

**В.А. Данько, І.З. Індутний, О.Ф. Коломис,  
В.В. Стрельчук, П.Є. Шепелявий**

## **РЕВЕРСИВНЕ ФОТОПОТЕМНІННЯ В КОМПЗИТНИХ НАНОСТРУКТУРАХ $As_2S_3/SiO_x$**

З використанням оптичних методик (поглинання в ІЧ- та видимій областях, КР-спектроскопія) досліджено реверсивний фотостимульований зсув краю поглинання (фотопотемніння) —  $\Delta E_g$  — наночастинок  $As_2S_3$  у матриці  $SiO_{1,5}$ . Під час формування нанокомпозитів  $As_2S_3/SiO_{1,5}$  фази халькогеніду розділяються на кластери, збагачені миш'яком або сіркою. Унаслідок експонування нанокомпозитів  $As_2S_3/SiO_{1,5}$  відбувається зменшення концентрації S—S- та збільшення концентрації As—As- зв'язків, що є можливою причиною фотопотемніння. Спостерігалось значне збільшення  $\Delta E_g$  (до 4-кратного) у разі зменшення розмірів частинок халькогеніду в нанокомпозитних  $As_2S_3/SiO_{1,5}$  шарах порівняно з суцільними  $As_2S_3$  плівками. Ефект збільшення  $\Delta E_g$  у нанокомпозитах пояснюється просторовим обмеженням дифузійного пробігу фотозбуджених носіїв у наночастинках  $As_2S_3$ , які знаходяться в діелектричній матриці.

**Ключові слова:** фотопотемніння, халькогенідні стекла, наночастинки, раманівська спектроскопія.

### **ВСТУП**

Різноманітні фотоіндуковані явища в халькогенідних склоподібних напівпровідниках (ХСН) (структурні зміни під дією світла, фотоіндукована анізотропія, кристалізація, аморфізація, оптомеханічний ефект і т.п.) продовжують інтенсивно досліджуватися з моменту відкриття фоточутливості тонких плівок ХСН [1]. Вивчення процесів, які протікають в ХСН під дією світла, стимулюється намаганнями зрозуміти фізичні механізми, що визначають їх природу, а також можливість їх практичного використання в широкому спектрі галузей і технологій. Серед цих явищ чільне місце належить реверсивним (оборотним) змінам, зокрема реверсивним змінам оптичних властивостей. До таких ефектів належить і довгохвильовий зсув краю поглинання в ХСН (фотопотемніння), який спостерігається у разі експонування плівок світлом із області власного поглинання. Відновлення вихідних оптичних характеристик досягається відпалом експонованих зразків за температури, близької до температури склоутворення досліджуваної речовини. Цикли експонування — відпал (запис—стирання) — можна повторювати багаторазово, при цьому закономірності протікання цих процесів не змінюються. Унаслідок численних досліджень з використанням великого набору методик з'ясовано, що оборотні фотоструктурні зміни пов'язані в основному із змінами структури шарів на рівні середнього порядку з характерними розмірами 0,4—0,8 нм [2, 3]. Такі висновки вказали на необхідність вивчення впливу товщини плівок ХСН на фотоструктурні зміни їх характеристик.

Крім того, нами виявлено ефект істотного підвищення оборотного фотопотемніння в композитних  $As_2S_3/SiO_x$ -шарах, коли розміри частинок  $As_2S_3$  у  $SiO_x$ -матриці стають порівнянними з характерними розмірами се-

реднього порядку в халькогенідних стеклах [4]. Нижче наведено результати досліджень реверсивного фотопотемніння ХСН у композитних наноструктурах  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_x$  з використанням ІЧ- і раманівської спектроскопії.

## ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки для вимірювань одержували термічним випаровуванням із молібденових випаровувачів склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  і монооксиду кремнію  $\text{SiO}$  та послідовним осадженням на кварцові та кремнієві поліровані підкладки у вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Швидкість осадження шарів контролювалася за допомогою каліброваного кварцового вимірювача товщини і становила  $\sim 0,1$  нм/с, товщини осаджених зразків вимірювались мікроінтерферометром МИИ-4. Було виготовлено багатошарові зразки з попереми́нним чергуванням шарів  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{SiO}_x$ . Число тотожних пар шарів вибирали так, щоб сумарна товщина  $\text{As}_2\text{S}_3$  знаходилася в межах 90—130 нм. Ефективна (усереднена) товщина шарів  $\text{SiO}_x$  у всіх зразках становила 5 нм, а ефективна товщина шарів  $\text{As}_2\text{S}_3$  змінювалися від 0,7 до 2,5 нм. Крім того, в процесі осадження окремих шарів дві частини зразка попереми́нно екранувалися, що дозволяло одержати на підкладці, крім багатошарової структури, також суцільні контрольні плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{SiO}_x$  з товщиною, що дорівнює сумі товщин відповідних шарів композитної структури.

Одержані зразки для стабілізації їх характеристик і виключення нереверсивних змін відпалювали в атмосфері азоту за температури 450 К протягом 2 год. Після цього проводилося експонування за 77 К (зразки занурювалися в рідкий азот) інтегральним випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250 або випромінюванням аргонового лазера довжиною хвилі 514 нм (інтенсивність на поверхні зразка — 50 мВт/см<sup>2</sup>) упродовж 1 год. Для відтворення доекспозиційних характеристик досліджуваних структур відпал у наведених вище умовах повторювався. Такі цикли експонування—відпал повторювались до 20 раз. Оскільки надтонкі шари як  $\text{SiO}_x$ , так і тим більш  $\text{As}_2\text{S}_3$  є несуцільними, острівцевими, одержані «багатошарові» зразки утворюють по суті композитне середовище  $\text{As}_2\text{S}_3 / \text{SiO}_x$ . Вміст  $\text{SiO}_x$  в цих зразках в 2—7 раз більший, ніж  $\text{As}_2\text{S}_3$ , тому їх структуру можна розглядати як острівці  $\text{As}_2\text{S}_3$ , розмір яких визначається ефективною товщиною і фактором заповнення, в матриці  $\text{SiO}_x$ .

Для характеристики одержаних зразків використовували інфрачервону (ІЧ) спектроскопію і спектроскопію комбінаційного розсіяння (мікроКРС). ІЧ-спектри в області 800—1200 см<sup>-1</sup> записувалися за допомогою двопроменевого спектрофотометра Spexord 85 IR на плівках, осаджених на кремнієві підкладки (спектри підкладок без плівок використовувалися як контрольні). Спектри мікроКРС вимірювалися за кімнатної температури за допомогою спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 з конфокальним мікроскопом Olympus VX41 ( $\times 100$  об'єтив, NA = 0,9) і реєструвалися охолодженням CCD-детектором. Збудження спектрів КРС здійснювалося Ar-Kr-лазером ( $\lambda_{36} = 647$  нм) з потужністю  $\leq 3$  мВт. Точність визначення частоти фонної лінії становила 0,15 см<sup>-1</sup>. Щоб уникнути нагрівання зразка або його деградації потужність збуджувального лазерного випромінювання варіювалася від 0,5 до 2 мВт, що відповідало щільності потужності випромінювання на поверхні зразка 50—200 кВт/см<sup>2</sup>. Оптичні дослідження виконано на спектральному комплексі КСВУ-23 з приставкою для вимірювання відбивання. Вимірюва-

ли пропускання, відбивання з боку плівки і підкладки у разі нормального падіння променя для розрахунку оптичних констант досліджуваної структури [5]. Досліджувалась також релаксація фотопотемніння залежно від часу зберігання та температури. Для цього зразки після відпалу зберігали в термостаті за заданої температури, періодично вимірюючи їх оптичні характеристики.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 подано ІЧ-спектр контрольного зразка з суцільною плівкою  $\text{SiO}_x$  товщиною 450 нм (90 шарів) у діапазоні  $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Основна смуга поглинання (пік у діапазоні  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  залежно від значення індексу стехіометрії) зумовлена валентними асиметричними коливаннями атомів кисню у «містках»  $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ . Склад матриці  $\text{SiO}_x$  (індекс стехіометрії  $x$ ) визначався за положенням максимуму цієї смуги поглинання з відомої залежності [6] для оксидних плівок, отриманих термічним випаровуванням. Для досліджуваних зразків значення  $x$  дорівнює 1,5. Зміна складу плівок (від вихідного  $\text{SiO}$  до  $\text{SiO}_x$  з  $x = 1,5$ ) вказує на те, що під час осадження відбувалося доокислення  $\text{SiO}$  унаслідок низької швидкості осадження.

На рис. 2, *a* (крива 3) показано спектр коефіцієнта поглинання контрольного шару  $\text{SiO}_{1,5}$ , нанесеного на кварцеву підкладку. Як бачимо, шари  $\text{SiO}_x$  вказаного складу слабо поглинають в області краю міжзонних переходів  $\text{As}_2\text{S}_3$ , тому поглинання композитних шарів  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_{1,5}$  буде визначатись переважно поглинанням частинок  $\text{As}_2\text{S}_3$ . На цих самих контрольних шарах  $\text{SiO}_{1,5}$  вивчався вплив циклів експонування та відпалу на поглинання в досліджуваній області спектра ( $2,2\text{--}3,2\text{ еВ}$ ). Було з'ясовано, що за таких умов експонування та відпалу ніяких фотостимульованих і термостимульованих змін в шарах  $\text{SiO}_{1,5}$  не спостерігається. Це дає змогу реєструвати фотопотемніння наночасток халькогеніду (тобто зміну коефіцієнта поглинання) в оксидній матриці  $\text{SiO}_{1,5}$ , вимірюючи коефіцієнт поглинання композитних зразків.

Оптичні дослідження, проведені на відпалених і експонованих зразках, вказують на зміщення краю поглинання всіх зразків у довгохвильову область (фотопотемніння) унаслідок опромінення. На рис. 2 наведено спектральну залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  контрольної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  товщиною 127 нм (*a*) та композитної структури  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_x$  з товщиною кожного шару  $\text{As}_2\text{S}_3$  у композиті 1,4 нм (*б*) та 0,7 нм (*в*) (криві 1 та 2 — відповідно експонований та відпалений зразки). Як бачимо, у разі переходу від суцільних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  до наночарів зміщення краю поглинання істотно збільшується. Це зміщення можна описати зміною ширини оптичної щілини  $\Delta E_g$ , і прослідкувати його поведінку залежно від ефективної товщини шарів. Фотостимульована зміна ширини оптичної щілини визначалась за зсувом краю поглинання  $\sim \alpha = 2,5 \cdot 10^4\text{ см}^{-1}$ . Встановлено, що зі зменшенням ефективної товщини шарів халькогеніду в досліджуваних композитах (тобто у разі зменшення розмірів острівців  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) відбувається монотонне збільшення  $\Delta E_g$ . Так, за ефективної товщини шару  $\text{As}_2\text{S}_3$ , що дорівнює 2,5 нм,  $\Delta E_g$

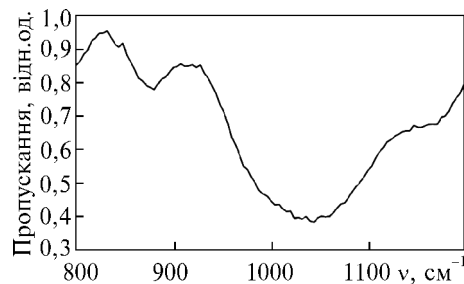


Рис. 1. Спектр ІЧ-поглинання відпаленої плівки  $\text{SiO}_x$  з  $x = 1,5$

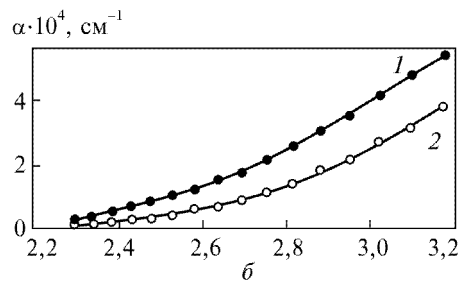
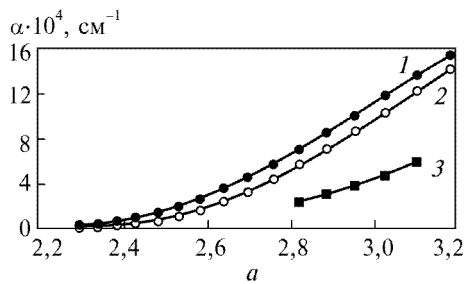
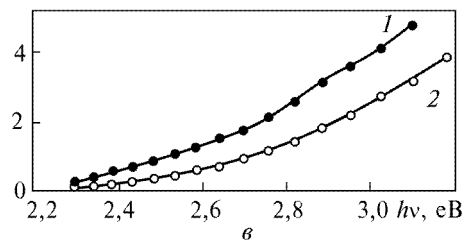


Рис. 2. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  контрольної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  товщиною 127 нм (а) та композитної структури  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_x$  з товщиною кожного шару  $\text{As}_2\text{S}_3$  в композиті 1,4 (б) та 0,7 нм (в): 1, 2 — відповідно експонований та відпалений зразки; 3 — спектральна залежність коефіцієнта поглинання  $\text{SiO}_x$  з  $x = 1,5$



зростає на 40 % порівняно з суцільною плівкою, що перевершує похибку визначення  $E_g$ . Якщо товщина шару  $\text{As}_2\text{S}_3$  зменшується до 0,7 нм, то  $\Delta E_g$  збільшується в 4 рази. Зазначимо, що коефіцієнт поглинання наночарів  $\text{As}_2\text{S}_3$  менший, ніж суцільних плівок.

Релаксація фотопотемніння композитних структур досліджувалась за допомогою вимірювань кінетики зміни  $\Delta E_g$  у процесі зберігання експонованого зразка за заданої температури в термостаті. Одержані кінетики добре апроксимуються експоненційною залежністю з характеристичним часом релаксації  $\tau$ , який зменшується зі зростанням температури зберігання. Із експериментальних залежностей  $\Delta E_g(t)$  ми отримали значення  $\tau$  для різних температур зберігання. На рис. 3 наведено залежність  $\ln \tau$  від оберненої температури, де точки — експериментальні значення, пряма — апроксимація з використанням виразу

$$1/\tau = \Omega \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

де  $\Omega$  — коливна частота в метастабільному стані;  $E_a$  — енергія активації переходу з метастабільного стану у вихідний [7]. Використовуючи цю апроксимацію, ми можемо отримати значення енергії активації. Для композита  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_{1,5}$  з ефективною товщиною шарів халькогеніду близько 0,7 нм отримано значення  $E_a = 0,78 \pm 0,06$  еВ [8].

На рис. 4 і 5 зображено спектри КР суцільної (контрольної) плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  товщиною 120 нм та композитної структури  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_{1,5}$  з ефективною товщиною шару  $\text{As}_2\text{S}_3$  0,7 нм. Криві 1 відповідають відпаленим зразкам, а криві 2 — експонованим. Як можна бачити з цих рисунків, у спектрах КР як суцільних (контрольних) шарів  $\text{As}_2\text{S}_3$ , так і композитних структур виразно виявляються смуги, характерні для тонких шарів термічно осаджених плівок стекел складу As—S. Найбільш яскраво вираженою для суцільних плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  є смуга поблизу  $343 \text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає си-

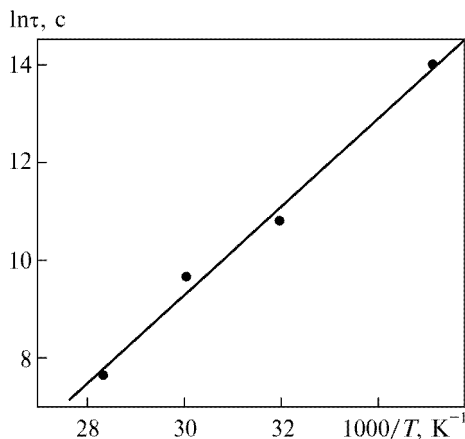


Рис. 3. Залежність часу релаксації фотопотемніння  $\tau$  від оберненої температури

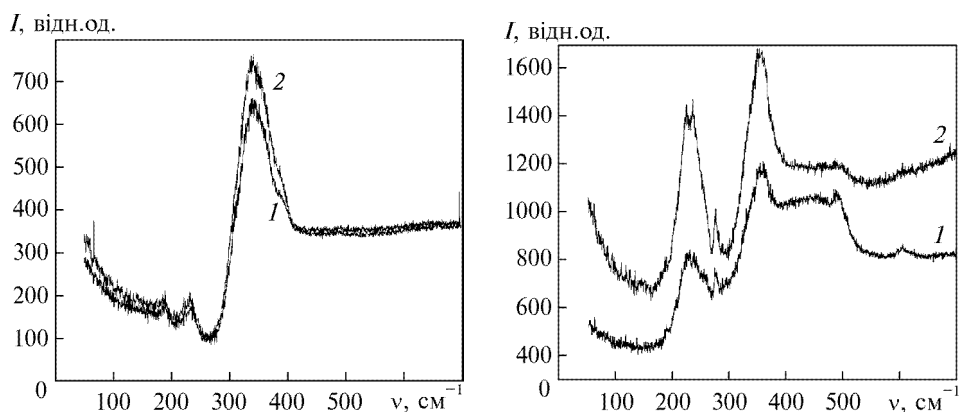


Рис. 4. Спектр КР суцільної (контрольної) плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  товщиною 120 нм: 1 — відпалена плівка; 2 — експонована плівка

Рис. 5. Спектр КР композитної структури  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_{1,5}$  з ефективною товщиною шару  $\text{As}_2\text{S}_3$  0,7: 1 — відпалена плівка; 2 — експонована плівка

метричним коливанням пірамід  $\text{AsS}_3$ . Окрім того, в КР-спектрах цих зразків чітко виділяються смуги  $186$  і  $233$   $\text{cm}^{-1}$  та плече в області  $380$ — $382$   $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  [9—11]. Проте в композитних шарах з нановключеннями  $\text{As}_2\text{S}_3$  істотно підсилюються (чи з'являються) смуги, які вказують на наявність в досліджуваних плівках фрагментів  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  та  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ . Так, основна смуга має максимум поблизу  $354$   $\text{cm}^{-1}$  і є суперпозицією двох смуг: смуги аурипігменту поблизу  $343$   $\text{cm}^{-1}$  та смуги поблизу  $362$   $\text{cm}^{-1}$ , яка характерна для реальгару ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ). Також яскраво виражені смуги поблизу  $223$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$  [11]) і  $235$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  [9]), а поблизу  $275$   $\text{cm}^{-1}$  з'являється смуга, яку пов'язують з наявністю в плівці фрагментів  $\text{As}_4\text{S}_3$  [12]. Такі зміни в спектрах КРС вказують на те, що в нанокompозитних плівках  $\text{As}_2\text{S}_3$  спостерігається відхилення від стехіометричного складу в бік зростання в них вмісту миш'яку [12, 13]. Однак у більш високочастотній області спектра ( $400$ — $500$   $\text{cm}^{-1}$ ) досліджуваних нанокompозитних зразків також спостерігаються смуги, які можна пов'язати зі структурними одиницями  $\text{S}=\text{AsS}_{3/2}$  ( $463$   $\text{cm}^{-1}$ ), гомополярними зв'язками  $\text{S}-\text{S}$  ( $494$   $\text{cm}^{-1}$ ) та коливаннями атомів в кільцях  $\text{S}_8$  ( $475$   $\text{cm}^{-1}$ ). Спектр наших зразків у цій області практично збігається зі спектром КР плівок  $\text{As}_2\text{S}_8$  [14], тобто плівок з підвищеним вмістом сірки. З цих даних можна зробити висновок, що під час формування нанокompозитів  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{SiO}_{1,5}$  відбувається фазове розділення халькогеніду на кластери, збагачені миш'яком та сіркою [10], причому таке розділення фаз зберігається і після відпалу зразків.

Унаслідок експонування в спектрах КРС нові смуги не з'являються, проте відбувається зміна інтенсивності тих смуг, що наявні у відпалених зразках. Зокрема, збільшуються інтенсивності смуг, пов'язаних з кластерами, збагаченими миш'яком ( $223$ ,  $235$ ,  $362$  та  $275$   $\text{cm}^{-1}$ ) і суттєво слабшають смуги, які можна віднести до кластерів з підвищеним вмістом сірки (область  $400$ — $500$   $\text{cm}^{-1}$ ). Це може свідчити про таку зміну структури, яка рівноцінна перерозподілу гомополярних зв'язків: зменшенню концентрації  $\text{S}-\text{S}$ - та збільшенню концентрації  $\text{As}-\text{As}$ -зв'язків.

Реверсивне фотопотемніння в шарах  $\text{As}_2\text{S}_3$  зумовлене двостадійним процесом: збудження електронної системи халькогеніду з наступною релаксацією атомної структури в новий, метастабільний стан. Запропоновано цілий ряд моделей, які пояснюють фотопотемніння, виходячи із

спостережуваних фотоструктурних змін. Одні автори пов'язують фотопотемніння зі змінами ближнього порядку — формуванням та перебудовою гомополярних зв'язків, заряджених дефектів та ін. [15]. Інші автори віддають перевагу моделям, які пов'язують фотопотемніння зі змінами структури в масштабі середнього порядку [16, 17]. Однак, незалежно від способу інтерпретації природи фотопотемніння, більшість авторів вважають [15—17], що електронна стадія цього процесу включає етап локалізації пари збуджених носіїв, формування самолокалізованого екситону з подальшим існуванням його як пари змінної валентності, або ж з подальшою безвипромінювальною рекомбінацією, що зумовлює метастабільну зміну середнього порядку чи утворення незаряджених гомополярних зв'язків. Модель утворення самолокалізованих екситонів узгоджується з відомими експериментальними фактами підвищення ефективності фотопотемніння за більш низьких температур та у разі експонування світлом з енергією фотона нижчою, ніж межа фотопровідності [18]. Як зниження температури, так і збудження носіїв з малою кінетичною енергією приводить до менш інтенсивної їх дифузії від місця генерації. Це підвищує імовірність парної локалізації носіїв та, як наслідок, збільшує ефективність фотопотемніння.

Наші результати можна також пояснити за допомогою моделі, яка припускає в якості одного із етапів процесу фотопотемніння парну локалізацію збуджених носіїв. У разі зменшення розмірів частинок халькогеніду, оточених діелектричною матрицею, обмежується область дифузії збуджених носіїв, що приводить до збільшення імовірності утворення самолокалізованих екситонів і посилення фотоструктурних та оптичних змін.

Фотостимульовані зміни в спектрах КР нанокompозитів  $As_2S_3/SiO_{1,5}$  (рис. 4, 5) свідчать про перебудову ближнього порядку, зокрема перерозподіл гомополярних зв'язків, як можливу причину фотоструктурних перетворень у цих зразках. Релаксацію фотопотемніння можна пояснити як обернений термостимульований перехід із метастабільного стану зі зменшеною шириною забороненої зони в основний стан. Щодо зменшення коефіцієнта поглинання нанокompозитних структур, яке пояснювалось [4] наявністю зв'язків As—O на межі розділення фаз  $As_2S_3$  і  $SiO_x$ , то це підтверджується КР-дослідженнями, які свідчать про зростання вмісту As в композитних структурах порівняно з суцільними, а отже, і про збільшення вірогідності формування таких зв'язків.

## ВИСНОВКИ

Ефективність реверсивного фотопотемніння в нанокompозитних структурах  $As_2S_3/SiO_x$ , яка визначається зміною ширини оптичної щілини  $\Delta E_g$ , монотонно зростає зі зменшенням ефективної товщини шарів халькогеніду в досліджуваних композитах. У разі зменшення ефективної товщини шарів  $As_2S_3$  у композиті до 0,7 нм  $\Delta E_g$  збільшується в чотири рази порівняно з фотопотемнінням суцільної плівки  $As_2S_3$ . Цей ефект пояснюється просторовим обмеженням дифузійного пробігу фотозбуджених носіїв.

Дослідження спектрів КР показали, що у разі формування нанокompозитів  $As_2S_3/SiO_{1,5}$  відбувається розділення фаз халькогеніду на кластери, збагачені миш'яком та сіркою, причому таке розділення фаз зберігається і після відпалу зразків. Зміни в спектрах КР нанокompозитів

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SiO<sub>1.5</sub> унаслідок експонування вказують на перерозподіл гомоплярних зв'язків (зменшення концентрації S—S- та збільшення концентрації As—As-зв'язків) як можливу причину фотопотемніння.

**V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, O.F. Kolomys, V.V. Strelchuk,  
P.E. Shepeliavi**

### **REVERSIBLE PHOTODARKENING IN COMPOSITE As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub> NANOSTRUCTURES**

The reversible photostimulated absorption edge shift (photodarkening),  $\Delta E_g$ , of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles embedded into the SiO<sub>1.5</sub> matrix is investigated with the use of optical methods (absorption in IR and visible regions, Raman spectroscopy). When forming the As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SiO<sub>1.5</sub> nanocomposites chalcogenide phases are separated into clusters enriched with arsenic or sulphur. As a result of the As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SiO<sub>1.5</sub> nanocomposites exposure the concentration of S—S bonds decreases and that of As—As bonds increases, which can give rise to photodarkening. As compared to continuous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films, the remarkable  $\Delta E_g$  increase (up to 4 times) with a decrease of chalcogenide particle sizes in the nanocomposite As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SiO<sub>1.5</sub> layers was observed. The effect of  $\Delta E_g$  increase in nanocomposites is related to a spatial confinement of a photoexcited carrier diffusion length in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles embedded in a dielectric matrix.

**Keywords:** photodarkening, chalcogenide glasses, nanoparticles, Raman spectroscopy.

1. *O fotograficheskoy* чувствительности тонких полупроводниковых слоев / М.Т. Костышин, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко, Г.А. Сандул // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. — 1965. — **10**, вып. 6. — С. 450—451.
2. *Yang C.Y., Paesler M.A., Sayers D.E.* Measurement of local structural configurations associated with reversible photostructural changes in arsenic trisulfide films // Phys. Rev. — 1987. — **B 36**, N 17. — P. 9160—9167.
3. *Elliott S.R.* A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 1986. — **81**. — P. 71—98.
4. *Indutnyi I.Z., Shepeliavi P.E.* Reversible photodarkening in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanolayers // Ibid. — 1998. — **227—230**. — P. 700—704.
5. *Indutnyi I.Z., Stetsun A.I.* Determination of the optical constants of thin absorbing films on a slightly absorbing substrate from photometric measurements // Proc. SPIE. — 1993. — **2113**. — P. 55—59.
6. *Nakamura M., Mochizuki Y., Usami K.* Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO<sub>x</sub>) // Solid State Commun. — 1984. — **50**, N 12. — P. 1079—1081.
7. *Tanaka K.* Light intensity dependence of photodarkening in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films // Thin Solid Films. — 1988. — **157**, N 1. — P. 35—41.
8. *Indutnyi I.Z., Shepeliavi P.E., Indutnyi V.I.* Relaxation of photodarkening in SiO—As<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> composite layers // Semiconductor Phys., Quant. Electron. and Optoelectron. — 1999. — **2**, N 2. — P. 59—62.
9. *Raman* and infrared spectra of As<sub>2</sub>S<sub>x</sub> chalcogenide glasses with  $x \leq 3$  / A. Bertoluzza, C. Fagnano, P. Monti, G. Semerano // J. Non-Cryst. Solids. — 1978. — N 1. — P. 49—60.
10. *Boolchand P., Chen Ping, Vempati U.* Intermediate phases, structural variance and network demixing in chalcogenides: The unusual case of group V sulfides // Ibid. — 2009. — **355**. — P. 1773—1785.
11. *Slade M.L., Zallen R.* Raman spectra of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> polymorphs: structural implications for amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films // Solid State Commun. — 1979. — **30**, N 6. — P. 357—360.
12. *Structure* of pulsed-laser deposited arsenic-rich As-S amorphous thin films, and effect of light and temperature / P. Nemes, J. Jedelsky, M. Frumar et al. // J. Non-Cryst. Solids. — 2005. — **351**. — P. 3497—3502.
13. *Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В.* Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. — Киев: Академперіодика, 2007. — 284 с.
14. *Photo- and thermally induced changes in the refractive index and film thickness of amorphous As<sub>2</sub>S<sub>8</sub> film* / L.E. Zou, B.X. Chen, L.P. Du et al. // J. Appl. Phys. — 2008. — **103**. — P. 123523-1-5.

15. *Elliott S.R.* A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1986. — **81**, N 1–2. — P. 71–98.
16. *Fritzsche H.* The origin of reversible and irreversible photostructural changes in chalcogenide glasses // *Phil. Mag. B.* — 1993. — **68**, N 4. — P. 561–572.
17. *Lee J.M., Paesler M.A., Sayers D.E.* Kinetic X-ray absorption studies and computer structural modeling of photo-darkening in amorphous arsenic sulfide // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1990. — **123**, N 1–3. — P. 295–309.
18. *Танака К.* Фотоструктурные превращения в аморфных халькогенидных полупроводниках // *Автометрия.* — 1988. — № 14. — С. 12–17.

Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова  
НАН України  
Проспект Науки, 41  
03028 Київ

Одержано 10.03.2011