості зв'язування таких локальних структурних одиниць, крім інформації заключеної в значеннях координаційних чисел.

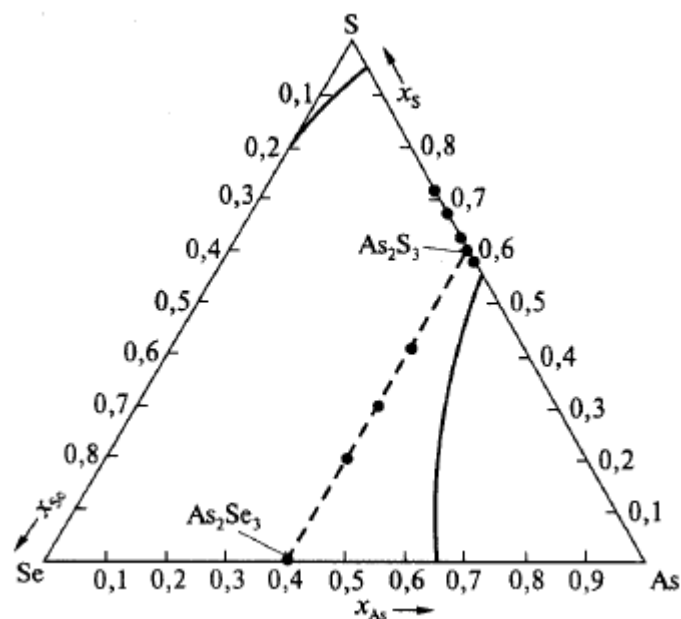


Рис.1.3.1. Области стеклоутворення в системі As-S-Se [3,17].

В більшості аморфних матеріалів і особливо в халькогенідних стеклах порядок зберігається і на відстанях більших, які характеризують ближній порядок. На основі цього був визначений новий тип порядку – середній порядок, який урахує особливості зв'язування основних структурних одиниць. Область існування середнього порядку покладається в границях 0,5 – 1 нм. Середній порядок визначається типом зв'язування основних структурних одиниць, а також їх відносної орієнтації. Для неупорядкованих середовищ характерно відсутність далекого порядку (трансляційної симетрії).

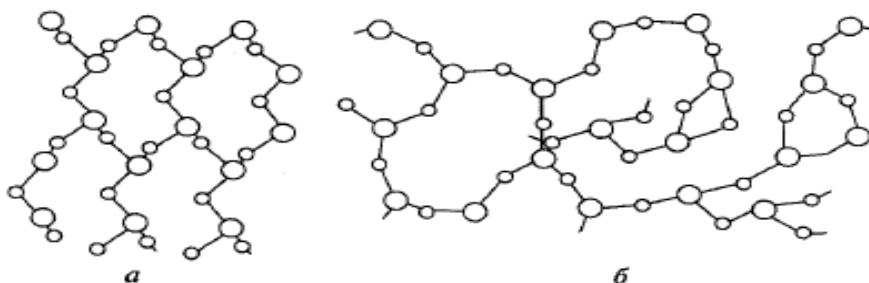


Рис.1.3.2. Шарувата структура (вздовж осі) кристалічного As_2S_3 (а) і структура неупорядкованої сітки склообразного As_2S_3 (б)[3,11]: O – As, o – S.

В природі зустрічається кристалічний мінерал аурипігмент As_2S_3 являється шаруватим кристалом (рис.1.3.2)[3]. Кожний атом As ковалентно зв'язаний з трьома з трьома атомами сірки в пірамідальній одиниці $\text{AsS}_{3/2}$, кожний атом сірки зв'язаний з двома атомами As. Міжатомні відстані As–S відносно мало розрізняються. Сильні ковалентні зв'язки формують шари, зв'язані між собою більш слабкою міжшаровою вандервальсівською взаємодією. Така структура визначає анізотропію властивостей кристала в площині шарів.

При описі структури халькогенідних стекол використовуються різні моделі. В моделі сітки з випадковими ковалентними зв'язками покладається, що розподіл типу зв'язків (на прикладі стекол типу A_xB_{1-x}) являються статистичними і визначаються координаційними числами N_a і N_b і відносними концентраціями x , $1-x$ атомів типу A і B відповідно. Модель випадкової ковалентної сітки допускає утворення зв'язків типу A–A, B–B, A–B для всього інтервалу складу крім $x=0$ і $x=1$. При такому підході не ураховується відносні енергії зв'язку. Структура стекол As-S(Se) в основному описується в рамках моделі хімічної упорядкованої сітки. В цій моделі покладається, що для ХСП складів As-S(Se) виконується відоме правило ковалентного зв'язку: кожний атом зв'язаний з оточуючими атомами $8-N$ зв'язками, де N – валентність даного атому. Для з'єднань A_xB_{1-x} в моделі хімічно упорядкованої сітки передбачається, що із можливих зв'язків (A–B, A–A, B–B) гетерополярний зв'язок A–B являється найбільш сильний і вигідний. В з'єднанні As_2S_3 відповідному стехіометричному складу, будуть присутні тільки зв'язки As–S. Ці з'єднання відповідають умові максимальної хімічної стабільності, оскільки хімічна упорядкованість в них відповідає взаємному насиченні зв'язків різнорідних атомів у ближньому порядку. Середнє координаційне число \bar{n} часто використовується для характеристики властивостей стекол і визначається відношенням[3]:

$$\bar{n} = \frac{\sum_m n_m r_m}{\sum_m r_m} \quad (1.3)$$

де n_m – число атомів, які мають координацію $T_i = \frac{T_M T_m}{T_M + T_m}$.

Для таких з'єднань середнє координаційне число $\bar{m}=2,4$ $((3 \cdot 2 + 2 \cdot 3)/5$; $m_{As}=3$, $m_{S(Se)}=2$). При наявності залишку сірки в As–S (As–Se) з'єднання містить зв'язки S–S (Se–Se), а у випадку залишку миш'яка – зв'язки As–As.

Для стекол As-S можна виділити молекулярні структурні одиниці в якості базисних структур (оскільки ближній порядок зберігається), з'єднання яких складають матрицю скла. Тригональна структура $AsS_{3/2}$ зображує таку молекулярну комірку для стекол розрізу As–S. Кут між гранями такої комірки близький до 96° . Невеликі зміни довжин зв'язку і кутів між ними, проявляються вже у другій координаційній сфері, приводить до ізоτροпії і повному розрушенню дальнього порядку. Якщо в стеклі є надлишок халькогена, то структура його може бути представлена у виді молекулярних одиниць $(AsS_{3/2})$ зв'язаних або безпосередньо або за допомогою додаткових атомів сірки. Можливо також і наявність дискретних молекулярних утворень, не зв'язаних з основною решіткою. В стеклах з надлишком миш'яку кількість можливих базисних структур зростає, оскільки число зв'язків атома миш'яку більше чим у атома халькогена. Базисними структурними одиницями стекол As_xSe_{1-x} As_xS_{1-x} є $AsS_{3/2}$.

Плівки ХСН отримані вакуумним осадженням відрізняються по структурі від масивних зразків. Наявність пор (пустот) зменшує густину плівок ХСП в порівнянні з масивними стеклами, крім того в свіжонанесених плівках присутні нестехіометричні молекулярні структурні фрагменти з гомополярними зв'язками.

Висновки до розділу 1

Використовуючи халькогенідні плівки в якості фоточутливих матеріалів на яких можна записати інформацію тобто відбуваються фотоструктурні зміни. Інше використання це в якості провідника тобто для передачі інформації в якості оптоволокна. Розглядаючи методи досліджень для халькогенідних плівок систем і використовуючи XRD – аналіз для стекол це є потужний метод

дослідження структури аморфних тіл. Описуючи структуру цих матеріалів в яких спостерігається тільки ближній порядок можемо зробити висновок що ці плівки і стекла As-S - аморфні тіла.

2.ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ As–S та As₂S₃ легованих сріблом

2.1. Виготовлення халькогенідних стекол As–S

2.1.1. Синтез халькогенідних стекол

Стеклоподібні напівпровідникові сплави синтезуються, як правило з елементарних речовин високого ступеня чистоти. Синтез проводиться у вакуумованих (10^{-3} – 10^{-4} мм.рт.ст.) кварцевих ампулах. Режими синтезу різні і залежать від температури плавлення компонентів стекла, пружності парів і т.д. Так, склоподібні сплави систем As-S синтезуються при температурі 700 °C. При цій температурі сплави витримуються 4-6 год. Для кращої гомогенізації сплавів застосовувалося вібраційне перемішування[13].

Все сплави, які містять германій(температура плавлення 936 °C), синтезуються при 900-950 °C. У сплавів, які містять кремній, температура синтеза збільшується до 1150 °C. При синтезі сплавів, які містять селен, температура в печі піднімається неперервно до максимальної зі швидкістю 3-4 в хвилину і розплави витримуються при цій температурі протягом 4-6 год. Синтез сплавів, які містять сірку, звичайно проводиться в дві стадії. Спершу ампули в печі нагріваються зі швидкістю 3-7 в хвилину до температури 450-600 °C. Під час попереднього нагріву починаються процеси плавлення сірки і взаємодії сірки з миш'яком з утворенням As₂S₃. При 450-600 °C ампули витримуються в печі протягом 4-5 год. За цей час закінчуються процеси утворення і плавлення сульфїду миш'яка і проходить часткове розчинення в розплаві більш тугоплавких компонентів, наприклад германія. Якщо температуру збільшувати неперервно, то пружність парів сірки, які не встигли прореагувати, стає настільки великою, що можуть пройти розриви ампул. На

другій стадії швидкість нагріву ампул до максимальної температури складає 3-4 в хвилину. В залежності від складу розплав і його кристалічної можливості застосовуються різні режими охолодження розплавів. Наприклад, в режимі повільного охолодження сплави охолоджують протягом 10-12 год. разом з виключеною пічкою. Цей режим має серйозні недоліки: при повільного охолодження розплавів встигають знову відновитися всі зв'язки, які були розірвані в рідкому стані; усуваються натяги, які можуть виникати при швидкому охолодженні. Але більш суттєвий недолік заключається в тому що, при більш повільному охолодженні проходить покрокове охолодження зміни структури, відповідаючи розплав і утворюється складна не завжди відтворена рівновага структурних утворень, які відображаються на фізико-хімічних властивостях отриманих сплавів. При цьому краще проводити охолодження розплавів швидко, шляхом витягнення ампул на повітря(закалювання на повітрі), щоб по можливості зберегти визначену структуру скла, приблизно відповідаючи будові розплав при температурі синтезу. Для відновлення порушених зв'язків, зняття напружень в склі і ін. проводиться додатковий відпал скла при температурах, які лежать нижче температури кристалізації стекол даного складу.[13]

2.1.2. Осадження плівок термічним методом

Найпростішим методом отримання тонких плівок халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) є вакуумне термічне напилення. Вихідний матеріал, звичайно наважка скла, нагрівається шляхом резистивного нагрівання в виводі електронним бомбардуванням, отримані пари конденсуються на підкладці. Головна проблема для багатокомпонентних систем полягає в тому, що неконгруентне випаровування приводить до отримання плівок з складами, що відрізняються від вихідного масивного скла. Цю проблему можна вирішити застосуванням вибухового напилення. Температура підкладки має суттєвий вплив на структуру конденсату, також

важливою є орієнтація підкладок по відношенню джерела випаровування. Схема процесу нанесення показана на рис.2.1.1.



Рис.2.1.1 Схематичне представлення системи термічного нанесення. При термічному нагріванні через човник пропускається струм що нагріває із склом до потрібної температури.

Швидкості нанесення звичайно знаходяться в межах 0.1-1 мкм/хв. Нанесення з парової фази впливає на структуру свіжонапианих плівок, які є суттєво відмінними від структур вихідних стекол. Окрім цього треба приймати до уваги, що і склад отриманих плівок може відрізнятися від складу вихідного скла.

2.1.3. Вимірювання спектрів пропускання

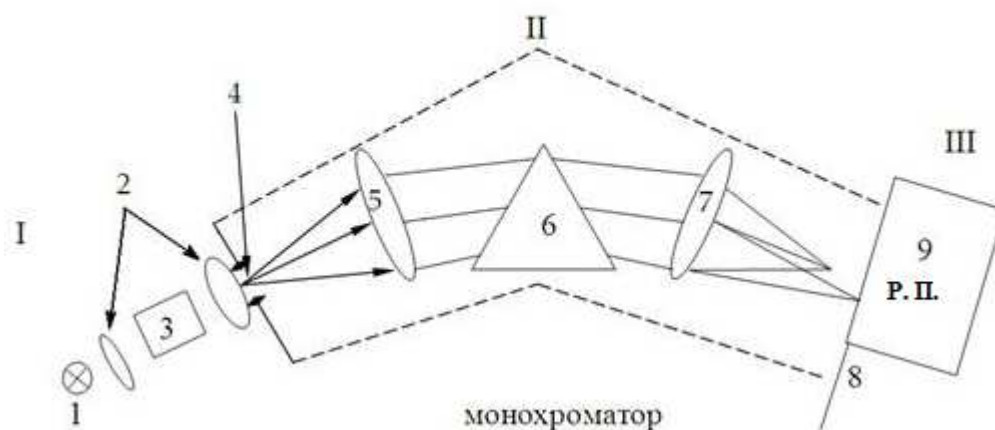


Рис.2.1. 3 Схема спектрального пристрою

Спектри пропускання для зразків $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$, $As_{38}S_{62}$ були отримані

звикористанням спектрофотометра Jasco–570. Оптичне пропускання плівок As–S та систем вимірювали при нормальному падінні в діапазоні 0,3–2,5 мкм при кімнатній температурі. Товщина плівок складала від 500нм-3,5мкм. Принципова схема використаного спектрального приладу представлена на рис.3. складається із трьох частин: освітлювальної – I, спектральної(оптичної) – II, і реєструючої частини – III. В освітлювальну частину входить джерело світла – 1 і конденсорні лінзи або дзеркала – 2 що рівномірно освітлюють вхідну щілину приладу – 4. В кюветі – 3 встановлюється реєструюче середовище. Спектральна частина монохроматора містить вхідний об’єктив 5 і дисперсійну систему – 6, вихідний об’єктив – 7. В фокальній площині 8 встановлюється реєструючий пристрій –9.

2.2. Оптичні властивості. Метод Сванпула

При дослідженні оптичних властивостей плівок часто застосовується проста методика визначення оптичних констант в області слабого поглинання і прозорості з використанням даних вимірювання пропускання. Оптичні сталі були отримані зі спектрів пропускання методом Сванпула [14]. Розглянемо тонку поглинаючу плівку на товстій прозорій підкладці, як показано на рис.2.2. Плівка має товщину d комплексний показник заломлення $n=n - ik$, де n – показник заломлення, k – коефіцієнт екстинкції, який зв'язаний з коефіцієнтом поглинання $k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$.

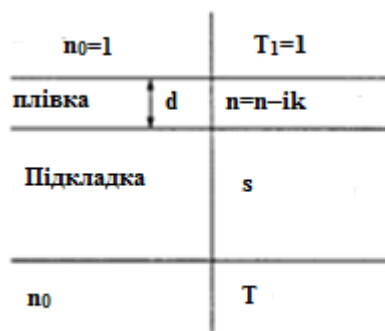


Рис.2.2. тонка поглинаюча плівка на товстій прозорій підкладці

Прозора підкладка має товщину в декілька порядків більше чим d і має показник заломлення s , і показник поглинання $\alpha_s = 0$. Показник заломлення навколишнього середовища $n_0 = 1$. При обчисленнях T необхідно приймати в увагу всі многократні відображення на трьох границях розділу. Спектр пропускання рис.2.2.1[3] може бути розділений на чотири області. В області прозорості $\alpha = 0$ і пропускання визначається n і s через многократні відбивання. Пропускання підкладки у відсутності плівки без урахування інтерференції дається добре відомим виразом[3]:

(2.2)

$$R = \left(\frac{s-1}{s+1} \right)^2 \quad (2.2.1)$$

(2.2.2)

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.3)$$

Основне рівняння для інтерференційних смуг має вигляд:

$$2n_2d_2 = m\lambda, \quad (2.2.4)$$

де m – ціле число для максимумів і напівціле число для мінімумів. Рівняння містить інформацію про добуток n_2 і d_2 і неможна отримати інформацію окремо про n_2 чи про d_2 при довільному використанні одного із цих рівнянь.

Пропускання T для випадку рис.2.2.1. являється складною функцією $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$ і дається виразом[3]:

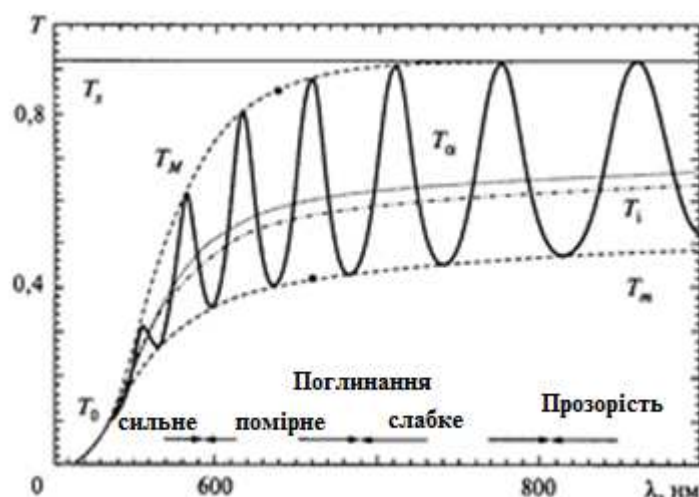


Рис.2.2.1. Спектр пропускання T тонкої поглинаючої плівки на товстій прозорій підкладці [3].

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x - D'x^2}, \quad (2.2.5)$$

де $A' = 16s(n^2 + k^2), B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2],$

$$C' = \frac{1}{2} \left(\frac{n-1}{n+1} + \frac{k}{n+1} \right) \left(\frac{n-1}{n+1} + \frac{k}{n+1} \right) - \frac{2k}{n+1} \cos \varphi, \quad D' = \frac{1}{4} \left(\frac{n-1}{n+1} - \frac{k}{n+1} \right)^2 - \frac{k^2}{(n+1)^2} \cos^2 \varphi$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-s^2) + k^2], \varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, x = \exp(-\alpha d), \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}.$$

Якщо s – відомо, то більш зручно переписати дане рівняння, використовуючи позначення $n(\lambda)$ і $k(\lambda)$, виді залежності $T=T(n,x)$ і покласти $k=0$. [3]

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (2.2.6)$$

де $A = 16n^2s, B = (n+1)^2(n+s^2), C = 2(n^2-1)(n^2-s^2), D = (n-1)^2(n-s^2)$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, x = \exp(-\alpha d), \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Екстремуми інтерференційних смуг можуть бути записані у виді[3]:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.2.7)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2.2.8)$$

За методом Сванпула показник заломлення для сильного та помірного поглинання обчислюється[3]:

$$n_1 = \left[N_1 + (N_1^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.2.9)$$

$$\text{де } N_1 = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$$

де T_M, T_m максимум, мінімум спектра пропускання на певній довжині хвилі.

З іншої сторони необхідно знати значення показника заломлення підкладки який отримаємо з спектру пропускання T_s , знаходимо відомого рівняння[3]:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.10)$$

Після обчислення показника заломлення n_1 з нашого рівняння, це буде наше перше початкове наближення (оцінка), після цього обчислюємо d_1 :

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 n_{11} - \lambda_2 n_{22})} \quad (2.2.11)$$

де n_{11}, n_{22} – показники заломлення для двох сусідніх максимумів чи мінімумів у λ_2 , тоді знаходимо наше перше наближення m_0 , далі оцінюємо наше число m тобто напівціле відповідає мінімуму (у різних статтях по-різному) і ціле максимуму (у різних статтях по-різному) тоді d_2 ми обчислюємо з інтерференційного рівняння, після цього знаходимо середню товщину, і після цієї процедури обчислюємо n_2 – кінцевий показник заломлення плівок As-S.

Коефіцієнт поглинання α може бути обчислений за формулою[15]:

$$\alpha = \frac{1}{d_2} \ln x \quad (2.2.12)$$

де d_2 – товщина плівки, а x – є поглинання яке дає відому формулу[16]:

$$x = (P + [P^2 + 2QT_1\alpha(1 - R_1R_2)]/Q \quad (2.2.13)$$

$$\text{де} \quad P = (R_1 - 1)(R_2 - 1)(R_3 - 1) \quad (2.2.14)$$

$$\text{і} \quad Q = 2T(R_1R_2 + R_1R_3 - 2R_1R_2R_3) \quad (2.2.15)$$

R_1, R_2, R_3 – коефіцієнти відображення повітря–плівка, плівка–підкладка і підкладка–повітря дають відповідні формули:

$$R_1 = \left[\frac{1-n}{1+n} \right]^2 \quad R_2 = \left[\frac{n-s}{n+s} \right]^2 \quad \text{і} \quad R_3 = \left[\frac{s-1}{s+1} \right]^2$$

$$\text{У спектральній області:} \quad T\alpha = (T_M T_m)^{\frac{1}{2}}$$

Оптичним властивостям ХСН присвячені різні дослідження. Для більшості халькогенідів край власного поглинання знаходиться у видимій чи ближній ІЧ–

області спектру. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання α описується

правилом Урбаха при значеннях α до $\approx 10^3 \text{ см}^{-1}$:

$$\alpha = \alpha_0 \exp[\beta - (E_g - h\nu)] \quad (2.2.16)$$

де α_0, β – постійні; $h\nu$ – енергія фотона.

Спектральна залежність, яка відповідає непрямим безфононним переходам(не виконується правило відбору по квазіімпульсу) між параболічними краями валентної зони і зони провідності, спостерігається при більш високих значеннях коефіцієнта поглинання [3]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2 \quad (2.2.17)$$

де C – константа.

Значення E_g отримані при апроксимації експериментальних результатів за допомогою даного виразу (його часто в англійській літературі називають залежністю Тауца), широко використовується як параметр ширини оптичної щілини. Оптична ширина забороненої зони визначається часто в другими способами. Так в ряді робіт за ширину забороненої зони приймали енергію фотонів, для яких коефіцієнт поглинання $\alpha \approx 101 \text{ см}^{-1}$ або 10^3 см^{-1} і інші.

В роботі розглядаються оптичні властивості ХСН таких модельних складів як As–S. Було виявлено, що оптичні постійні дуже сильно залежать від умов приготування зразків, а також від їх наступної історії. Цим в крайній мірі обумовлений широкий розкид приведених в літературі даних з оптичних властивостей ХСН, і у випадку ширини забороненої зони.

Дальше по методу ми маємо описати нашу дисперсію. Дисперсія дійсної частини комплексної діелектричної проникності плівок As–S в області прозорості добре описуються одноосциляторною моделлю ф-ла Вемпла Ді-Доменіко [17,18]:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} \quad (2.2.18)$$

де $E = h\nu$ – енергія фотона; E_0 і E_d – параметри одноосциляторної моделі.

І цьому виразі E_0 визначає положення ефективного осцилятора, зв'язаного з середньою енергетичною щільною. E_d – дисперсійна енергія, характеризуюча

силу міжзонних переходів. Формула була успішно використана для аналізу результатів вимірювань дисперсійних даних більш чим в 100 різних матеріалах, як ковалентних так і іонних, кристалічних і аморфних. Апроксимація одноосциляторної моделі до низькоенергетичної границі дає значення $\varepsilon(0)$ – оптичну діелектричну проникність. Згідно, формули $\varepsilon(0)$ визначається[3]:

$$\varepsilon(0) = n^2(0) = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (2.2.19)$$

Параметри E_0 і E_d – одноосциляторної моделі шарів As–S визначені із залежності $(n^2-1)^{-1}$ від E^2 , по нахилу $(E_0 - E_d)^{-1}$ в перетину E_0/E_d з віссю координат.

Параметр E_d впливає простому емпіричному відношенню:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_s \quad (2.2.20)$$

де $\beta = 0,37 \pm 0,05$ для ковалентних кристалічних і аморфних матеріалів і $0,26 \pm 0,04$ для іонних (галогеноїди і більшість оксидів), N_c – координаційне число найближчого до аніону сусіднього катіона, Z_a – формальна хімічна валентність аніона, N_s – ефективне число валентних електронів на аніон.

Танака [18] відмічав розумність застосування пропорційності $E_d \approx N_c$ для аморфних систем As–S, для яких $N_c \sim 3$ $Z_a = 2$ для сірки. Така зміна стане зрозумілою, якщо прийняти в увагу, що структура напилених тонких плівок декілька відрізняється від структури масивного скла. Структуру напилених плівок As–S можна представити у виді матриць, в основному які складаються з пірамідальних одиниць $AsS_{3/2}$. Ця матриця містить також значну кількість фрагментів As_4S_4 , S_2 , S_n , які містять неправильні As–As і S–S зв'язки. Також можуть присутні і інші дефекти, пори, пустоти. Під час опромінення полімеризація приводить до зменшення числа гомополярних зв'язків і дефектів,

що приводить до збільшення N_c . Це знаходиться за результатами комбінаційного розсіювання в таких шарах.

2.3. Дослідження некристалічних структур рентгеноструктурним методом

2.3.1. Некристалічний твердий стан (аморфний або склоподібний)

Що стосується відносного зсуву атомів один до одного, то тверде тіло може приймати два принципово різні структурні стани: упорядковані (кристалічні) або неупорядковані (некристалічні, аморфні або склоподібні).

У кристалічному стані компоненти (атоми, молекули) розташовані в сітчастій структурі, що має трансляційну симетрію. У даному випадку можна визначити структурну будову, так звану елементарну комірку, яка може відтворити всю мережу через трансляційну симетрію. Елементарна клітина матиме лише обмежену кількість складових, з добре відомими позиціями всередині клітини [19, 20].

Справжній кристал буде відрізнятися від ідеальної кристалічної структури, що представляє недоліки. У некристалічному стані складові атоми або молекули більше не розташовуються в періодичній структурі. Там буде відсутність трансляційна симетрія[21, 22]. Треба помітити, що нелегко знайти скалярний параметр що характеризує ступінь кристалічності або некристалічності (порядок-розлад) структури. Причиною цього є те, що на одному кінці шкали є всі можливі ідеально впорядковані кристалічні структури, а на іншому кінці шкали - практично необмежена кількість неупорядкованих структурних конфігурацій. Тому можливі переходи безпорядкованого порядку не є унікальними явищ. Саме ця особливість існування кількох метастабільних станів некристалічної структури дає можливість цікавих фотоіндукованих явищ, які не відповідають в кристалічному стані.

Якщо трансляційна симетрія структури втрачається, то що залишається - це не загальний розлад, хаос, а особливий тип, який називається найближчим порядком (SRO). Це описує та характеризує структуру на відстані однієї довжини зв'язку. Це перша координаційна сфера, кількість і відносні позиції перших сусідів будуть збережені через такий же тип і тип хімічного зв'язку, як у кристалічному стані. Ось чому (SRO) описує майже ідеальну кристалічну локальну структуру, що відповідає першій координаційній сфері.

У деяких халькогенідних композиціях спостерігається особливий тип порядку (MPO), що виражає трансляцію ближнього порядку на більш довгі відстані через наступні 2-3 структурних сусідів [23, 24].

Еліотт запропонував класифікацію для різних типів порядку:

- ближній порядок (SRO, 0,3-0,5 нм),
- Середній порядок (MPO, 0,5-0,8 нм), і
- Далекий порядок (LRO, 0,8-1 нм).

Аморфний стан (AC)(від грецького *amorphus* - безформний) – твердий некристалічний стан речовини, який характеризується ізотропією властивостей і відсутністю точки плавлення.

Аморфні матеріали (AM) при збільшенні температури відбувається процес зм'якшення і переходить в рідкий стан покроково. Ці особливості обумовлені відсутністю в AM, у різниці від кристалічних матеріалів, так званого дальнього порядку (*long-range order*) в розміщенні атомів (кристалічної решітки) – строгої періодичності, які повторюються в просторі одного і того ж елемента(атома, групи атомів, молекули і т.д.).

Атомна структура кристалічного і аморфного твердого тіла

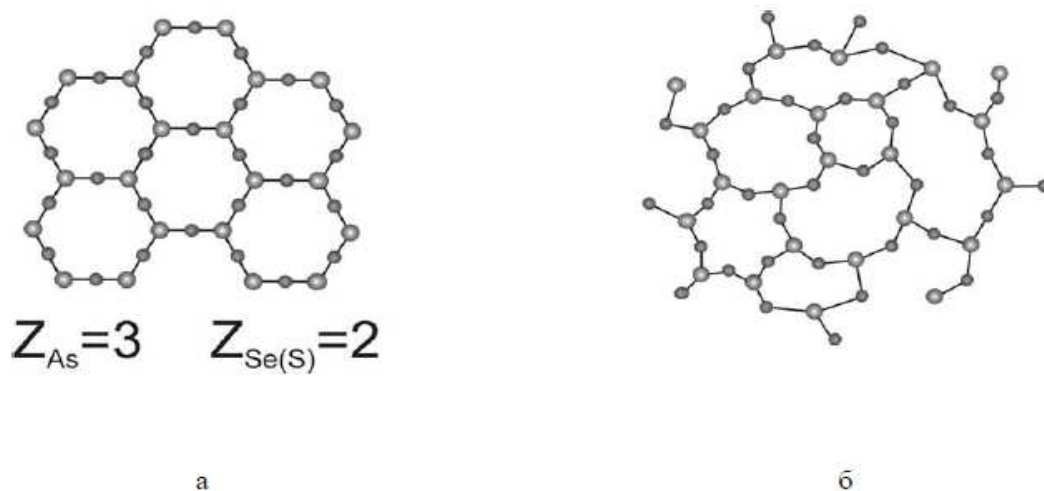


Рис.2.3.1. Проекція на площину структури з'єднання As_2S_3 в кристалічному а) аморфному б) стані

В той же час в АМ існує узгодження в розміщенні сусідніх частинок – так названий ближній порядок (short-range order), який спостерігається в границях першої координаційної сфери і по крокові втрачається при переході до другої і третьої координаційної сфери. Тобто з відстанню узгодження в розміщенні атомів зменшиться і через 0,5 – 1 нм зникне.

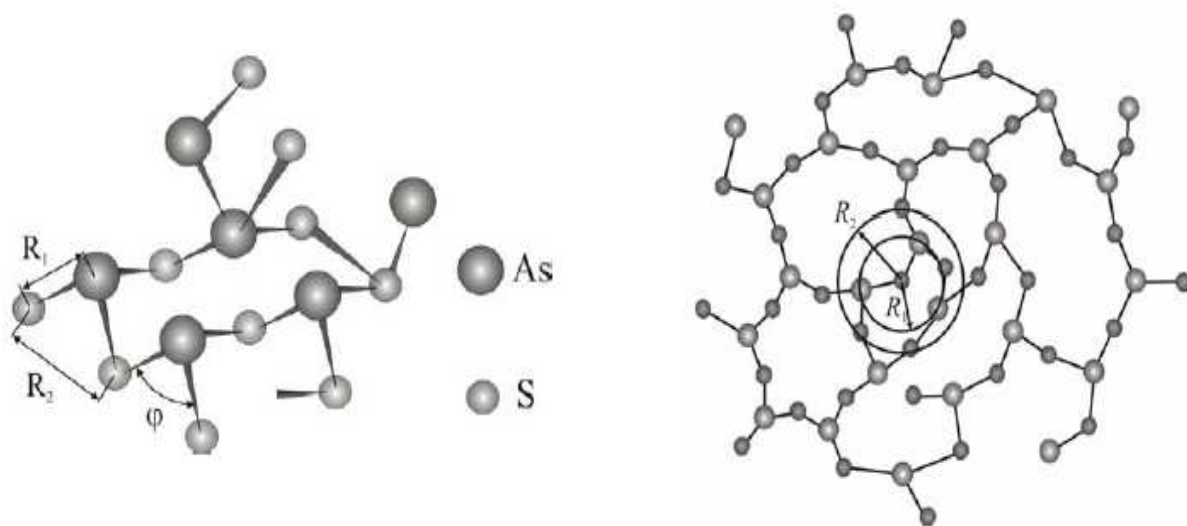


Рис.2.3.2. Ближній порядок атомної структури в аморфному стані As_2S_3

В аморфних матеріалах існує і так званий середній порядок (medium-range order) в розміщенні атомів. В найбільшому розумінні під середнім порядком розуміють міжатомні кореляції або визначені закономірності у

взаємному розміщенні атомів на відстанях, які перевищують радіуси перших координаційних сфер, тобто за границями ближнього порядку.

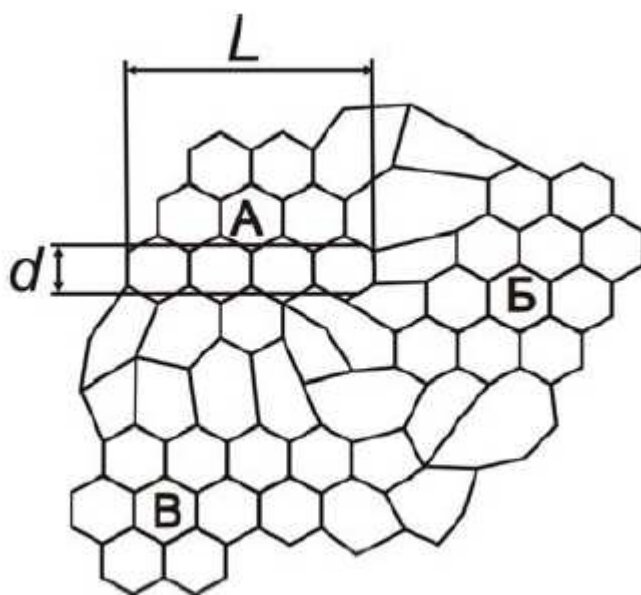


Рис.2.3.3. Середній порядок атомної структури в аморфному матеріалі(модель)

Ближній порядок характерний і для рідин, але у випадку рідини проходить інтенсивний обмін місцями між сусідніми частинками, який затрудняється по мірі зростання в'язкості. Тому тверді тіла в АС прийнято розглядати як переохолоджена рідина з дуже високим коефіцієнтом в'язкості. Іноді в саме визначення включають рідину.

Стеклоподібний стан – АС речовини, формується при затвердінні переохолодженого розплаву. Зворотність переходу з склоподібного стану в розплав в склообразний стан (стеклування) являється головною особливістю, яка відрізняє склоподібний стан від інших АС.

Термодинамічно-стійким твердим станом речовини при низьких температурах являється кристалічним станом. Однак в залежності від властивостей частинок кристалізації можуть вимагати більше або менше часу – молекули повинні встигнути при охолодженні речовини "вибудуватися". Іноді цей час буває настільки великим, що кристалічний стан практично не

реалізується. Звичайно АС утворюються при швидкому охолодженні розплаву. Іноді також саме швидке охолодження недостатнє для того щоб помішати утворенню кристалів.

В природі АС (опал, обсидіан, бурштин, смоли) менше розповсюджені, чим кристалічний стан. В АС можуть знаходитися деякі метали і сплави в тому числі металічні стекла, напівпровідники, діелектрики, а також полімери. Структура аморфних полімерів характеризується ближнім порядком і розміщення зерен або сегментів макромолекул, швидко зникають по мірі їх віддалення один від одного. Молекули полімерів як би утворюють "рій", час життя якого дуже великий із-за великої вязкості полімерів і великих розмірів молекул.

Аморфний стан речовини займає особливий стан серед відомих агрегатних станів матерії: газ, плазма, рідина, тверде тіло. При переході газа в рідинну поступальний рух молекул сильно обмежується і сповільнюється, а сили притягання між ними зростають, обумовлюючи утворення відносно міцно звязаних груп частинок. Теплове коливання частинок рідини з частотою $f=10^{12}-10^{14} \text{ c}^{-1}$ приводить до їх зіткнення, хоча і незначному зміщенню відносно один одного. Це і обумовлює текучість рідини. Степінь текучості залежить не тільки від інтенсивності коливань частинок, але й від характеру і величини міцності хімічних звязків між ними. Останнє і являється основною причиною, яка обумовлює перехід рідини в упорядкований кристалічний або невпорядкований аморфний (стеклоподібний) стан.

Загальним для кристалічного і аморфного стану являється відсутність поступального переміщення частинок і збереження, в основному, тільки їх коливального руху навколо положення рівноваги. Основна відмінність між кристалічним і аморфним станом речовини заключається в тому що наявність хімічної і геометрично правильної решітки у кристалів і відсутності далекого порядку в розміщенні атомів у аморфних речовин.

Таким чином, кристали мають дальній порядок, у аморфних речовин дальній геометричний порядок відсутній. Для переходу речовини із рідкого стану в кристалічний стан необхідно перегрупувати безпорядкове розміщення частинок, характерних для рідини, в упорядковану систему. Цей процес значно ускладнюється і уповільнюється, якщо частинки неоднорідні, а амплітуда їх теплових коливань незначна. Величина амплітуди теплових коливань частинок істотно залежать від природи хімічного зв'язку між ними, а остання визначається хімічним складом речовини. Ці ж фактори говорять про остаточний вплив на перехід рідини в аморфний стан або кристалічний стан.

Аморфний і склоподібний стан речовини володіє в порівнянні з кристалічною фазою того ж складу більш високим запасом енергії. Після плавлення кристалічного твердого тіла в області, характеризується наявністю ближнього порядку, продовжує існувати в якості структурних фрагментів розплаву. Але часто при переході в рідкий стан проходять структурні зміни вже у 1-й координаційній сфері. При розтворенні, а також при більш високих температурах, перш за все в газовій фазі, в результаті розміщення утворюються, як правило, більш маленькі структурні фрагменти. Далекий порядок зникає вже при плавленні.

Аморфні(склоподібні) тверді речовини можна отримати із рідкого агрегатного стану(із розплавів або розчинів) або із газової фази в тому випадку, якщо вдасться перешкодити процесам зародкоутворення і кристалізації. При цьому більш висока вільна енергія розплаву, розчину або газової фази, по крайній мірі частково зберігається і при затвердінні. В цьому сенсі говорять про процес заморожування. В той же час і кристалічні тверді тіла при підводі до них енергії можуть бути переведені в аморфний (склоподібний) стан, минаючи рідку і газову фазу. Стекла можуть бути отримані шляхом швидкого охолодження розплаву(1) або із розплаву шляхом висушування гелів(2). Процеси охолодження із розплавів часто ведуть до утворення аморфних осадків(3), як, наприклад, у випадку червоного аморфного селену, сульфідів

миш'яку, германію, олова і багато інших металів чи оксидів металів. Електролітичним осадженням при високих густинах струму отримують аморфні шари.

В порівнянні з оксидними стеклами, халькогенідні стекла, характеризуються найгіршими механічними властивостями і пониженою термічною стійкістю, але в той же час вони мають більш високий коефіцієнт термічного розширення, термічний коефіцієнт показника заломлення і відносно пружно-оптичну константу. При цьому прозорість для ІЧ променів помітно зсунута в область більш довгих хвиль. (тобто в дальню ІЧ-область), що пояснюється великими атомними масами і меншими силовими постійними зв'язків. Зменшення середньої енергії зв'язку, яка спостерігається з ростом атомної маси елементів однієї групи періодичної системи, приводить до того що в порівнянні з оксидами в неоксидних стеклах звужується ширина забороненої зони. Майже всі халькогенідні стекла (за деякими виключеннями, наприклад жовте скло GeS_2 і червоне скло As_2S_3) поглинають світло у всій видимій області спектру. Зовнішнє представлення їх непрозорі матеріали чорного кольору. Під дією термічного збудження носіїв електричного заряду у халькогенідних стекол з'являється значна електрична провідність. Наприклад, відомі стекла з питомою електричною провідністю $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 298 К. Таким чином халькогенідні стекла утворюють другу групу стеклоподібних речовин, які характеризуються напівпровідниковими властивостями (оксидні стекла з електронною провідністю складають першу групу). Із-за високої відбиваючої можливості вони мають сильний характерний блиск.

Халькогенідні стекла отримують в тиглях із графіту і стеклографіту або в ампулах із тугоплавких оксидів, наприклад із кварцу. Порівняно висока енергія решітки при відносно низьких температурах плавлення халькогенідів приводить до того, що взаємодія з кварцом при роботі в кварцевих ампулах іде в істотно меншій степені, ніж у випадку оксидних розплавів. Замітний тиск парів над халькогенідними розплавами а головне їх схильність до взаємодії з

киснем при підвищених температурах роблять необхідним проводити роботу в герметичних умовах і в безкисневій атмосфері. Тому халькогенідні стекла отримують плавленням відповідних сумішей простих речовин в запаяних під високим вакуумом кварцевих ампулах. Із за відносно високого коефіцієнту термічного розширення зразки мають схильність до внутрішніх напруг, тому перед їх механічною обробкою необхідно проводити відпал в області температур склування з наступним повільним охолодженням до кімнатної температури.

2.3.2. Методика дифракційного експерименту

Рентгенодифрактометричні (XRD) вимірювання були проведені на установці ARL X'tra компанії Thermo scientific.. Дифракційні спектри прописувались θ - θ –скануванням в діапазоні 2 – 140 градусів при кімнатній температурі. Використовували трубку з мідним анодом ($\lambda = 0,154$ нм), напруга на трубці становила - 45 кВ, струм – 30 мА. Виміри проводились в покроковому режимі з кроком сканування 0.15° та часом набору в точці 4 секунди.

2.3.3. Теорія дифракції в неупорядкованих системах. Функція радіального розподілу. Опис методу

Для отримання дифракційних картин розсіювання на конденсованих об'єктах використовують рентгенівські промені, електрони чи нейтрони з довжиною хвилі порядку міжатомних відстаней у речовині. Ці прямі дифракційні дані дають можливість отримати свідчення про просторовий розподіл атомів і молекул в досліджуваній системі. При цьому є деяка різниця в застосуваннях для дифракції у видах випромінювання[25].

Застосування електронів, які слабо проникають в метал, зв'язано з рядом ефектів які затруднюють інтепретацію: відмінність поверхневих шарів від об'ємних внаслідок поглинання, наявність плівки на поверхності розплаву, відмінності структур в об'ємі і в тонких плівках (20-50 нм), затрудненні врахуванні фону на електрограмах.

Рентгенівські промені, ймовірно більше всього підходять для дослідження структури рідин, аморфних тіл, оскільки час прольоту відстаней $\sim 10^{-18}$ с.

порядку розмірів атома () малий в порівнянні з періодом коливань $\sim 10^{-13}$ с.

атома

У випадку використання нейтронів поглинання металом не є значним (зразок розміром 15 мм може зніматися на просвіт), але енергія нейтронів при такій же довжині хвилі приблизно в 10^5 раз менше ніж у рентгенівський променів. У зв'язку з цим для нейтронів спостерігається значний ефект непружного розсіювання. Це ускладнює методику опрацювання експериментальних кривих інтенсивності. Важливим фактором являється також що рентгенівський метод більш доступний, ніж нейтронографічний. Використання комбінації дифракційних методик важливо при визначення взаємного розподілу атомів різних сортів в багатокомпонентних системах.

Використання дифракційних методів для дослідження неупорядкованих систем спряжено з великими труднощами у відмінності від дифракційного дослідження кристалічних тіл. Ці труднощі для неупорядкованих систем володіють значно меншими інтенсивностями і більш розмитими максимумами. Це являється наслідком структурного розрізнення між неупорядкованими (рідкими, аморфними) і упорядкованими (кристалічними, квазікристалічними). Неупорядковані характеризуються тільки наявністю тільки ближнього порядку, тоді як кристалічні – дального порядку[25].

Для експериментальної інтенсивності розсіювання від зразка $I_e(S)$ можна записати[25]

$$\beta I_e(S) = A(\theta) * P(\theta) (I_1(\kappa, \theta)(S) + I_2^n(S)) \quad (2.3.3.1)$$

де $A(\theta)$ фактор поглинання; $P(\theta)$ – поляризаційний фактор, I_s – інтенсивність когерентного розсіювання, виражена в електронних одиницях, I_n – інтенсивність некогерентного розсіювання, виражена в електронних одиницях, V нормувальний множник, який дозволяє зробити перехід до абсолютних електронних одиниць.

Інтенсивність когерентного розсіювання отримують із введенням поправок в експериментальну криву інтенсивності $I_s(\theta)$ і її наступного нормування. Для коректної нормовки дифракційної кривої необхідно врахувати фактори поглинання, поляризації; некогерентне розсіювання, поправка на аномальне розсіювання. Ці фактори визначаються умовами дифракційного експерименту(геометрією зйомки, довжина хвилі використаного випромінювання (1.54 Å) і елементним складом досліджуваного зразка. На основі нормованих кривих інтенсивності розраховуються функції розподілу атомів. Розглядаючи послідовно етапи опрацювання структурної інформації[25].

1. В кожній точці експериментально отриманій функції інтенсивності $I_s(\theta)$ вводились фактори поляризації $P(2\theta)$ і поглинання $A(2\theta)$ [25]:

$$I'(2\theta) = \frac{I_s(2\theta)}{P(2\theta)A(2\theta)} \quad (2.3.3.2)$$

Поляризаційний множник можна записати наступним чином[25]:

$$P(\theta) = \frac{1 + m \cdot \cos(2\theta)^2}{1 + n} \quad (2.3.3.3)$$

де $m=n=\cos(2\varphi)^2$ - при використанні кристала монохроматора на первинному пучку, φ - кут відображення від відповідної площини монохроматора; $m=\cos(2\varphi)^2$, $n=1$ якщо монохроматор розміщувався в дифрагованому пучку; $m=1$, $n=1$ для диференціальних фільтрів.

У випадку зйомки на проходження фактор поглинання буде мати вигляд[25]:

$$A(2\theta) = \frac{\text{const } \alpha \frac{1}{\cos(\theta)}}{\cos(\theta)} \quad (2.3.3.4)$$

де $\alpha = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu d}$ – послаблення первинного пучка, які вимірюються експериментально. Тут I_0 - інтенсивність падаючого пучка, I - інтенсивність пучка, який проходить через зразок, - товщина зразка.

Для зйомки на відображення з фокусуванням Брега-Брентано у випадку напівскінченного (товстого) зразка фактор поглинання буде мати вигляд[25]:

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu} \quad (2.3.3.3)$$

де μ лінійний коефіцієнт поглинання. При такій схемі зйомки відсутня кутова залежність фактора поглинання і його можна не враховувати в (2.3.3.2).

2. На наступному етапі обробки проводиться перехід $I'(2\theta) \rightarrow I'(S)$, де $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, також здійснюється екстраполяція кривої інтенсивності при малих значеннях S до точки $S=0$. Потім отримана $I'(S)$ інтерполюється по S в інтервалі $[0, S_{\max}]$, з кроком $\Delta S = 0.1 \text{ нм}^{-1}$. Для інтерполяції використовуються кубічні поліноми[25].
3. Обчислюється функція середнього квадрату атомного фактору системи, яка для m компонентного складу має вид[25]:

$$F^2(S) = \sum_{i=1}^m n_i f_i^2(S) \quad (2.3.3.4)$$

де n_i - атомна доля атомів i -го сорту.

Для кожної компоненти атомний фактор розсіювання виражається виразом[26]:

$$f(S, E) = f_0(S) + f'(S, E) + i f''(S, E) \quad (2.3.3.5)$$

Тут $f'(S, E)$, $f''(S, E)$ - поправки, викликані аномальною дисперсією, E - енергія фотона падаючого випромінювання. Значення $f_0(S)$ брались із робіт [27,28], де вони обчислені для більшості елементів. Поправки на аномальну дисперсію приведені в [29,30] для широкого діапазону енергій.

Розраховується некогерентне розсіювання на усереднений атом:

$$I_n(S) = \sum_{i=1}^m n_i I_{ni}(S) \quad (2.3.3.6)$$

Тут $I_{ni}(S)$ функція некогерентного розсіювання атома i -го сорту. Функції некогерентного розсіювання протабульовані в [31].

Отримані функції квадрата атомного фактора (2.3.3.4) і некогерентного розсіювання (2.3.3.6), які характеризують розсіювання усередненого атома системи інтерполюються в інтервалі $[0, S_{\max}]$, з кроком $\Delta S = 0.1 \text{ нм}^{-1}$ в точках, для яких визначені значення $I'(S)$.

4. Визначається коефіцієнт переходу до електронних одиниць для експериментальної функції інтенсивності – β . Коефіцієнт можна

визначити на основі рівняння[25]:

$$\int_0^{\infty} S^2 (a(S) - 1) dS = 2\pi^2 \left(\sum_{j=1}^m [n_j K_j] \right)^2 \rho_0$$

$$\beta = \frac{\int_0^{S_{\max}} \left(1 + \frac{I_n(S)}{F^2(S)} \right) S^2 dS - 2\pi^2 \left(\sum_{j=1}^m [n_j K_j] \right)^2 \rho_0}{\int_0^{S_{\max}} \left(1 + \frac{I_n(S)}{F^2(S)} \right) S^2 dS} \quad (2.3.3.7)$$

Інтегрування виразу (2.3.3.7) проводиться з кроком $\Delta S = 0.1 \text{ нм}^{-1}$ за допомогою методу трапецій. Коефіцієнт нормування також може визначатися "хвостом" кривої інтенсивності[25]:

$$\beta = \frac{F^2(S) + I_n(S)}{I'(S)} \quad (2.3.3.8)$$

Відповідність значень, отриманих за допомогою (2.3.3.7) і (2.3.3.8) говорить про коректність експериментальних даних і правильно проведеного нормування.

5. Проводиться нормування кривої інтенсивності до електронних одиниць і розрахунок на її основі структурного фактора[25].

$$I_{k,s} = \beta I'(S) - I_n(S)$$

$$a(S) = \frac{I_{k,s}(S)}{F^2(S)}$$

(2.3.3.9)

Структурний фактор $a(S)$ є вихідною функцією кривої для розрахунку розподілу атомів. ФРРА розраховується[25]:

(2.3.3.10)

де $\rho_0 = \frac{d \cdot N_A}{M}$ де d – макрогустина, M – молярна маса сплаву, N_A – число Авагадро. Інтегрування дискретного спектру по методу трапецій з кроком $\Delta S = 0.1 \text{ nm}^{-1}$. Всі ці функції, які характеризують атомний розподіл, обчислюються з кроком $\Delta r = 0.001 \text{ nm}$ по r .

2.3.4. Рентгенографічна методика визначення густини аморфних матеріалів

Розрахунок функцій розподілу атомів $G(r)$, $g(r)$, на основі дифракційних даних вимагає знання середньої атомної густини досліджуваних систем. Макроскопічна густина може бути визначена на основі даних ослаблення рентгенівського випромінювання при зйомці аморфних сплавів на проходження. Для розрахунку фактора поглинання, експериментально визначається параметр a , значення якого можна використовувати при оцінці

густини аморфного матеріалу. Цей параметр можна виразити наступним чином[25]:

$$a = \frac{I}{I_0} = \exp^{-\mu dx} \quad (2.3.4.1)$$

Тут I_0 - інтенсивність первинного пучка, I - інтенсивність випромінювання пучка, який пройшов через плівку, μ - масовий коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів, x - товщина матеріалу, d - макроскопічна густина. З формули (2.3.4.1) бачимо, що знаючи коефіцієнт ослаблення і товщину матеріалу(плівки) можна визначити макрогустину – d [25].

$$d = \frac{-\frac{\ln N}{N_0}}{\mu x} \quad (2.3.4.2)$$

Де N_0 – кількість зареєстрованих квантів в падаючому пучку, N - кількість квантів, які пройшли через поглинач. Значення N і N_0 - пропорційні I і I_0 . Вони вимірюються за допомогою лічильника.

Для багатокомпонентного сплаву(матеріалу) коефіцієнт ослаблення можна виразити[25]:

$$\mu = \sum_{i=1}^m \alpha_i \mu_i \quad (2.3.4.3)$$

Де μ_i – коефіцієнт ослаблення для i компонент, α_i - масова доля i - го елемента в сплаві. Коефіцієнти μ_i - протабульовані для різних елементів іширокого діапазону хвиль використовуваного випромінювання наведені в довідниках[30,32].

Висновки до розділу 2

Описуючи методи отримання стекол, а після цього халькогенідні плівки наносяться з використанням фізичного нанесення з парової фази(PVD) такими

способами, як термічне напилення. Використовуючи спектрофотометр для отримання спектрів пропускання описуємо оптичні властивості для тонких плівок з використанням методу Сванпула на основі цих спектрів. Досліджуючи некристалічні структури рентгеноструктурним методом і описуючи методику дифракційного експерименту можна зробити висновок про те що міняється довжна зв'язка і кут між зв'язками. Після цього перейдемо до опису функції радіального розподілу вводячи багато поправок на інтенсивність і визначаючи густину цих стекол за допомогою кваліметричного методу(підходу).

3.РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Пропускання тонких плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$.

Розглянемо пропускання тонких плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$. Як було вище описано дослідження зразків на пропускання здійснюється за допомогою спектрального пристрою Jasco-570. На рис.3.1. подані спектри пропускання

$As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$ і спектральну залежність пропускання для підкладки (скла).

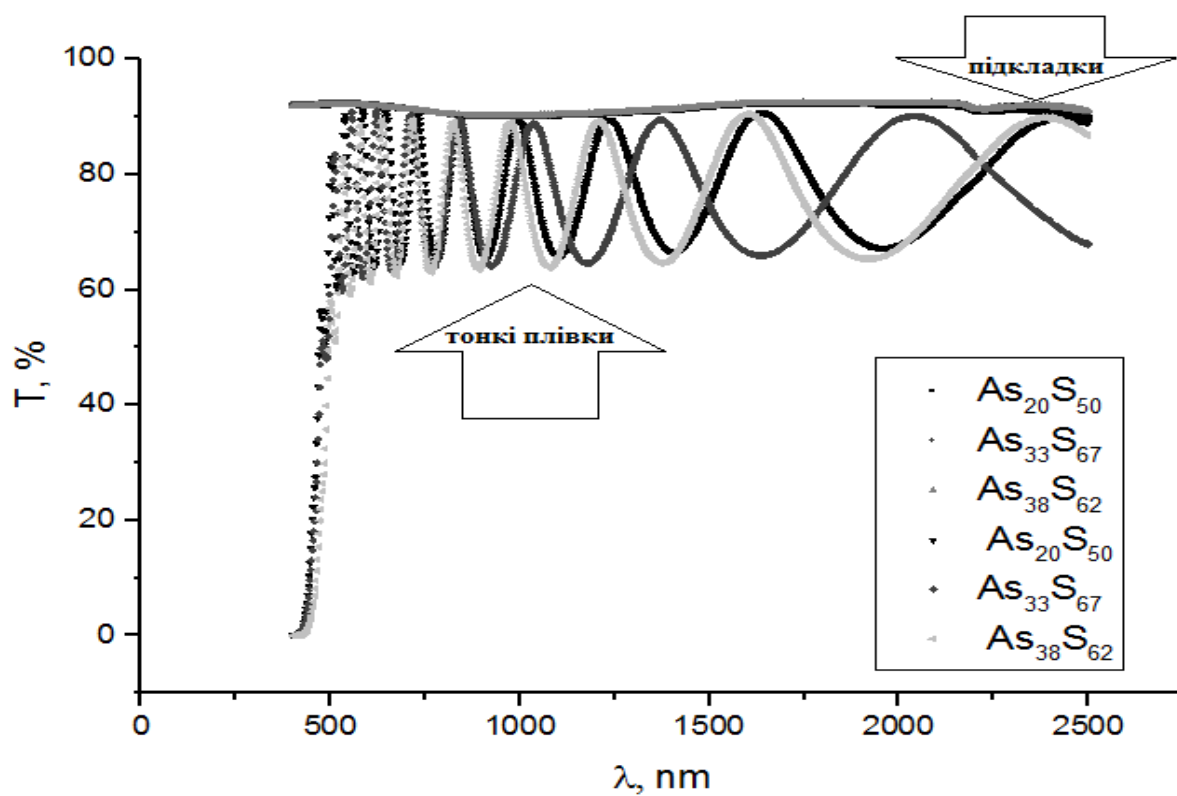


Рис.3.1. Залежність пропускання підкладки (скла) для систем As-S від довжини хвилі і залежності пропускання плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$ від довжини хвилі

3.2. Спектральні залежності показника заломлення п тонких плівок $\text{As}_{20}\text{S}_{50}$, $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ та $\text{As}_{38}\text{S}_{62}$.

Спектральні залежності показника заломлення показані на рис.3.2. для $\text{As}_{20}\text{S}_{50}$, $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ та $\text{As}_{38}\text{S}_{62}$. Спектральні залежності показника заломлення n , апроксимуємо формулою Каучі[19]:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (3.2)$$

де a, b – коефіцієнти, що можуть бути визначені для матеріалу з апроксимаційного рівняння. Апроксимація проводилася в пакеті OriginPro8.5.

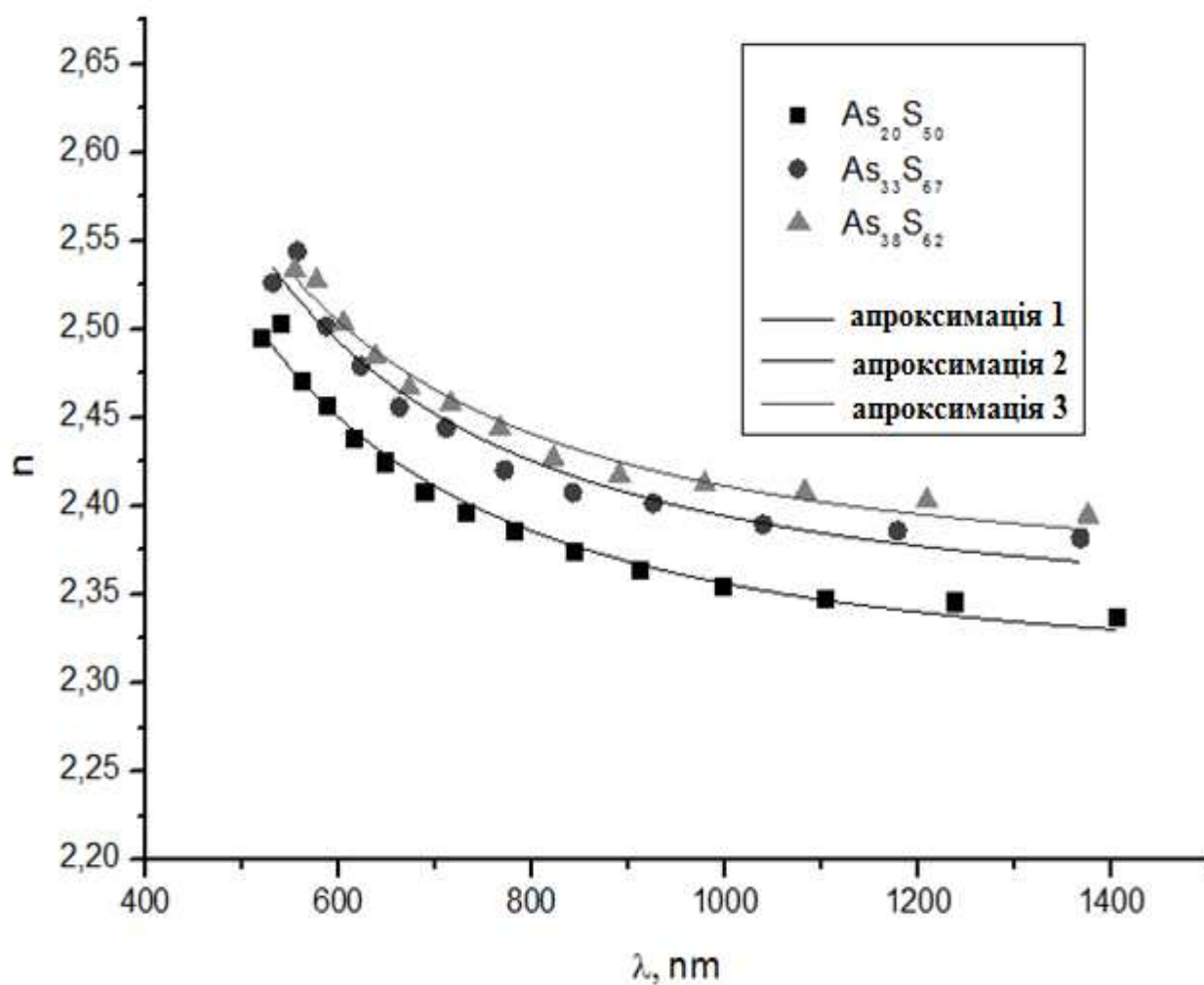


Рис.3.2. Спектральні залежності показника заломлення для $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$.

Коефіцієнти апроксимації – 1: $a=2,30$, $b=52774,88$; – 2: $a=2,34$, $b=55335,71$; – 3: $a=2,36$, $b=52243,13$;

3.3. Спектральні залежності показника поглинання $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$ визначення ширини оптичної забороненої зони - E_g

Використовуючи залежність Тауца знаходимо коефіцієнт поглинання α , після цього будуючи графіки залежностей $[(\alpha h\nu)]^{\frac{1}{2}}(E)$ рис.3.3.1. Після лінійної апроксимації знаходимо E_g , це буде перетин лінійної частини залежності з $E_g = 2,4 \text{ eV}$

віссю ОХ. Для $As_{20}S_{50}$: $E_g = 2,42 \text{ eV}$, $As_{33}S_{67}$: , $As_{38}S_{62}$:
 $E_g = 2,36 \text{ eV}$

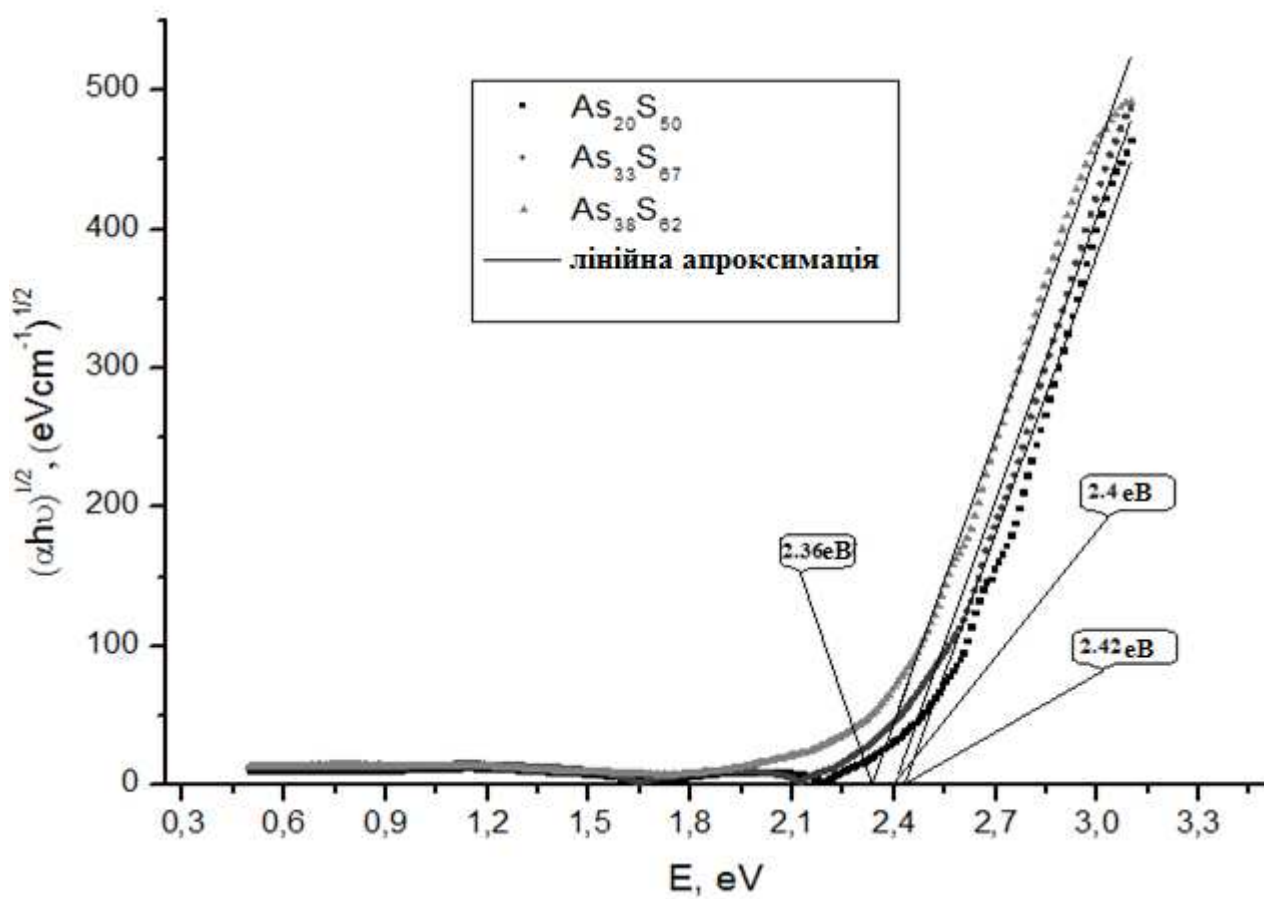


Рис3.1.1.Спектральна залежність показника поглинання для плівок $\text{As}_{20}\text{S}_{50}$,
 $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ та $\text{As}_{38}\text{S}_{62}$

3.4. Визначення параметрів одноосциляторної моделі $E_d, E_0, n(0)$ для $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$.

Вище було описано одноосциляторну апроксимаційну модель (ф-ла Вемпла Ді-Доменіко (2.2.18)). Будуючи залежності $(n^2-1)^{-1}(E^2)$, як було описано самий метод в 2.2, після лінійної апроксимації залежностей знаходимо E_d , E_0 , $n(0)$. Дані необхідні для побудови занесені в таблицю і побудовано відповідні графіки. Для $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$ таблиця значень для побудови(табл.3.4.). З графіка (рис.3.4) визначаємо параметри одноосциляторної моделі для $As_{20}S_{50}$:

$E_d = 24,72 \text{ eV},$	$E_0 = 5,69 \text{ eV},$	$n(0) = 2,31$	Для	$As_{33}S_{67}$
$E_d = 25,72 \text{ eV},$	$E_0 = 5,69 \text{ eV},$	$n(0) = 2,35$	Для	$As_{38}S_{62}$
$E_d = 26,51 \text{ eV},$	$E_0 = 5,77 \text{ eV},$	$n(0) = 2,365$		

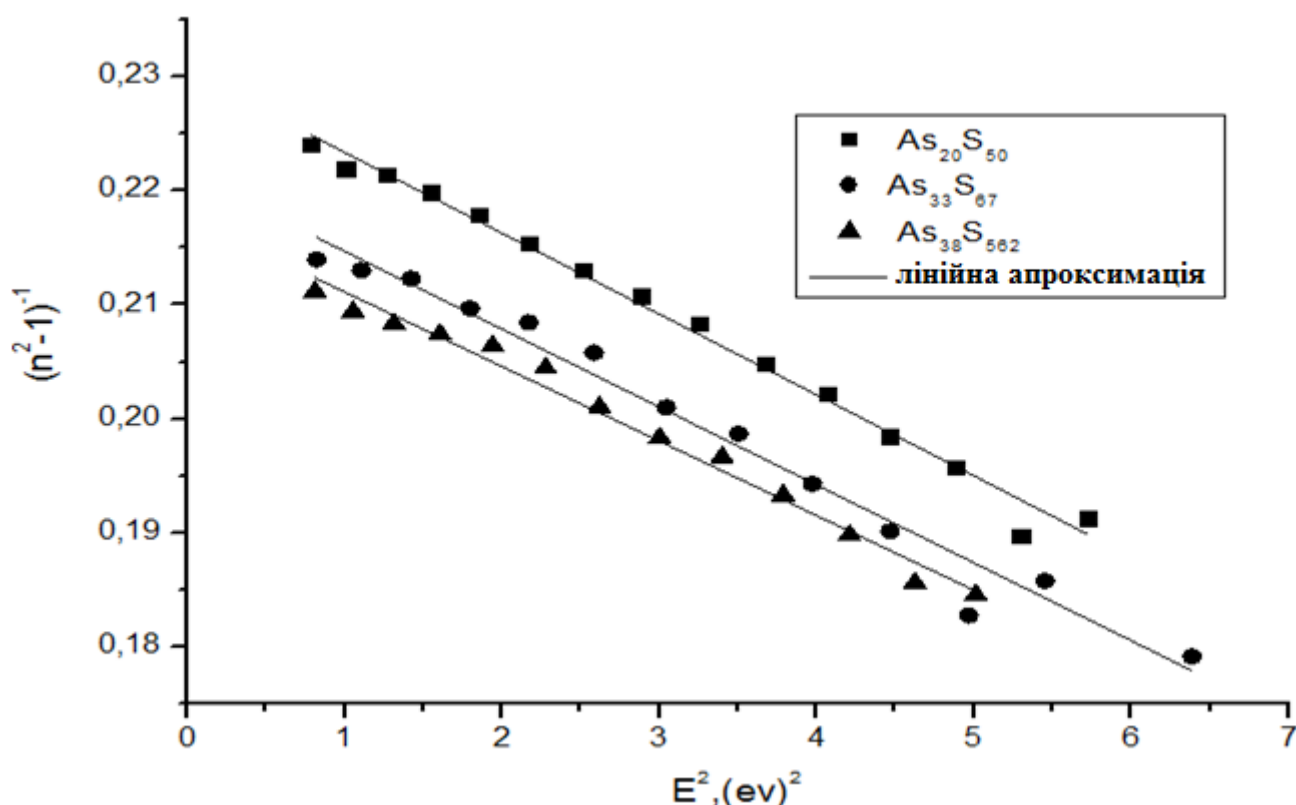


Рис.3.4. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від E^2 для систем As-S

Коефіцієнти апроксимації для $As_{20}S_{50}$: $a = -0.0071$, $b = 0.231$; для $As_{33}S_{67}$: $a = 0.00683$, $b = 0.222$; для $As_{38}S_{62}$: $a = -0.00654$, $b = 0.218$;

Таблиця 3.4. Значення E^2 і $(n^2-1)^{-1}$ для тонких плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$, $As_{38}S_{62}$.

$As_{20}S_{50}$		$As_{33}S_{67}$		$As_{38}S_{62}$	
E^2 , (eV) ²	$(n^2-1)^{-1}$	E^2 , (eV) ²	$(n^2-1)^{-1}$	E^2 , (eV) ²	$(n^2-1)^{-1}$
0,779	0,224	0,823	0,214	0,212	0,814
1,007	0,222	1,109	0,213	0,210	1,054
1,266	0,221	1,425	0,212	0,208	1,314
1,55	0,220	1,796	0,209	0,207	1,607
1,857	0,218	2,170	0,208	0,206	1,943
2,170	0,215	2,586	0,206	0,204	2,278
2,520	0,213	3,046	0,201	0,201	2,621
2,880	0,211	3,504	0,199	0,198	3,004
3,251	0,208	3,974	0,194	0,197	3,399
3,670	0,205	4,467	0,190	0,193	3,787
4,072	0,202	4,968	0,183	0,190	4,210
4,467	0,198	5,451	0,186	0,186	4,625
4,878	0,196	6,385	0,179	0,185	5,013
5,299	0,190				

3.5. Функція радіального розподілу для As_2S_3 , $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag10\%}$ та $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag15\%}$ з різним вмістом срібла.

Використовуючи кутову залежність інтенсивності для As_2S_3 , $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag10\%}$ та $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag15\%}$ з різним вмістом срібла рис.3.5 і застосовуючи алгоритм для знаходження функції радіального розподілу рис.3.5.1, знаходяться радіуси першої та другої координаційної сфери. На рис. 3.5.1 показані обчислені функції радіального розподілу для As_2S_3 легованих Ag з різними концентраціями 0%, 10%, 15 ваг.%. Розміщення піків вказує на помітну міжатомну відстань і площу під піками. Як бачимо легування матриці As_2S_3 сріблом не істотно впливає на структуру. Розміщення першого піку відповідає значенню 2.29 \AA , другий пік відповідає - 3.48 \AA . Результати в загальному є узгодженими з результатами попереднього дослідження структури халькогенідного скла As_2S_3 використовуючи рентгеноструктурний аналіз[33].

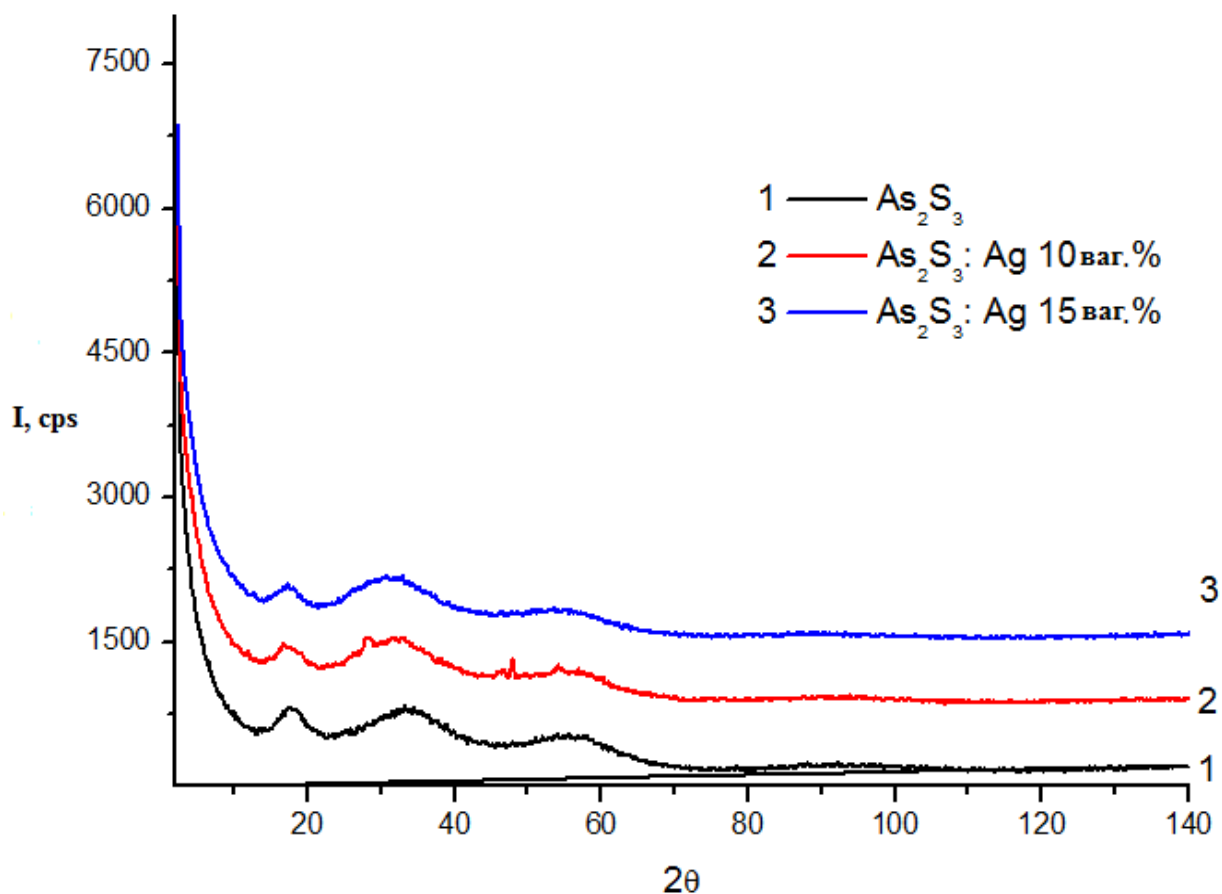
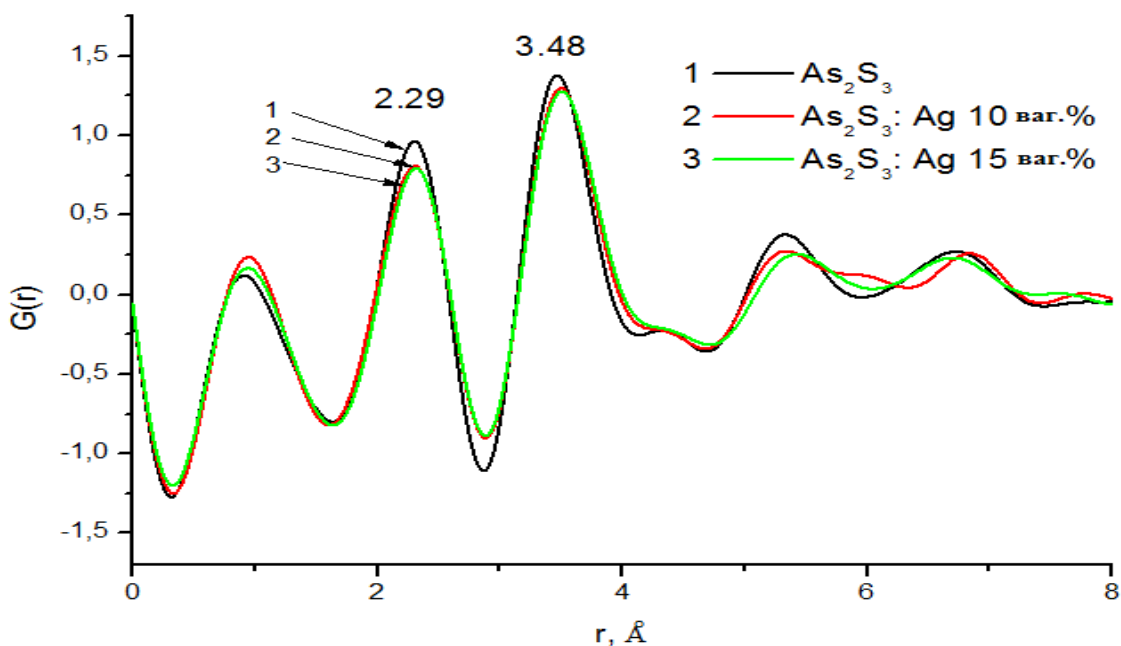


Рис.3.5. Кутова залежність інтенсивності для систем As-S легованих сріблом.

Рис.3.5.1 Функція радіального розподілу для систем As-S легованих Ag: 1 – As_2S_3 ; 2 – As_2S_3 : Ag 10 ваг.%; 3 – As_2S_3 : Ag 15 ваг.%;

Висновки до розділу 3

З використанням методу Сванпула з даних пропускання обчислено спектральні залежності показників заломлення для тонких плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$, та $As_{38}S_{62}$

Отримані значення товщин плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$ складали : $As_{20}S_{50}$ - 1087 ± 12 нм, $As_{33}S_{67}$ - 962 ± 8 нм, $As_{38}S_{62}$ - 1038 ± 17 нм. Отримані значення показника заломлення та поглинання для спектрального діапазону (500-1400 нм), і оптичної ширини забороненої зони для тонких плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$, та $As_{38}S_{62}$, які складали для $As_{20}S_{50}$ - 2,36 eB, $As_{33}S_{67}$ - 2.4 eB, $As_{38}S_{62}$ -

2.42 eB. Параметри одноциляторної моделі: $As_{20}S_{50}$ - $E_d = 24,72$ eB, $E_0 = 5.69$ eV,

$n(0) = 2.31$, $As_{33}S_{67} - E_d = 25.72 \text{ eV}$, $E_0 = 5.7 \text{ eV}$, $n(0) = 2.35$, $As_{38}S_{62} - E_d = 26.51 \text{ eV}$, E_0

$= 5.77 \text{ eV}$, $n(0) = 2.37$. Для стекол As_2S_3 розраховані функції радіального

розподілу. Положення піків, які відповідають радіусу r_1 першої координаційної сфери і r_2 – радіус другої координаційної сфери є наступними: перший пік $r_1 = 2.29 \text{ \AA}$, а другий $r_2 = 3.48 \text{ \AA}$. Введення срібла суттєво не впливає на положення першої координаційної сфери.

4.ВИСНОВКИ

1. З використанням методу Сванпула з даних пропускання обчислено спектральні залежності показників заломлення для тонких плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$, та $As_{38}S_{62}$

2. Отримані значення товщин плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{38}S_{62}$ складали : $As_{20}S_{50} - 1087 \pm 12 \text{ нм}$, $As_{33}S_{67} - 962 \pm 8 \text{ нм}$, $As_{38}S_{62} - 1038 \pm 17 \text{ нм}$.

3. Отримані значення показника заломлення та поглинання для спектрального діапазону (500-1400 нм), і оптичної ширини забороненої зони для тонких плівок $As_{20}S_{50}$, $As_{33}S_{67}$, та $As_{38}S_{62}$, які складали для $As_{20}S_{50} - 2.36 \text{ eV}$, $As_{33}S_{67} - 2.4 \text{ eV}$, $As_{38}S_{62} - 2.42 \text{ eV}$.

4. Отримані результати були проаналізовані в рамках одноосциляторної моделі, отримані її параметри E_0 та E_d (E_0 визначає положення ефективного

осцилятора, зв'язаного з середньою енергетичною щільною та E_d – дисперсійна енергія, характеризуюча силу міжзонних переходів).

Параметри одноосциляторної моделі: $As_{20}S_{50} - E_d = 24,72 \text{ eV}$, $E_0 = 5.69 \text{ eV}$, $n(0) =$

2.31 , $As_{33}S_{67} - E_d = 25.72 \text{ eV}$, $E_0 = 5.7 \text{ eV}$, $n(0) = 2.35$, $As_{38}S_{62} - E_d = 26.51 \text{ eV}$, $E_0 =$

5.77 eV , $n(0) = 2.37$.

5. Досліджено структурні властивості стекол As_2S_3 та стекол As_2S_3 легованих сріблом з використанням XRD-аналізу. Показано, що додавання срібла істотно не впливає на структуру стекол.

6. Для стекол As_2S_3 розраховані функції радіального розподілу. Положення піків, які відповідають радіусу r_1 першої координаційної сфери і r_2 – радіус другої координаційної сфери є наступними: перший пік $r_1 = 2.29 \text{ Å}$, а другий $r_2 = 3.48 \text{ Å}$. Введення срібла суттєво не впливає на положення першої координаційної сфери.

7. Халькогенідні стекла та плівки застосовуються в області голографії, оптоелектроніки, технології запису, зберігання і передачі інформації. Основними сферами його застосування є оптоелектроніка та фотоніка, де використовується у формі оптоволокна, адже можна передавати інформацію.

На його основі виготовлені оптичні елементи. Халькогенідне скло має оптичну та електричну пам'ять, тому воно присутнє в DVD-дисках.

5. СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Костишин М.Т., Романенко П.Ф., Сандул Г.А., О фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев // ЖНиПФиК. – 1965. – 10, В.6.С.450-451
2. Костишин М.Т., Романенко П.Ф., Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, нанесенных на металлические подложки // –ФТТ. – 1966. – 8, № 2. – С.571-572.
3. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В., Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическому применению // Киев Академперіодика, – 2007. – С.3-4.
4. Олексеюк І.Д. Квазіпотрійні халькогенідні системи / І.Д. Олексеюк – Луцьк: Вежа – ВДУ ім. Лесі Українки, 1999. – Т1. – 168 с.
5. Олексеюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах Me–BV–CVI–(DVII): монографія / І.Д.Олексеюк – Луцьк: Вежа, 1993. – 347 с.
6. B.E. Warren X-Ray diffraction, New York, 1990, P.11-22
7. International Tables for X-ray Crystallography, Vol/ 3, 1962.
8. R.W. James: The optical principles of the diffraction of X-Rays, G.Bell and Sons Ltd., London, 1948, Chaps.3 and 4 P.608
9. C.H.Dauben and D.H.Templeton: Acta Cryst 8, 841 (1955)
10. Индутный И.З. Фотостимулированная диффузия в тонкослойных светочувствительных структурах полупроводник-металл // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. – 1994. – 39, В.6. – С.65–77.
11. High resolution electron beam lithographz with negative and inorganic resists /G.H. Bernstein, W.P. Liu, Y.N.Khawaja, M.N.Kozicki and D.K.Kerry // J.Vac.Sci.Techn. –1998. – В 6. №6. –P.2298–2307.

12. Nanocomposites based on chalcogenide glass semiconductor and metal phthalocyanine / D.Grynko, A.Stronski, G.Telbiz, et.al. // *Ceramics International*.- 2015.- Vol.41, P.7605-7610. (159)
13. Борисова З.У. халькогенидные полупроводниковые стекла. –Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1983. 344 с.
14. Validity of Swanepoel's Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films, E.R. Shaaban// *Asta Physica*. -2011. - Vol.121.
15. J. L. Pankove, " Optical processes on semiconductors Dover publication", New York 1967.
16. N. A. Bakr, A. M. Fund, V S Waman, M. M. Kamble, R. R Hawaldar, D. P. Amalnerkar, S. W. Gosavi, *Pramana - J. Phys.* 76(3) (2011) 519-531.
17. S . H. WEMPLE and M. DIDOMENICO, *Phys. Rev. B*3 (1971) 1338.
18. K. E. TANAKA, *Thin Solid Films* 66 (1980) 271.
19. M.A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000.
20. I. Lincea, *Curs Fizica stării solide, Partea I*, Universitatea București, 1990.
21. M.R. Hoare, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 279, 186 (1976).
22. J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, 6, 307 (1971).
23. M. Popescu, *Proc. Intern. Conf. “Amorphous Semiconductors ‘78” Pardubice, Czecho-slovakia*, Vol.1, p. 203 (1978).
24. J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, 34, 153 (1978).
25. Шпак А.П. Микронеоднородное строение неупорядоченных металлических систем НАН украины, Ин-т металлофизики им.Г.В. Курдюмова. –К.: Академ периодика, 2005. -324 с.
26. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. – М.:ИЛ,1950. -572с.
27. Doyle P.A. and Turner P.S. Relativistic Hartree-Fock X-Ray and electron scattering factors// *Acta.Cryst.* -1968. – A24,N3. –P.390-397.
28. Cromer D.T.and Waber J.T. Scattering factors computed for relativistic Dirac-Slater wave functions// *Acta Cryst.* -1965. -18, N1. –P.104-109.

29. Cromer D.T. Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions // Acta. Cryst. -1965. 18,N1. –P.17-23.
30. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, -М.: Гос.изд. физ.-мат. лит., 1961. -863с.
31. Balyuzi H.H.M. Analitic approximations to incoherently scattered X-ray intensivities// Acta Cryst. -1975. – A31, N5. –P.600-602
32. Блохин М.А. Швейцар И.Г. Рентгеноспектральный справочник. –М.: Наука, 1982. -376с.
33. I. Kaban, P. Jónvári, T. Wágner, M. Barto, M. Frumar, B. Beuneu, W. Hoyer, N. Mattern, J. Eckert, Structural study of AsS₂ – Ag glasses over a wide concentration range, 357 (2011) 3430–3434. {doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.015.}