

## СТРУКТУРА ТА ХІМІЧНИЙ ПОРЯДОК У СТЕКЛАХ $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$

Д. Чалий<sup>1</sup>, М. Шпотюк<sup>2,3</sup>, Р. Головчак<sup>2</sup>, С. Убізський<sup>3</sup>, О. Шпотюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,

вул. Клепарівська, 35, 79000, Львів, Україна,

<sup>2</sup>Науково-виробниче підприємство "Карат",

вул. Стрийська, 202, 79031, Львів, Україна,

<sup>3</sup>Національний університет "Львівська політехніка",

вул. Степана Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 27 серпня 2011 р.; в остаточному вигляді – 28 березня 2012 р.)

Методом високороздільної рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено структуру та хімічний порядок у стеклах системи Ge–As–Se вздовж розрізу  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$ . Показано, що формування зв'язків типу катіон–катіон починає проявлятися при  $x > 0.09$ , посилюючись при  $x > 0.16$ . У стеклах з  $x > 0.20$  спостерігається фазове розшарування As та Ge.

**Ключові слова:** халькогенідне скло, атомна структура, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

PACS number(s): 61.43.Fs, 64.70.Pf, 71.23.Cq, 82.80.Pv

### I. ВСТУП

Останніми роками дослідники приділяють значну увагу халькогенідним стеклам (ХС) потрібної системи Ge–As–Se, що пояснюється їх широким застосуванням у сучасних ІЧ, оптиці та фотоніці [1–6]. Певні склади особливо популярні на світовому ринку, як, наприклад, AMTIR ( $\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.12}\text{Se}_{0.55}$ ) [4] чи GASIR ( $\text{Ge}_{0.22}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.58}$ ) [5,6], що є продуктами компанії Amorphous Materials Inc. та UMICORE IR Glasses відповідно. Водночас, питання про структуру цих потрібних ХС усе ще є дискусійним [7–16]. Відповідно до широко вживаного топологічного підходу [7,9–11,15,16], фізичні властивості та структура цих ковалентних ХС повинні чітко залежати від середнього координаційного числа  $Z$  (середнього числа ковалентних зв'язків на один атом формульної одиниці скла). Дійсно, правило, що властивості не залежать від складу та визначаються лише за рахунок  $Z$ , працює для більшості подвійних та деяких потрібних ХС, що доведено нейтронними дослідженнями [13]. Щоправда, це правило відображає лише загальну пов'язаність каркасу скла, не даючи інформації про сіткову топологію на рівні ближнього хімічного порядку [13], який відповідальний за численні фізичні властивості ХС (включаючи напівпровідникові властивості, ширину забороненої зони, енергію активації електропровідності тощо) [17,18]. Хоча підхід щодо  $Z$  досить непогано працює з погляду ближнього хімічного порядку в деяких подвійних системах ХС (тут кожному значенню  $Z$  відповідає єдиний склад з унікальним ближнім хімічним порядком), у випадку потрібних (або багатокомпонентних) систем виникає проблема через неоднозначність складу для певного  $Z$  (наприклад,  $Z = 2.4$  для складів  $\text{Ge}_{0.10}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.70}$  і  $\text{Ge}_{0.15}\text{As}_{0.10}\text{Se}_{0.75}$ ). Як результат, різні склади з однаковим  $Z$  можуть потрапити в різні зони діапазону склування на фазовій діаграмі потрібної системи, ха-

рактеризуючись при цьому абсолютно різним хімічним порядком та, відповідно, фізико-хімічними властивостями [17,18]. З огляду на це, несистематичний вибір складів може призвести до неправильних висновків щодо властивостей ХС, які визначаються не лише через  $Z$ . Строгіший аналіз структурної еволюції (як тенденції зміни цих фізико-хімічних властивостей) у межах потрібних систем ХС можна здійснити вивченням композиційних залежностей параметрів ближнього хімічного порядку вздовж характеристичного розрізу діапазону склування, де існуватиме чітка відповідність між  $Z$  і складом [17]. Інакше кажучи, щоб зробити якісь загальні висновки, потрібно незалежно розглядати структурну еволюцію в межах ХС системи Ge–As–Se для кожного розрізу діапазону склування.

Розріз  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  є одним із найцікавіших, оскільки вздовж цієї лінії є можливість отримати ХС із різноманітною топологією за рахунок зміни лише параметра  $x$ . Нещодавно на основі досліджень методом температурно-модульованої диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) було показано в діапазоні  $0.09 < x < 0.16$  у межах цього розрізу наявність специфічної "середньої фази" (скла з оптимально-координованою сіткою) [7]. Інколи для пояснення досить раннього початку існування середньої фази в цій системі ( $Z = 2.27$  замість  $Z = 2.40$ , як передбачається теорією [20]) використовують такі екзотичні структурні одиниці, як квазітетраедри  $\text{Se}=\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$  із подвійнозв'язаним атомом Se та чотирикоординованим атомом As [7,19]. Водночас, для пояснення деяких особливостей композиційних залежностей використовують ефекти нанофазового розшарування та сегрегації [15,16]. У будь-якому випадку структурна еволюція в цій системі вздовж розрізу  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  вимагає докладнішого дослідження.

Використання традиційної вібраційної техніки (такої, як ІЧ або Раманівська спектроскопія) для розв'я-

зання цих задач ускладнюється більшою різноманітністю структурних одиниць у потрійних ХС порівняно з одно- або двокомпонентними. У такому випадку існує набагато більша кількість можливих вібраційних мод із характеристичними піками, що перекриваються й роблять інтерпретацію отриманих даних практично неможливою [7,9]. Методи ядерного магнітного резонансу на основі Se також не дають змоги однозначно структурно інтерпретувати ці ХС, оскільки хімічні зсуви арсенових та германієвих структурних одиниць є порівняльними [14,21,22]. Так, з нашого погляду, прийнятною технікою для встановлення структури ХС системи Ge-As-Se може бути така, яка чутлива до зміни найближчого оточення вибраного хімічного елемента, а саме, рентгенівська спектроскопія тонкої структури далекого поглинання (EXAFS) або рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС). При цьому новітня техніка дозволяє навіть проаналізувати співвідношення кількості різних структурних фрагментів у сітці скла конкретного складу [23,24]. Методом EXAFS було вивчено ХС розрізів  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$  і  $Ge_xAs_{2x}Se_{1-3x}$  [8], але вибір складів для досліджень був обмежений  $x > 0.10$ , що виключило з розгляду нижню межу середньої фази ( $x \approx 0.09$ ) [7]. Усе ж, як основний результат EXAFS-досліджень було показано, що незалежно від складу атоми Ge, As і Se зберігають локальні координаційні числа 4, 3 і 2 відповідно [8]. Дослідження методом РФС були несистематичними, оскільки зразки вибирали з області склування  $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$  довільно ( $y \neq F(x)$ ) [25]. Останній факт не дав змоги впевнено інтерпретувати отримані дані, що змусило авторів [25] робити висновки про існування тримерів Se-Se-Se навіть у Se-збіднених складах (наприклад,  $Ge_{0.39}As_{0.16}Se_{0.45}$ ). Така ситуація вимагає значного фазового розшарування структури, що не знаходить підтвердження при дослідженнях іншими методами [7-9,13].

З огляду на сьогоденню ситуацію досить актуальною є проблема однозначного встановлення хімічного оточення атомів кожного сорту в ХС системи Ge-As-Se. Для цього в нашій роботі ми досліджували зразки ХС розрізу  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$  цієї системи в широкому діапазоні складів методом високороздільної РФС, очікуючи отримати точнішу інформацію, ніж у випадку EXAFS.

## II. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ

Для досліджень були вибрані зразки ХС системи Ge-As-Se в межах розрізу  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$  ( $x = 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.25$  і  $0.30$ ). Для порівняння додатково вивчено зразки  $Ge_{0.33}As_{0.12}Se_{0.55}$  і  $Ge_{0.05}As_{0.10}Se_{0.85}$  (на рис. 1 показано розташування всіх досліджуваних складів на хімічному трикутнику Ge-As-Se). ХС були приготовані стандартним методом охолодження розтопу вихідних речовин (високочистих елементарного германію, еле-

ментарного селену та скла  $As_2Se_3$  загальною масою  $\sim 10$  г) у відкачаній до залишкового тиску  $\sim 10^{-6}$  Тор кварцовій ампулі. Запаяна ампула повільно нагрівалася ( $2^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) до  $950^\circ\text{C}$  при постійному перемішуванні, після чого ще 48 годин оберталась при найвищій температурі для отримання максимально гомогенного розтопу. Розтоп охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури  $\sim 14$  годин.

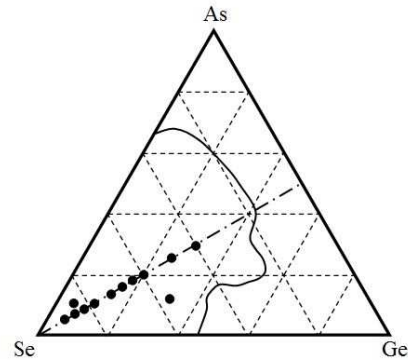


Рис. 1. Схематичне зображення розташування досліджуваних зразків ХС системи Ge-As-Se на хімічному трикутнику. Суцільна лінія вказує на межі діапазону склування ХС цієї системи.

Дослідження методом високороздільної РФС проводили за допомогою спектрометра Scienta ESCA-300 з використанням монохроматичних  $Al K_{\alpha}$  рентгенівських променів (1486.6 eV) при вакуумі не більше  $2 \times 10^{-8}$  Тор. При всіх вимірюваннях кут між поверхнею та детектором становив  $90^\circ$ . Прилад експлуатували в режимі, при якому ширина рівня Фермі для металічного Ag становила 0.4 eV, а ширина піка на половині висоти для  $3d_{5/2}$ -рівня — 0.54 eV. Калібрування енергетичної шкали здійснено з використанням рівня Фермі чистого Ag. Крок при дослідженні всього енергетичного діапазону становив 1.0 eV, а спектра певного атомного рівня — 0.05 eV. Зарядження поверхні за рахунок фотоелектронної емісії нейтралізували за допомогою потоку низькоенергетичних ( $< 10$  eV) електронів. Експериментально отримані позиції піків усіх досліджуваних зразків регулювали стандартним методом [23] за рахунок прив'язки до піка  $4f_{7/2}$ -рівня чистого Au при 84.0 eV.

Обробку отриманих даних здійснювали за допомогою пакета програм CASA-XPS. При аналізі спектрів атомних рівнів віднімали базову лінію Ширлі [26]. РФС-спектри  $3d$ -рівнів Ge, As і Se використовували для кількісного аналізу хімічного порядку досліджуваних зразків. Кількість дублетів ( $d_{5/2}$  і  $d_{3/2}$ -компонент відповідно до спін-орбітального розщеплення) у межах конкретного піка визначали під час процедури підгонки: дублет додавали лише у тому випадку, коли він підвищував її добротність. При зв'язуванні  $d_{5/2}$ - і  $d_{3/2}$ -компонент дублета використовували такі параметри: відстань між максимумами компонент 0.56 eV для Ge, 0.70 eV для As і 0.85 eV для Se при співвідношенні площ дублетів 1.4 для  $d$ -рівнів. Ширина піка на половині висоти (ШПВ) була одна-

ковою для обох компонент одного дублета, але могла відрізнитися для різних дублетів одного піка. Похибка у визначенні позиції та площі піка для кожної з компонент становила  $\pm 0.05$  eV і  $\pm 2\%$  відповідно.

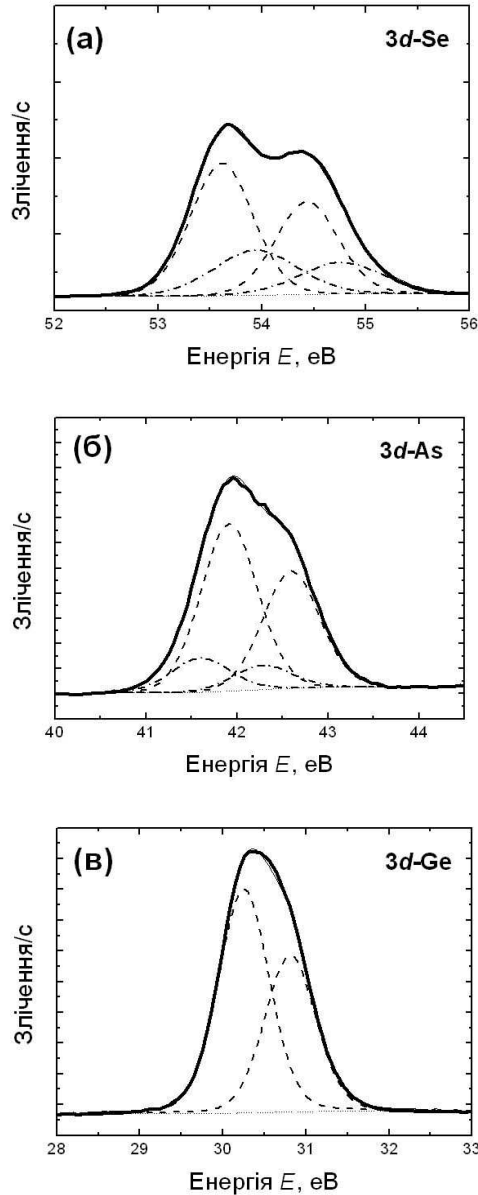


Рис. 2. РФС-спектри атомних рівнів складових елементів ХС  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.60}$ : а)  $3d$ -рівень Se, б)  $3d$ -рівень As; в)  $3d$ -рівень Ge.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Раніше техніка високороздільної РФС була успішно використана для визначення хімічного оточення й електронних станів елементів у бінарних системах ХС As–Se і Ge–Se [23,24]. Згідно з ними, важливим критерієм для правильного аналізу закономірностей структурних змін у досліджуваних ХС системи Ge–As–Se є коректний вибір реперного складу з відомою структурою (або структура якого, принаймні, є лег-

ко передбачуваною). Вибраний для РФС-досліджень розріз  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  містить зразки з низьким  $x$  ( $< 0.09$ ), які повинні формуватись із простих структурних одиниць — пірамід  $\text{AsSe}_{3/2}$  і тетраєдрів  $\text{GeSe}_{4/2}$ , поєднаних між собою селеновими ланцюгами, РФС-параметри яких були встановлені раніше [23,24].

На спектрах усього енергетичного діапазону досліджуваних зразків чітко виділяються піки атомних рівнів Ge, As і Se та пов'язані з ними Оже-лінії, ідентифіковані за допомогою реперних спектрів із посібника з РФС [27]. На цих спектрах не було виявлено жодних інших елементів, окрім компонентів ХС.

Детальнішу інформацію про хімічний порядок та топологію досліджуваних ХС можна отримати з аналізу РФС-спектрів атомних рівнів складових елементів (на рис. 2 показано типовий вигляд спектрів на прикладі ХС  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.60}$ ). У табл. 1–3 наведено параметри підгонки (енергія зв'язку  $E$ , ШППВ і площа  $A$ ) для  $3d_{5/2}$ -компонент Se, As і Ge відповідно. Як видно з табл. 1, у спектрах  $3d$ -рівня Se в ХС з  $x < 0.09$  спостерігаються лише два дублети з  $E \approx 54.6$  eV і  $54.2$  eV. Водночас, кожен із  $3d$ -рівнів As (табл. 2) і Ge (табл. 3) тих же складів адекватно описується лише одним дублетом з  $E \approx 42.2$  eV і  $30.5$  eV відповідно.

Оскільки ХС  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  з  $x < 0.09$  творяться з пірамід  $\text{AsSe}_{3/2}$  і тетраєдрів  $\text{GeSe}_{4/2}$ , пов'язаних селеновими ланцюгами, спостережувані дублети  $3d$ -рівнів Ge, As і Se зразків із  $x = 0.05$  і  $0.07$  приписуються фрагментам  $(\text{Se})_2\text{—Ge—}(\text{Se})_2$ ,  $\text{Se—As—}(\text{Se})_2$ ,  $\text{Se—Se—Se}$  і  $\text{Se—Se—}(\text{Ge,As})$  (аналізований атом виділено жирним шрифтом) відповідно. Їхні параметри підгонки ( $E$  і ШППВ) добре узгоджуються з параметрами для відповідних фрагментів у ХС As–Se і Ge–Se [23,24], за винятком дещо вищого значення ШППВ ( $\sim 0.9$  eV) для фрагмента  $\text{Se—Se—}(\text{Ge,As})$ , що пояснюється можливістю атома Se мати в оточенні або Ge, або As.

Для складу з  $x = 0.09$ , який є нижньою межею середньої фази [7], неможливо отримати прийнятну добротність підгонки для РФС-спектрів  $3d$ -рівнів атомів Ge і As при наявності лише одного дублета (табл. 2,3). Водночас, розклад  $3d$ -рівня атома Se залишається таким же, як і в зразках із  $x = 0.05$  і  $0.07$ , включаючи лише два попередньо визначені дублети (табл. 1). Оскільки в РФС-спектрах Ge і As з'являються додаткові дублети з низькоенергетичного боку, можна говорити про заміну атомів Se в оточенні Ge і As на атоми з нижчою електронегативністю. Зважаючи на значення електронегативностей атомів Ge, As, і Se (2.01, 2.18, і 2.55 відповідно) [28], низькоенергетичний зсув спектрів  $3d$ -рівнів для Ge чи As є можливим при заміні атомів Se в пірамідах чи тетраєдрах на арсенові або германієві зв'язки типу катіон–катіон. Оскільки статистично атоми Ge і As є гомогенно розподіленими по матриці ХС, то ймовірність утворення гетерополярних зв'язків Ge–As є вищою, ніж гомополярних Ge–Ge чи As–As. Додатковим аргументом на користь цього твердження є приблизно однакові значення параметрів  $A$  для атомів Ge і As у зразку  $\text{Ge}_{0.09}\text{As}_{0.09}\text{Se}_{0.82}$  (табл. 2,3). Також відомо про значну роль зв'язків Ge–As у структурі ХС систе-

ми Ge–As–Te [29]. У будь-якому випадку ми можемо припустити, що встановлена методом температурно-модульованої ДСК нижня межа середньої фази в системі ХС  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$  при  $x \approx 0.09$  [7] приблизно відповідає точці, де починається значне формування зв'язків типу катіон–катіон.

Подальше збільшення концентрації катіонів (збільшення  $x$ ) приводить до зникнення дублетів, пов'язаних із пірамідами  $AsSe_{3/2}$  і тетраедрами  $GeSe_{4/2}$ , і РФС-спектри  $3d$ -рівнів атомів Ge і As розкладаються лише на один дублет із  $E \approx 30.2$  еВ і 41.9 еВ відповідно аж до складу  $Ge_{0.16}As_{0.16}Se_{0.68}$  (табл. 2,3). Водночас, при підгонці спектра  $3d$ -рівня Se в тих же зразках для збереження достатньої добротності необхідно ввести третій дублет із  $E \approx 53.6$  еВ (табл. 1). У зв'язку з нижчим значенням  $E$  цей дублет можна зв'язати з фрагментом (As,Ge)–Se–(Ge,As).

Зі збільшенням  $x (>0.16)$  з низькоенергетичного боку  $3d$ -рівня атома As з'являється додатковий дублет з  $E \approx 41.3$  еВ (табл. 2). Зважаючи на цю позицію, цей дублет відповідає структурній одиниці, де два атоми Se в піраміді  $AsSe_{3/2}$  заміщуються на As або Ge. Це свідчить про початок нанофазового розшарування для атомів As. Водночас, атом Ge зберігає лише один зв'язок типу катіон–катіон у своєму найближчому оточенні аж до складу  $Ge_{0.20}As_{0.20}Se_{0.60}$ , що видно зі збереження лише одного дублета з  $E \approx 30.2$  еВ при розкладі спектра його  $3d$ -рівня (табл. 3). Точка початку нанофазового розшарування (для атомів As починаючи від  $x > 0.16$ , табл. 2) та повного зникнення тримерів Se–Se–Se ( $x > 0.16$ , табл. 1) приблизно відповідає встановленій методом температурно-модульованої ДСК верхній межі середньої фази ( $x \approx 0.16$ ) [7].

Склад ХС	Z	Se–Se–Se			Se–Se–(As,Ge)			(As,Ge)–Se–(Ge,As)		
		E, еВ	ШПППВ, еВ	A, %	E, еВ	ШПППВ, еВ	A, %	E, еВ	ШПППВ, еВ	A, %
$Ge_{0.05}As_{0.05}Se_{0.90}$	2.15	54.59	0.73	63	54.24	0.86	37			
$Ge_{0.07}As_{0.07}Se_{0.86}$	2.21	54.59	0.70	47	54.32	0.86	53			
$Ge_{0.09}As_{0.09}Se_{0.82}$	2.27	54.47	0.75	37	54.10	0.86	63			
$Ge_{0.11}As_{0.11}Se_{0.78}$	2.33	54.36	0.75	31	53.99	0.81	66	53.67	0.50	3
$Ge_{0.14}As_{0.14}Se_{0.72}$	2.42	54.34	0.72	13	53.90	0.81	76	53.62	0.51	11
$Ge_{0.16}As_{0.16}Se_{0.68}$	2.48	54.40	0.73	6	53.90	0.86	68	53.65	0.65	26
$Ge_{0.18}As_{0.18}Se_{0.64}$	2.54				53.83	0.92	59	53.66	0.65	41
$Ge_{0.20}As_{0.20}Se_{0.60}$	2.60				53.94	0.95	31	53.61	0.71	69
$Ge_{0.25}As_{0.25}Se_{0.50}$	2.75				53.84	0.95	25	53.59	0.74	75
$Ge_{0.30}As_{0.30}Se_{0.40}$	2.90				54.01	0.97	33	53.56	0.75	67
$Ge_{0.33}As_{0.12}Se_{0.55}$	2.78				53.90	0.97	27	53.59	0.73	73
$Ge_{0.05}As_{0.10}Se_{0.85}$	2.20	54.64	0.73	43	54.30	0.90	57			

Таблиця 1. Параметри підгонки РФС-спектрів  $3d$ -рівня Se для зразків ХС системи  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ .

Склад ХС	Z	Se–As–(Se) <sub>2</sub>			(As,Ge)–As–(Se) <sub>2</sub>			(As,Ge) <sub>2</sub> –As–Se			(As,Ge) <sub>2</sub> –As–(As,Ge)		
		E, еВ	ШПППВ, еВ	A, %	E, еВ	ШПППВ, еВ	A, %	E, еВ	ШПППВ, еВ	A, %	E, еВ	ШПППВ, еВ	A, %
$Ge_{0.05}As_{0.05}Se_{0.90}$	2.15	42.20	0.67	100									
$Ge_{0.07}As_{0.07}Se_{0.86}$	2.21	42.15	0.64	100									
$Ge_{0.09}As_{0.09}Se_{0.82}$	2.27	42.22	0.84	33	41.91	0.66	67						
$Ge_{0.11}As_{0.11}Se_{0.78}$	2.33				41.91	0.64	100						
$Ge_{0.14}As_{0.14}Se_{0.72}$	2.42				41.91	0.67	100						
$Ge_{0.16}As_{0.16}Se_{0.68}$	2.48				41.89	0.70	100						
$Ge_{0.18}As_{0.18}Se_{0.64}$	2.54				41.90	0.72	98	41.28	0.51	2			
$Ge_{0.20}As_{0.20}Se_{0.60}$	2.60				41.92	0.73	93	41.60	0.76	7			
$Ge_{0.25}As_{0.25}Se_{0.50}$	2.75				41.99	0.75	23	41.42	0.82	56	40.90	0.73	21
$Ge_{0.30}As_{0.30}Se_{0.40}$	2.90				41.96	0.75	9	41.25	0.85	53	40.77	0.71	38
$Ge_{0.33}As_{0.12}Se_{0.55}$	2.78				41.85	0.47	3	41.24	0.85	69	40.81	0.72	28
$Ge_{0.05}As_{0.10}Se_{0.85}$	2.20	42.12	0.66	93	41.76	0.70	7						

Таблиця 2. Параметри підгонки РФС-спектрів  $3d$ -рівня As для зразків ХС системи  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ .

Склад ХС	Z	$(Se)_2-Ge-(Se)_2$			$(Ge,As)-Ge-(Se)_3$			$(Ge,As)_2-Ge-(Se)_2$			$(Ge,As)_3-Ge-(Ge,As,Se)$		
		E, eB	ІПППВ, eB	A, %	E, eB	ІПППВ, eB	A, %	E, eB	ІПППВ, eB	A, %	E, eB	ІПППВ, eB	A, %
$Ge_{0.05}As_{0.05}Se_{0.90}$	2.15	30.50	0.70	100									
$Ge_{0.07}As_{0.07}Se_{0.86}$	2.21	30.44	0.65	100									
$Ge_{0.09}As_{0.09}Se_{0.82}$	2.27	30.50	0.78	36	30.17	0.67	64						
$Ge_{0.11}As_{0.11}Se_{0.78}$	2.33				30.23	0.65	100						
$Ge_{0.14}As_{0.14}Se_{0.72}$	2.42				30.17	0.66	100						
$Ge_{0.16}As_{0.16}Se_{0.68}$	2.48				30.20	0.69	100						
$Ge_{0.18}As_{0.18}Se_{0.64}$	2.54				30.18	0.70	100						
$Ge_{0.20}As_{0.20}Se_{0.60}$	2.60				30.25	0.72	100						
$Ge_{0.25}As_{0.25}Se_{0.50}$	2.75				30.30	0.74	50	29.97	0.80	50			
$Ge_{0.30}As_{0.30}Se_{0.40}$	2.90				30.75	0.77	5	29.99	0.85	46	29.58	0.92	49
$Ge_{0.33}As_{0.12}Se_{0.55}$	2.78				30.25	0.71	20	29.98	0.80	60	29.76	0.79	20
$Ge_{0.05}As_{0.10}Se_{0.85}$	2.20	30.47	0.67	100									

Таблиця 3. Параметри підгонки РФС-спектрів 3d-рівня Ge для зразків ХС системи  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ .

У дуже Se-збіднених ХС ( $x = 0.25$  і  $0.30$ ) у матриці скла починають з'являтися структурні одиниці з усіма зв'язками типу катіон-катіон, що видно із появи третього дублета в спектрі As з  $E \approx 40.8$  eB та другого і третього дублетів у спектрі Ge ( $E \approx 30.0$  eB і  $29.6$  eB), які, очевидно, відповідають структурним фрагментам  $(As,Ge)_2-As-(Ge,As)$ ,  $(Ge,As)_2-Ge-(Se)_2$  і  $(Ge,As)_3-Ge-(Ge,As,Se)$  відповідно (табл. 2,3). Такі композиційні залежності свідчать про домінування в цих ХС процесів нанофазового розділення та повністю відповідають установленим методом EXAFS змінам середньої відстані від атомів Ge і As до сусідніх атомів [8].

Найнеочікуваніші результати даних РФС-досліджень стосуються наявності димерів Se-Se у всіх, навіть Se-збіднених ( $x = 0.25$  і  $0.30$ ), досліджуваних зразках (табл. 1). Цей результат частково підтверджує попередні РФС-дослідження ХС системи  $Ge_yAs_xSe_{1-x-y}$  [25]. Щоправда, автори [25] не брали до уваги реперних складів із простою структурою, вибираючи зразки з усього діапазону склування системи As-Ge-Se. Щобільше, дублет, який відповідає структурному фрагментові Se-Se-(As,Ge), вони без будь-яких аргументів приписали тримеру Se-Se-Se [25]. Якщо ці тримери справді існують у такій високій концентрації, як наведено у [25] (наприклад, склад  $Ge_{0.22}As_{0.20}Se_{0.58}$  містить близько 30% таких комплексів від загальної кількості атомів Se), то легко можна розрахувати, що залишається недостатньо

атомів Se для забезпечення відповідних концентрацій Ge- та As-базованих структурних фрагментів.

Правильність зроблених висновків додатково підтверджують результати РФС-досліджень зразків  $Ge_{0.33}As_{0.12}Se_{0.55}$  і  $Ge_{0.05}As_{0.10}Se_{0.85}$  (табл. 1-3). Як видно, параметри підгонки E і ІПППВ залишаються такими ж у межах усієї системи Ge-As-Se, навіть при відході від розрізу  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ .

#### IV. ВИСНОВКИ

З аналізу РФС-спектрів 3d-рівнів атомів Ge, As і Se визначено топологію ХС системи Ge-As-Se вздовж розрізу  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ , починаючи від зразків, утворених з поєднаних селеновими ланцюгами тетраедрів  $GeSe_{4/2}$  і пірамід  $AsSe_{3/2}$ , й аж до базованих на основі структурних фрагментів із зв'язками Ge-As, As-As і Ge-Ge. Розвиток хімічного порядку в досліджуваних ХС відбувається зі збереженням димерів Se-Se в усіх складах, що і є причиною формування зв'язків типу катіон-катіон і, нарешті, процесів фазового розшарування при високих x. Установлені закономірності адекватно пояснюють особливості різних фізико-хімічних властивостей у цій системі ХС у специфічних складах із  $x \approx 0.09$ ,  $x \approx 0.16$  і  $x \approx 0.23$ , зокрема межі середньої фази, зміни середньої відстані від атомів Ge і As до сусідніх атомів тощо.

[1] L. Calvez, Zh. Yang, P. Lucas, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 445401 (2010).  
 [2] X. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, Chem. Eur. J. **14**, 432 (2008).  
 [3] D.-Y. Choi, S. Madden, A. Rode, R. Wang, B. Luther-Davies, Appl. Phys. Lett. **91**, 011115 (2007).

[4] Y. Ruan, W. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, B. Luther-Davies, Opt. Express **12**, 5140 (2004).  
 [5] A. Bourget, Y. Guimond, J. Franks, M. Van Den Bergh, Proc. SPIE **5663**, 182 (2005).  
 [6] Y. Guimond, Y. Bellec, K. Rogers, Proc. SPIE **6542**, 6542251 (2007).

- [7] F. Wang, P. Boolchand, in *Non-crystalline Materials for Optoelectronics*, edited by G. Lucovsky, M. A. Popescu (INOE Publishing House, 2004), p. 15.
- [8] S. Sen, B. Aitken, *Phys. Rev. B* **66**, 134204 (2002).
- [9] R. P. Wang, A. Smith, A. Prasad, D. Y. Choi, B. Luther-Davis, *J. Appl. Phys.* **106**, 043520 (2009).
- [10] R. P. Wang, A. Smith, B. Luther-Davis, H. Kokkonen, I. Jackson, *J. Appl. Phys.* **105**, 056109 (2009).
- [11] S. Gapochenko, V. Bazakutsa, *J. Non-Cryst. Solids* **270**, 274 (2000).
- [12] D. Arsova, E. Vateva, E. Skordeva, V. Petkov, *Sol. State Commun.* **98**, 595 (1996).
- [13] B. Effey, R. L. Cappelletti, *Phys. Rev. B* **59**, 4119 (1999).
- [14] E. Mammadov, P. C. Taylor, A. Reyes, S. Mehdiyeva, P. Kuhns, *Phys. Status Solidi A* **207**, 635 (2010).
- [15] P. Boolchand, D. G. Georgiev, T. Qu, F. Wang, L. Cai, S. Chakravarty, *C. R. Chimie* **5**, 1 (2002).
- [16] F. Xia, S. Vaccaro, W. Wang, L. Pilloni, X. Zhang, H. Zeng, G. Chen, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 1137 (2008).
- [17] А. Фельд, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).
- [18] З. У. Борисова, *Халькогенидные полупроводниковые стекла* (Издательство Ленинградского университета, Ленинград, 1983).
- [19] D. G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut, *Phys. Rev. B* **62**, R9228 (2000).
- [20] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153 (1979).
- [21] B. Bureau, J. Troles, M. LeFloch, F. Smektala, G. Silly, J. Lucas, *Solid State Sci.* **5**, 219 (2003).
- [22] B. Bureau, J. Troles, M. LeFloch, F. Smektala, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Sol.* **326-327**, 58 (2003).
- [23] R. Golovchak, A. Kovalskiy, A. C. Miller, H. Jain, O. Shpotyuk, *Phys. Rev. B* **76**, 125208 (2007).
- [24] R. Golovchak, O. Shpotyuk, S. Koziukhin, A. Kovalskiy, A. C. Miller, H. Jain, *J. Appl. Phys.* **105**, 103704 (2009).
- [25] R. P. Wang, A. V. Rode, D. Y. Choi, B. Luther-Davies, *J. Appl. Phys.* **103**, 083537 (2008).
- [26] J. D. Conny, C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **29**, 856 (2000).
- [27] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corp., Phys. Electr. Div., Eden Prairie, Minnesota, 1992).
- [28] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960).
- [29] P. E. Lippens, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, L. Aldon, *J. Non-Cryst. Sol.* **271**, 119 (2000).

#### THE STRUCTURE AND CHEMICAL ORDER OF $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$ GLASSES

D. Chalyy<sup>1</sup>, M. Shpotyuk<sup>2,3</sup>, R. Golovchak<sup>2</sup>, S. Ubizskii<sup>3</sup>, O. Shpotyuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Lviv State University of Vital Activity Safety, 35, Kleparivska St., Lviv, UA-79000, Ukraine,*

<sup>2</sup>*Scientific Research Company "Carat", 202, Stryjska St., Lviv, UA-79031, Ukraine,*

<sup>3</sup>*Lviv Polytechnic National University, 12, Bandery St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

The structure and chemical order of Ge-As-Se glasses were studied along  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  cut-section by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. It was shown that the processes of cation-cation bonds formation begin at  $x > 0.09$  and enhance at  $x > 0.16$ . The phase separation of As and Ge was observed in the glasses with  $x > 0.20$ .