

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Шпак Олександр Іванович

УДК 535.39; 539.213

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НЕКРИСТАЛІЧНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ДЛЯ
ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ ТА ОПТИЧНОГО ЗАПИСУ ІНФОРМАЦІЇ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О. І. Шпак

Науковий керівник:

Студеняк Ігор Петрович, доктор фізико–математичних наук, професор.

Ужгород – 2021

АНОТАЦІЯ

Шпак О.І. Спектрофотометричні дослідження функціональних матеріалів на основі некристалічних халькогенідів для оптоелектроніки та оптичного запису інформації. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико–математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – ДВНЗ «Ужгородський національний університет» МОН України, Ужгород, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вивченню основних закономірностей впливу ефектів розупорядкування на оптико–рефрактометричні, діелектричні та електричні властивості скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$, а також дослідженню фізичних процесів, що відбуваються в них під впливом температури та зміни хімічного складу.

Наведено результати дослідження краю фундаментального поглинання скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$ в широкій області температур (77–300 K), впливу температурного, композиційного та структурного розупорядкування на параметри краю поглинання і механізми електрон–фононної взаємодії. Проаналізовано розрахунки профілів густини станів у псевдозаборонній зоні стекол і запропонована модель енергетичної структури досліджуваних скловидних сплавів.

Досліджено дисперсію показника заломлення та його температурного коефіцієнта для скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$. Встановлено механізми, які визначають величину і знак температурного коефіцієнта показника заломлення. Проведено оптико–рефрактометричний (ОР) аналіз і прогностичні розрахунки ОР–параметрів як функції складу і температури.

Вивчено температурно–частотні залежності діелектричних та електричних параметрів скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$. Визначено внесок різних видів поляризації в діелектричну проникність сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{S(Se)}\text{--As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$, запропоновано варіант їх

структурно–хімічної будови. З'ясовано, що скловидні сплави системи Ag–As–S(Se) володіють електронно–іонним характером електричної провідності.

Проаналізовано результати впливу аніонного і катіонного заміщень S→Se та Ag→Hg на оптико-рефрактометричні, діелектричні та електричні параметри скловидних сплавів систем Ag–As–S(Se), з'ясовано причини їх концентраційної поведінки.

Ключові слова: халькогенідні стекла, край фундаментального поглинання, оптико–рефрактометричні параметри, термооптичні властивості, оптична псевдощілина, показник заломлення, урбахівська енергія, діелектрична проникність, електрична провідність

ABSTRACT

Shpak O.I. Spectrophotometric studies of functional materials based on non-crystal chalcogenides for optoelectronics and optical recording of information. – The manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences on a specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – State Higher Educational Institution “Uzhhorod National University” of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2021.

The dissertation is devoted to the study of the basic regularities of the influence of disorder effects on the optical–refractometric and dielectric properties, also the research of the physical processes occurring in them under the influence of temperature, irradiation and change of chemical composition.

The results of the study of fundamental absorption edge of glass-like alloys within Ag(Hg)–As–S(Se) systems in a wide temperature range (77–300 K) are presented, the results of the study of the influence of different types of disorder (temperature, composition, static and structural) on the temperature behavior of the parameters of the Urbach absorption edge, the mechanisms of electron-phonon

interaction in the studied glasses are presented. Numerous calculations of state density profiles in the pseudo-forbidden zone of glasses are analyzed and a model of the energy structure of the studied alloys is proposed.

The dispersion of the refractive index and its temperature coefficient for glass-like alloys of Ag(Hg)–As–S(Se) systems has been studied. Mechanisms determining the magnitude and sign of the temperature derivative of refractive index are established. Optical-refractometric (OR) analysis and prognostic calculations of OR-parameters as a function of composition and temperature were performed.

The temperature-frequency dependences of the dielectric and electrical parameters of glass-like alloys of Ag(Hg)–As–S(Se) systems have been studied. The contribution of different types of polarization to the dielectric constant of alloys in the sections of $\text{Ag}_2\text{S(Se)}\text{--As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ is determined, a variant of their structural-chemical structure is proposed. It was found that glass-like alloys of the Ag–As–S(Se) system possess an electronic-ionic character of electrical conductivity.

The results of the influence of anionic and cationic substitutions of S→Se and Ag→Hg on optical and refractometric parameters are analyzed and the reasons of their concentration behavior are clarified. The mechanisms determining the magnitude and sign of the temperature derivative of the refractive index are considered. It was found that vitreous alloys of the Ag–As–S(Se) system have an electron-ionic conductivity.

The directions and prospects of application of glass-like alloys of Ag(Hg)–As–S(Se) systems in acousto-optoelectronics for creating acousto-optical modulators and deflectors, optical thermometry for creating fiber-optic thermometers and for optical recording of information on optical disks based on chalcogenide glassy semiconductors are considered.

Keywords: chalcogenide glasses, fundamental absorption edge, optical-refractometric parameters, thermo-optical properties, optical pseudogap, Urbach energy, refractive index, dielectrical permittivity, electrical conductivity

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у наукових фахових виданнях:

1. **Шпак О.І.**, Вплив композиційного розупорядкування на оптико-рефрактометричні параметри скловидних халькогенідних сплавів системи Ag–As–Se / О.І. Шпак, І.П. Студеняк, І.І. Шпак // *Фізика і хімія твердого тіла* 2011. – Т.12, №4. – С. 980-984.
2. **Shpak O.I.**, Refractometric studies of chalcogenide glasses in Ag–As–S system / O.I. Shpak, M.M. Pop, I.I. Shpak, I.P. Studenyak // *Optical Materials* 2012. – Vol.35, I.4. – P.297-299.
3. Shpak I.I., Temperature dependence of the refractive index of glassy alloys of the As_xS_{100-x} system / I.I. Shpak, I.I. Rosola, **O.I. Shpak** // *Journal of Applied Spectroscopy* 2017. – Vol.84, I.1. – P.140-143.
4. Shpak I.I., Rayleigh-Brillouin scattering in chalcogenide glasses of $(Sb_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ system / I.I. Shpak, R.M. Evich, **O.I. Shpak**, S.I. Perechinskij, D.I. Bletskan, Y.M. Vysochankii // *Journal of Applied Spectroscopy* 2017. – Vol.84, I.4 – P.567-572.
5. **Shpak O.I.**, Temperature dependence of refractive index of vitreous alloys of the Ag–As–S system / O. Shpak, I. Studenyak, I. Shpak // *Physics and chemistry of solid state* 2018. – Vol.19, N.3. – P.234-238.

Матеріали наукових конференцій:

1. **О.І. Шпак**, І.П. Студеняк. Дослідження впливу композиційного розупорядкування на параметри краю власного поглинання скловидних халькогенідних сплавів системи Ag–As–Se. *Тези 4-го семінару “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем”*, Ужгород, Україна, 28 жовтня 2013, с.32.
2. **A.I. Shpak**, I.I. Shpak. Structural disorder and optical properties of electron-irradiated $As_2S_3(Se_3)$ chalcogenide glasses. *Proc. 6th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”*, Uzhgorod, Ukraine, 17-18 November 2016, p.64-65.

3. I.I. Shpak, S.J. Kunak, **O.I. Shpak**, M.M. Pop. Optical absorption and compositional disorder in thin films of As-Sb-S(Se). *XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15-20 May 2017, p.310.
4. **O.I. Shpak**, I.P. Studenyak. Temperature studies of optical absorption edge in $(\text{As}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{Se})_{1-x}$ ($x < 0,2$) superionic glasses. *Proc. XIII International Conference "Electronics and Applied Physics" (APHYS'2017)*, Kyiv, Ukraine, 24-27 October 2017, p.119-120.
5. **О. Шпак**, Т. Салкус, І. Баніс, І. Студеняк. Особливості переносу заряду в суперйонних стеклах системи Ag-As-S(Se). *Тези наукової конференції «Фізика невідпорядкованих систем»*, Львів, Україна, 16 жовтня 2018, с.2998-4.
6. S. Kunak, I. Shpak, A. Kohutich, **O. Shpak**, Yu. Vysochanskii. Rayleigh-Brillouin light scattering in chalcogenide glasses of the As-Sb-S. *Materials International Meeting "Clusters and Nanostructured materials" (CNM'5)*, Uzhgorod, Ukraine, 22-26 October 2018, p.243.
7. **O.I. Шпак**. Температурні і частотні залежності діелектричних властивостей стекол в системах Ag-As-S(Se). *Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (СМФХТ-2019)*, Ужгород (Водограй), Україна, 27-31 травня 2019, с.240.
8. **O.I. Шпак**. Розрахунок профілів розподілу електронних станів в області краю власного поглинання стекол Ag-As-Se. *Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (СМФХТ-2019)*, Ужгород (Водограй), Україна, 27-31 травня 2019, с.244.
9. Shpak, S. Kunak, **O. Shpak**, I. Studenyak. Structural Transformations and Optical Properties of Electron-Irradiated Glasses and Thin-Films of the As-S-Se System. *Proc. XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystem*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May 2019, p. 263.
10. **O. Shpak**. Compositional and temperature dependence of the refractive index of new argentine-based chalcogenide glasses. *Proc. XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, Lviv, Ukraine, 17-19 June 2020, p.57.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT.....	3
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ...	5
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	10
ВСТУП	11
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ДОСЛІДЖУВАНІ МАТЕРІАЛИ, ФІЗИЧНІ ЯВИЩА ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ЇХ ВИВЧЕННЯ.....	20
1.1. Склоутворення, концентраційна поведінка фізико–хімічних параметрів і особливості структурно–хімічної будови сплавів у системі As–S(Se) з домішками металів Ag та Hg.....	20
1.2. Структура, оптичні та електрофізичні властивості скловидних сплавів As–S(Se)–Ag(Hg).....	25
1.3. Вибір матеріалів для досліджень, загальна характеристика їх властивостей та методи одержання скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–S(Se).....	33
1.4. Методи і техніка досліджень оптичних, діелектричних та електричних параметрів скловидних сплавів.....	37
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2. ПРОЦЕСИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА ЕФЕКТИ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В СКЛОВИДНИХ СПЛАВАХ Ag(Hg)–As– S(Se).....	43
2.1. Природа краю власного поглинання халькогенідних стекол	43
2.1.1. Край фундаментального поглинання скловидних сплавів системи Ag–As–Se за розрізом $Ag_2Se-As_2Se_3$	47
2.1.2. Температурні дослідження краю фундаментального поглинання суперіонних стекол $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ ($x < 0.2$).....	49

2.2. Вплив складу і температури на ширину оптичної псевдощілини стекол систем Ag(Hg)-As-S(Se)	55
2.3. Енергетична ширина краю поглинання і природа оптичного хвоста скловидних сплавів систем As-(S)Se і Ag-As-S(Se)	63
2.4. Взаємозв'язок оптико-рефрактометричних параметрів скловидних сплавів за розрізом $\text{As}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$	67
Висновки до розділу 2	72
РОЗДІЛ 3. ОПТИКО-РЕФРАКТОМЕТРИЧНІ ТА ТЕРМООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛОВИДНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Ag(Hg)-As-S(Se).....	74
3.1. Концентраційні залежності оптико-рефрактометричних параметрів скловидних сплавів систем Ag-As-S(Se) за розрізами $\text{Ag}_2\text{S(Se)-As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$	75
3.2. Температурна залежність електронної поляризованості стекол систем As-S(Se) . Фактор Мюллера і термооптичні постійні халькогенідних стекол.....	80
3.3. Рефрактометричні дослідження скловидних сплавів системи Ag-As-S	86
3.4. Температурно-спектральні зміни показника заломлення скловидних сплавів за розрізом $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	92
3.5. Дисперсія показника заломлення та термооптичні властивості скловидних сплавів систем Ag(Hg)-As-Se	97
Висновки до розділу 3	104
РОЗДІЛ 4. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В СКЛОВИДНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ Ag(Hg)-As-S(Se)	106
4.1. Діелектричні властивості і локальна структура халькогенідних стекол	106
4.2. Поляризованість та структурно-хімічна будова скловидних сплавів за розрізами $\text{Ag}_2(\text{Hg})\text{Se-As}_2\text{Se}_3$	109

4.3. Температурні та частотні залежності діелектричної проникності та електропровідності скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--Se(S)}$	116
4.4. Напрямки і перспективи прикладного застосування стекол систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$ в оптичній термометрії, акусто–оптоелектроніці та для оптичного запису інформації	124
Висновки до розділу 4	130
ВИСНОВКИ	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	135

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

XCH	– халькогенідні скловидні напівпровідники
CO	– структурна одиниця
БП	– ближній порядок
ПП	– проміжний порядок
ОР	– оптико-рефрактометричні параметри
КР	– комбінаційне розсіювання
ОРС	– оптико-рефрактометричне співвідношення
XPS	– рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
T_g	– температура склування
n	– показник заломлення
ТКПЗ	– температурний коефіцієнт показника заломлення
R	– електронна поляризація
ГС	– густина станів

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний етап дослідження халькогенідних складових напівпровідників (ХСН) характеризується пошуком можливостей керування їх властивостями і нових напрямків їх застосування.

Результати дослідження структури модифікованих сріблом ХСН показали [16-21], що вони характеризуються високими оптичними нелінійними характеристиками (значення нелінійного показника заломлення для них на два–три порядки вище, ніж у кварцових стеклах), які дають можливість використання їх для надшвидкого оптичного перемикавання. Оптичні волокна на основі модифікованих ХСН використовують в сенсорах волоконної інфрачервоної термометрії і спектроскопії, ближньопольової ІЧ мікроскопії. Гратково–хвильоводні сенсори на основі ХСН являються новим актуальним напрямком їх застосування для дистанційної реєстрації на великих відстанях, а також безмаркерного кількісного аналізу в біосенсорних системах. Вони можуть бути використані як газові сенсори, датчики вологості або біосенсори (так звані бімодові інтерферометричні сенсори на основі ХСН) [22-26].

Фундаментальні фізичні ідеї і підходи, що використовуються для розв'язання проблеми управління електронними властивостями аморфних напівпровідників, фокусуються на вивченні структурних перетворень в аморфних халькогенідах, дослідженні їх унікальних властивостей (фотоіндуковані перетворення в аморфних шарах, термо– і фотостимульована модифікація фотографічної чутливості тонких шарів ХСН–метал). У прикладному аспекті активно проводяться роботи по розширенню функціональних можливостей їх застосування в якості іоноселективних мембран та твердотільних джерел струму, для запису, збереження і передачі інформації з надвисокою щільністю [17-19, 22-32].

Таким чином, науковий інтерес до фундаментальної проблеми фізики неупорядкованих систем, активізація уваги до процесів розупорядкування,

індукованих дією зовнішніх чинників, необхідність дослідження складних халькогенідів з метою прогнозування перспективних параметрів та забезпечення елементною базою твердотільної функціональної електроніки визначають **актуальність** проблеми.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках наукової тематики кафедр прикладної фізики, програмного забезпечення систем та науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» у межах держбюджетних науково-дослідних тем: «Плазмонні ефекти та анізотропія фототекучості в наноструктурованих аморфних системах $\text{Ag}(\text{Au})\text{-AsS}(\text{Se})$ » (№ держ. реєстрації 0113U002365), «Одержання, електронна структура й оптичні властивості кристалічних і склоподібних халькогенідів IV групи, активованих елементами I, III, V груп та рідкісноземельними елементами» (№ держ. реєстрації 0113U002363).

Метою роботи було дослідження впливу температурного, структурного та композиційного розупорядкування на оптико-рефрактометричні (ОР) параметри і діелектричні властивості скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$, вивчення основних закономірностей та взаємозв'язків між складом, будовою, параметрами, електронною структурою напівпровідникових скловидних сплавів та можливостей їх практичного використання.

У відповідності до мети роботи необхідно було вирішити наступні наукові завдання:

1. Вивчення впливу температурного, структурного та композиційного розупорядкування на форму та температурно-концентраційну поведінку краю фундаментального поглинання скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$ за розрізами $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})\text{-As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ і $\text{Hg-As-S}(\text{Se})$.

2. Дослідження спектральних, температурних та концентраційних залежностей показника заломлення та його температурного коефіцієнта в скловидних сплавах систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$.

3. Вивчення частотної, температурної та концентраційної поведінки діелектричних та електричних параметрів в скловидних сплавах систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$.

4. Встановлення закономірностей змін оптико–рефрактометричних параметрів, термооптичних, діелектричних та електричних параметрів скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$ при зміні їх складу.

Об’єкт дослідження – явища температурного, структурного та композиційного розупорядкування в скловидних сплавах систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$.

Предмет дослідження – процеси оптичного поглинання, рефрактометричні, діелектричні та електричні властивості скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$.

Методи дослідження – оптична спектроскопія у видимій області спектру, ІЧ–спектроскопія в області домішкового поглинання, рефрактометрія, імпедансна спектроскопія, дослідження фізико–хімічних параметрів, доповнених аналізом технологічних процесів. Достовірність отриманих результатів ґрунтується широким використанням сучасних, добре апробованих експериментальних методик і апаратури з комп’ютерним керуванням та опрацювання даних із врахуванням експериментальних похибок, узгодження експериментальних результатів з теоретичними розрахунками.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. На основі спектрально-температурних досліджень краю фундаментального поглинання скловидних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$ встановлено його температурну і концентраційну поведінку та визначено основні параметри. Встановлено, що експоненціальна форма краю поглинання визначається електрон-фононною взаємодією, а його енергетичне положення і ширина – впливом температурного, структурного та композиційного розупорядкування. Виявлене зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 нелінійне зменшення ширини оптичної

псевдоцілини та нелінійне збільшення урбахівської енергії, викликані зростанням композиційного розупорядкування. Температурна поведінка краю поглинання стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ пояснюється особливостями структурного розупорядкування, яке має статичну та динамічну природу.

2. З'ясовано, що концентраційна поведінка ширини оптичної псевдоцілини визначається зміною ближнього порядку і співвідношенням енергій ковалентних зв'язків As–S(Se) і Ag(Hg)–S(Se) в скловидних сплавах, причому її нелінійна поведінка від складу скловидних сплавів пов'язується з перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними зв'язками та різницею електронегативностей катіонів або аніонів, пропорційних флуктуаціям електричного потенціалу. Збільшення розупорядкованості у срібловмісних системах, яке супроводжується збільшенням урбахівської енергії, пов'язується з додатковим розупорядкуванням, зумовленим наявністю рухливих катіонів Ag^+ .

3. Встановлено, що дисперсійні залежності показника заломлення скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–S(Se) добре описуються як за допомогою співвідношення Уемпла–Ді Доменіко, так і за допомогою оптико–рефрактометричного співвідношення. Зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 виявлено нелінійне збільшення показника заломлення скловидних сплавів та встановлено адитивні значення рефракцій атомів, які входять у скловидні сплави $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ та $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$. Встановлено, що зі зміною співвідношення концентрацій атомів As, S(Se) і Ag можна отримати скловидні сплави, для яких температурний коефіцієнт показника заломлення (ТКПЗ) набуває нульового значення. Це є свідченням того, що варіацією хімічного складу стекол за рахунок зміни співвідношення складових ТКПЗ (зміна показника заломлення за рахунок рефракції та фотопружнього ефекту) можна реалізувати механізм інверсії знаку ТКПЗ.

4. Температурно–частотні дослідження діелектричних властивостей стекол систем Ag(Hg)–As–Se(S) дозволили встановити, що частотна

залежність діелектричної проникності в широкому інтервалі частот практично відсутня, а збільшення вмісту як HgSe, так і Ag₂Se(S) приводить до збільшення їх діелектричної проникності. З'ясовано, що для срібловмісних сплавів збільшення діелектричної проникності при зміні температури може бути пов'язано з іонною тепловою поляризацією, що залежить від концентрації рухливих іонів срібла, а також з дипольною поляризацією, пов'язаною з утворенням в сплавах систем Ag–As–S(Se) полярних структурних угруповань типу Ag⁺S⁻AsS_{2/2} та Ag⁺Se⁻AsSe_{2/2}. Встановлено, що склоподібні сплави системи Ag–As–S(Se) володіють електронно–іонним характером електричної провідності, причому іонна складова обумовлена переносом заряду катіонами срібла.

Практичне значення одержаних результатів. Результати дослідження оптико–рефрактометричних, діелектричних та електричних властивостей склоподібних сплавів Ag(Hg)–As–S(Se) можуть забезпечити прогнозовану та керовану зміну їх структурних, оптико–рефрактометричних і діелектричних параметрів, а також бути використані при розробці стекел із наперед заданими параметрами та підвищеною радіаційно–оптичною стійкістю, різних датчиків і пристроїв, активними або пасивними елементами яких вони являються.

Досліджувані матеріали можуть знайти застосування для лазерного фото–термічного запису амплітудно–фазових оптичних рельєфів з підвищеним контрастом і розширеною функціональністю, для виготовлення голографічних дифракційних ґраток, оптичних дисків та неорганічних фоторезистів.

Запропонований метод розрахунку концентраційних та дисперсійних залежностей показників заломлення з використанням концентраційних залежностей ширини оптичної псевдощільності може бути використаний для прогнозування оптико–рефрактометричних параметрів скловидних сплавів такого типу.

Особистий внесок здобувача. Автором визначено мету і завдання дисертаційної роботи, обрано та обґрунтовано методи досліджень, проведено аналіз та систематизацію літературних даних по фізико–хімічним параметрам

ХСН, особливостям склоутворення, і їх структурі, впливу зовнішніх чинників на їх оптичні властивості стекол; підготовка взірців стекол для оптичних досліджень (шліфування, полірування); проведено математичну обробку отриманих результатів. Формулювання теми дисертаційної роботи та узагальнення отриманих результатів здійснювалось разом з науковим керівником.

Викладені експериментальні результати отримані автором особисто або за його безпосередньою участі у співавторстві з працівниками різних наукових установ, у тому числі зарубіжних, з використанням їхніх унікальних методик та обладнання.

Дослідження оптичних (спектри краю власного поглинання, дисперсія показників заломлення, термооптичних дослідження та акустооптичних властивостей) проводились автором на кафедрах прикладної фізики, програмного забезпечення систем та лабораторіях НДІ фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет»; електрофізичні і діелектричні дослідження на кафедрі радіофізики Вільнюського університету (Литовська Республіка). Синтез стекол і одержання тонких шарів ХСН проводилися в Ужгородській лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки ІПРІ НАН України, лабораторіях НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ.

Здобувач приймав участь в обговоренні одержаних результатів та матеріалів конференцій і наукових статей; особисто доповідав основні результати дисертаційної роботи на низці міжнародних конференцій та семінарів. Разом з науковим керівником сформульовано наукову новизну, практичне значення одержаних результатів і висновки роботи. Висновки дисертаційної роботи є результатом узагальнення отриманих експериментальних даних і належать автору.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались і були представлені на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях і семінарах:

- 4-й та 6-й семінари «Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем» (Ужгород, Україна, 2013 та 2016);
- XVI Міжнародна конференція по фізиці і технології тонких плівок і наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фрейка) (Івано-Франківськ, Україна, 2017);
- XIII Міжнародна конференція "Електроніка та прикладна фізика" (Київ, Україна, 2017);
- Наукова конференція «Фізика неупорядкованих систем» (Львів, Україна, 2018);
- Міжнародна конференція «Кластерні та наноструктуровані матеріали» (CNM-5) (Ужгород, Україна, 2018);
- Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (Ужгород, Україна, 2019);
- XVII Міжнародна Фрейкова конференція по фізиці і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, Україна, 2019);
- XXII Міжнародний семінар по фізиці і хімії твердих тіл (Львів, Україна 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 15 праць: 5 статей у вітчизняних та зарубіжних фахових виданнях [1-5] та 10 матеріалів конференцій [6-15].

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (193 найменувань). Робота викладена на 152 сторінках, містить 62 рисунки та 8 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета і визначено основні завдання, вказано наукову новизну та прикладне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок дисертанта та наведено дані про апробацію результатів досліджень і публікації за матеріалами дисертації.

Перший розділ присвячений аналізу літературних даних про особливості структури, фізико-хімічних, електрофізичних і оптичних

властивостей скловидних сплавів на основі бінарних сполук $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Se}_3(\text{Se})_5$, модифікованих металами I і II груп, вплив на них композиційного і температурного розупорядкування. Розглянуто сучасні моделі структури досліджуваних матеріалів, визначена роль структурних дефектів у формуванні їх ближнього і проміжного порядків. Зроблено висновок про нестабільність ХСН, яка проявляється як на рівні атомної, так і на рівні електронних підсистем. У розділі також проаналізована література по фізико–хімічним властивостям сплавів в системах $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--S}(\text{Se})$ при наявності композиційного і температурного розупорядкування. Наведено структурні схеми установок та аналіз методик, відібраних для дослідження оптико-рефрактометричних і діелектричних властивостей.

В кінці розділу на основі проведеного аналізу, зроблено висновок про доцільність дослідження оптико–рефрактометричних і діелектричних властивостей сплавів систем $\text{Ag}_2(\text{Hg})\text{S}(\text{Se})\text{--As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$.

Другий розділ дисертації присвячено розгляду процесів оптичного поглинання в області краю власного поглинання сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--S}(\text{Se})$ в інтервалі температур $77\div 300$ К. Наведено результати дослідження впливу різних типів розупорядкування (температурне, композиційне і структурне) на температурну поведінку параметрів урбахівського краю поглинання, механізми електрон–фононної взаємодії в досліджуваних стеклах. Проаналізовано численні розрахунки профілів густини станів в псевдозаборонній зоні стекол і запропоновано модель енергетичної структури досліджуваних сплавів.

У **третьому розділі** обговорюються результати дослідження спектральних залежностей показника заломлення і його температурної похідної. Проаналізовано результати впливу аніонного і катіонного заміщень $\text{S}\rightarrow\text{Se}$ та $\text{Ag}\rightarrow\text{Hg}$ на оптичні та рефрактометричні параметри та з'ясовано причини їх концентраційної поведінки. Розглянуто механізми, які визначають величину і знак температурної похідної показника заломлення. Приведено

розрахунки концентраційних і температурних залежностей показника заломлення за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення.

У четвертому розділі наведено результати дослідження діелектричних і електрофізичних властивостей сплавів Ag(Hg)-As-S(Se) . З'ясовано, що скловидні сплави системи Ag-As-S(Se) володіють електронно-іонним характером провідності. Запропоновано варіант структурно-хімічної будови сплавів $\text{Ag}_2\text{Se(S)-As}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$. Наведено експериментальні результати по дослідженню ІЧ-поглинання і швидкості УЗ-хвиль. Розглянуто і сформульовано напрями та перспективи прикладного застосування стекол систем Ag(Hg)-As-Se(S) в акусто- та оптоелектроніці, оптичній термометрії та оптичному записі інформації.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ДОСЛІДЖУВАНІ МАТЕРІАЛИ, ФІЗИЧНІ ЯВИЩА ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ЇХ ВИВЧЕННЯ

Даний розділ присвячено розгляду фізико–хімічних параметрів, локальної структури і оптичних властивостей модифікованих скловидних сплавів і плівкових конденсатів халькогенідів на основі миш'яку. У ньому також висвітлено основні результати впливу різних типів розупорядкування структурної сітки на оптичні властивості некристалічних тіл, зокрема на форму краю фундаментального поглинання та його параметри. Розглянуто питання схем параметризації спектрів оптичного поглинання і пропускання, аналізу моделей дисперсійних і температурних залежностей рефрактометричних параметрів стекол. Крім того, в даному розділі описано основні фізичні властивості матеріалів, які обрані для досліджень, а також основні методики їх експериментального вивчення.

1.1. Склоутворення, концентраційна поведінка фізико–хімічних параметрів і особливості структурно–хімічної будови сплавів у системі As–S(Se) з домішками металів Ag та Hg

Поведінка домішок металів в халькогенідних склоподібних напівпровідниках (XCH) у значній мірі визначається двома факторами: а) особливостями скловидного стану твердого тіла – відсутністю трансляційної симетрії, мікронеоднорідною структурою, можливістю стекол халькогенідних систем до значного відхилення складу від стехіометрії; б) високою спорідненістю більшості металів до халькогенів, енергетичною вигідністю їх реакцій взаємодії з металами [21,33-36]. Завдяки таким особливостям домішки металів, введені в матрицю скла у процесі синтезу, повністю насичують свої валентні зв'язки і не можуть бути ні донорами, ні акцепторами електронів.

Особливості скловидного стану обумовлюють ряд переваг скловидних матеріалів у порівнянні з кристалічними, а саме хімічну стійкість, стабільність оптичних, діелектричних і електрохімічних параметрів, технологічність і т.д.

Тому в останні роки значно активізувався пошук нових скловидних речовин з високими іонною провідністю та акустооптичними параметрами. Стеклам систем $M\text{--}As\text{--}S(\text{Se})$ ($M=\text{Ag}, \text{Hg}$) властивий широкий спектр електричних властивостей. Серед них можуть бути отримані діелектрики, напівпровідники і тверді електроліти.

Однак, метали Ag та Hg при їх суттєвому вмісті (0.1–5 ат.%) поводять себе в складі халькогенідних стекол як своєрідні домішки. При цьому як домішки поводять себе і метали, які можуть бути введені в їх склад лише в кількості 0.1–3 ат.% ($\text{Tl}, \text{Bi}, \text{Ga}, \text{Na}$ і т.д.), так і такі, що можуть бути введені у великих кількостях – 10÷15 ат.% (Ag, Cu) [37-40]. Дослідження електричних, оптичних, термодинамічних та інших властивостей ХСН [34-36,38-40], легованих металами вказаних груп, показали, що вплив додавання перших 0.1–3 ат.% суттєво відрізняється від впливу наступних. Ця відмінність у характері впливу перших і наступних добавок може бути не тільки кількісною, але й може відрізнятися якісно, причому зміна багатьох параметрів при введенні металів носить немонотонний аномальний характер. Немонотонна зміна фізико–хімічних властивостей відбувається практично при введенні більшості металів I і II груп [18-21,33,40-45].

Аналіз характеру впливу перших добавок металу в халькогенідні скла дає можливість вважати, що всі введені метали до певної концентрації, яка залежить від їх хімічної природи, поводять себе в складі стекол практично однаково: введений метал не утворює власної структури з компонентами скла, а просто впроваджується в неупорядковану матрицю, взаємодіючи з нею на ділянках, де в значній мірі послаблені основні зв'язки. Метал при цьому насичує всі свої валентні зв'язки. У структурі скла формуються фрагменти типу $M\text{--}As_2S_3(\text{Se}_3)_n$ та інші. Внаслідок появи в окремих ділянках об'єму скла атомів металу з позитивним зарядом, навколо них можуть посилюватися збурення неупорядкованої матриці скла: в залежності від вихідної структури останнього при введенні перших добавок металу може проходити як її упорядкування, так і розупорядкування. В рамках зонних уявлень взаємодія

металів з сіткою скла може приводити до виникнення значних масштабних флуктуацій потенціалу.

Склоутворення в системах As–S(Se)–Ag вивчено досить ґрунтовно в роботах [33-37, 41-44]. Межі області склоутворення в системах As–S(Se)–M визначені в роботах [35-37], а на рис.1.1 вони проілюстровані для системи As–Se–Ag. Відомо, що в склад скловидного (сульфіду) селеніду миш'яку можливо ввести значну кількість срібла (~30 ат.%). В системах As–S(Se)–Ag отримані дві області склоутворення: перша, велика область, прилягає до бінарної системи As–S(Se); друга, порівняно невелика, обмежується складами з вмістом срібла 15–30, миш'яку 27–47 і селену 35–50 ат.% [41-43].

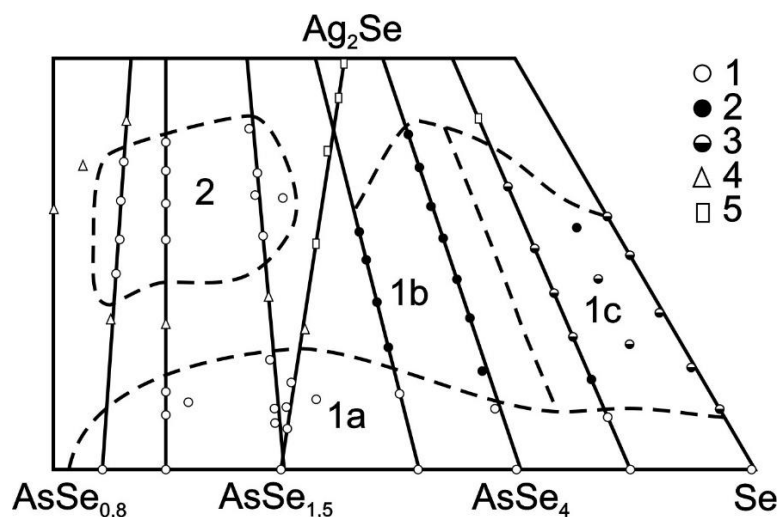


Рис. 1.1. Область склоутворення в системі As–Se–Ag: 1 – однорідні стекла, 2 – неоднорідні стекла, 3 – розшаровані стекла, 4 – склокристали, 5 – кристалічні сплави [37].

Для стекол із вмістом срібла в 6 ат.% поведінка фізико-хімічних параметрів зі складом близька до такої в бінарній системі As–S(Se). У таких матеріалах підвищена ковалентна складова хімічного зв'язку, і вони здатні у вигляді відповідних СО входити в ковалентнозв'язну сітку халькогенідного скла. Їх здатність до взаємодії з ХСН у значній мірі залежить від числа утворюючих потрійних сполук та їх здатності до склоутворення.

Значна відмінність в склоутворенні сплавів у системі Ag–As–Se відображається на зміні від вмісту срібла таких параметрів як густина ρ ,

мікротвердість H , температура розм'якшення T_g [34, 37-48]. Густина сплавів лінійно підвищується зі зростанням вмісту срібла, тоді як від співвідношення миш'яку і селену густина практично не залежить (рис. 1.2). Характер змін мікротвердості і величини T_g при збільшенні вмісту срібла залежить як від співвідношення миш'яку і селену в сплавах, так і від того, в якій області склоутворення знаходяться сплави. При підвищенні вмісту Ag (5–15 ат.%) ці величини практично не змінюються (рис. 1.2. а, б). Подальше збільшення вмісту срібла призводить тільки до незначного підвищення H та T_g . Залежність енергії активації електропровідності від концентрації срібла в стеклах по розрізу $\text{Ag}_x\text{--AsSe}_{1.5}$ наведена на рис. 1.3.

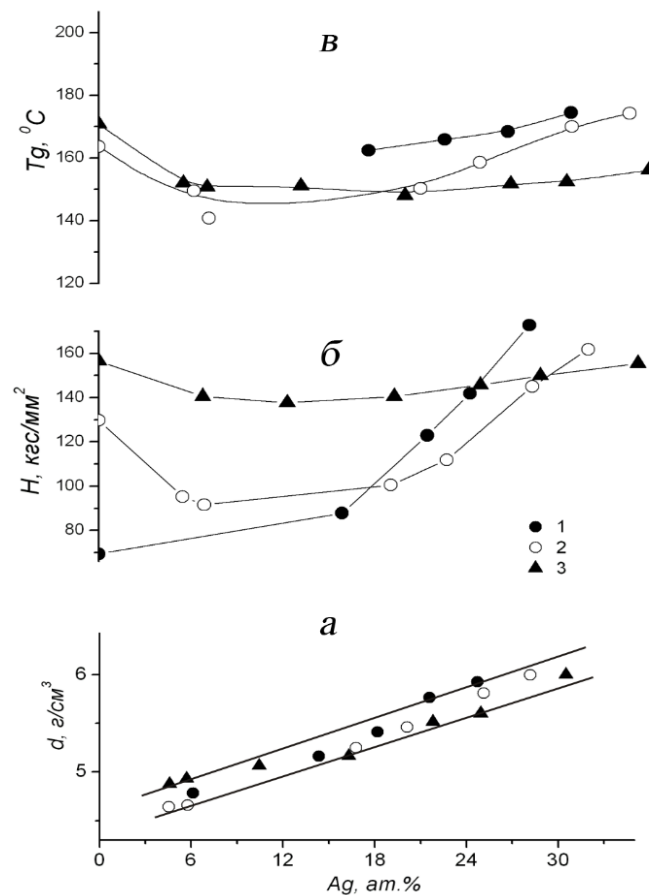


Рис. 1.2. Залежність температури розм'якшення (в), мікротвердості (б), густини (а) склоподібних сплавів від вмісту срібла [37,41-43]. Розрізи: • – $\text{Ag--AsSe}_{1.5}$, ○ – Ag--AsSe , ▲ – Ag--AsSe_4 .

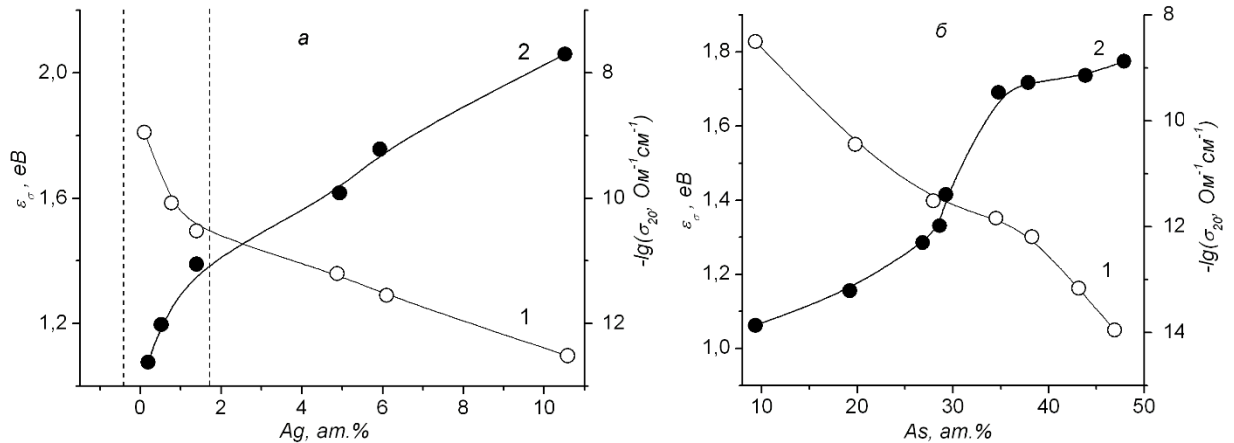


Рис. 1.3. Залежність енергії активації та логарифма електропровідності (1) і $\lg \sigma_{20}$ (2) від концентрації срібла в стеклах за розрізом $\text{Ag}_x\text{-AsSe}_{1.5}$ (а) і від вмісту миш'яку при 300 К та постійній концентрації срібла 6 ат.% (б) [37].

Особливості склоутворення та концентраційна поведінка фізико-хімічних параметрів в системі Hg-As-Se досліджені достатньо детально в роботах [49-57]. На рис. 1.4 наведена діаграма стану цієї системи згідно роботи [43]. Так, автори роботи [44] показали, що введення до 7 ат.% Hg у склоподібні селеніди арсену не призводить до істотної зміни провідності отриманих сплавів. Цей факт, згідно з Моттом [39], є наслідком участі валентних електронів атомів ртуті у зв'язках з оточуючими атомами.

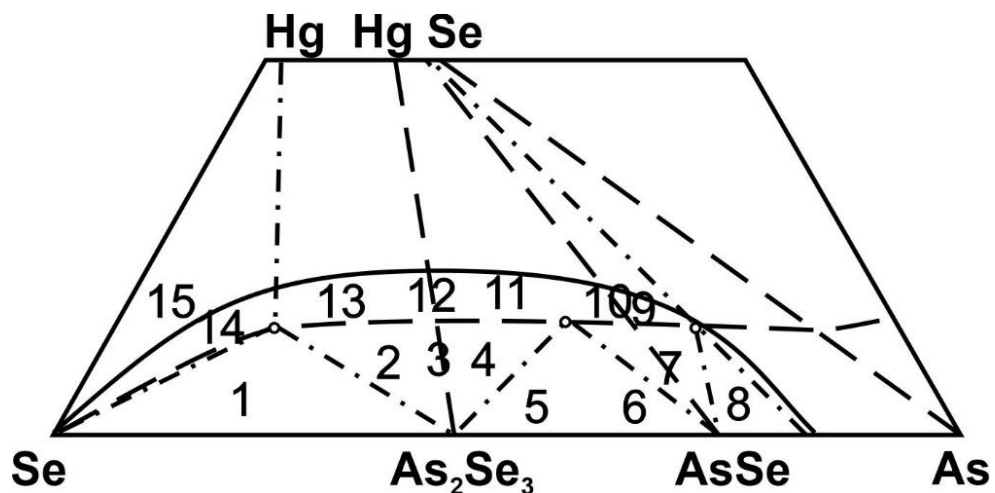


Рис.1.4. Область склоутворення в системі Hg-As-Se [53].

Розріз $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-HgSe}$ являється квазібінарним розрізом потрійної системи Hg-As-Se і характер мікроструктури близький до подвійної евтектики. Межа

склоутворення знаходиться між сплавами з 89.6 мол.% As_2Se_3 – 10,4 мол.%, HgSe і 83.3 мол.% As_2Se_3 – 16,7 мол.% HgSe . Концентраційні залежності густини ρ , показника заломлення n і молярної рефракції R за розрізом HgSe – As_2Se_3 показують, що монотонний хід кривих «склад-властивість» порушується при введенні ~ 1 – 2 мол.% HgSe ; подальше збільшення вмісту HgSe призводить до незначного збільшення ρ і n . Слід відмітити, що аналогічний вид кривих «склад-властивість» характерний практично для всіх багатоконпонентних скловидних систем, в склад яких входить ртуть, причому порушення монотонного ходу таких залежностей (~ 1 – 3 ат.% Hg , HgSe) практично незмінне [50, 53]. Немонотонний характер зміни фізико-хімічних параметрів досліджуваних сплавів відображає суттєву перебудову вихідної матриці при введенні навіть незначної кількості ртуті.

Аналіз змін макроскопічних параметрів (густина, мікротвердості, температури склування, енергії активації електропровідності) зі складом показує, що при інтерпретації експериментальних даних для сплавів $\text{Ag}(\text{Hg})$ – As – Se необхідно враховувати їх загальні характеристики [34–36]. Про макроскопічні характеристики сплавів та композитних матеріалів, що складаються з двох або більшого числа фаз, які сильно відрізняються фізичними властивостями, не можна судити по співвідношенню долі об'єму, зайнятих окремими компонентами: властивості системи в цілому виявляються дуже чутливими до геометричних і топологічних характеристик поверхонь розділу між різними фазами, а також від форми їх з'єднання в макроскопічне тіло.

1.2. Структура, оптичні та електрофізичні властивості скловидних сплавів As – $\text{S}(\text{Se})$ – $\text{Ag}(\text{Hg})$

Незважаючи на прогрес у дослідженнях структури багатоконпонентних ХСН, основні закономірності її змін при варіації зовнішніх чинників і хімічного складу вивчені лише в декількох роботах [54–60]. У значній мірі це пояснюється відсутністю надійних прямих методів дослідження

некристалічних матеріалів, а також тим, що різноманітність структурних елементів і наявність в них зв'язків різного типу, в тому числі іонно-ковалентних, які утворюють полімерну структуру каркасу скла, визначає неоднозначний характер зміни структурних особливостей при композиційному розупорядкуванні.

Зміна локальної структури скловидних халькогенідів при композиційному розупорядкуванні та їх легуванні в значній мірі визначається характером хімічної взаємодії домішки з атомами матриці скла, а також характером зв'язності структурної сітки скла [34-35, 54,60]. Халькогеніди металів, хімічний зв'язок між атомами яких є іонним, не входять в ковалентно зв'язану структуру скла, а утворюють у складі скла кристалічні включення високої ступені дисперсності, які важко виявити мікрофазовим, рентгенографічними та іншими методами аналізу. Дослідження спектрів КР та ІЧ-відбивання склоподібного As_2Se_3 , легованого Ag, показало на зміну форми і положення фононних смуг, що свідчить про структурні зміни, які проходять у процесі легування сріблом. Методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) досліджувалися зміни в спектрі густини станів електронів валентної зони селенідів миш'яку, які вказують на той факт, що сумарний спектр срібла і As_2Se_3 не співпадає з спектром системи Ag- As_2Se_3 , причому ширина смуги, яка визначається наявністю срібла, значно збільшується. Варіація спектрів КР і ІЧ-відбивання скловидного As_2Se_3 , легованого сріблом, виражається в сильній зміні форми та положення фононних смуг, що теж вказує на проходження в процесі легування структурних змін. Доведено утворення включень в матриці скла, при цьому розмір розсіюючих частинок при введенні срібла в As_2Se_3 досягає 10 мкм [61-64].

У роботах [58, 61, 65] наведено результати дослідження впливу срібла на структурні властивості халькогенідних стекол As_2S_3 . Дослідження структури проведено за допомогою методів дифракції рентгенівських променів та спектроскопії КР (рис.1.5). Було отримано та проаналізовано функцію радіального розподілу атомної густини і спектри КР. З функцій радіального

розподілу можна зробити висновок про певне збільшення радіуса першої координаційної сфери після введення срібла у скло As_2S_3 .

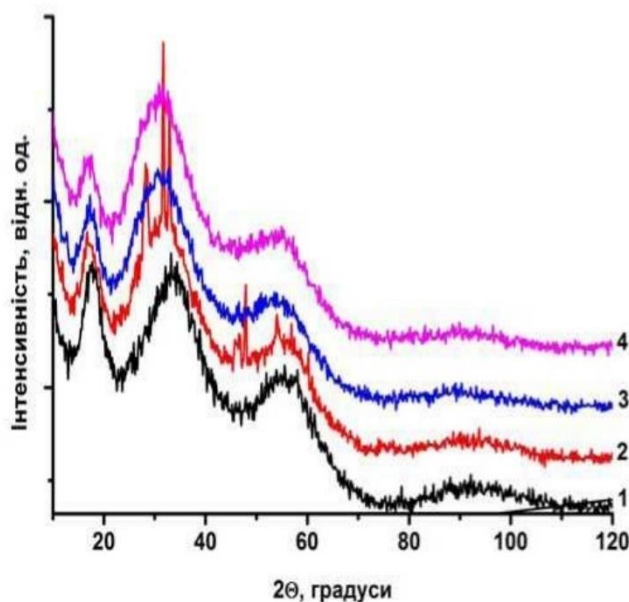


Рис. 1.5. Кутові залежності інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання As_2S_3 , легованого сріблом різної концентрації: 1 – As_2S_3 ; 2 – As_2S_3 :10 мас.% Ag; 3 – As_2S_3 :15 мас.% Ag; 4 – As_2S_3 :20 мас.% Ag [65].

Зі спектрів КР світла (рис. 1.6) було отримано інформацію про структурні зміни у стеклах As_2S_3 , легованих сріблом [62, 65]. Результати аналізу спектрів показують, що основний ефект, який спостерігається при введенні срібла в As_2S_3 , є зміна відносної концентрації основних і нестехіометричних СО, характерних для структури стекол As_2S_3 .

У спектрах КР цих стекол спостерігається інтенсивна смуга при 340 см^{-1} , що відповідає симетричним $\text{As}-(\text{S})-\text{As}$ валентним коливанням у $\text{AsS}_{3/2}$ пірамідах. Крім цієї сильної смуги 340 см^{-1} , є додаткова смуга 314 см^{-1} , яка може бути віднесена до асиметричної моди від $\text{AsS}_{3/2}$ пірамід. Слабкі смуги при 187 , 222 та 231 см^{-1} відповідають наявності нестехіометричних молекулярних фрагментів нанофаз As_4S_4 . Легування скла As_2S_3 сріблом викликає невелике збільшення інтенсивності смуг 187 , 222 та 231 см^{-1} . Слабка смуга в області 475 см^{-1} пояснюється присутністю сірки в надлишку і характеризує коливання гомополярних $\text{S}-\text{S}$ зв'язків.

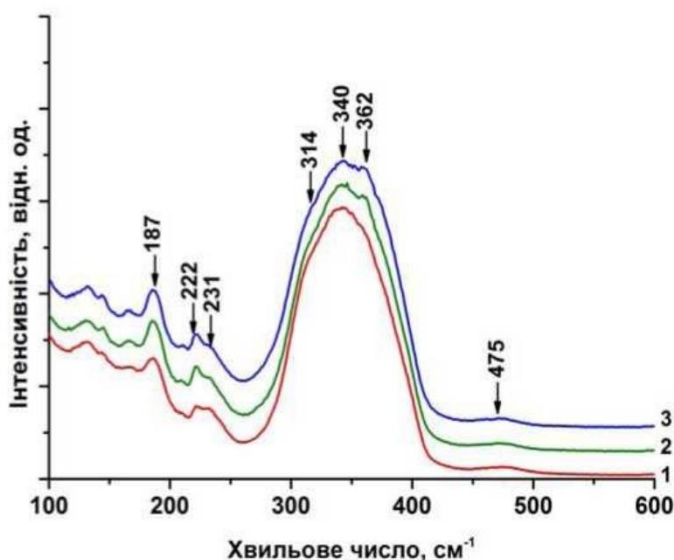


Рис. 1.6. Спектри КР As_2S_3 , легованого Ag_2S різної концентрації: 1 – 10 мас.% Ag_2S ; 2 – 15 мас.% Ag_2S ; 3 – 20 мас.% Ag_2S . Спектри нормовані на значення інтенсивності при 340 см^{-1} і зміщені на однакову відстань для кращого порівняння [65].

Дифракційні і рентгенографічні дослідження структури стекол As-Se з невеликими домішками срібла вказують на шарувату структуру [20, 48, 51, 53, 55, 59-60], причому перпендикулярна до шарів кореляція існує на відстанях до 20 Å , тобто включає приблизно чотири шари. У роботах [34-35, 58, 66-67] пропонується структурна модель скловидних селенідів миш'яку, які теж в своїй основі мають шаруваті структурні мотиви, які відрізняються формою і характером розміщення зв'язків в них (з компланарним розміщенням зв'язків і складчастим мотивом зигзагоподібних смужок і ланцюжків). Для опису електронних властивостей халькогенідних стекол була розроблена кластерна модель, суть якої полягає в тому, що у досліджуваній речовині виділяється структурний елемент – кластер, який чисельно досліджується в формалізмі теорії багаторазового розсіювання. Багатокомпонентні стекла в кластерному наближенні є не що інше як сукупність фундаментальних SO , які знаходяться в матриці скла, при цьому розглядаються два і більше кластерів та враховується їх суперпозиція. Розрахунки показали [59, 61, 68-69], що густина електронних станів дуже чутлива до зміни і перебудови локальної структури

на рівні як ближнього (БП), так і проміжного (ПП) порядків та правильно відображає тенденції в зміні щільності рухливості, що дозволяє їх аналізувати і порівнювати з результатами електричних та оптичних вимірювань.

Комплексні дослідження електричних і оптичних властивостей As_2Se_3 з різним вмістом срібла наведені в роботах [60, 69-72]. У роботах [38-40] досліджено вплив домішки срібла на електрофізичні параметри стекел систем As–Se в залежності від складу вихідних стекел, що вміщували Ag, температури і тиску. Склад стекел відповідав формулі $\text{Ag}_y\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$, де $10 \leq x \leq 50$, $0 \leq y \leq 1$, а вимірювання проводилися в електричних полях 10^2 – 10^3 В/см, інтервалі температур 200 – 410 К та при тиску до 2500 атм. Показано, що температурна залежність електропровідності σ характеризується однією енергією активації, яка зменшується при збільшенні вмісту срібла; провідність при цьому значно зростає, однак вище деякої температури σ залишається нижчою, ніж для вихідного складу (рис.1.7-1.9). Для нелегованих стекел отримано позитивний коефіцієнт відхилення зміни електропровідності з тиском. Для стекел з домішками Ag при прикладенні тиску зафіксовано від’ємний коефіцієнт відносного зменшення σ з тиском, при цьому ефект відносного зменшення електропровідності виражений більш різко при нижчих температурах у стеклах зі значним вмістом срібла. Така поведінка пов’язується з тим, що у легованих зразках поряд з електронною присутня іонна провідність.

Це підтверджується кореляцією між функцією діелектричних втрат і електропровідністю. Показано, що в матриці стекел системи As–Se формуються особливі дефекти на основі Ag_2Se , що містять рухливі іони Ag^+ , які приводять до порушення зв’язності основної матриці стекел і зменшення електронного вкладу в провідність.

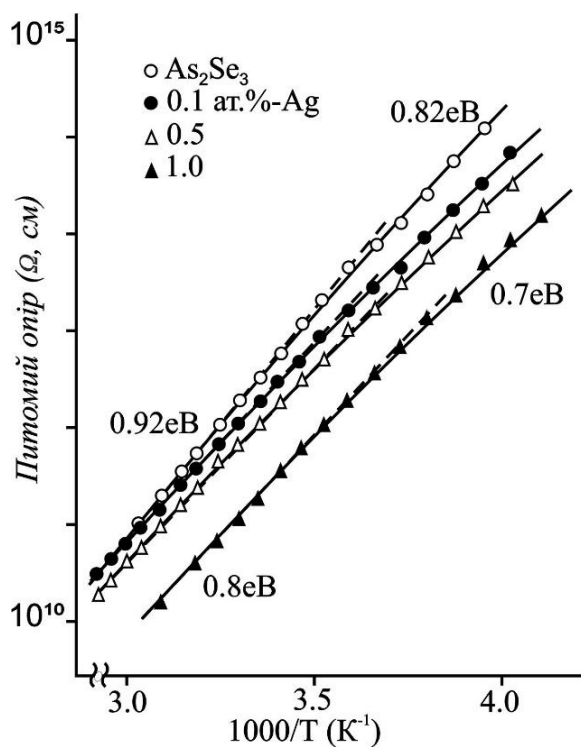


Рис. 1.7. Температурні залежності електропровідності стекл $\text{Ag}_x\text{As}_2\text{Se}_3$ з різною концентрацією домішки Ag (x, ат.%): $\circ$ – 0, $\bullet$ – 0,1, Δ – 0,5, $\blacktriangle$ – 1,0 [46,70].

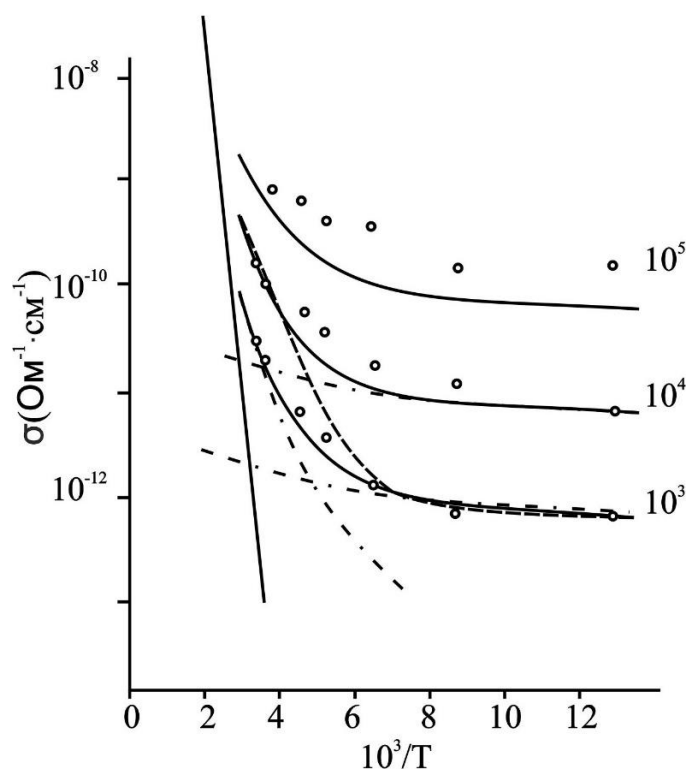


Рис. 1.8. Температурні залежності електропровідності для скловидного $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_{0.5}$ на постійному (d.c.) та змінному струмі (a.c) для різних частот [72].

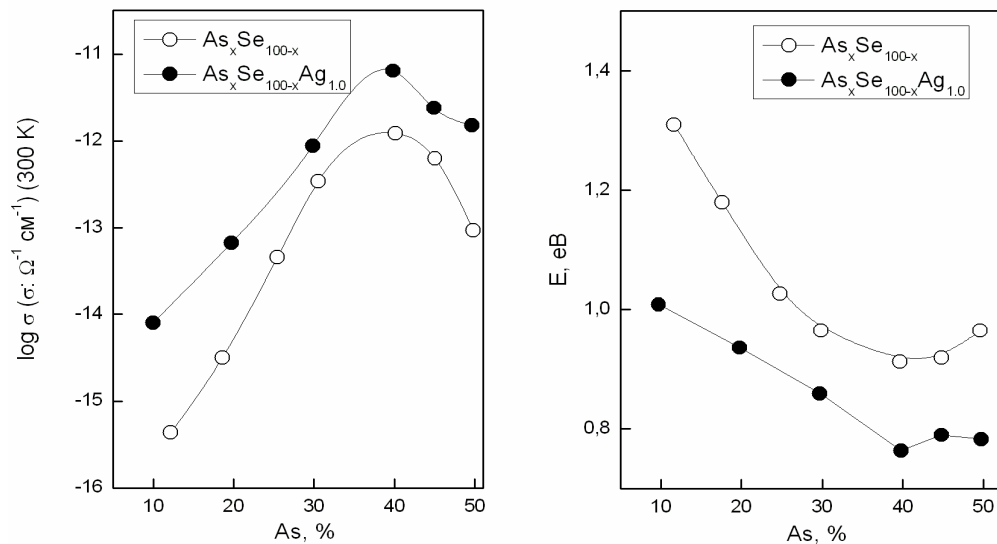


Рис. 1.9. Концентраційні залежності електропровідності (а) та енергії активації (б) в стеклах системи Ag–As–Se [70].

Встановлено, що домішки срібла до 0.5 ат.% підвищують густину локалізованих станів в «хвостах» зон внаслідок збільшення розупорядкування. При збільшенні вмісту Ag понад 0.5 ат.% утворюються стани акцепторного типу і рівень Фермі зсувається до вершини валентної зони (рис.1.10, б). При вмісті срібла понад 1–2 ат.% оптична ширина псевдозабороненої зони E_g^* різко зменшується по мірі збільшення концентрації срібла, що, очевидно, вказує на утворення сплаву As_2Se_3 і Ag.

Дослідження станів домішкової природи в As_2Se_3 при введенні в його склад срібла показали, що при вмісті 15÷30 % Ag віддає електрони позитивно зарядженим станам C_3^+ , при цьому домішки срібла розрихлюють структуру As_2Se_3 і утворюються невеликі області Ag_2Se та чотирикратно іонізовані атоми срібла. У легованих зразках електричні властивості в основному визначаються іонами Ag^+ .

Частотна залежність динамічної провідності як вихідного As_2Se_3 , так і з домішками срібла, описується виразом $\sigma \sim \omega^S$, при цьому значення показника степені несуттєво відрізняються [72-74]. Результати досліджень фотомодуляційного поглинання (ФМП) в склоподібних сплавах системи Ag–As–Se вказують, що розподіл електронних станів, які беруть участь в ФМП,

носить експоненціальний характер з енергією, на порядок вищою від енергії більш крутих експоненціальних залежностей краю власного поглинання і термопоглинання склоподібного As_2Se_3 [51-53].

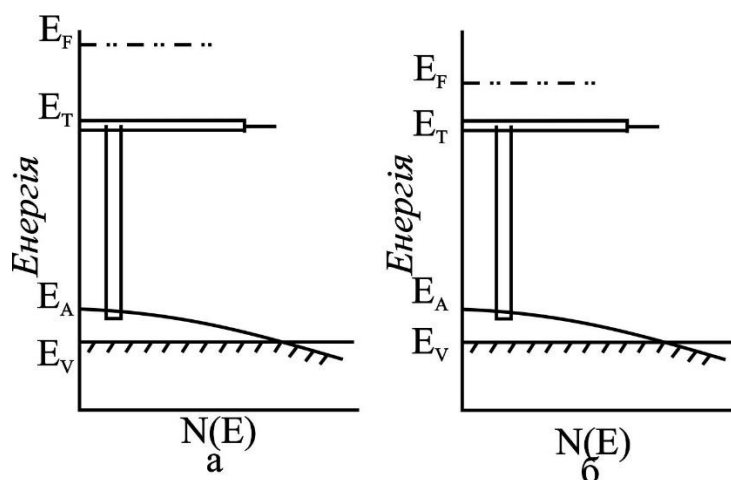


Рис. 1.10. Модель розподілу густини станів для нелегованого (а) та легованого (б) сріблом скловидного As_2Se_3 [70].

Зміна таких фізико-хімічних параметрів сплавів Hg–As–Se як густина, температура склування, мікротвердість, діелектрична проникність характеризуються особливістю в області $1 \div 2$ ат.%. Hg на діаграмі «склад–властивість», причому вона проявляється при введенні ртуті як в атомарному стані, так і в сполуці HgSe. Результати вимірювань показника заломлення, краю поглинання, провідності і фотопровідності [50-51, 56] в залежності від складу підтвердили таку особливість (екстремальну поведінку). Подальше збільшення вмісту ртуті незначно відображається на зміні вказаних параметрів майже до 20 ат.%. Відомо також, що введення ртуті (~ 2 ат.%) в скло призводить до різкого збільшення акустооптичної якості M_2 до $750 \cdot 10^{-15} \text{с}^3/\text{кг}$, покращуючи таким чином акустооптичні параметри модуляторів випромінювання на основі системи As–Se. Дослідження кривих функції радіального розподілу (ФРР) густини електронів в скловидних сплавах $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Hg}_x$ [50, 62, 65] дало можливість пояснити аномальну залежність густини від складу при $1 \div 2$ ат.% Hg. Вона може бути пов'язаною з розривом елементарних структурних мотивів AsSe_3 в плоских шарах As_2Se_3 при введенні атомів Hg, які утворюють при цьому конфігурації HgSe_4 .

Введення ртуті в малих концентраціях призводить до упорядковування структури стекол As–Se у відповідності з моделлю хімічної природи заряджених дефектів в ХСН [35, 73, 75-77]. Очевидно, що повне заповнення мікродефектів ртуті має місце при їх вмісті 1 ат.% Hg в складі скла, якому відповідає максимальне упорядковування структури скла. Подальше збільшення вмісту ртуті призводить до виникнення СО HgSe, які порушують гомогенну структуру скла у високодиспергуючому стані, що і являється причиною зменшення швидкості поширення ультразвукових хвиль. Плавне зростання Hg в інтервалі від 3 до 6 ат.% (межа області склоутворення) обумовлене збільшенням густини стекол за рахунок більш важких СО HgSe.

Таким чином, композиційне і температурне розупорядкування в сплавах систем Ag–As–Se(S) призводить до значної трансформації фононних і електронних спектрів стекол. Однак систематичних досліджень склоподібних сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{S–As}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se–As}_2\text{Se}_3$ дуже мало, у результаті чого основні закономірності поведінки вказаних параметрів і спектрів при зміні складу та температури поки що повністю не встановлено. Таким чином, виходячи із аналізу і узагальнення літературних даних, для досягнення поставленої мети дисертаційної роботи, необхідно було зосередити увагу на дослідженнях краю фундаментального поглинання, концентраційної та температурної поведінки оптико–рефрактометричних, електричних і діелектричних параметрів склоподібних сплавів систем Ag(Hg)–As–Se(S).

1.3. Вибір матеріалів для досліджень, загальна характеристика їх властивостей та методи одержання скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–S(Se)

Одним із напрямків розвитку напівпровідникового матеріалознавства є створення елементної бази для потреб мікро– та оптоелектроніки, акустооптики і оптичного запису інформації, іоніки твердого тіла [21, 27-29, 31-32, 43, 48, 74-77] на основі халькогенідних стекол високого ступеня

складності хімічного складу, а також розширення їх функціональних можливостей із застосуванням хімічної або фізичної модифікації.

В останні десятиріччя іоніка твердого тіла розвинулася в широку міжгалузеву науку, що охоплює фізику, хімію, матеріалознавство та приладобудування. Сьогодні тверді електроліти знайшли широке застосування як акумуляторні батареї, паливні комірки, іон–селективні мембрани, газові сенсори та інші електрохімічні пристрої [74-76].

Скловидні сплави систем As–Hg–S(Se) широко використовуються у функціональній акустооптоелектроніці, в якій використовується взаємодія пружних хвиль з різного роду випромінюваннями (наприклад, світлом). На основі такої взаємодії побудовано цілий клас важливих приладів: ультразвукові лінії затримки і діагностики, акустооптичні модулятори і дефлектори, часові та частотно–селективні пристрої і т.д. Перевагами халькогенідів у порівнянні з іншими видами стекел є їх прозорість в ІЧ області спектру і достатньо ефективна акустооптична взаємодія. Вже незначні домішки ртуті в складі халькогенідів миш'яку $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se})_3$ призводять до зростання критерію акустооптичної якості M_2 у декілька разів. Їх акустооптична добротність в десятки і навіть сотні разів вища, ніж у звичайних силікатних стеклах, вони характеризуються низьким рівнем поглинання УЗ–хвиль та незначною частотно–температурною залежністю параметрів M_2 і $\alpha_{\text{УЗ}}$.

Скловидні напівпровідники системи As–Hg–S(Se) характеризуються наявністю аномальної фотопровідності (АФ), тобто її величина залежить не від інтенсивності світла (для класичної фотопровідності основну роль відіграє інтенсивність освітлення), а від спектрального складу випромінювання. Крім того, досліджувані матеріали знаходять застосування у ролі датчиків дози опромінення (світлового чи радіоактивного) з можливістю реєстрації дози до 10^{-10} Вт/см² (при площі до 10^{-4} см² та часом відгуку ~ 1 с); радіаційних пірометрів, калометричних датчиків, елементів пам'яті та інших елементів оптоелектроніки [17, 30, 43-45, 74-76, 78-79].

Сполуки $A_2^{I,II}B^{IV} - A_2^{IV}B_3^{IV}$ є напівпровідниковими матеріалами, які відносно просто одержуються у скловидному виді. Скловидний стан це вид аморфного стану, в якому речовина має коефіцієнт динамічної в'язкості, більший ніж 10^{12} - 10^{13} Н·с/см². Скловидний стан речовини характеризується наступними властивостями:

- типові стекла є ізотропними, тобто їх властивості при нормальних умовах однакові в усіх напрямках;

- стекла при нагріванні не плавляться як кристали, а поступово розм'якшуються, переходячи з крихкого в тягучий, високов'язкий і крапельно-рідинний стан, при цьому в'язкість та інші параметри змінюються неперервно;

- процес плавлення і тверднення для скловидних речовин є зворотним.

Процес одержання скловидних сплавів включає в себе процедуру підготовки ампул, компоновку шихти, вакуумування ампул, синтез, гомогенізацію розплаву, охолодження або гартування і відпал скла. Для вибору режиму синтезу необхідні дані про температуру і характер плавлення, пружність парів, реакційну здатність, структуру розплаву та інші властивості, які бралися з відповідних робіт по вивченню склоутворення в даних системах [35, 66-67, 78-79]. Температуру і час гомогенізації розплаву вибирають в залежності від характеру встановлення рівноважних процесів. Для всіх сплавів проводилися рентгенофазовий, мікроструктурний і диференціально-термічний аналізи. До області склоутворення вносилися склади лише тих сплавів, для яких перерахований комплекс тестів не виявляв кристалічних включень.

Скловидні сплави в системі $Ag_2S(Se)-As_2S(Se)_3$ були отримані прямим синтезом особливо чистих елементних компонентів у вакуумованих ($\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ Па) кварцових ампулах. Ампули з вихідними речовинами нагрівалися до 873 К зі швидкістю 30–40 К/год і витримувалися при цій температурі протягом 8 годин. Потім температуру збільшували до 1223 К, ампули витримувалися при цій температурі протягом 2–2.5 годин і після цього охолоджувалися до 873 К зі швидкістю 100 К/год з наступним охолодженням у повітрі. Зразки скла

отримувалися в ампулах у формі циліндрів висотою 1 см, діаметром 0.5 см і масою 3–3.5 г. Стехіометричність сполук перевірялася рентгенодифракційним методом. Скловидний стан контролювався методом рентгенофазового аналізу та по характерному раковистому злому. Спектри рентгенівської дифракції були отримані на дифрактометрі ДРОН–4 (CuK_L –випромінювання). Отримані скловидні сплави $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})_x(\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)_{1-x})$ з $x \leq 0.2$ виявилися оптично прозорими у видимому і ближньому ІЧ спектральному діапазоні.

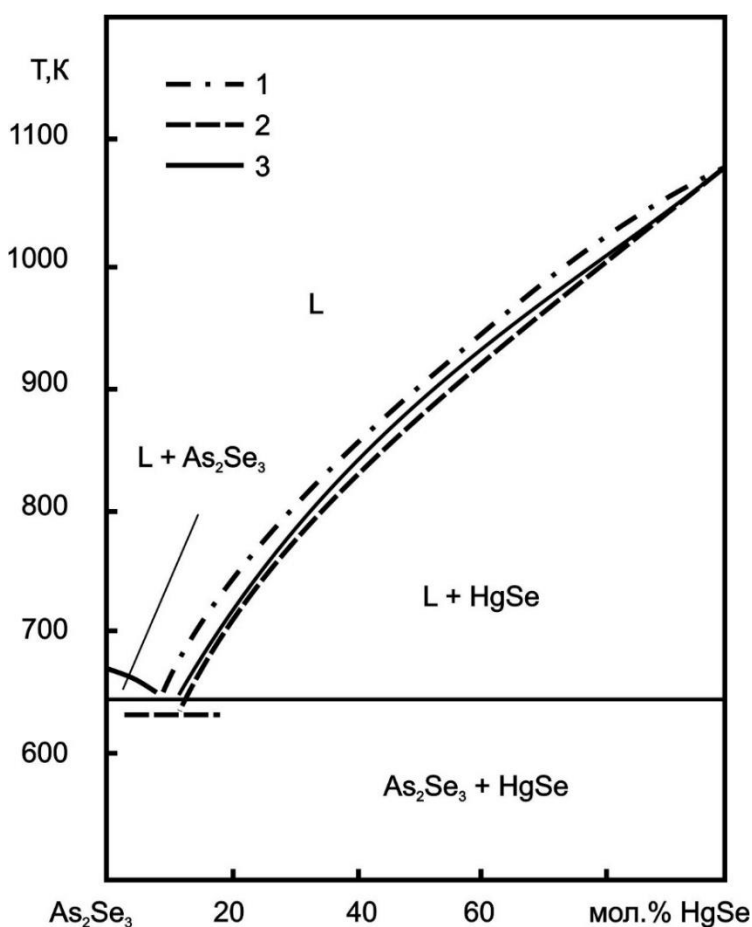


Рис. 1.11. Діаграма стану за розрізом As_2Se_3 – HgSe [50].

Для одержання скловидних сплавів в системі Hg – As – $\text{S}(\text{Se})$ із елементарних компонентів було обрано такі умови, які дали змогу максимально використати діаграму стану (рис.1.11) [50, 53, 66, 79]: підвищення температури з швидкістю 30 К/год до 973–1153 К із витримками протягом 20–25 годин при температурах 623 К, 873 К і максимальній;

охолодження зі швидкістю 15–25 К/год до 673–723 К і витримка – 10 годин; загартування на повітрі ($V_{ox}=1.6\text{--}2$ К/с). Маса зразка – 10 г, контейнер кварцовий із товщиною стінки 1.5 мм.

Оскільки в процесі одержання в стеклах виникають механічні напруги, що було встановлено за допомогою фотопружного методу, зразки відпалювалися. В залежності від складу стекловидних сплавів температури відпалу змінювались у межах 313–433 К. Час відпалу залежав від розмірів зразків і змінювався від 2 до 48 годин. Охолодження від температури відпалу до кімнатної проводилися зі швидкістю 3–10 К/год. Такі умови дозволяли практично повністю знімати залишкові напруги у зразках невеликих розмірів.

1.4. Методи і техніка досліджень оптичних, діелектричних та електричних параметрів скловидних сплавів

Температурно–спектральні залежності показника заломлення стекловидних сплавів досліджувалися за допомогою рефрактометричної установки, яка була зібрана на базі монохроматора ИКС–21 і оптичної ділильної голівки ОДГ–10, що дозволяла вимірювати кути заломлення оптичного променя з точністю 10 кутових секунд (блок схема наведена на рис.1.12). Заломлюючий кут призми φ визначався на гоніометрі ГС–1,5 з точністю до 2". Величина показника заломлення розраховувалася за відомою формулою

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi}, \quad (1.1)$$

де δ – кут відхилення променя, який пройшов через призму. Вимірювання показника заломлення n стекловидних сплавів проводилися в температурному інтервалі 80–450 К. Похибка у визначенні показника заломлення не перевищувала $\pm 2 \times 10^{-4}$. Вимірювання показника заломлення методом призми виконувалися на зразках, які мали форму трьохгранних призм із заломлюючими кутами

15°22'10" і полірованих до 14 класу чистоти робочих поверхонь з розмірами 8×12 мм².

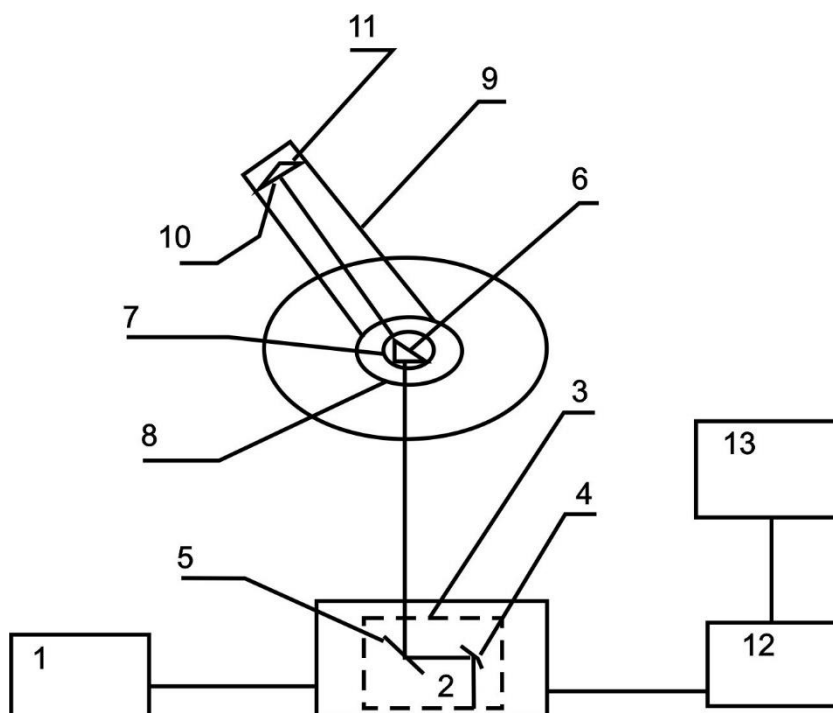


Рис. 1.12 . Блок-схема рефрактометричної установки: 1 – освітлювач ИКС – 21, 2 – монохроматор ИКС – 21, 3 – система дзеркал, 4 – сферичне дзеркало, 5 – плоске дзеркало, 6 – зразок, 7 – кристалотримач кріостата, 8 – ділильна головка, 9 – кронштейн, 10 – болометр, 11 – еліптичне дзеркало, 12 – система реєстрації, 13 – потенціометр КСП.

Критерієм оптичної неоднорідності зразків було відхилення від симетрії спостережуваного контуру на вихідній щілині коліматора гоніометра ГС–1.5, яке не перевищувало 15".

Для дослідження спектрів оптичного поглинання використовувалася автоматизована установка на базі дифракційного монохроматора МДР–3 (рис.1.13), що дозволило вимірювати коефіцієнти пропускання та відбивання світла у монохроматичному випромінюванні в автоматичному режимі.

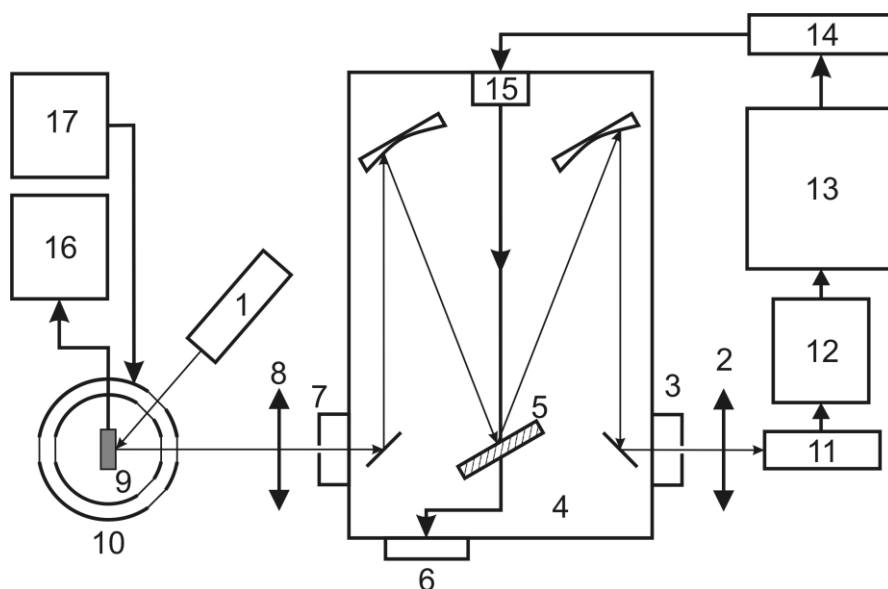


Рис. 1.13. Принципова схема експериментальної установки для оптичних досліджень: 1 – джерело світла; 2 – конденсор; 3 – вхідна щілина монохроматора; 4 – монохроматор МДР-3; 5 – дифракційна ґратка; 6 – шкала монохроматора; 7 – вихідна щілина монохроматора; 8 – фокусуючі лінзи; 9 – досліджуваний зразок у кріостаті; 10 – кріостат типу «УТРЕКС»; 11 – фотодетектор на основі ФЕП або напівпровідникового фотодіода; 12 – підсилювач ФЕП або фотодіод; 13 – ПК з вимірювальною платою для автоматизованого збору експериментальних даних; 14 – контролер крокового двигуна; 15 – кроковий двигун; 16 – компаратор Р3003 для контролю температури в робочій камері кріостата (високотемпературної кювети); 17 – блок керування нагрівом/охолодженням.

Виділюваний спектральний інтервал становив близько $1 \text{ \AA}$, що відповідає енергетичному інтервалу $5 \times 10^{-4} \text{ eV}$. Значення коефіцієнта поглинання α розраховувалися на основі експериментальних значень коефіцієнта пропускання T та відбивної здатності r за відомою формулою

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-r)^2 + \sqrt{(1-r)^4 + 4T^2 r^2}}{2T} \right], \quad (1.2)$$

де d – товщина зразка. Відносна похибка у визначенні коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha/\alpha$ не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$. Для вимірювання спектрів пропускання використовували зразки товщиною 25÷150 мкм.

Електропровідність та діелектрична проникність стекл в області температур 77÷500 К та діапазоні частот $10 \div 8 \cdot 10^{10}$ Гц досліджувалися за методикою, описаною у роботі [80]. Для вимірювання електричних параметрів було використано метод коаксіальної лінії [80], а схему експериментальної установки наведено на рис.1.14.

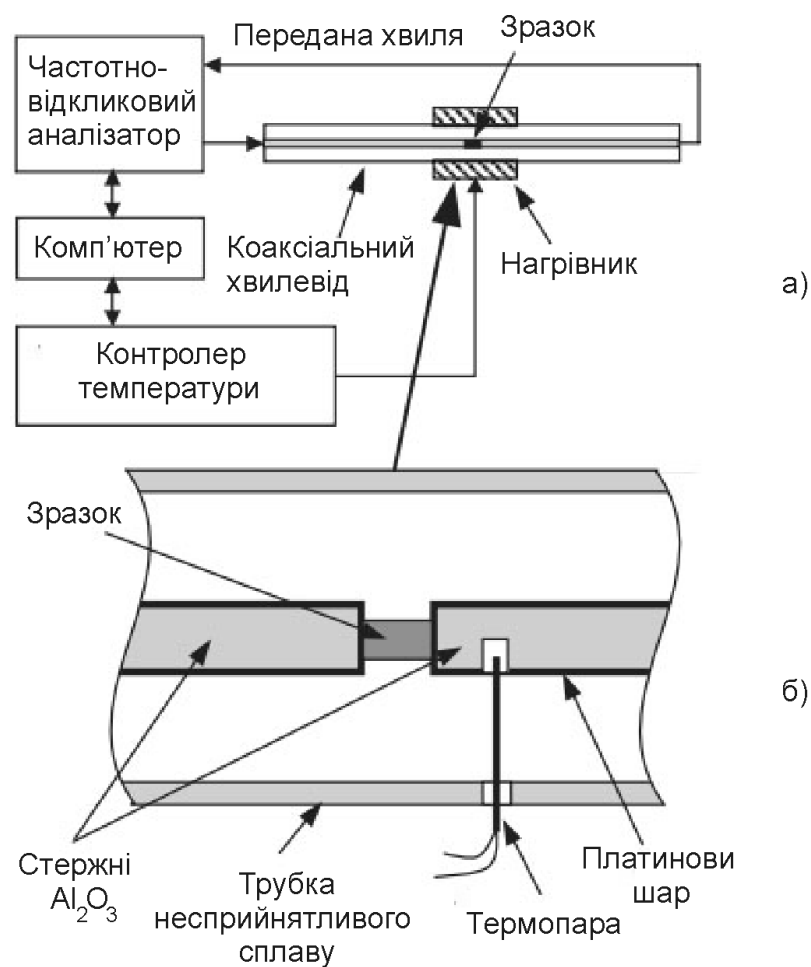


Рис.1.14. Принципова схема експериментальної установки для дослідження електричних параметрів зразків [80].

Частина коаксіальної лінії використовується як тримач для зразка (рис.1.14б). Частотно-відкликовий аналізатор вимірює коефіцієнт

пропускання коаксіального хвилеводу, в який поміщено зразок. Імпеданс досліджуваного зразка визначається за формулою

$$Z_s = Z' - iZ'' = \frac{1}{i\omega C_s} = \frac{1}{i\omega(A_2(C_1 - C_{01} + C_0)) + C_{0s} - C_0}, \quad (1.3)$$

де

$$C_0 = \frac{A_1(C_1 - C_{01}) + C_{02} - C_2}{1 - A_1}, \quad (1.4)$$

C_s – ємність зразка, C_{0s} – геометрична ємність зразка з відносною діелектричною проникністю $\varepsilon=1$, C_1 та C_2 – ємності калібрувальних зразків, C_{01} та C_{02} – геометричні ємності калібрувальних зразків. Параметри A_1 та A_2 визначаються як

$$A_1 = \frac{T_0/T_1 - 1}{T_0/T_2 - 1}, \quad A_2 = \frac{T_0/T_1 - 1}{T_0/T_x - 1} \quad (1.5)$$

де T_x ; T_1 , T_2 ; T_0 – коефіцієнти пропускання в коаксіальному хвилеводі із зразком; з калібрувальними зразками; при відсутності зразка, відповідно. Похибку у визначенні імпеданса (при $Z' > 100$ Ом) можна розрахувати за формулами:

$$\frac{dZ'}{Z'} = 0,025 + \frac{0,09}{\tan \delta}, \quad \frac{dZ''}{Z''} = 0,025 + 0,09 \cdot \tan \delta, \quad (1.6)$$

де $\tan \delta = Z'/Z''$. Зразки для електричних вимірювань виготовляються у формі таблеток діаметром до 3.5 мм та довжиною до 1.5 мм, на які наносилися платинові, срібні або золоті електроди [80].

Висновки до розділу 1

1. Зроблено огляд науково–технічної літератури з загальних фізичних властивостей, структурних особливостей, напрямків теоретичних та експериментальних досліджень, а також напрямків практичного застосування складних скловидних напівпровідників.

2. Розглянуто особливості склоутворення, концентраційної поведінки фізико–хімічних параметрів і структурно–хімічної будови сплавів у системі As–S(Se) з домішками металів Ag та Hg. Проаналізовано структуру, оптичні та електрофізичні властивості скловидних сплавів As–S(Se)–Ag(Hg).

3. Обґрунтовано вибір матеріалів для досліджень: скловидних сплавів системи Ag–As–S(Se) за розрізами $\text{Ag}_2\text{S(Se)}\text{--As}_2\text{S(Se}_3\text{)}$, для яких властивий змішаний електрон–іонний характер провідності, що створює можливості для їх успішного використання в ролі твердоелектролітичних джерел енергії та конденсаторів великої ємності; стекол системи Hg–As–S(Se), які характеризуються високими акустооптичними параметрами, особливими фотооптичними властивостями та описано їх основні фізико–хімічні параметри.

4. Описано основні методики експериментальних досліджень дисперсії показника заломлення, краю фундаментального поглинання та електрофізичних параметрів.

РОЗДІЛ 2. ПРОЦЕСИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА ЕФЕКТИ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В СКЛОВИДНИХ СПЛАВАХ Ag(Hg)–As–S(Se)

Теоретичні та експериментальні дослідження поглинання світла в області краю для аморфних напівпровідників направлені на вирішення фундаментальної проблеми: встановлення фізичної картини оптичних переходів у розупорядкованих системах, а саме механізму частотної залежності коефіцієнта поглинання, та отримання інформації про розподіл густини станів (ГС) у відповідних зонах [34-35, 75, 81]. В склоподібних напівпровідникових сплавах із-за випадкового заміщення атомів, може спостерігатися як композиційне (або хімічне), так і топологічне розупорядкування, що призводить до зміни функції густини станів і збільшення густини локалізованих станів у псевдощільні. Це, в свою чергу, відображається на розширенні країв енергетичних смуг і перебудові спектру. У цьому плані дослідження спектрів поглинання є одним з важливих інструментів вивчення електронної структури склоподібних напівпровідників.

2.1. Природа краю власного поглинання халькогенідних стекол

Форма спектральних залежностей коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ аморфних напівпровідників являється універсальною і характеризується наявністю трьох, розділених по енергії, ділянок [81, 83-87]: А – низькоенергетична частина оптичного хвоста, яка залежить від досконалості структури і посторонніх домішок; В – експоненціальна ділянка; С – високоенергетична ділянка, для якої $h\nu \cdot \alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_0)^n$, $h\nu > E_0$, де показник n визначається топологічними особливостями ближнього (БП) і проміжного порядків (ПП) (рис.2.1).

Для більшості аморфних речовин залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ в області $h\nu \leq E_c - E_v$ апроксимується експоненціальною залежністю:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{W}\right), \quad (2.1)$$

де α_0 , E_0 – константи матеріалу, $h\nu$ – енергія світлових квантів, $\bar{W}$ – характерна енергія.

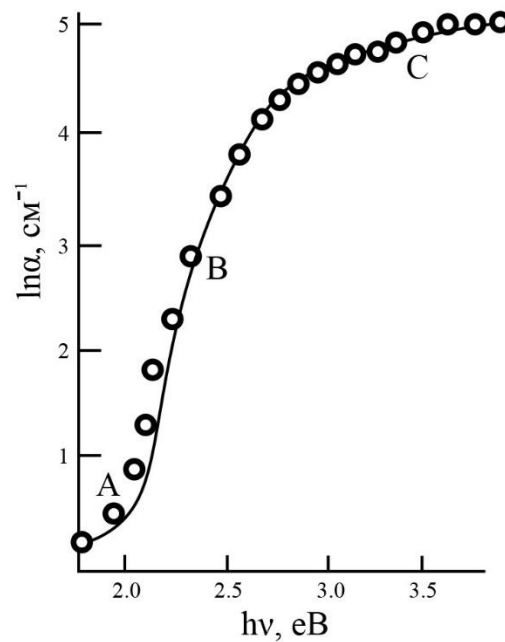


Рис. 2.1. Спектр краю власного поглинання склоподібного As_2S_3 [82].

Зараз немає сумніву в тому, що оптичний “хвіст” пов’язаний з наявністю розупорядкування в аморфних матеріалах. У випадку кристалів це розупорядкування є температурним, джерелом якого виступає, зумовлена гратковими коливаннями електрон–фононна взаємодія. Для неупорядкованих систем основними формами розупорядкування виступають композиційне та структурно-топологічне. Структурний-топологічний безпорядок зумовлює появу особливостей на залежностях ГС і оптико–топологічних ефектів у спектрах поглинання конкретних матеріалів. Композиційний безпорядок призводить до додаткових ефектів та появи на залежностях коефіцієнта поглинання особливостей, характерних для всіх композиційно-неупорядкованих систем.

У роботі [85] розглянуто різні моделі впливу безпорядку, структурно–топологічних та композиційних мотивів при варіації БП і ПП на ширину оптичної псевдощілини. Для опису спектральної поведінки коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ в області краю поглинання запропоновано ряд моделей [88–

98]. Згідно роботи [82] загальний вираз $\alpha(h\nu)$ для всіх трьох ділянок має вигляд:

$$h\nu \cdot \alpha(h\nu) = h\nu \left[\sum_{i,j} \alpha_{ij}(h\nu) \right] = \sum_{i,j} A_{ij} \overline{M_{ij}(h\nu)}^2 \tilde{D}_{ij}(h\nu), \quad (2.2)$$

де i, j – відповідають сумуванню по локалізованим (L_c, L_v) і нелокалізованим (N_c, N_v) станам, $\overline{M_{ij}(h\nu)}^2$ – квадрат усереднених матричних елементів, $\tilde{D}_{ij}$ – комбінована міжзонна густина станів; індекси c і v відповідають критичним енергіям E_c і E_v . Використання $\tilde{D}_{ij} = \int g_i(\varepsilon)g_i(\varepsilon + h\nu)d\varepsilon$ замість зведеної густини D_{ij} відображає факт незбереження квазіімпульсу $\vec{k}$ при розгляді оптичних переходів.

У виразі (2.2) потрібно враховувати різні ймовірності переходів $L_v \rightarrow L_c$, $L_v \rightarrow N_c$, $N_v \rightarrow N_c$, $N_v \rightarrow L_c$. Для оптичних переходів типу «валентна зона–хвіст» ($N_v \rightarrow L_c$) або «хвіст–зона провідності» ($L_v \rightarrow N_c$), враховуючи хвильові функції неперервного спектру, використання наближення енергетичної незмінності матричних елементів є більш–менш виправданим [86, 91, 93-94, 99-112]. Цей тип поглинання досить часто намагалися використати для визначення ГС в одному із «хвостів». Тим не менше, тут слід враховувати наступні факти:

1) якщо записати вираз для ГС в області критичних енергій E_c і E_v та припустити, що характер спаду оптичного «хвоста» визначається характером спаду «хвоста» ГС у формі

$$\rho_c(E_1) \sim \exp\left(\frac{E_1}{E_c}\right) \text{ та } \rho_v(E_2) \sim \exp\left(\frac{E_2}{E_v}\right), \quad (2.3)$$

то вираз для «хвоста» краю поглинання набуде вигляду

$$\alpha(E) \sim \exp\left(\frac{E}{E_U}\right), \quad (2.4)$$

де значення урбахівської енергії E_U задається виразом $E_U \approx \max(E_c, E_v)$ [6].

2) переходи «хвіст–зона провідності», «валентна зона–хвіст» можуть відповідати одній і тій же частоті світла, тому важко встановити який саме хвіст ГС (валентної або провідності) відіграє відповідну роль.

У роботах [89, 91, 94, 102, 107, 110] було теоретично обґрунтовано, що незалежно від природи безпорядку, для якого характерна довжина кореляцій порядку $L \approx 2 \div 10 \text{ \AA}$ і флуктуації потенціалу порядку «атомних» енергій зв'язку, для енергій $h\nu$ поблизу краю зони комбінована ГС характеризується експоненціальною залежністю по $h\nu$.

Теоретичне обґрунтування правила Урбаха дуже важливе для розуміння впливу температурного розупорядкування в кристалах. Теоретичні роботи по обґрунтуванню правила Урбаха умовно можна поділити на дві групи. У роботах першої групи [99, 110-111] взаємодія з фононами зводиться до взаємодії екситона з однорідними і постійними електричними полями (або деформаціями в залежності від сорту фононів). Остаточний вираз потім усереднюється функцією розподілу цих полів (або деформацій). У другій групі робіт безпосередньо розглядається взаємодія електрон–діркової пари з фононами [101, 103, 109-119].

Експериментально було встановлено залежність урбахівської енергії від концентрації суміші, умов приготування зразків [81] та координатного числа [35, 44, 54, 60, 86, 88, 94-95]. Залежність (2.1) виконується для сильнолегованих і компенсованих кристалічних напівпровідників [35, 65, 75, 87, 89]. Найбільш неоднозначна ситуація склалася з аморфним кремнієм, для якого експоненціальна форма «оптичного хвоста» проявляється або відсутня в залежності від умов одержання (температур осадження, підкладки і т. д.) і легування [87, 89, 119]. Це дає можливість у певній мірі пов'язувати урбахівську енергію в (2.1) для досить широкого класу матеріалів з визначальною роллю розупорядкованості та близькістю дисперсій параметрів БП і ПП.

Одним із теоретичних підходів, в якому експоненціальна форма виразу (2.1) являється фізичним законом, є модель Доу і Редфілда [98, 107, 116], яка підтверджує, що із закону Гауса, який описує флуктуації потенціалу, викликані коливаннями ґратки або флуктуаціями довжин зв'язків та кутів між

ними, може бути отримана спектральна залежність (2.1) без суттєвих додаткових фізичних допущень.

Таким чином, урбахівська $E_U \sim kT$ поведінка оптичного «хвоста» має температурну природу і пов'язана з температурною розупорядкованістю. Однак, це не означає, що при певних умовах композиційного або структурно-топологічного характеру, не можуть відбуватися відхилення спектральної поведінки коефіцієнта поглинання від поведінки, передбаченого виразом (2.1). Крім внеску температурного розупорядкування (електрон–фононного, екситон–фононного, поляронного та ін.) в урбахівській енергії $E_U(T, \tilde{\rho})$ містяться внески композиційного та структурно-топологічного розупорядкування (кластери, мікропорожнини та інші особливості гетеродесмічної будови: шарова, ланцюгова і т.д.), зв'язаного з деякою функцією $\tilde{\rho}(GC_c, GC_v)$.

2.1.1. Край фундаментального поглинання скловидних сплавів системи Ag–As–Se за розрізом Ag_2Se – As_2Se_3

Для стекол систем $Ag(Hg)$ –As–S(Se) при дослідженнях оптичного пропускання було встановлено суттєве зміщення високоенергетичного краю пропускання у довгохвильову область при збільшенні вмісту срібла. На основі оптико–рефрактометричних оцінок і моделі експоненціально згладженого краю поглинання можна записати [82, 85]:

$$\alpha(h\nu) = 10^3 (cm^{-1}) \exp \frac{h\nu - E_g^*}{E_U(T, \tilde{\rho})}, \quad (2.5)$$

де E_g^* – ширина оптичної псевдощілини, T – температура, $\tilde{\rho}$ – деяка функція розподілу густини станів у зоні провідності та валентній зоні (GC_{cv}). Із співставлення спектрів пропускання з оцінками урбахівської енергії E_U [85, 105] був зроблений висновок, що для розрізів $Ag_2S(Se)$ – $As_2S(Se)_3$ повинна

мати місце більш різка, наприклад, у порівнянні з розрізом $\text{HgSe-As}_2\text{Se}_3$, концентраційна залежність ширини оптичної псевдощілини $E_g^*(x)$. [6,14]

Сплави систем $\text{Ag}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$ і $\text{HgSe-As}_2\text{Se}_3$ (рис. 2.2 та 2.3) характеризуються експоненціальними оптичними “хвостами” по всій області зміни концентрацій Ag_2Se і HgSe , причому величини урбахівської енергії являються одного порядку з енергією типового фонона (0.023 eV при $T=295$ K). Розрахунки в рамках наближення когерентного потенціалу [87] показали, що експоненціальний спад оптичного хвоста спостерігається при $\frac{E_U}{B} \leq 0.7$, де B – півширина смуги («зони»). Випадок $\frac{E_U}{B} \geq 1$ відповідає розподілу Гауса. Для неупорядкованих систем флуктуації потенціалу за порядком величини складають частку від енергії зв'язку, яка в свою чергу має один порядок з B . Збільшення ступеня розупорядкування може призвести до реалізації ситуації, при якій виконується умова $\frac{V_0}{B} \ll 1$ (V_0 – діапазон енергії, в якому випадковим чином розподілені потенціальні ями), що призводить до повної локалізації станів у “хвості”.

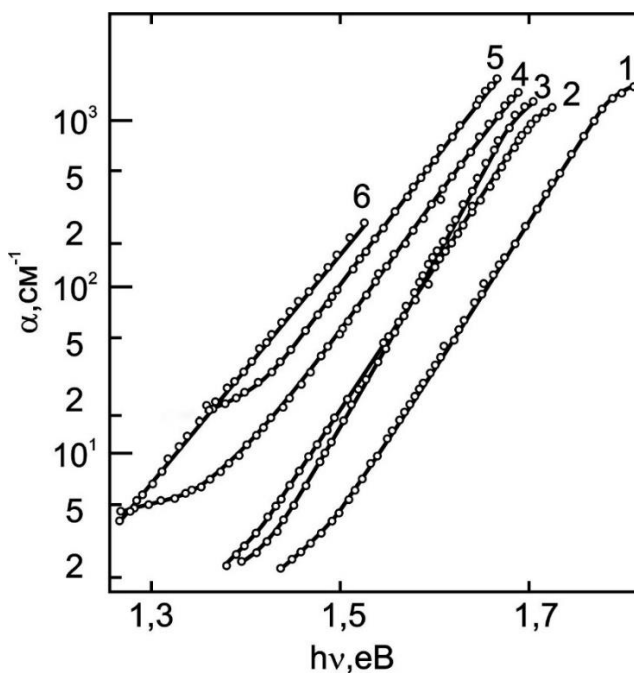


Рис. 2.2. Спектри краю поглинання склоподібних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x (\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0, 2 – 0.03, 3 – 0.05, 4 – 0.1, 5 – 0.15, 6 – 0.2.

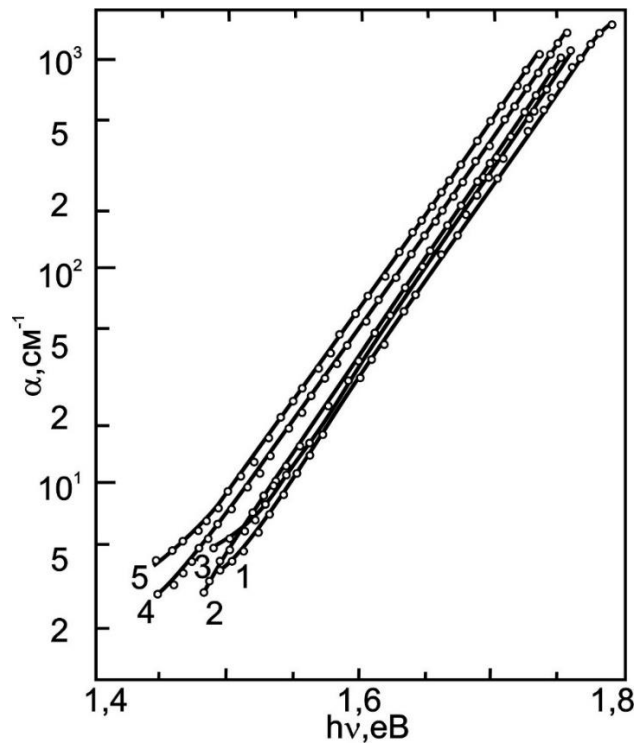


Рис. 2.3. Спектри краю поглинання склоподібних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.09, 5 – 0.18.

2.1.2. Температурні дослідження краю фундаментального поглинання суперіонних стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($x < 0.2$)

При дослідженні краю поглинання для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ було виявлено дві характерні температурні області (рис.2.4): область «паралельного» довгохвильового зміщення експоненціальних залежностей коефіцієнта поглинання в інтервалі температур $77 \text{ K} \leq T < 300 \text{ K}$ та область урбахівської поведінки при $T \geq 300 \text{ K}$, для якої залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона і температури описується правилом Урбаха [85, 90, 92, 109, 116]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_o \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right] = \alpha_o \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right] \quad (2.6)$$

де $\sigma = kT / E_U$ - параметр нахилу краю поглинання, E_U – урбахівська енергія, α_o і E_0 – є координатами точки збіжності урбахівського «віяла». Для

порівняння значення параметрів α_0 і E_0 для стекол As_2S_3 і $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ наведені в таблиці 2.1.

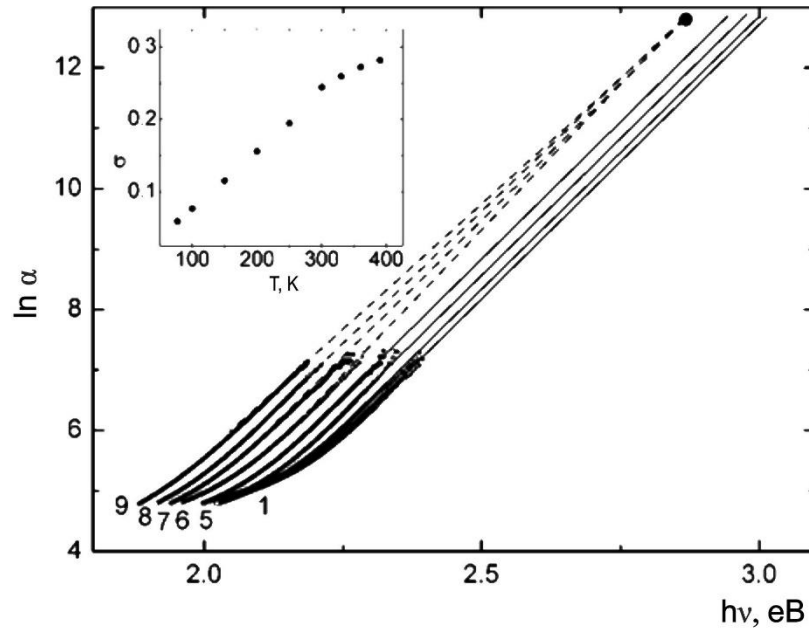


Рис. 2.4. Спектральні залежності краю поглинання для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ при різних температурах T , К: 77 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6), 330 (7), 360 (8), 390 (9). На вставці наведено температурну залежність параметра нахилу краю поглинання.

Параметри електрон–фононої взаємодії (ЕФВ) σ_0 та $\hbar\omega_p$ отримано за температурними залежностями параметру нахилу краю поглинання σ (рис. 2.4), які описуються співвідношенням [90]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right), \quad (2.7)$$

де $\hbar\omega_p$ – енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує електрон–фононну взаємодію (ЕФВ) і є параметром, пов’язаним з константою ЕФВ g , $\sigma_0 = (2/3)g^{-1}$ (параметри $\hbar\omega_p$ і σ_0 наведені в таблиці 2.1). Показано, що для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ параметр $\sigma_0 < 1$, що є свідченням сильної ЕФВ. Таким чином, з додаванням Ag_2S до As_2S_3 виявлено посилення ЕФВ (тобто

зменшення значення σ_0), тоді як енергія ефективного фонона зростає на 57% (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Параметри краю поглинання та параметри електрон–фононної взаємодії для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$

Склад	As_2S_3	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}$ $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}$ $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}$ $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$
α_0 (см ⁻¹)	2.97×10^5	3.61×10^5		
E_0 (eV)	2.605	2.868		
E_g^* (300 K) (eV)	2.323	2.252	1.932	1.6640
E_U (300 K) (meV)	51.0	105.8	437.7	452.4
σ_0	0.63	0.374		
$\hbar\omega_p$ (meV)	43.9	68.7		
θ_E (K)	510	797		
$(E_u)_0$ (meV)	35.1	91.7		
$(E_u)_1$ (meV)	70.7	183.8		
$E_g^*(0)$ (eV)	2.395	2.342		
S_g^*	7.6	17.5		

На рис. 2.5 наведено температурні залежності ширини оптичної псевдощілини (спектральне положення краю поглинання при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання $\alpha=10^3$ см⁻¹) та урбахівської енергії, які добре описуються в температурній області виконання правила Урбаха співвідношеннями [85, 100]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (2.8)$$

$$E_U(T) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (2.9)$$

де $E_g^*(0)$ і S_g^* - ширина оптичної псевдощілини при 0 K і безрозмірна константа, відповідно; θ_E - температура Ейнштейна, що відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих

осциляторів, $(E_U)_0$ і $(E_U)_1$ - деякі постійні. Отримані для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ параметри $E_g^*(0)$, S_g^* , θ_E , $(E_U)_0$, $(E_U)_1$ наведено в табл. 2.1.

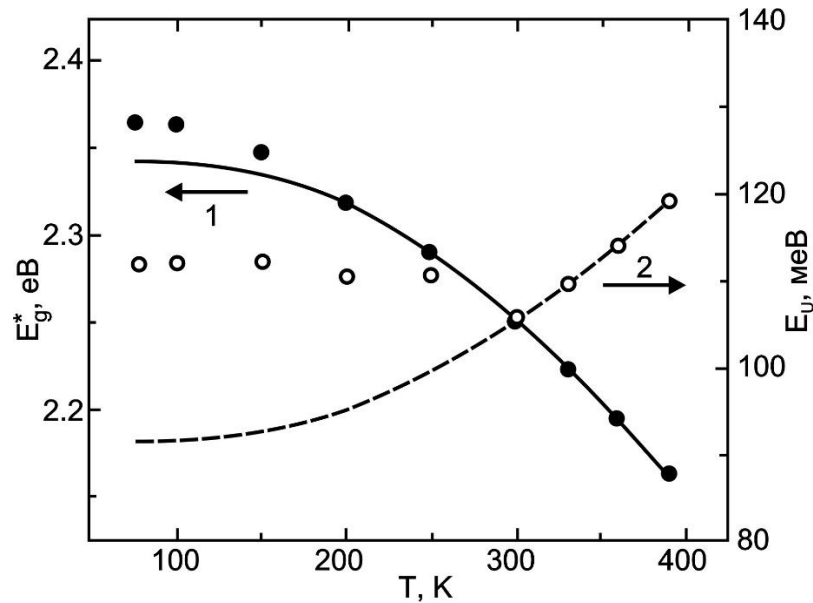


Рис. 2.5. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$: точки – експеримент, криві – розрахунки.

Температурні дослідження краю поглинання стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ і $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ показали, що в температурному інтервалі $77 \text{ K} \leq T \leq 390 \text{ K}$ також спостерігається зміщення експоненціального краю поглинання у короткохвильову область при підвищенні температури [9]. Урбахівська енергія для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ у температурному інтервалі $77 \text{ K} \leq T < 300 \text{ K}$ зменшується, а при $T \geq 300 \text{ K}$ залишається незмінною, тоді як для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ урбахівська енергія в досліджуваному температурному інтервалі залишається незмінною (рис.2.6).

Температурну поведінку краю поглинання в стеклах $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ та $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ можна пояснити, використовуючи формалізм розділення внесків статичного та динамічного структурного розупорядкування. При низьких температурах в стеклах $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ та $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ має місце тільки ближній порядок у розташуванні атомів. З підвищенням

температури поступово встановлюється проміжний порядок, що призводить до зменшення внеску динамічного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,dyn}$. Зменшення $(E_U)_{X,dyn}$ поряд зі зростаючим внеском температурного розупорядкування $(E_U)_T$ при постійному значенні статичного розупорядкування $(E_U)_{X,stat}$ призводить до температурної незалежності урбахівської енергії E_U в стеклах $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$ і $(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$.

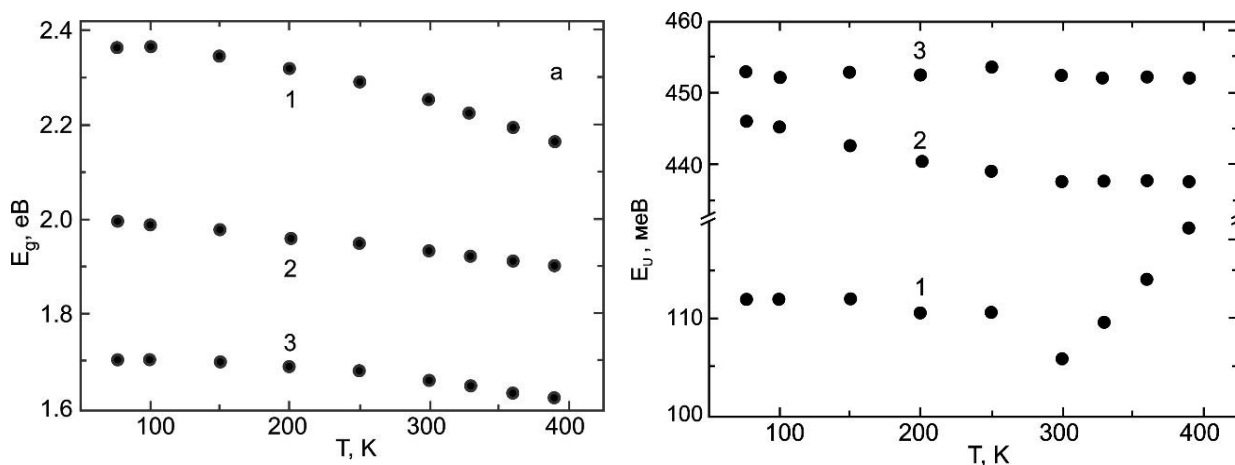


Рис. 2.6. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (а) та урбахівської енергії E_U (б) для $(Ag_2S)_{0.05}(As_2S_3)_{0.95}$ (1), $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$ (2) і $(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$ (3).

Концентраційні дослідження халькогенідних стекол $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ показали, що зі збільшенням вмісту Ag_2S край поглинання зміщується в низькоенергетичну область і сильно розмивається (рис.2.7). При переході від $(Ag_2S)_{0.05}(As_2S_3)_{0.95}$ до $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$ (рис.2.8) спостерігається нелінійне зменшення E_g^* , а також різке збільшення урбахівської енергії (майже в 4 рази).

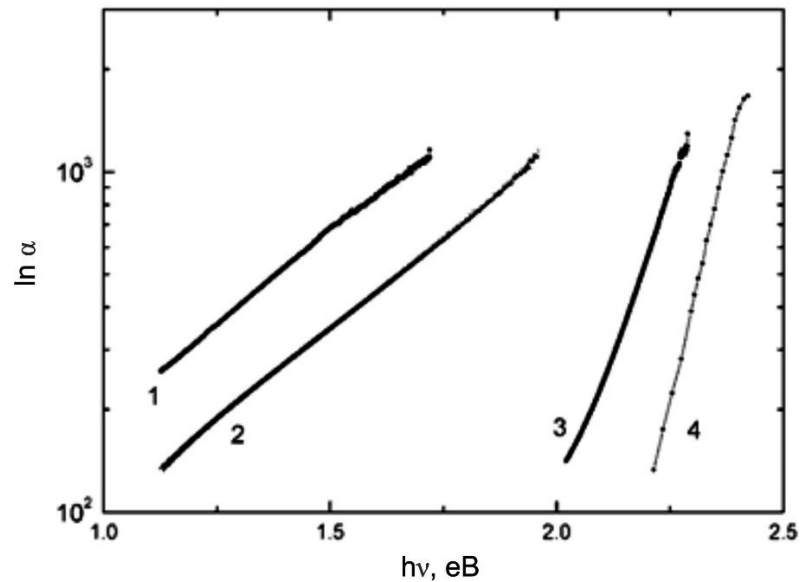


Рис. 2.7. Спектри краю поглинання для стекол As_2S_3 (1), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ (2), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ (3) та $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ (4) при $T = 300$ К.

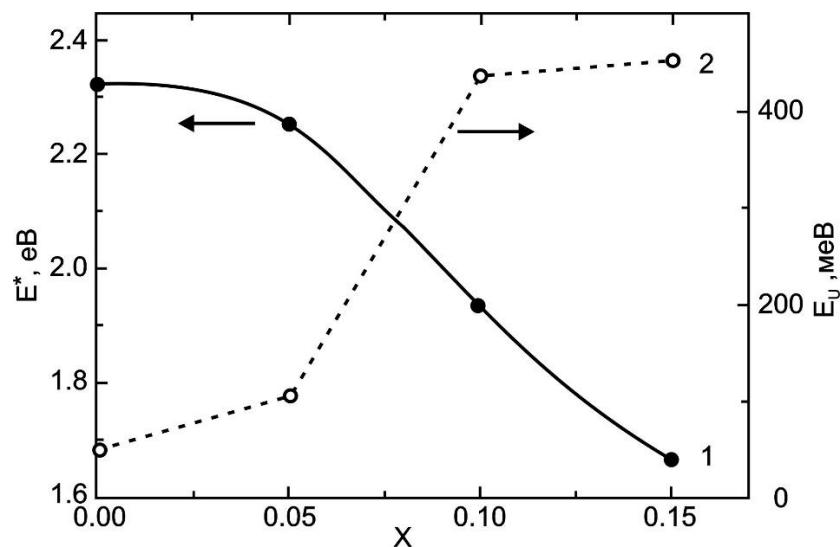


Рис. 2.8. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) і урбахівської енергії E_U (2) для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

Варто зазначити, що крім температурного та структурного розупорядкування в стеклах $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ реалізується композиційне розупорядкування, викликане додаванням срібла As_2S_3 . Температурне розупорядкування в стеклах викликане тепловими коливаннями атомів і структурних елементів, а структурне – наявністю дефектів і домішок, а також відсутністю дальнього порядку в атомному розташуванні. Згідно з роботою

[11], вплив різних типів розупорядкування на урбахівську енергію в твердих розчинах описується співвідношенням

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X + (E_U)_C = (E_U)_T + (E_U)_{X+C}, \quad (2.10)$$

де $(E_U)_T$, $(E_U)_X$ та $(E_U)_C$ являють собою внески температурного, структурного і композиційного розупорядкування, відповідно. З порівняння (2.9) і (2.10) випливає, що $(E_U)_{X+C} \equiv (E_U)_0$ і $(E_U)_T \equiv (E_U)_1 / (\exp(\theta_E/T) - 1)$. Таким чином були розраховані внески температурно-незалежного $(E_U)_{X,C}$ (структурного та композиційного) та температурно-залежного розупорядкування $(E_U)_T$ [85,100]. Показано, що при додаванні Ag_2S $(E_U)_{X,C}$ зростає з 69% до 87% для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$.

Таким чином, фізичною причиною різного впливу домішок срібла та ртуті на край власного поглинання $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ являється неоднаковий вплив композиційного розупорядкування на вихідну енергетичну структуру в області “хвостів” валентної зони та зони провідності стекол As_2S_3 і As_2Se_3 .

2.2. Вплив складу і температури на ширину оптичної псевдощілини стекол систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--S}(\text{Se})$

Зміна складу стекол за розрізам $\text{Ag}_2\text{Se--As}_2\text{Se}_3$ (I), $\text{HgSe--As}_2\text{Se}_3$ (II), $\text{Ag}_2\text{S--As}_2\text{S}_3$ (III) різним чином відображається на концентраційній поведінці ширини оптичної псевдощілини E_g^* . Аналіз концентраційної залежності $E_g^*(x)$ представляє інтерес, по-перше, в зв'язку з її використанням для визначення складу цих сплавів; по-друге, ця залежність містить певну інформацію про вплив композиційного розупорядкування на енергетичну структуру сплавів [86].

Вплив різних типів розупорядкування (температурне, структурне, композиційне) можна проаналізувати за допомогою моделі, в якій структурне розупорядкування зводиться до розупорядкування у розташуванні (гамільтоніан Уейра–Торпа [87, 89], або за допомогою моделі чисто композиційного розупорядкування (гамільтоніан Андерсона [35, 73])). Однак,

задовільний опис поведінки $E_g^*(x, T)$ на даний час можливий тільки на напівемпіричному рівні.

Залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* від складу для стекол І – ІІІ наведено на рис. 2.8–2.10. Для системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ залежність $E_g^*(x)$ описується стандартним квадратичним законом [91]:

$$E_g^*(x) = E_g^*(0) + ax + bx^2, \quad (2.11)$$

де a і b - підгоночні параметри. Відхилення експериментальної залежності від лінійної визначається параметром нелінійності b , який називають параметром згину. Експериментально встановлено, що цей параметр тим більший, чим більша різниця параметрів між вихідними компонентами скла [109]. Обробка результатів за методом найменших квадратів показала, що для стекол І залежність E_g^* від складу добре апроксимується виразом

$$E_g^*(x) = 1.75 - 1.42 \cdot 10^{-2} \cdot x + 3.74 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 \quad (2.12)$$

Порівняння ступеня іонності $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ і Ag_2Se , електронегативностей і кристалічних ковалентних радіусів As та Ag показує на їх значну відмінність. Це призводить до збільшення флуктуацій потенціалу, які пропорціональні різниці електронегативностей катіонів або аніонів компонентів. Відповідно зростає роль конфігураційної взаємодії та посилюється тенденція до утворення комплексів і проміжкових фаз [120], що і являється одним із факторів, які визначають поведінку залежностей $E_g^*(x)$.

Концентраційну поведінку $E_g^*(x)$ та урбахівської енергії для стекол $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ наведено на рис. 2.9. Для області складів $x \leq 0.05$ E_g^* різко зменшується, залишаючись при подальшому збільшенні вмісту Ag_2Se практично лінійною функцією складу. Збільшення урбахівської енергії E_U спостерігається лише при $x \geq 0.05$. Порівняння концентраційних залежностей $E_g^*(x)$ і $E_a(x)$, де E_a – енергія активації електропровідності, дає можливість стверджувати, що в області малого вмісту срібла відбувається зміщення рівня

Фермі (при $x \leq 0.04 \div 0.05$ різниця $E_a(x) - E_g^*(x)$ монотонно збільшується від 0.01 eВ до 0.028 eВ).

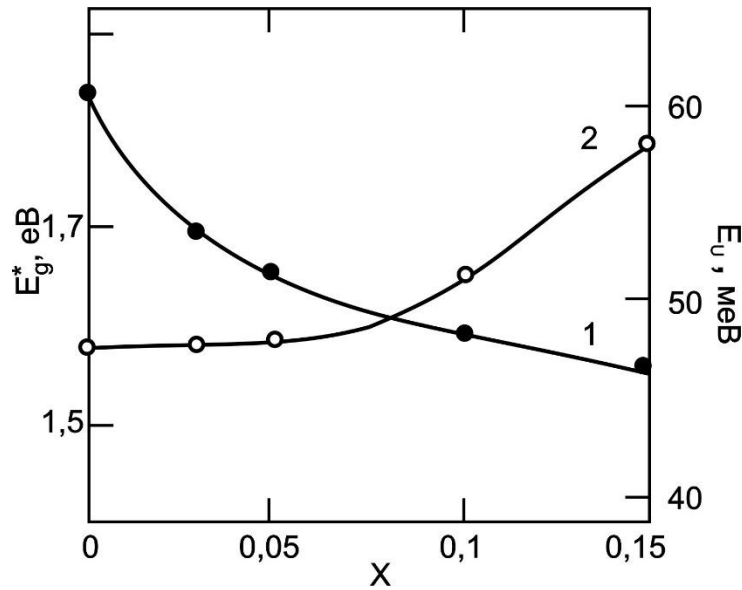


Рис. 2.9. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини (1) та урбахівської енергії (2) для стекол $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$.

Збільшення вмісту срібла призводить до зміщення краю валентної зони (різниця $E_a(x) - E_g^*(x)$ при $x \geq 0.05$ практично незмінна і рівна ~ 0.028 eВ), чим і зумовлює лінійну, симбатну поведінку різниці $E_a(x) - E_g^*(x)$. Коломієць Б.Т. та ін. [44] виявили значне розмиття краю поглинання стекол $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_x$ при концентрації срібла $\geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$, причому була встановлена аналітична залежність параметру розмиття φ краю від концентрації срібла N ($\varphi = \varphi(N)$). У роботі [44] були отримані спектральні залежності коефіцієнта поглинання, нахил яких майже не залежить від вмісту срібла в сплавах. Одержана залежність $E_g^*(x)$ має лінійний характер по всій області концентрацій срібла, причому нахил кривих $E_g^*(x)$ і $E_U(x)$ (рис.2.9) при $x \geq 0.05$ практично однаковий.

Неоднакова поведінка краю поглинання склоподібного As_2Se_3 , легованого сріблом, пов'язана з тим, що в згаданих роботах досліджувалися сплави зі суттєво відмінними концентраціями срібла. Максимальний вміст срібла в стеклах $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_x$ складав ≤ 1 ат.%, тоді як результати наших досліджень

(сплави розрізу $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$) дають більш загальну картину впливу срібла на край поглинання склоподібного As_2Se_3 . По-перше, нами проводилися дослідження для усієї області склоутворення; по-друге, всі експериментальні результати отримані нами для широкої області температур (від температури рідкого азоту до температури склування досліджуваних зразків).

При введенні до складу халькогенідного скла хімічно-чужорідних елементів можливе виникнення заряджених домішок типу донорів або акцепторів [71, 81, 121]. Зміна структури краю поглинання досліджуваних стекол пов'язана з розмиттям країв зон флуктуаціями електричного потенціалу, утвореного в сильнолегованих напівпровідниках із-за заряду домішкових центрів, хаотично розміщених в просторі [81]. Зміна ширини оптичної псевдощілини і поява додаткового поглинання світла з енергіями фотонів менше E_g^* виникають внаслідок тунелювання носіїв заряду крізь бар'єри, утворені флуктуаціями потенціалу. Однак, проведені нами, згідно роботи [44], оцінки величини флуктуаційного потенціалу V для складу $x=0.05$, при умові повної іонізації домішки у цьому склі всіх атомів срібла, дає значення $V \approx 0.03$ еВ, що близьке до величини E_U для складів $x=0.02$ і 0.03 . Тому, при малих вмістах срібла в стеклах системи $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{S})\text{--As}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$, ймовірно, атоми Ag в матриці скла суттєво іонізовані, а зміщення краю поглинання і зменшення E_g^* зумовлені флуктуаціями потенціалу. При $x \geq 0.05$ більш імовірною вже є зміна властивостей вихідного скла, утворення сплаву із зміною міжатомних відстаней, кутів і збільшення ступеня композиційної розупорядкованості.

Лінійна або з незначним відхиленням від лінійності залежність $E_g^*(x)$ може бути пояснена за допомогою моделі віртуального кристалу (ВК) або в наближенні когерентного потенціалу [87]. Що стосується суттєвої нелінійності $E_g^*(x)$, то на даний час для неї нема задовільних пояснень. Як теоретичні оцінки, так і результати експериментальних досліджень

діелектричної проникності та показника заломлення [35, 120, 122-123] в твердих розчинах вказують на перерозподіл електронної густини при утворенні твердого розчину таким чином, що зв'язок у розчині є більш ковалентним, ніж у випадку лінійної залежності відповідних псевдопотенціалів від концентрації компонентів. Відповідно, фізичною причиною кривизни залежності $E_g^*(x)$ є нелінійна залежність внутрішньокристалічного поля (для кристалічних твердих розчинів) і, наприклад, поля Дітцеля (для склоподібних сплавів) [87] від властивостей складових компонентів сплаву. Величина згину (значення параметра b) на концентраційній залежності $E_g^*(x)$ виражає ступінь відмінності іонності і структури сполук, які утворюють сплав.

Згідно робіт [35, 60], склоподібні напівпровідники системи As–Se можна представити як тверді розчини на основі стехіометричної сполуки As_2Se_3 і чистого селену (це підтверджується розрахунками ширини оптичної псевдощілини E_g^* за рефракціями у розділі 3). Варіація співвідношення селену і чистого селеніду миш'яку призводить до зміни величини E_g^* : зменшується від величини $E_g^*=2.2$ eV, характерної для склоподібного Se, до $E_g^*=1.77$ eV, що відповідає склоподібному As_2Se_3 . Введення атомів Ag і Hg призводить до з'єднання частини атомів з селеном, що призводить до зменшення ширини оптичної псевдощілини. Крім того, в структурну сітку сплаву можуть входити Ag_2Se і $HgSe$ як сполуки ($E_g=0.18$ eV і $E_g=0.15$ eV) [51, 53]. При утворенні скловидного сплаву ширина оптичної псевдощілини буде визначатися парціальними внесками величин E_g^* вихідних компонентів.

У випадку стекол за розрізом $HgSe-As_2Se_3$ введення $HgSe$ призводить до незначної зміни E_g^* (рис. 2.10). Можна припустити, що у даному випадку маємо потрібний розчин As_2Se_3 , $HgSe$ і $AsSe$. Утворення $AsSe$ ($E_g^*=1.9$ eV) повинно приводити до збільшення E_g^* , тоді як утворення $HgSe$ – до

зменшення, у результаті чого отримуємо компенсацію цих внесків і відповідно цьому слабе зменшення ширини оптичної псевдощілини при зміні складу.

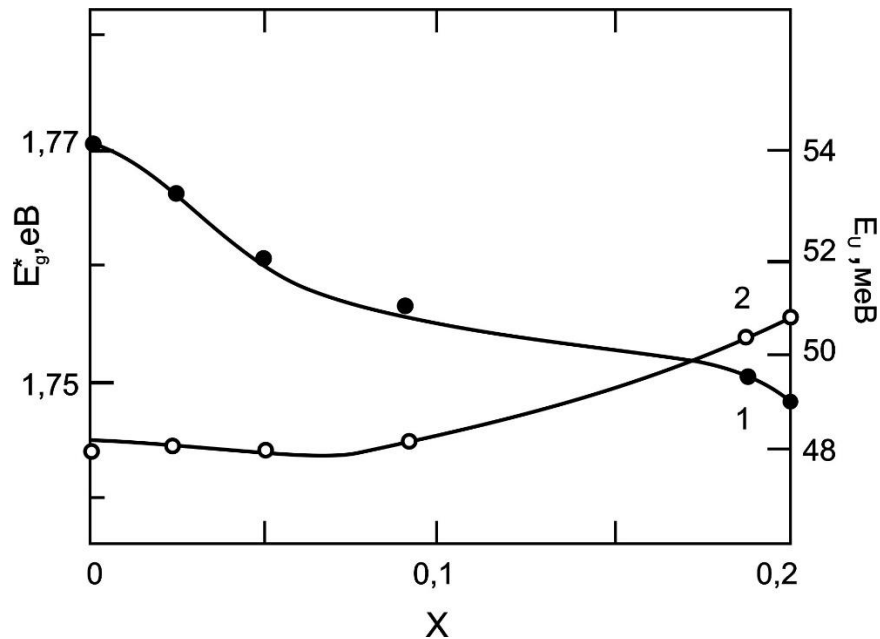


Рис. 2.10. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини (1) і урбахівської енергії (2) для стекол $(\text{HgSe})_x (\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$.

Слід зазначити, що параметр b (параметр згину) включає в себе дві складові. Перша складова параметру b_i пов'язана із залежністю енергетичних щілин від постійної ґратки. Її можна розрахувати для кристалічних твердих розчинів при відомих вихідних даних крайнього складу [120, 124-125]. Крім цього, коефіцієнт b містить вклад b_e , зв'язаний з розупорядкуванням. Розрахунки показали, що для кристалічних твердих розчинів $b_i \gg b_e$ [126]. Оскільки для розрізів $\text{Ag}_2(\text{S})\text{Se}-\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ для складу $x \geq 0.05$ (збільшення зв'язності сітки скла) концентраційна поведінка E_g^* має практично лінійний характер, то це вказує на процес інтеграції компонентів сплаву (утворення сплаву). Область складів при $x \geq 0.05$ (накопичення СО) характеризується значною диференціацією компонентів сплаву. У випадку розрізів $\text{Ag}_2(\text{S})\text{Se}-\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ основна кількість атомів срібла потрапляє в матрицю скла, насичує свої валентні зв'язки, і таким чином, утворює ряд твердих розчинів і призводить до зменшення E_g^* . Друга частина атомів, не насичуючи свої

валентні зв'язки, призводить до утворення домішкових рівнів або збільшує кількість дефектів [35]. Очевидно у такому випадку реалізується умова $b_i \leq b_e$, чим і пояснюється згин «вниз» («вгору») на концентраційні залежності E_g^* .

Процес взаємодії атомів срібла і його поведінка в стеклах системи $\text{HgSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ відбувається по іншому. В досліджуваних стеклах є частина незв'язаного селену (слаба залежність E_g^* від складу). Взаємодія іонів Ag^+ з немостиковими атомами селену сильніша, ніж з мостиковими, так як перші поляризовані односторонньо, а другі – двосторонньо. Тому введення Ag_2Se в As_2Se_3 призводить до збільшення кількості немостикових атомів селену, тобто до збільшення кількості заряджених дефектів [87]. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини для деяких складів скловидних систем $\text{HgSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ показано на рис. 2.11 та 2.12.

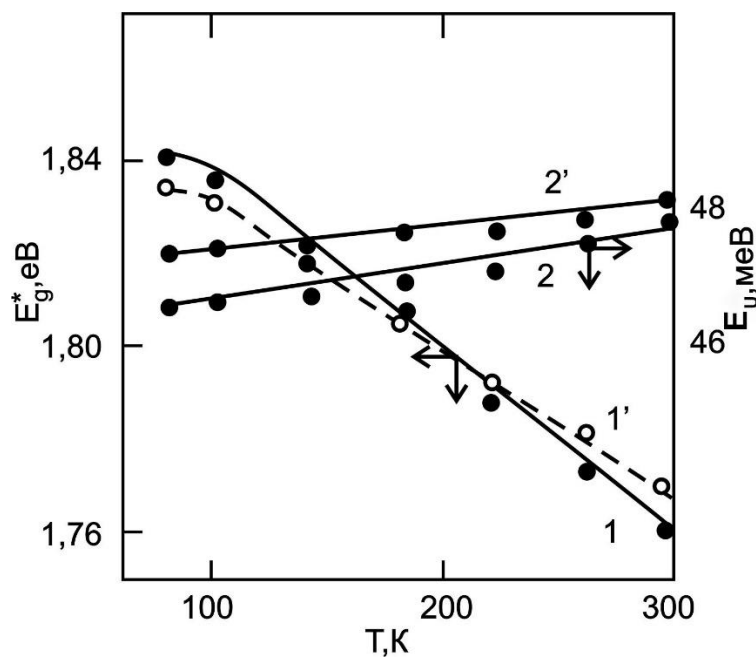


Рис. 2.11. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1, 1') і урбахівської енергії E_U (2, 2') для As_2Se_3 (1, 2) і $(\text{HgSe})_{0.05}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.95}$ (1', 2').

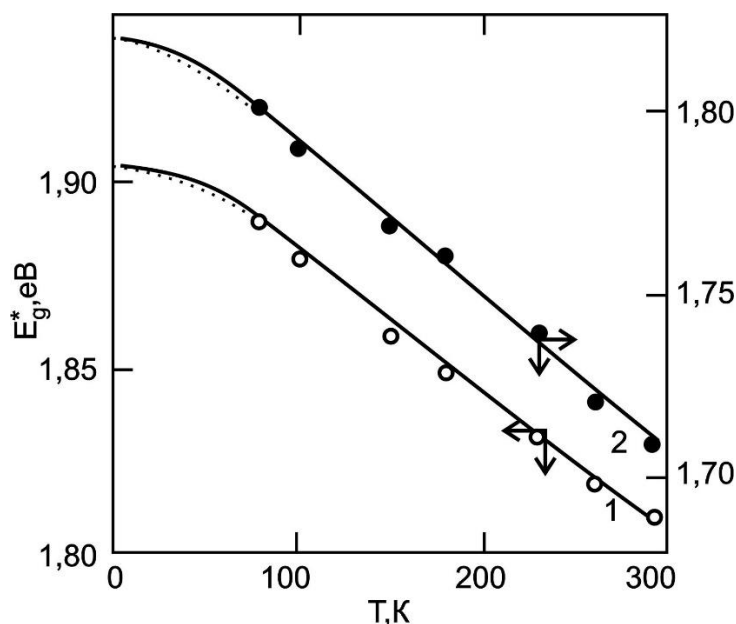


Рис. 2.12. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини стекол As_2Se_3 (1) і $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.95}$ (2).

Як для кристалічних, так і для склоподібних напівпровідників, температурна залежність ширини оптичної псевдощілини визначається двома ефектами: а) тепловим розширенням, зумовленим ангармонізмом коливань, і відповідно, зміною енергетичної щілини в залежності від параметрів ґратки (при високих температурах розширення ґратки відбувається пропорційно температурі, а при низьких – по більш складному закону); б) посиленням електрон–фононої взаємодії, яке призводить до зміщення стелі валентної зони і дна зони провідності та взаємному відштовхуванню внутрішньозонних станів (складові Фена) [96]. Згідно розрахунків [127-133] цей фактор дає основний внесок в температурну залежність $E_g^*(T)$.

Слід також відмітити, що крім розмитих зонних станів, зв'язаних з власною структурною неупорядкованістю скла, для склоподібних сплавів необхідно враховувати флуктуаційний механізм розмиття. Цей механізм має загальний характер як для кристалічних твердих розчинів, так і для склоподібних сплавів, в яких є значні зміни положення зон зі складом. Для випадку флуктуацій концентрації енергія розмиття краю зони $\bar{E}$ визначається наступним чином [120]

$$\bar{E} = \frac{\chi^4 x^2 (1-x)^2 m^3}{\hbar^6 N^2}, \quad (2.13)$$

де $N(x)$ – загальне число атомів в одиниці об'єму при даних x , m – ефективна маса, $\chi \equiv \frac{\partial E_g^*}{\partial x}$ – одержується із (2.12) диференціюванням за складом. Для сплавів систем I, II, і III значний вплив цього механізму слід чекати для розрізу II, так як для нього зміна ширини оптичної псевдощілини зі складом складає більшу величину (~ 1 еВ). Оцінка для складу $y=20$ при $m^*/m_o=4$ дає величину розмиття ~ 2.1 меВ, що на порядок більше kT при $T=295$ К (25.9 меВ). Тому слід вважати, що для сплавів II роль цього механізму розмиття зонних станів не є суттєвою.

2.3. Енергетична ширина краю поглинання і природа оптичного хвоста скловидних сплавів систем As–(S)Se і Ag–As–S(Se)

Результати експериментального вивчення довгохвильового краю поглинання неупорядкованих [34-35, 85-87, 120] напівпровідників вказують на фундаментальний характер виразу (2.1). Це означає, що процеси, які призводять до експоненціальної форми краю поглинання в типових напівпровідниках, легованих кристалах, склоподібних матеріалах, опромінених та іоноімплантованих твердих тілах, плівках і т.д. повинні мати універсальний характер.

Оптичний хвіст є наслідком накладання двох процесів: фононного температурного розширення краю поглинання, викликаного дією повздовжніх оптичних LO фононів, і появу хвостів ГС різної природи (домішкової, дефектної і т.д., тобто композиційної і структурної) в псевдощілині. Одиначовість цих процесів полягає у визначаючій ролі різних моделей безпорядку. Можна вказати на наступні закономірності виразу (2.1) для різних матеріалів:

а) при відносних високих температурах і для відносно чистих кристалів процес взаємодії світла з речовиною визначається взаємодією носія

заряду з повздовжніми оптичними фононами, що призводить до правила Урбаха (2.6);

б) при низьких температурах основна роль належить домішкам, флуктуаціям концентрації заряджених домішок, структурним дефектам. У цьому випадку урбахівська енергія E_U практично не залежить від температури і визначається концентрацією N домішок або дефектів, тобто $E_U \neq f(T)$ і $E_U = f(N)$; якщо порушення БП є континуальними, E_U визначається величиною флуктуації U і кореляційною довжиною L ($E_U \neq f(T)$ і $E_U = (U, L)$);

в) загальний випадок – накладання вищезгаданих процесів на характер поведінки краю поглинання.

Для склоподібних матеріалів характерна менша крутизна краю поглинання у порівнянні з кристалічними ($E_{U_{kp}} < E_{U_{cm}}$) та незначна залежність від зміни температури (по крайній мірі до $T \geq 80$ К) для більшості матеріалів [84, 91, 93, 106, 121, 124] за виключенням SiO_2 [86], As-S(Se)-I [34]. Для халькогенідних стекол інтенсивність електричних полів, генерованих ЛО-фононами при низьких температурах, значно менше від інтенсивності полів, наведених неупорядкованістю структури, яка практично не залежить від температури і, головним чином, визначає поведінку оптичного “хвоста” при низьких температурах. При більш високих температурах $T \geq T_{\text{крит}} \approx T_g$ спостерігається протилежна тенденція [93, 100, 106, 134]. Це означає, що більш низькі значення $T_{\text{крит}}$ відповідають меншому відносному внеску неупорядкованості структури в температурну зміну крутизни краю поглинання.

Відповідно, урбахівську енергію E_U , яка визначає нахил краю поглинання, можна представити як суму структурного і температурного розупорядкування [85, 88, 106, 115]:

$$E_U = (E_U)_s + \frac{\hbar\omega_{ph}}{2A} \text{cth} \frac{\hbar\omega_{ph}}{2kT} \quad (2.14)$$

де $(E_U)_s$ – температурно-незалежна складова E_U , а друга складова представляє температурне розупорядкування при константі взаємодії A^{-1} ($A \geq 1$, $A \sim g$ – де g – константа електрон–фононої взаємодії), $\hbar\omega_{ph}$ – типова енергія фонона.

Ідея поділу структурного і температурного внесків не являється очевидною. В роботі [110] запропонована модель, в якій структурний компонент є температурнозалежним і представлений як «артефакт» температурного розупорядкування. Тим не менше, гіпотеза про еквівалентність цих двох складових E_U підтверджена експериментально [83, 85, 110]. Це дає можливість переписати вираз (2.14) в термінах ефективної температури, тобто

$$E_U = (E_U)_s + W_{ph} = A_k(T_s^* + T_{ph}^*), \quad (2.15)$$

де $T_{ph}^* = \left(\frac{Q_1}{2}\right) \text{cth}\left(\frac{Q}{2T}\right)$ – ефективна температура, що відображає ступінь температурного розупорядкування, включаючи вклад нульових коливань (у випадку квантових кристалів) усереднений по ансамблю зміщення $\langle u^2 \rangle$ атомів від їх положення рівноваги з типовою частотою $\omega = \frac{k\Theta}{\hbar}$, а T_s^* – ефективна температура, що враховує структурну частину розупорядкування.

На рис. 2.13 наведені результати дослідження залежності урбахівської енергії E_U від складу і температури для стекол системи As–Se. Шляхом апроксимації експериментальних результатів $E_U(T, x)$ за допомогою виразу (2.15) визначено значення параметрів A і $(E_U)_s$. Із рис. 2.13 видно, що для стехіометричного складу As_2Se_3 як A , так і $(E_U)_s$ приймають мінімальне значення. Це значить, що концентраційна поведінка цих параметрів вказує на відповідний характер упорядкованості (розупорядкованості) при зміні складу. Слід зазначити, що у стеклах $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ на відміну від стехіометричного складу As_2Se_3

$$(E_U)_s = (E_U)_x + (E_U)_c, \quad (2.16)$$

де $(E_U)_x$ – внесок структурного розупорядкування, а $(E_U)_c$ – внесок композиційного розупорядкування, викликаного відхиленням від стехіометричності. Мінімум $(E_U)_s = (E_U)_x$ для As_2S_3 пояснюється відсутністю композиційної складової при наявності структурного розупорядкування, викликаного неоднорідністю структури, дефектами, домішками і т.д.

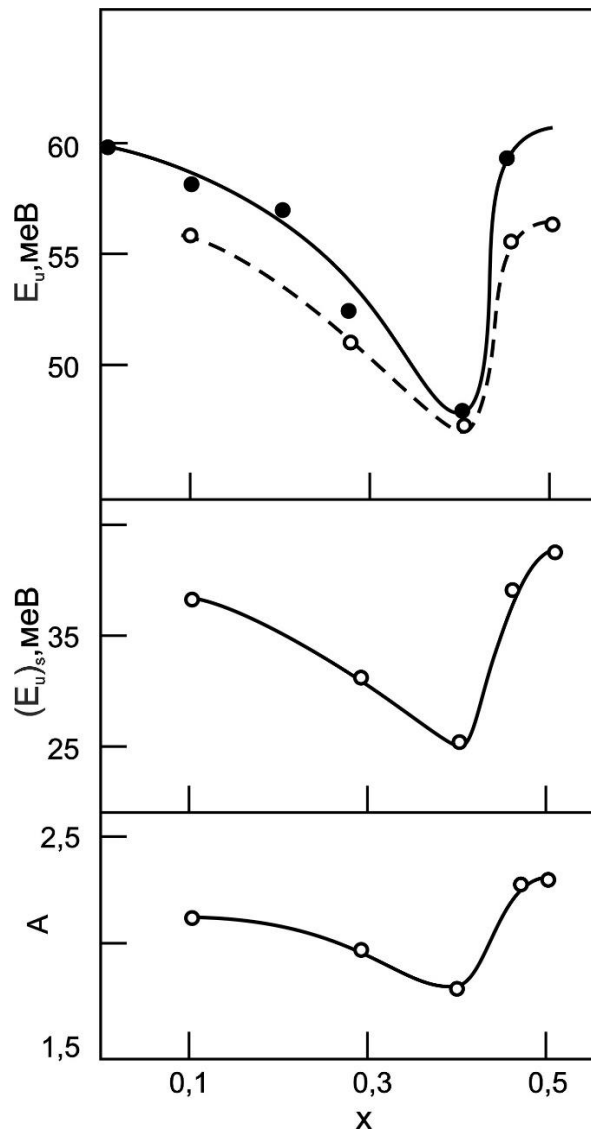


Рис. 2.13. Залежність урбахівської енергії E_U від складу для стекол As_xSe_{1-x} при 80 K(○) і 295 K(●); $(E_U)_s$ – внесок температурно-незалежних типів розупорядкування, A – параметр, пов'язаний з константою електрон-фононної взаємодії.

На завершення необхідно зазначити, що отримані на даний час експериментальні результати по $(E_U)_s(x, T)$, дають можливість розглядати

урбахівську енергію як структурно чутливий параметр і енергетичну характеристику ступеня розупорядкування склоподібних матеріалів. У певних випадках по немонотонності поведінки $(E_U)_s(x, T)$ можна ідентифікувати структурні зміни, які проходять в сплавах і встановити тип упорядкування, характерний для певного складу.

2.4. Взаємозв'язок оптико-рефрактометричних параметрів скловидних сплавів за розрізом $\text{As}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{Se}_3$

Дослідження концентраційної поведінки краю власного поглинання в скловидних сплавах системи As–S–Se за розрізом $\text{As}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{Se}_3$ показали, що спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ описуються правилом Урбаха (2.6). Концентраційні залежності $E_g^*(x)$ і $n(x)$ наведено на рис. 2.14, з якого видно, що вони є практично лінійними функціями складу. Така поведінка ширини оптичної псевдощілини в залежності від складу стекол дає можливість розглядати скловидні сплави системи As–S–Se як тверді розчини на основі стехіометричних сполук As_2S_3 і As_2Se_3 [62, 65, 68, 120]. Варіація співвідношення між ними призводить до лінійної зміни величини E_g^* : зростання від значення, яке відповідає скловидному As_2Se_3 ($E_g^*=1.773$ eV) до значення $E_g^*=2.324$ eV, яке відповідає склу As_2S_3 , тобто визначається парціальними внесками E_g^* вихідних сполук для конкретного складу досліджуваного розрізу. Результати дослідження дисперсії $n(\lambda)$ наведено на рис. 2.15.

Нормальний хід дисперсії в області прозорості свідчить про відсутність смуг поглинання в даній частині спектру (рис. 2.15). Зростання дисперсії в короткохвильовій частині спектру пов'язане з наближенням до краю власного поглинання, а зміщення дисперсійних кривих корелює зі зміною E_g^* при варіації складу. Для фіксованої довжини хвилі ($\lambda=5$ мкм) n лінійно зростає від значення 2.410, яке відповідає складу As_2S_3 , до 2.773, властивого склу As_2Se_3 . Для відпаленого зразка з $x=0.1$ значення трохи вищі порівняно з не

відпаленим, що пов'язано з його більш упорядкованою (менш дефектною) структурою.

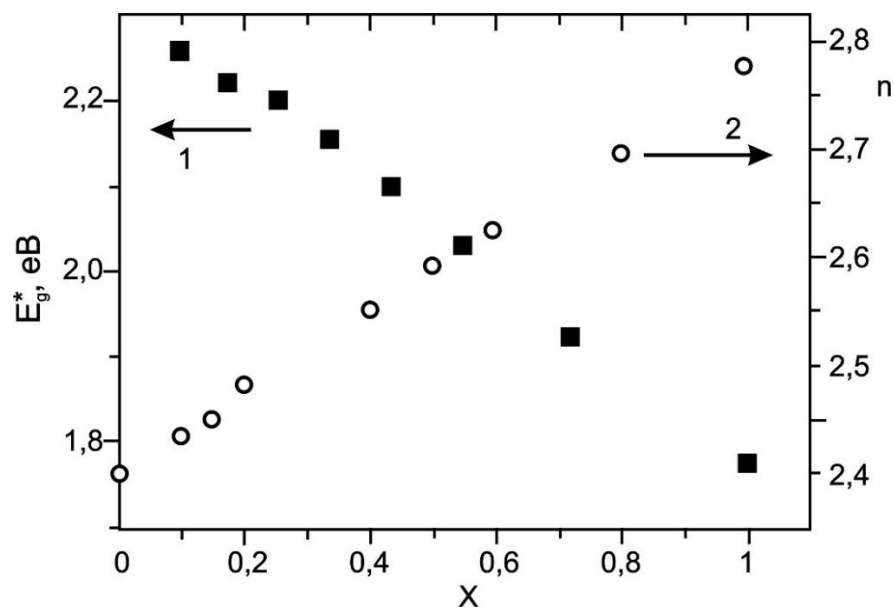


Рис. 2.14. Залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) і показника заломлення n (2) від складу скловидних сплавів $(As_2Se_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$.

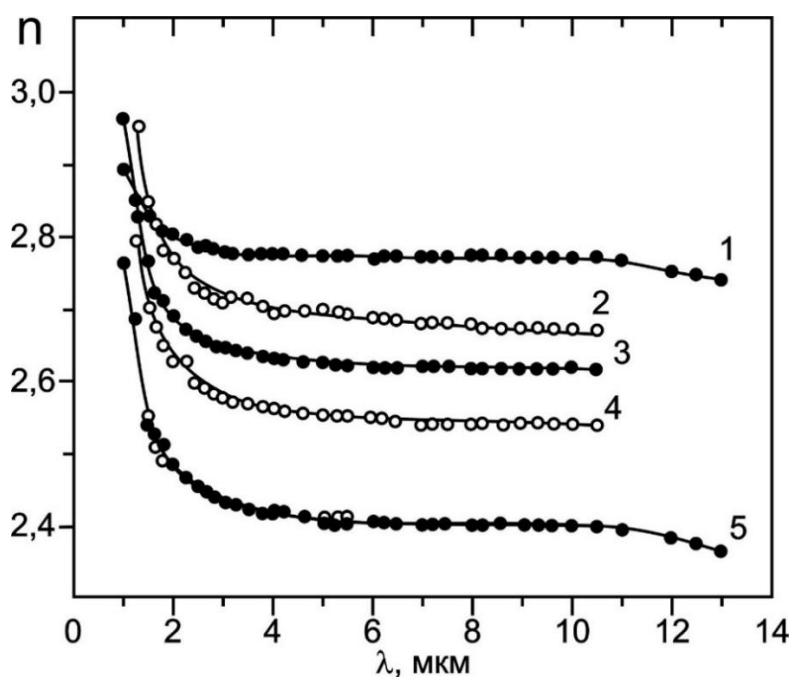


Рис. 2.15. Дисперсійні залежності показника заломлення $n(\lambda)$ стекол $(As_2Se_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ з різним значенням x : 1– 1, 2 – 0.8, 3 – 0.6, 4 – 0.4, 5 – 0.

Оптико-рефрактометричні параметри стекол As_2S_3 і As_2Se_3

Склад	n ($\lambda=0,63$ мкм)	$dn/dT \cdot 10^5$, K^{-1}	$R_\infty \cdot 10^{-6}$, $\text{м}^3/\text{моль}$	E_o , eВ	E_d , eВ
As_2S_3	2.612	-0.7	47.4	5.01	23.3
As_2Se_3	2.943	7.5	57.8	3.78	24.9

Для аналізу взаємозв'язку оптичних і рефрактометричних параметрів досліджуваних сплавів було використано оптико-рефрактометричне співвідношення (ОРС) [135-137]. По-перше, ОРС усуває основний недолік відомих емпіричних співвідношень (Моса, Равіндри, Гледстона-Дейла, Лорентц-Лоренца, Уемпла-Ді Доменіко і т.д.), в яких умови $\partial n/\partial T = 0$ та $E_g^*/\partial T = 0$ взаємозв'язані; по-друге, воно дає зв'язок між рефрактометричними параметрами (n і ρ), енергетичним положенням краю власного поглинання (E_g^*), хімічним складом матеріалу (молярною масою μ рефракцією R) та враховує дисперсію рефракції:

$$L(h\nu) \equiv \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{n_s}{2}\right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (2.17)$$

де $s=2$ для середньої і $s=3$ для високоенергетичної частин області прозорості, n_s і E_s - підгоночні параметри, $E_{pv} = 28.82(n_v\rho/\mu)^{1/2}$ - енергія плазмових коливань валентних електронів, n_v - число валентних електронів на формульну одиницю речовини, μ - молярна маса, ρ - густина.

ОР-параметри були визначені на основі залежностей $L_s(h\nu) = f[(h\nu)^s]$ з використанням експериментальних значень E_g^* , n і ρ , які для вихідних сполук досліджуваних стекол наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Значення ширини оптичної псевдощілини E_g^* , показника заломлення n , енергії плазмових коливань валентних електронів E_{pv} і підгоночних параметрів η_s і E_s для стекол As_2S_3 і As_2Se_3

Склад	n ($\lambda=5$ мкм)	E_g^* , eV	E_{pv} , eV	E_2 , eV	E_3 , eV	η_2	η_3
As_2S_3	2.410	2.324	17.42	11.9	5.47	1.291	1.409
As_2Se_3	2.773	1.773	16.67	11.8	5.51	1.256	1.418

Рефракція зумовлена чисто електронними процесами і її зміна зі зміною складу відображає зміну ефективних розмірів електронних оболонок атомів сплавів. Тому заміна менших за розміром атомів S на Se в структурній сітці сплавів призводить до її зростання. Крім вказаного, валентні електрони атомів селену слабше зв'язані з остовом, ніж в атомах сірки, що призводить до додаткового внеску в рефракцію сплавів, збагачених селеном. Для розрахунку молярних рефракцій $R(x)$ за формулою [126, 138-140]:

$$R(x) = \frac{\mu(x)n^2(x)-1}{\rho(x)n^2(x)+2}, \quad (2.18)$$

використовувалися значення $n(x)$ з області слабкої дисперсії і експериментальні дані $\rho(x)$. Відповідна концентраційна залежність зображена на рис. 2.16.

Порівняльний аналіз експериментальних концентраційних залежностей $R(x)$ і залежностей, розрахованих за рекомендованими в роботі [141] кристалічними ковалентними $R_{кк}$ і нормальними ковалентними $R_{нк}$ рефракціями, а також в моделі «скловидних» $R_{ск}$ рефракцій, показує, що ці залежності є симбатними. З розрахунків із використанням $R_{кк}$ і $R_{нк}$ були отримали занижені значення рефракції (відносно експериментальних), а по $R_{ск}$ – завищені (рис.2.16).

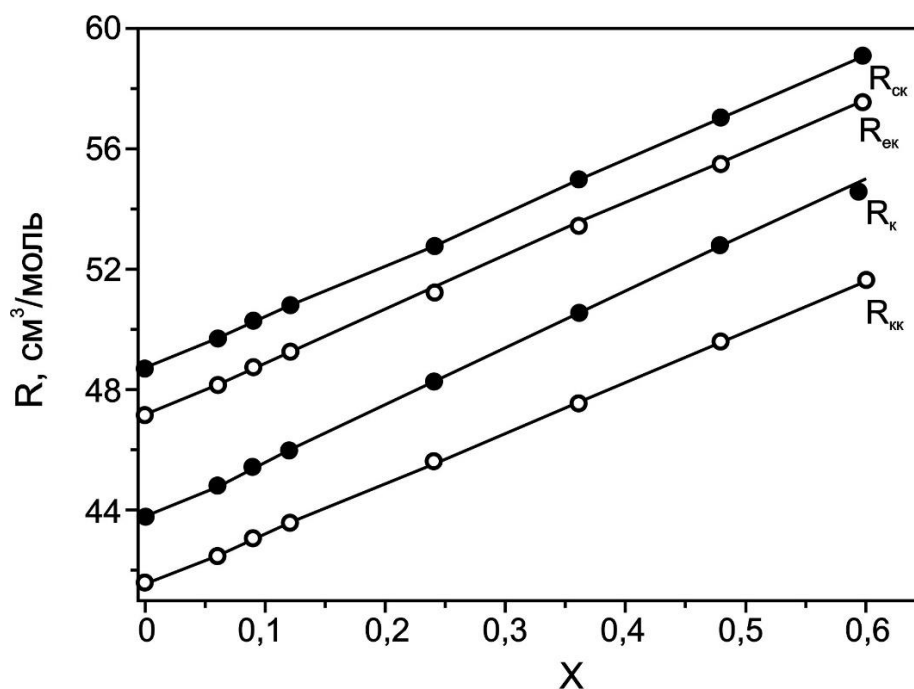


Рис. 2.16. Концентраційні залежності експериментальної $R_{ск}$ і розрахованих (скловидної $R_{ск}$, нормальної ковалентної $R_к$ і кристалічної ковалентної $R_{кк}$) рефракцій скловидних сплавів $(As_2Se_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$.

Для одержання реальних значень рефракцій компонентів досліджуваних сплавів (As, S, Se) були проведені вимірювання n і ρ скловидного селену і за формулою (2.21) отримано $R_{ск} = 11,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Враховуючи лінійну поведінку концентраційних залежностей $n(x)$ і $\rho(x)$ та виходячи з принципу адитивності, можна отримати значення ковалентних рефракцій As і S: $R_{As} = 11.2 \text{ см}^3/\text{моль}$, $R_s = 8.3 \text{ см}^3/\text{моль}$, що дає змогу розрахувати рефракцію зразка будь-якого складу цієї системи. Отже, маючи експериментальні результати спектральних (або температурних) залежностей показника заломлення для обмеженого числа складів і, враховуючи той факт, що ОРС добре описує експериментальні залежності $n(\lambda, T)$, можна провести розрахунки таких залежностей для проміжних складів. Такий аналіз на базі структурно-хімічного і оптичного підходів з врахуванням взаємозв'язку між величинами E_g^* , n , ρ і μ доцільно використовувати для розробки умов синтезу скловидних матеріалів з наперед заданими ОР-параметрами.

Висновки до розділу 2

1. Розглянуто природу різних типів (температурного, структурного, композиційного) розупорядкування матриці стекл та їх вплив на процеси оптичного поглинання, форму та енергетичні параметри краю фундаментального поглинання. Проаналізовано найбільш поширені модельні представлення опису температурної поведінки основних параметрів краю фундаментального поглинання.

2. Проведено дослідження спектрів краю поглинання скловидних сплавів Ag(Hg)-As-S(Se) в інтервалі температур 77–340 К. Встановлено, що край поглинання в скловидних сплавах систем Ag(Hg)-As-S(Se) має експоненціальну форму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 край поглинання зміщується в низькоенергетичну область, а його енергетична ширина збільшується. Виявлене при цьому нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощілини та нелінійне збільшення урбахівської енергії, викликані зростанням композиційного розупорядкування в склоподібних сплавах систем Ag(Hg)-As-S(Se) .

3. З'ясовано, що зміна ширини оптичної псевдощілини E_g^* зі складом визначається зміною ближнього порядку і співвідношенням енергій ковалентних зв'язків As-S(Se) і Ag(Hg)-S(Se) в скловидних сплавах. Нелінійна поведінка E_g^* від складу сплавів може бути пов'язана з перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними зв'язками та різницею електронегативностей катіонів або аніонів, пропорційних флуктуаціям електричного потенціалу.

4. Встановлено, що при заміщенні атомів Se атомами S в системах Ag-As-S(Se) урбахівська енергія збільшується більш, ніж у 7 разів. Суттєве зростання розупорядкування в срібловмісних системах, яке супроводжується збільшенням урбахівської енергії, пов'язується з додатковим розупорядкуванням, викликаним рухливими катіонами Ag^+ .

5. Температурні дослідження краю поглинання скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ виявили дві різні області їх температурної поведінки: в інтервалі температур $77 \text{ K} \leq T < 300 \text{ K}$ спостерігається довгохвильове зміщення експоненціального краю поглинання; при $T \geq 300 \text{ K}$ температурно-спектральна поведінка краю поглинання описується правилом Урбаха. Для стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ і $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ в інтервалі $77 \text{ K} \leq T \leq 390 \text{ K}$ спостерігається тільки довгохвильове зміщення експоненціального краю поглинання при підвищенні температури. Відсутність урбахівської поведінки пояснюється наявністю двох складових структурного розупорядкування – статичної $(E_U)_{X,stat}$ та динамічної $(E_U)_{X,dyn}$.

6. Показано, що у формуванні краю поглинання досліджуваних стекол суттєву роль відіграє ЕФВ та різні типи розупорядкування: експоненціальна форма краю поглинання визначається ЕФВ, а його енергетичне положення і ширина – впливом температурного, структурного та композиційного розупорядкування. Проведено оцінку внесків різних типів розупорядкування у розмиття краю поглинання.

РОЗДІЛ 3. ОПТИКО–РЕФРАКТОМЕТРИЧНІ ТА ТЕРМООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛОВИДНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Ag(Hg)–As–S(Se)

Даний розділ присвячено вивченню оптико-рефрактометричних властивостей скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–S(Se) методами класичної і сучасної структурної рефрактометрії, а саме дослідженню дисперсійних та концентраційних залежностей показників заломлення. Поряд із спектроскопічними дослідженнями, в останні роки спостерігається підвищення інтересу до рефрактометричних методів. Знаючи показник заломлення і густину речовини, можна знайти її молекулярну рефракцію, тобто електронну поляризованість.

Поляризованість являється фундаментальною характеристикою речовини і залежить від її атомної та електронної структури. Тому за допомогою вимірювання і розрахунку рефракції можна з успіхом розв'язувати такі задачі як визначення координат та вивчення природи хімічної взаємодії. Знання рефракцій потрібні також для аналізу експериментальних даних по діелектричним і магнітним властивостям ХСН. Використання рефрактометрії для розв'язування структурних задач засновано на порівнянні експериментально виміряних величин з теоретично розрахованими рефракціями для різних варіантів розташування атомів у досліджуваній речовині.

Важливим питанням, на якому зосереджено увагу в даному розділі, є вивчення термооптичних характеристик досліджуваних матеріалів. Крім того, вивчено можливості практичного застосування властивостей стекол As-S(Se). Крім з'ясування основних закономірностей впливу зовнішніх факторів, значна увага приділяється вивченню впливу композиційного розупорядкування скловидної матриці та її структурно-хімічної будови.

3.1. Концентраційні залежності оптико–рефрактометричних параметрів скловидних сплавів систем Ag–As–S(Se) за розрізами Ag₂S(Se)–As₂S₃(Se₃)

Збільшення концентрації срібла при синтезі халькогенідних стекол в системі Ag–As–S(Se) призводить до значної зміни їх властивостей, що обумовлює інтерес до вивчення концентраційних залежностей параметрів цих стекол. Так густина, мікротвердість, електропровідність стекол найбільш різко змінюються при вмісті Ag до 5 ат.%, а при концентрації Ag більше 8 – 10 ат.% сплави Ag–As–S(Se) є одними з небагатьох халькогенідних стекол, які володіють високою іонною провідністю [18, 40, 71, 75-77]. Однак, навіть при значних концентраціях срібла, їх оптичні властивості змінюються відносно варіацій інших параметрів значно менше. Для стекол, синтезованих по розрізу Ag₂Se–As₂Se₃, при малих змінах пропускання в області прозорості встановлений суттєвий зсув високоенергетичного краю пропускання в довгохвильову область при збільшенні концентрації срібла [51]. На основі оптико–рефрактометричного співвідношення (ОРС) [136], моделі експоненціального краю поглинання і співставлення спектрів поглинання з оцінками величин енергетичних ширин краю поглинання [34, 44, 82] було зроблено висновок, що по розрізу Ag₂Se–As₂Se₃ повинна мати місце і більш сильніша, наприклад, в порівнянні з розрізом Ag₂S–As₂S₃, концентраційна залежність ширини оптичної псевдощілини E_g^* .

Зміна густини речовини завжди призводить до зміни її показника заломлення. Теоретичні та експериментальні дослідження показують, що показник заломлення n являється деякою функцією густини ρ :

$$r = \Phi(n)/\rho \quad (3.1)$$

Величина r називається питомою рефракцією. Вона залежить від природи речовини і (на відміну від n і ρ) слабо від зовнішніх умов (температури, тиску

і т. д.) та агрегатного стану. Універсальні функції $\Phi(n)$, які найбільш часто застосовуються для аналізу халькогенідних стеклок, наведені в роботах [126, 138-140]. Спільним недоліком функцій $\Phi(n)$ є те, що вони не враховують індивідуальної природи частинок, які складають речовину, так як внутрішні характеристики (радіус, поляризованість) значно відрізняються.

Систематичні дослідження силікатних і фторидних стеклок показали, що їх рефракції змінюються незначно і добре підпорядковуються правилу адитивності. По відношенню до халькогенідних стеклок на сьогоднішній день відсутня єдина точка зору по питанню застосування функції $\Phi(n)$ для аналізу експериментальних даних; в основному використовуються функції Φ_{L-L} і Φ_{E-D} (функція Ейкмана–Дейла). Слід відмітити також, що ОРС, яка встановлює зв'язок між n , ρ та шириною оптичної псевдощілини E_g^* неметалевих твердих тіл [126, 127], базується на функції Лорентца–Лоренца, яка має теоретичне обґрунтування. На рис.3.1 наведено концентраційні залежності показника заломлення n для скловидних сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_5$ і $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$.

Для цих розрізів спостерігається симбатне нелінійне зростання n при збільшенні вмісту срібла. Найбільш суттєве їх збільшення характерне для області складів з вмістом $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ до 5 моль.%; в подальшому ці параметри збільшуються практично лінійно. Концентраційна поведінка молярного об'єму характеризується від'ємною відносно лінійної залежності зміною для досліджуваних розрізів, що вказує на взаємодію між індивідуальними сполуками $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ і $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$. З рис.3.1 слідує, що в області прозорості величина показника заломлення при $\lambda=5$ мкм при зміні концентрації $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ у вихідних бінарних стеклах збільшується від 2.773 до 2.785 для розрізу 1, від 2.609 до 2.742 і від 2.408 до 2.491 для розрізів 2 і 3, відповідно [1-2].

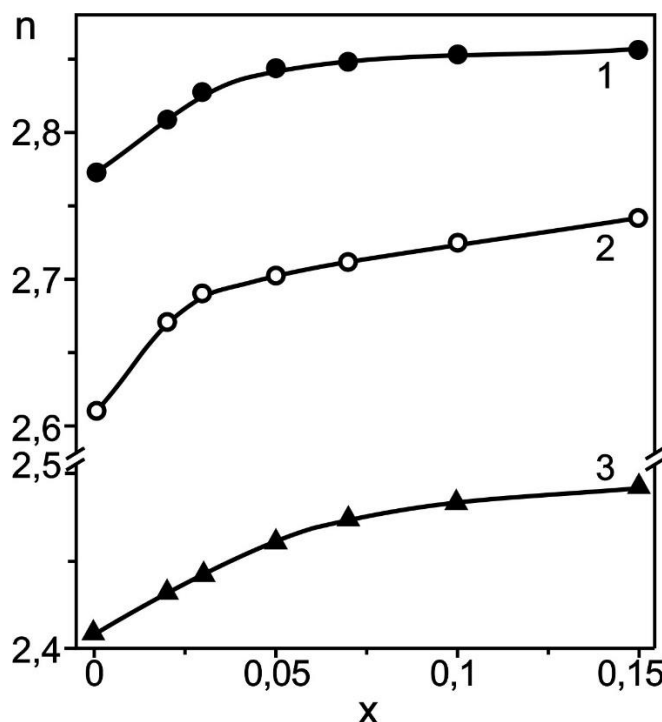


Рис. 3.1. Концентраційні залежності показника заломлення скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ (1), $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_5)_{1-x}$ (2) і $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ (3).

Це означає, що при однаковому діапазоні зміни молярного вмісту $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ відносна зміна величини показника заломлення є різною, тому, очевидно, цей факт має знайти відображення на концентраційних залежностях інших оптичних параметрів (наприклад, ширини оптичної псевдощілини).

Максимальне відхилення молярного об'єму від лінійної залежності теж спостерігається для області незначного вмісту срібла в сплавах, а в подальшому досліджувані сплави близькі до ідеальних розчинів. Зменшення молярного об'єму при введенні $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ є результатом порушення ланцюжково-шарової структури вихідних бінарних сполук і появи немостикових атомів, які утворюють направлені полярні зв'язки з катіонами. Структура сплавів при цьому змінюється в бік більшого ущільнення [35].

Ідея адитивності молекулярних та атомних величин являється основою, на якій ґрунтується застосування рефрактометрії, для встановлення хімічної будови, розташування електронів і виявлення ефектів взаємного впливу структурних елементів системи. Оскільки будь-яка система являється сукупністю атомів, молекул, зв'язків, які взаємодіють між собою, то вона

призводить до змін характеристик атомів. Це приводить до того, що адитивні значення деяких параметрів, які відповідають кожному атому, залежать не тільки від його природи, але і від оточення, яке складає систему атомів. Це означає, що в принципі, ні одна фізична властивість не може бути строго адитивною.

Розробка і застосування адитивних схем рефракцій на сьогодні проходить за двома напрямками. З одного боку, іде конкретизація адитивної схеми, тобто вводяться інкременти для атома будь-якого елементу в різних валентних станах або різних типів зв'язку; потім враховується характер оточення кожного атому і т.д. Наступний крок полягає у виборі рефракцій деяких фрагментів, в яких вони автоматично узгоджуються. Основна проблема на цьому шляху – це побудова самоузгодженої системи рефракцій. Другий шлях – прийняття більш менш вузької адитивної схеми і розгляд відхилень від неї, як прояв певних взаємодій. При цьому врахування взаємодій і приведення адитивної схеми у відповідність з визначеними наперед заданими умовами повинно бути фізично обумовлене, тобто ґрунтуватися на кореляції між характеристиками системи або закономірностями зміни цих параметрів при варіації зовнішніх умов.

Експериментальна рефракція $R_{ек}(x)$ часто не відповідає результатам розрахунків по адитивній схемі. При розрахунках нами використовувалися системи іонних, ковалентних, атомних рефракцій і їх комбінації ((табл. 9, 12, 15, 26, 28 і 42) [138, 141-142]), які були реалізовані у можливих схемах хімічного зв'язку між компонентами сплавів. Практично всі теоретичні рефракції відносно експериментальної $R_{ек}(x)$ характеризуються екзальтацією або депресією, тобто збільшенням або зменшенням відносно концентраційної поведінки $R_{ек}(x)$. Значні відхилення від адитивності характерні для тих випадків, коли між окремими частинами сплавів існує сильна електронна взаємодія.

Базуючись на ОР-закономірності [137] і виходячи з уявлень про молярну рефракцію як про суму вкладів атомів, іонів або зв'язків, можна провести

розширення адитивної схеми у два етапи. Перший – приведення адитивної схеми до узгодження з концентраційною поведінкою експериментальної рефракції $R_{\text{ек}}(x)$ і присвоєння деяких значень рефракції атома одного елемента, який знаходиться в різних валентних зв'язках або зв'язаного з різним оточенням. Далі, виходячи з надійного виконання ОРС, провести розрахунок різного заміщення у сусідніх атомів (тенденції в зміні ближнього порядку при композиційному розупорядкуванні), що у результаті має відобразитися на параметрах ОР–закономірності. На рис.3.2 представлені концентраційні залежності $R_{\text{ек}}(x)$ сплавів, які добре апроксимуються лінійними функціями складів досліджуваних розрізів.

При максимальному вмісті $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$, тобто при їх концентрації, рівній 100 моль.%, отримаємо екстрапольоване значення рефракції цих сполук $40.07 \text{ см}^3/\text{моль}$ і $37.79 \text{ см}^3/\text{моль}$, відповідно.

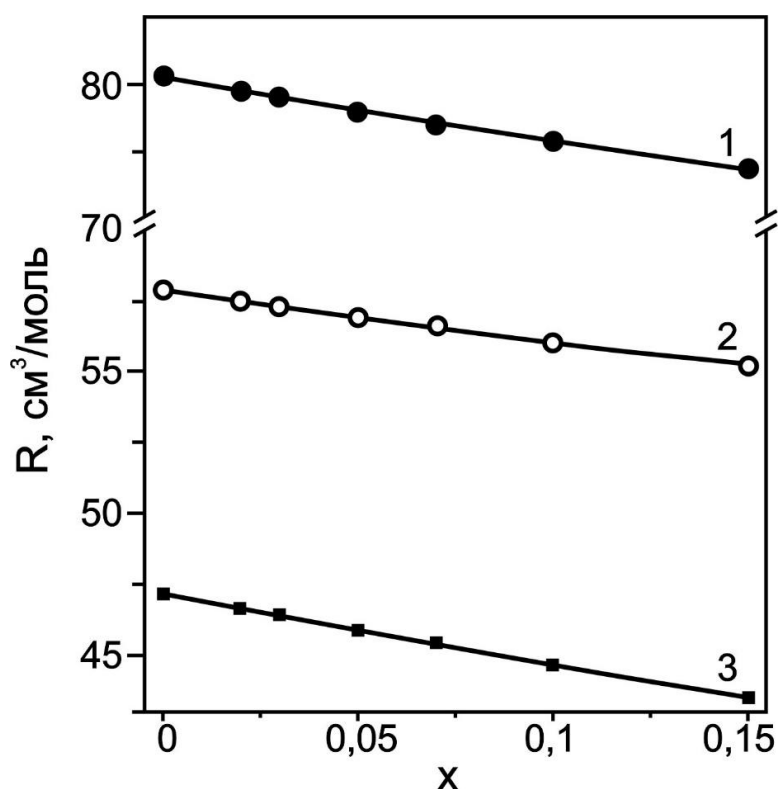


Рис. 3.2. Концентраційні залежності молярної рефракції скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ (1), $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_5)_{1-x}$ (2) і $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ (3).

Використовуючи метод оптимального полінома, запропонованого в роботі [141], було проведено розрахунок адитивних значень «скловидних»

рефракцій атомів $As = 11.9 \text{ см}^3/\text{моль}$, $S = 7.8 \text{ см}^3/\text{моль}$, $Se = 11.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ і $Ag = 6.5 \text{ см}^3/\text{моль}$, які входять в склад сплавів і відповідають експериментальній концентраційній поведінці по досліджуваних розрізах.

Проведені експериментальні дослідження концентраційної поведінки показника заломлення і молярної рефракції досліджуваних розрізів, прогностичні розрахунки для різних структурно-хімічних схем дали можливість встановити адитивні значення рефракцій атомів, які входять в хімічний склад сполук досліджуваних розрізів.

3.2. Температурна залежність електронної поляризованості стекол систем As–S(Se). Фактор Мюллера і термооптичні постійні халькогенідних стекол

Використання халькогенідних скловидних напівпровідників в оптоелектроніці в якості активних і пасивних елементів викликає необхідність дослідження їх термооптичних властивостей. Важливу з практичної точки зору інформацію можна отримати, досліджуючи дисперсію і температурні залежності показника заломлення, що дозволяє визначити склад стекол з додатними, від’ємними і нульовими температурними змінами n в широкій області температур. Отримання таких складів дає можливість узгоджувати елементи різного роду оптичних систем, критерієм яких є рівність термохвильових аберацій елементів.

Температурний коефіцієнт показника заломлення (ТКПЗ) є основною величиною, яка входить у вираз для різних термооптичних сталих, які використовуються для обчислення термооптичних та термохвильових аберацій оптичних систем [143]. В каталогах і документах на оптичні стекла наведено значення двох термооптичних сталих W_T і V_T . Так, стала $W_T = \frac{dn}{dT} + \alpha_L(n-1)$, де α_L – коефіцієнт лінійного розширення, характеризує зміну оптичної довжини променя в склі при зміні температури на один градус при умові, що в склі немає термпружних напруг, і використовується при

розрахунках термохвильових аберацій оптичної системи, яка працює в нерівномірному температурному полі. При обчисленні термооптичних аберацій положення і збільшення оптичних систем, які працюють при температурі, що відрізняється від кімнатної, використовують термооптичну сталу $V_T = \frac{1}{n-1} \frac{dn}{dT} - \alpha_L$.

Поляризованість α ХСН є їх фундаментальною характеристикою, яка залежить від атомної і електронної структури скла, оцінюється з виразу для молекулярної рефракції:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha \quad (\text{по Лерентц-Лоренцу}) \quad (3.2)$$

$$(n^2 - 1) \frac{\mu}{\rho} = \pi N_A \alpha \quad (\text{по Друде}) \quad (3.3)$$

де μ – молекулярна маса, ρ – густина, N_A – число Авогадро. Температурні зміни рефракції для скловидних матеріалів незначні, якщо при цьому не змінюється будова речовини [144-145]. Виходячи з виразу (3.2), встановлено [145-147], що α ізотропного матеріалу при зміні температури визначається початковою величиною α_0 наступним чином:

$$\alpha = \alpha_0 (1 + \mu_0 \gamma T + \tau_0 T), \quad (3.4)$$

де μ_0 – фактор Мюллера, який характеризує ступінь впливу ізотропної деформації на α , а $\tau_0 = 1/\alpha (\partial \alpha / \partial T)_\rho$ характеризує температурні зміни α . Значення μ_0 і τ_0 визначаються як $\mu_0 = -Q/P$, $\tau_0 = -\gamma R/P$, де P , Q , R – незалежні складові температурного коефіцієнта показника заломлення: $dn/dT = P + Q + R$. У цьому виразі складова P зумовлена зміною об'єму, Q – зміною характеру взаємодії між диспергуючими частинками при зміні ρ , R – зміною α з температурою. Слід зазначити, що Мюллером [138, 140] було введено спеціальний фактор μ_0 , який характеризує співвідношення геометричного фактора і перекриття

електронних рівнів (електронний фактор) при варіації рефракції в результаті дії зовнішніх факторів:

$$\frac{\Delta R}{R} = \mu_0 \frac{\Delta V}{V}. \quad (3.5)$$

Температурні залежності показника заломлення і електронної поляризованості для декількох складів ХСН наведені на рис.3.3 та 3.4.

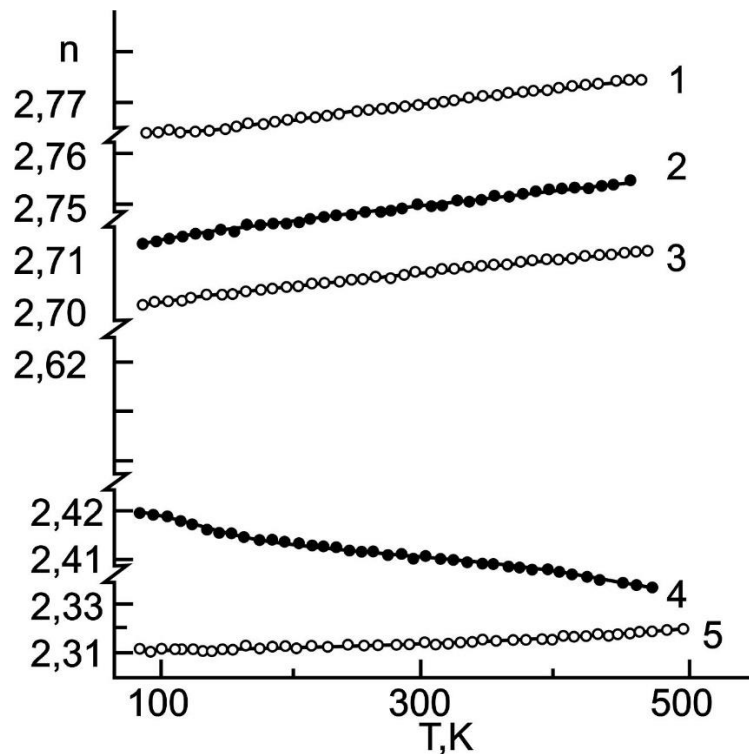


Рис. 3.3. Температурні залежності показника заломлення n при $\lambda=3$ мкм для стекол $\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ (1), $\text{As}_{0,45}\text{Se}_{0,55}$ (2), $\text{As}_{0,35}\text{Se}_{0,65}$ (3), $\text{As}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$ (4), $\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ (5).

Якщо зміна рефракції в результаті накладання тиску або нагрівання обумовлена тільки зміною об'єму, то $\mu_0=1$; в іншому випадку – $\mu_0 \neq 1$.

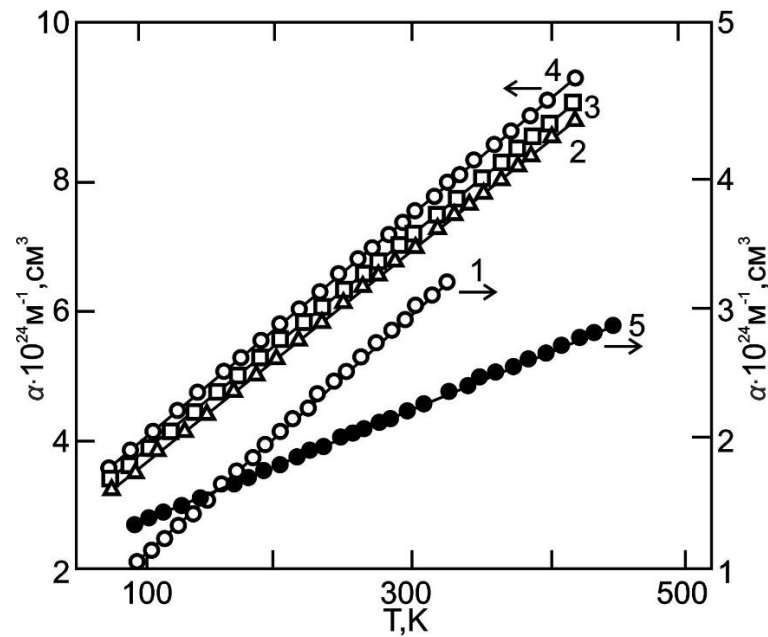


Рис.3.4. Температурні залежності електронної поляризованості α для для стекл $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ (1), $\text{As}_{0.45}\text{Se}_{0.55}$ (2), $\text{As}_{0.35}\text{Se}_{0.65}$ (3), $\text{As}_{0.28}\text{Se}_{0.72}$ (4), $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ (5).

У роботах [142, 145-148] наводяться вирази для P, Q, R , одержані в рамках моделі (3.3). Для конденсованих середовищ є логічним використання виразу (3.2), в якому враховано дію локального поля по Лоренцу. У найбільш простому випадку локальне поле визначається відношенням $E_{\text{еф}}/E_0 = 1 + (n^2 - 1)/3$, де $E_{\text{еф}}$ – ефективне поле дисперсійного центру, E_0 – середнє поле в матеріалі. Для розглянутих ХСН зміна n відбувається в межах $2.4 \div 2.8$ і, враховуючи, що у виразі для поглинання і випромінювання світла відношення $E_{\text{еф}}/E_0$ входить в квадраті, то поправка на локальне поле для цих матеріалів зростає в декілька разів.

Виходячи із (3.2) і враховуючи (3.4), а також вирази для μ_o, τ_o , одержуємо:

$$P = -\frac{\gamma 6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}, \quad Q = -\gamma \left[\frac{\rho \partial n}{\partial \rho} - \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \right], \quad (3.6)$$

$$R = \frac{dn}{dT} + \gamma \rho \partial n / \partial \rho$$

Температурні зміни густини розраховувались по формулі $\rho = \rho_0(1 + \gamma T)$.

Результати розрахунків складових $\frac{dn}{dT}$ і величин μ_0 , γ , τ_0 наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Показник заломлення n , dn/dT , незалежні складові температурного коефіцієнта показника заломлення P , Q , R для деяких стекол систем As-S та As-Se

XCH	n ($\lambda=5$ мкм)	$dn/dT \cdot 10^5, K^{-1}$ ($\lambda=3$ мкм)	$P \cdot 10^4, K^{-1}$	$(\mu_0 \gamma) \cdot 10^5, K^{-1}$	$\tau_0 \cdot 10^5$	$W_T \cdot 10^5, K^{-1}$
As ₄₀ S ₆₀	2,410	-0,7	-0,28	0,58	0,31	2,7
As ₄₀ Se ₆₀	2,773	7,5	-2,45	1,4	6,17	8,9
As ₂₈ Se ₇₂	2,609	-4,2	-3,26	0,73	0,4	0,8
As ₄₅ Se ₅₅	2,751	5,0	-2,56	3,15	6,95	8,9
As ₅₀ Se ₅₀	2,709	3,0	-2,79	3,84	7,43	7,38

Коефіцієнти лінійного розширення α_L для цих стекол бралися із робіт [149-153], причому $\gamma = 3\alpha_L$.

Для As_{0,4}S_{0,6} і As_{0,28}Se_{0,72} переважаючий вклад в зміни α з температурою вносить фотопружний ефект ($\mu_0 \gamma > \tau_0$), тоді як для інших селенідних стекол переважаючим є внесок, що зв'язаний зі змінами дисперсійної частоти з температурою ($\mu_0 \gamma < \tau_0$). Серед XCH системи As-Se стехіометричний склад As_{0,4}Se_{0,6} характеризується мінімальним значенням P . В інтервалі температур 77–450 К варіація мольної рефракції XCH складає 0.02–0.1% на градус, що майже на порядок більше, ніж для кристалів.

Аналіз внесків (3.6) показує, що зі зміною співвідношення концентрацій As і Se можна отримати склад, для якого dn/dT проходить через нуль (рис.3.5).

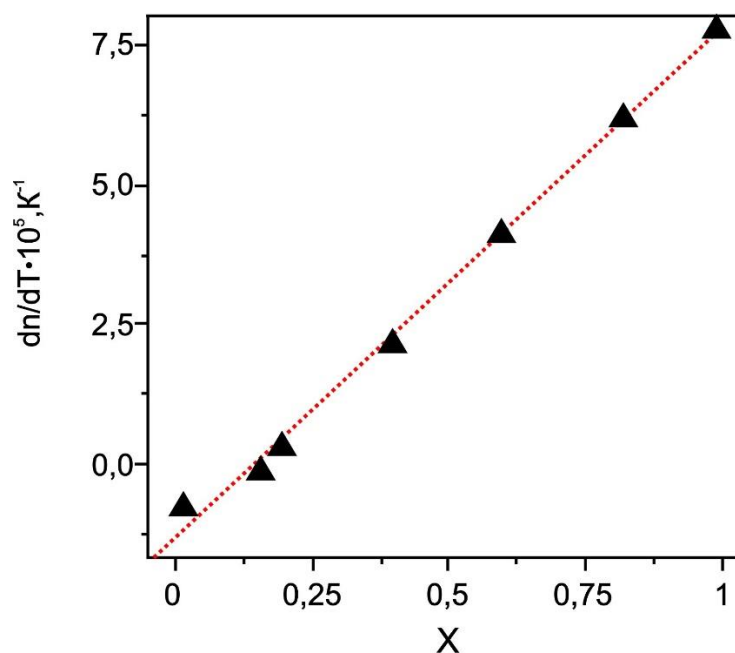


Рис. 3.5. Концентраційна залежність температурного коефіцієнта показника заломлення скловидних сплавів $(As_2Se_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$.

В таблиці 3.1 наведені також значення термохвильової аберації W_T , які для матеріалів з $dn/dT < 0$, будуть мінімальними. Так серед досліджуваних ХСН мінімальне значення W_T спостерігається для складів $As_{0.4}S_{0.6}$ і $As_{0.28}Se_{0.72}$, тобто для цих ХСН основний вклад в dn/dT вносить фотопружний ефект. Температурний гістерезис для скла $As_{0.28}Se_{0.72}$ показано на рис. 3.6.

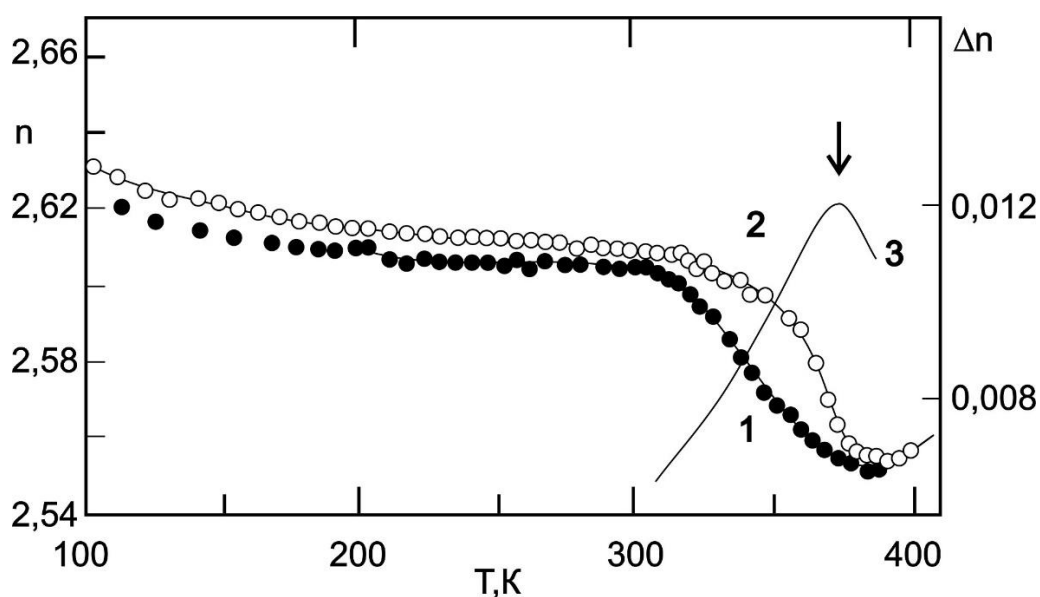


Рис. 3.6. Температурні залежності показника заломлення для скла $As_{0.28}Se_{0.72}$, отримані у режимах нагрівання (1) та охолодження (2), і різниці Δn (3).

Згідно робіт [148], діаграма $n-T$ характеризується трьома областями: 1 – докритична, 2 – критична, 3 – область, що відповідає інтервалу $T > T_g$. Для докритичної області при підвищенні чи пониженні температури характерне практично повне відновлення значення показника заломлення, тобто така поведінка зворотня і носить чисто температурний характер. Структурні перетворення визначають зміну n в критичній області.

Співвідношення складових dn/dT і його знак визначаються характером його хімічного зв'язку і структурою ХСН. Зміною складу ХСН системи As–S–Se можна отримати матеріали з додатнім, від'ємним і нульовим значенням dn/dT [3,15].

3.3. Рефрактометричні дослідження скловидних сплавів системи Ag–As–S

На рис.3.7 наведено спектри пропускання $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ скловидних сплавів для $x=0.05, 0.1, 0.15$ при кімнатній температурі. Видно, що зі збільшенням вмісту Ag_2S спектри пропускання зміщуються в довгохвильову область, нахил спектрів у області краю оптичного поглинання стає менш крутим, а значення пропускання в області прозорості зменшується.

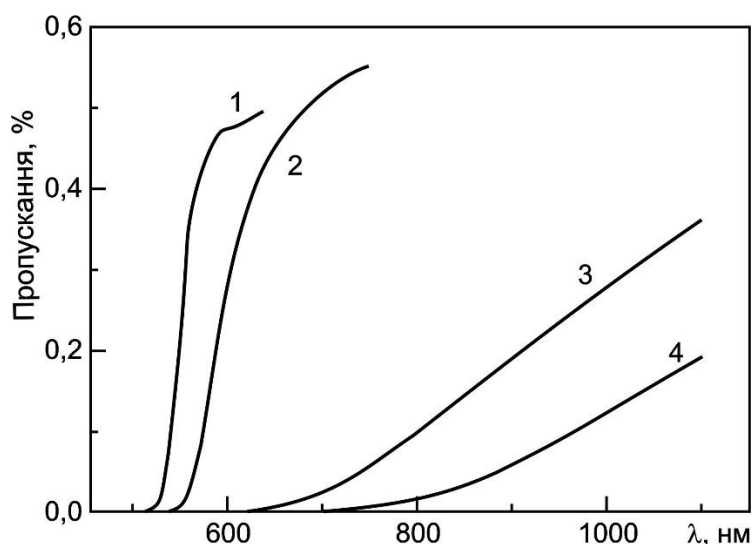


Рис. 3.7. Спектри пропускання склоподібних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$: 1 - As_2S_3 , 2 - $(Ag_2S)_{0.05}(As_2S_3)_{0.95}$, 3 - $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$, 4 - $(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$.

У досліджуваний спектральній області спостерігається дисперсія

показника заломлення, яка незначно змінюється в інфрачервоному діапазоні спектра та істотно зростає з наближенням до краю оптичного поглинання скла (рис. 3.8).

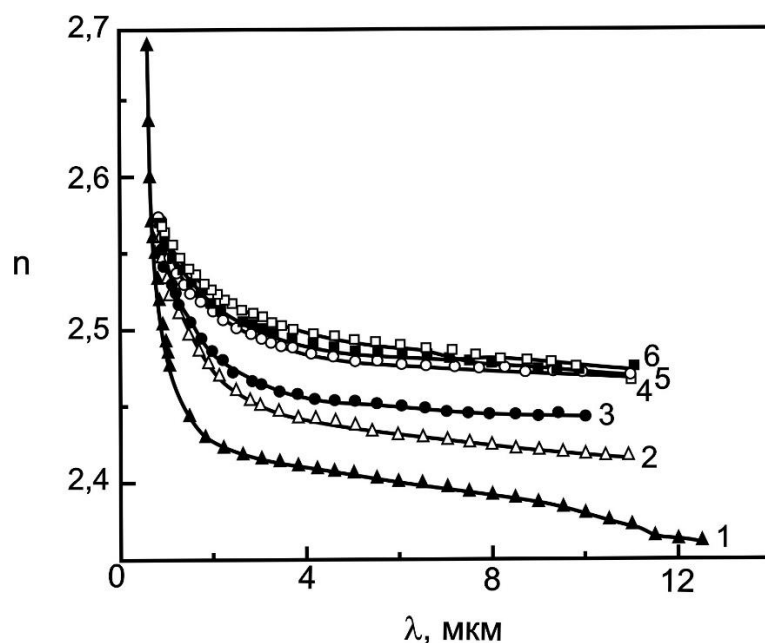


Рис. 3.8. Спектральні залежності показника заломлення скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$: 1 - As_2S_3 , 2 - $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.03}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.97}$, 3 - $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$, 4 - $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$, 5 - $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$, 6 - $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.8}$.

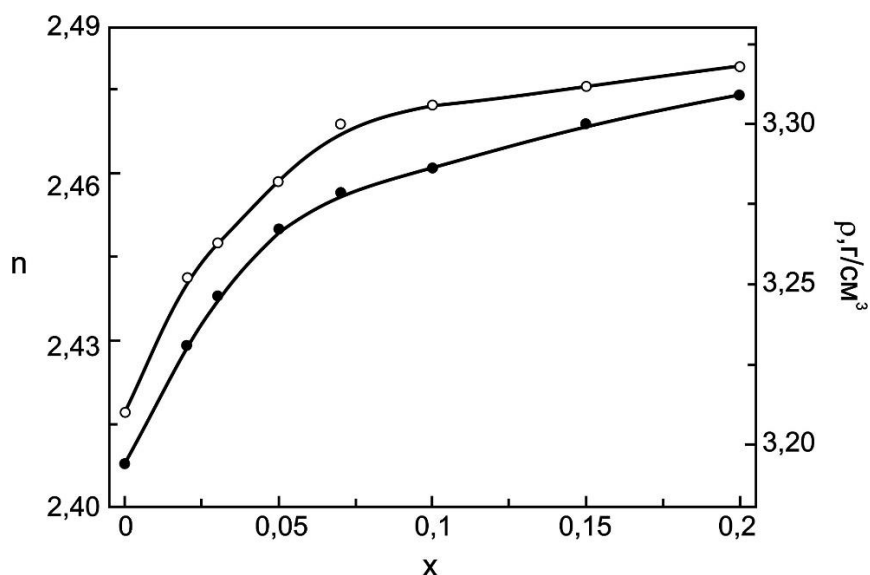


Рис. 3.9. Концентраційні залежності показника заломлення n (темні кільця) і густини ρ (світлі кільця) скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

Концентраційні залежності показника заломлення n і густини ρ для

склоподібних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ наведені на рис. 3.9. Видно, що зі збільшенням вмісту Ag_2S як показник заломлення, так і густина нелінійно збільшуються [2].

Молярна рефракція $R(x)$ визначалася за значеннями n і ρ за формулою (2.18), де μ – молярна маса. Концентраційна залежність молярної рефракції $R(x)$ показана на рис.3.10. Рефракція обумовлена чисто електронним процесом і її зміна зі складом відображає зміну ефективного розміру електронних оболонок атомів сплаву. Тому включення атомів Ag з високою поляризованістю в структурну сітку сплавів призводить до збільшення показника заломлення (рис.3.9).

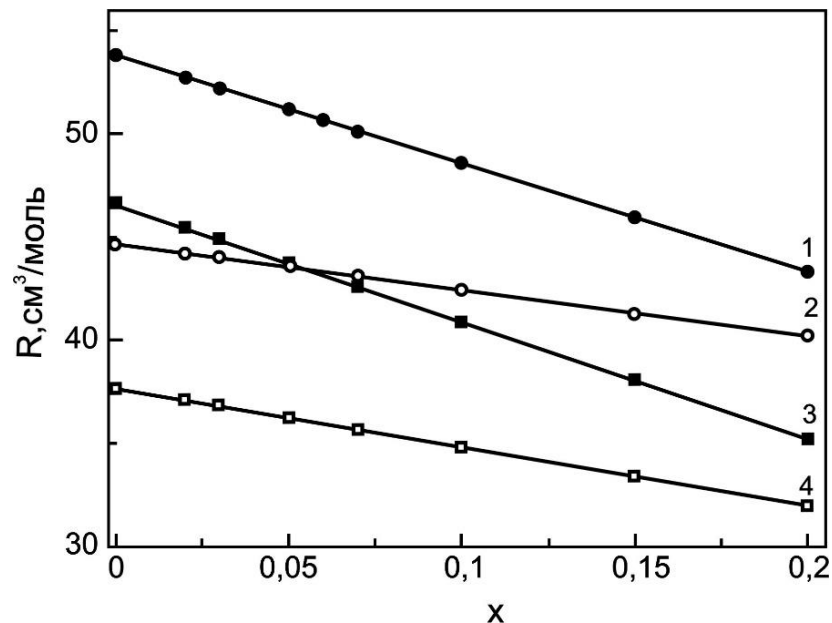


Рис. 3.10. Концентраційні залежності молярної рефракції для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ при різних схемах хімічного зв'язу: кристалічна іонна рефракція (1), експериментальна рефракція (2), «склоподібна» рефракція (3) та нормальна ковалентна рефракція (4).

Згідно дисперсійної теорії спектральна залежність показника заломлення $n(\lambda)$ може бути виражена наступним чином [152, 154]:

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum S_i \lambda_i^2 [1 - (\lambda_i / \lambda)^2], \quad (3.7)$$

де S_i і λ_i - сила та довжина хвилі осцилятора, відповідно. Якщо електронну підсистему замінити еквівалентним числом ідентичних незалежних осциляторів, то формулу (3.7) можна записати як

$$n^2(\lambda) - 1 = S_0 \lambda_0^2 [1 - (\lambda_0 / \lambda)^2] \quad (3.8)$$

де S_0 і λ_0 – середні значення сили і довжини хвилі осцилятора, відповідно. Використовуючи співвідношення Крамерса–Кроніга, було показано, що S_0 може бути замінено добутком двох параметрів [155-156]:

$$S_0 \equiv E_d E_0 = (hc / e^2) \quad (3.9)$$

де $E_0 = hc / e \lambda_0$ (h – стала Планка, c – швидкість світла у вакуумі, e – заряд електрона), E_d – енергія дисперсії показника заломлення. Беручи до уваги формули (3.7) і (3.9), Уемпл і Ді Доменіко отримали вираз для опису дисперсії показника заломлення в склоподібних сплавах [155]:

$$n^2 - 1 = \frac{E_0 \cdot E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (3.10)$$

Енергія осцилятора E_0 приблизно відповідає максимуму уявної частини діелектричної проникності і може відповідати середньому значенню енергії при оптичному переході з валентної зони в зону провідності. Енергія дисперсії E_d визначає дисперсію діелектричної постійної в неметалевих немагнітних твердих тілах і пов'язана простим виразом з координаційним числом катіона N_c , валентністю аніона Z_a і числом ефективних валентних електронів N_v на аніон

$$E_d = \beta N_c N_v Z_a, \quad (3.11)$$

де β – параметр, що залежить від ступеня іонності зв'язку: $\beta = (0.26 \pm 0.04)$ еВ для іонних сполук та $\beta = (0.37 \pm 0.04)$ еВ для ковалентних матеріалів. Використовуючи зв'язок між E_d і ступенем іонності зв'язку f_i

$$E_d \approx 60[\xi(1 - f_i)]^{1/2}, \quad (3.12)$$

де $\xi=1/2$, можна визначити ступінь іонності f_i . Ступінь іонності, можна розрахувати за як формулою (3.12), так і за співвідношенням Філіпса [156]

$$f_i^F = (\varepsilon - n^2)/(\varepsilon - 1) \quad (3.13)$$

де ε – діелектрична проникність. Оцінки ступені іонності цими двома способами вказує на змішану (ковалентну та іонну) природу хімічних зв'язків досліджуваних сплавів (таблиця 3.2). Значення f_i , що визначаються різними методами, досить близькі один до одного і показують на збільшення ступеня іонності зі збільшенням вмісту срібла в сплавах. Враховуючи змішану ковалентно–іонну природу хімічного зв'язку, було використано рівняння

$$\beta = 0.26 f_i + 0.37(1 - f_i) \quad (3.14)$$

для визначення параметра β . На основі рівнянь (2.18) і (3.9) був розрахований параметр N_c , який наведений в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Параметри дисперсії E_o і E_d , ступінь іонності зв'язків f_i , середнє координаційне число N_c і параметр β для скловидних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$

Склад	E_o , eV	E_d , eV	β	f_i	N_c
As_2S_3	4.87	23.43	0.30	0.41	4.21
$(Ag_2S)_{0.03}(As_2S_3)_{0.97}$	4.83	23.38	0.31	0.43	4.03
$(Ag_2S)_{0.05}(As_2S_3)_{0.95}$	4.75	23.12	0.31	0.45	4.01
$(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$	4.05	22.52	0.31	0.48	3.91
$(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$	3.51	21.94	0.32	0.51	3.70
$(Ag_2S)_{0.2}(As_2S_3)_{0.8}$	2.94	21.32	0.32	0.54	3.61

Параметри дисперсії E_o і E_d , визначалися лінеаризацією в координатах $n^2(\lambda) - 1 = f(\lambda^2)$. Слід зазначити, що скло в системі Ag_2S – As_2S_3 являє собою комбінацію полярних і неполярних тригональних структурних одиниць типу

$\text{AsS}_{3/2}$ і $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{AsS}_{3/2}$, що викликає зміну іонності f_i і середнього координаційного числа (КЧ) N_c . Іони срібла з'єднують групи пірамід у подвійних шарах; при цьому хімічний зв'язок всередині шарів є іонно-ковалентним, в той же час між шарами він є Ван-дер-Ваальсівським, утворюючи диполі і квадруполі: $\text{S}_{3/2}\text{AsS}^-\text{Ag}^+$, $\text{S}_{2/2}\text{AsS}^-\text{Ag}^+$ та $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{AsS}_{3/2}$ [35, 37].

Включення срібла в переважно ковалентно-пов'язану структурну мережу вихідного скла призводить до утворення структурних фрагментів (кластерів, що містять іонний зв'язок Ag^+-S^- або комплексів, що містять атоми домішки Ag і атоми матриці, а також ті, що утворюються на поверхнях структурних фрагментів або в міжмолекулярному просторі) [35]. Збільшення вмісту Ag_2S призводить до зменшення загальної площі граничних поверхонь і до інтенсивної інтеграції структурних фрагментів, наприклад, процес їх накопичення і об'єднання відбувається в результаті зниження середнього координаційного числа і збільшення ступеня іонності зв'язку. Проведений порівняльний аналіз концентраційних залежностей експериментальної рефракції $R_{\text{exp}}(x)$ і розрахованих рефракцій для різних схем хімічного зв'язку з використанням кристалічної ковалентної рефракції R_{cc} , нормальної ковалентної рефракції R_{nc} , кристалічної іонної рефракції R_{ci} , атомної рефракції R_{a} , а також «склоподібної» рефракції $R_{\text{ск}}$ [141] дозволяє зробити висновок про переважний тип хімічного зв'язку в досліджуваних матеріалах.

Найбільш реалістичними схемами хімічного зв'язку, що враховують експериментальні дані по хімічній структурі досліджуваних сплавів, виявляються схеми зв'язків по системам з рефракціями R_{ci} , R_{nc} , і $R_{\text{ск}}$. Однак, враховуючи змішаний іонно-ковалентний тип зв'язку, була запропонована комбінована схема концентраційної поведінки $R_{\text{exp}}(x)$, де для атомів As і S обрана «склоподібна» рефракція, а для атомів Ag – кристалічна іонна рефракція з урахуванням зміни ступеня іонності з концентрацією останніх. Таким чином, на основі цієї схеми, використовуючи метод оптимального полінома [141] і враховуючи лінійну поведінку експериментальної молярної

рефракції $R_{\text{exp}}(x)$, було отримано адитивні значення атомних рефракцій для Ag (14,7 см³/моль), As (12,5 см³/моль) і S (7,1 см³/моль), які за адитивним принципом дозволяють обчислити значення рефракції для будь-якого складу цієї системи.

3.4. Температурно-спектральні зміни показника заломлення скловидних сплавів за розрізом Ag₂S–As₂S₃

Згідно [142-148] температурну залежність показника заломлення можна описати таким виразом:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\rho} - \beta \rho \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T, \quad (3.15)$$

де ρ – густина, β – коефіцієнт об'ємного розширення. Перший член у правій частині рівняння (3.15) характеризує зміну n за рахунок зміни рефракції, другий – за рахунок фотопружнього ефекту. На відміну від оксидних стекол, для яких перший член в (3.15) завжди значно більший, ніж другий [145], у випадку халькогенідних стекол ці члени однакового порядку, що дозволяє одержати стекла із додатнім, нульовим та від'ємним значеннями dn/dT .

Поккельс встановив, що температурні зміни показника заломлення твердих тіл обумовлені двома факторами [145, 152, 154]: деформацією, що виникає при зміні температури і через фотопружній ефект викликає зміну показника заломлення, і прямим впливом температури на показник заломлення. Отже, температурну поведінку можна описати виразом:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\text{розш}} + \frac{\partial n}{\partial T} \quad (3.16)$$

В цьому виразі dn/dT – експериментально спостережувана зміна показника заломлення внаслідок варіації температури, $(\partial n/\partial T)_{\text{розш}}$ – зміна, викликана тепловим розширенням, а $\partial n/\partial T$ – істинний температурний коефіцієнт зміни показника заломлення.

Взагалі, при дослідженні термооптичних властивостей стекол намагаються виявити і окремо оцінити ефекти зміни числа часток в одиниці об'єму, залежності поляризованості від густини (фотопружній ефект) і

залежності поляризованості від температури, вважаючи, що ці ефекти утворюють три незалежні складові величин dn/dT . Для аналізу залежностей $n(T)$, в основному, використовуються дисперсійні вирази, аналогічні виразам Зельмейера або Лоренц–Лорентца [138], де величина dn/dT знаходиться з температурних залежностей власних частот і дисперсійних параметрів еквівалентних осциляторів, або ж для цієї мети застосовуються співвідношення, які пов'язують показник заломлення та ширину забороненої зони (до прикладу, відоме правило Мосса, співвідношення Уемпла–Ді Доменіко і Равіндри, оптико–рефрактометричну закономірність [136] і т.д). Температурна залежність n при таких підходах визначалася через зміщення краю власного поглинання з температурою, а впливом короткохвильових власних резонансів нехтували. Такий підхід [135] дозволив дати в цілому задовільне якісне описання поведінки температурних залежностей $n(T)$ як в кристалічних, так і в аморфних напівпровідниках, в тому числі визначити знак dn/dT і провести оцінку величини ТКПЗ з точністю в межах порядку.

На рис. 3.11 наведена спектральна залежність dn/dT скловидних сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, звідки випливає, що dn/dT слабо залежить від довжини хвилі λ , а помітна спектральна залежність починає проявлятися в області $\lambda < 1.5$ мкм. Для всіх складів при зміні довжини хвилі параметр dn/dT характеризується від'ємним значенням [5, 15]. Крім цього, для всіх досліджених складів спостерігається суттєва залежність температурного коефіцієнта показника заломлення (ТКПЗ) від температури: dn/dT росте при підвищенні температури T [142, 146].

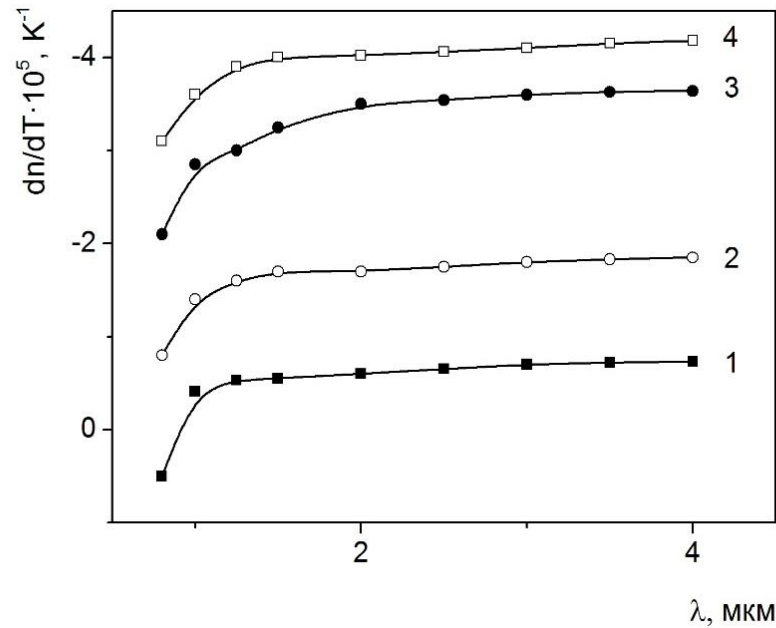


Рис. 3.11. Спектральні залежності dn/dT скловидних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$: 1 - As_2S_3 , 2 - $(Ag_2S)_{0.05}(As_2S_3)_{0.95}$, 3 - $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$, 4 - $(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$.

Використовуючи одноосциляторну модель, коефіцієнт $\beta = dn/dT$ для твердих тіл в області, віддаленій від смуг фононного поглинання ($\lambda > 10 \div 12$ мкм), можна представити у вигляді суми двох складових:

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{6\pi\chi_e}{n}\alpha - \frac{4\pi\chi_e}{n}\frac{1}{\omega_g}\frac{d\omega_g}{dT}\frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_g}\right)^2}, \quad (3.17)$$

де α – коефіцієнт лінійного розширення, χ_e – електронна сприйнятливість, ω_g – частота осцилятора. Перша складова виникає за рахунок зміни з температурою густини речовини, друга – за рахунок температурної зміни його електронної структури, тобто зміна величини ω_g .

Враховуючи, що параметр $d\omega_g/dT$, як правило від’ємний, то складові (3.17) відповідно мають протилежні знаки. У видимій області спектра для ХСН переважаючий внесок в dn/dT вносить перша складова. По мірі наближення до смуги власного поглинання ($\omega \rightarrow \omega_g$) збільшується внесок другої складової, і при певній (характерній) довжині хвилі λ_0 вказані складові взаємно

врівноважуються ($dn/dT=0$), і для довжин хвиль, менших за деяку граничну λ_0 , вже друга складова визначає знак температурної похідної n .

Крім цього, отримані результати показують, що значення λ_0 залежить від ширини псевдозабороненої зони досліджуваних стекол, або іншими словами, чим менша ω_g , тим більша λ_0 . Для досліджуваних стекол визначені величини λ_0 знаходяться в діапазоні 1–3 мкм. Серед досліджуваних сплавів системи Ag–As–S тільки стехіометричний склад As_2S_3 приймає значення $dn/dT=0$ при визначеному значенні λ_0 , рівному ~ 0.96 мкм. Для інших складів величини λ_0 $dn/dT=0$ знаходяться за межами досліджуваної області спектра. Від’ємне значення коефіцієнта dn/dT вказує на той факт, що в досліджуваній області спектру домінуючу роль відіграє температурна зміна густини стекол.

Отже, одноосциляторна модель з якісної сторони добре пояснює експериментальні результати, тоді як в кількісному відношенні, згідно роботи [144], вона дає хороші результати для $\lambda > 1.5$ мкм (тобто подалі від смуг власного поглинання). Якщо ж, виходячи з виразу (3.17) і використовуючи значення $d\omega_g/dT$, знайти величину λ_0 , то вона буде майже в ~ 1.5 рази менша експериментальної, тобто поблизу області власного поглинання дана модель непридатна для кількісних оцінок. Справа в тому, що енергетичний стан ХСН повинен описуватися за допомогою декількох осциляторів з різними силами і, тоді відповідно, якщо в області, віддаленій від смуг власного поглинання, осцилятори можна замінити ефективними, то в менш віддалених областях необхідно враховувати всі осцилятори окремо.

Для аналізу залежності dn/dT від T продиференціюємо вираз (3.17). Якщо знехтувати відносно незначним (для області $\lambda > 3$ мкм) другим членом, тоді отримаємо, що

$$\frac{d}{dT} \frac{dn}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{6\pi\chi_e}{n} \alpha. \quad (3.18)$$

Таким чином, залежність dn/dT від T визначається залежністю α від T (врахування залежності n і χ_e від температури вносить в даному випадку несуттєво малі поправки). Крім цього, з рівності (3.18) випливає, що поведінка

температурної залежності коефіцієнта dn/dT і величини $(6\pi\chi_e/n)$ є симбатною. На рис.3.12 для прикладу наведено вищезгадані залежності для As_2S_3 при $\lambda=3$ мкм.

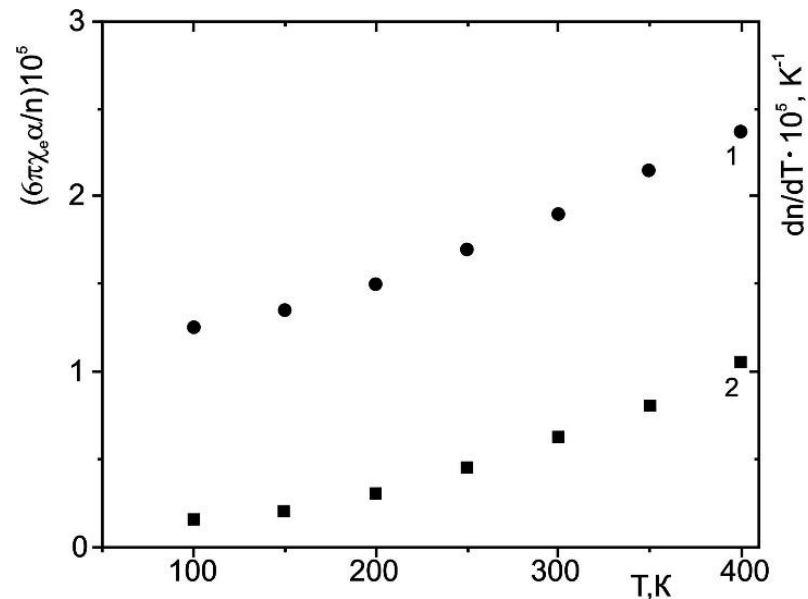


Рис. 3.12. Температурна залежність величини $(6\pi\chi_e/n)\alpha$ (1) та коефіцієнта dn/dT (2) для скла As_2S_3 .

Вираз (3.16) неприйнятний для описання залежності dn/dT від T для $\lambda < 1$ мкм і особливо в точці λ_0 , де $d^2n/dT^2 \sim 0$. При цьому, якщо навіть враховувати інші члени, отримані при диференціюванні (3.17), значення $dn/dT \sim 0$ можна отримати лише при ω , дуже близьких до ω_g . Це означає, що одноосциляторна модель не може бути застосована для кількісних оцінок в спектральній області, близькій до смуг власного поглинання. Виходячи з отриманих результатів дослідження температурно-спектральних залежностей показника заломлення стекол системи, було встановлено, що одноосциляторна модель з якісного боку непогано пояснює отримані результати. Проте, незважаючи на ряд спрощень, зроблених при розрахунках, співвідношення (3.17) на основі цієї моделі задовільно описує залежність dn/dT від λ і T в області прозорості для стекол системи Ag–As–S і може бути використане для аналізу залежностей $n(T)$, і для інших багатокомпонентних скловидних халькогенідних напівпровідників.

На рис. 3.13 наведені концентраційні залежності параметра dn/dT і термохвильової аберації $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$. Критерієм атермальності стекл є значення суми (W_T+R) , яка визначає величину термохвильових спотворень оптичних параметрів при появі радіального перепаду температур [143]:

$$W + R = [\beta + \alpha(n-1)] + \left[\alpha(n-1) \left(\mu - \frac{\alpha E(C_1 + C_2)}{2} \right) \right], \quad (3.19)$$

де R – незалежна складова ТКПЗ, яка визначає зміну електронної поляризованості з температурою, $\beta = dn/dT$ – температурний коефіцієнт показника заломлення, μ – стала Пуассона, E – модуль Юнга, C_1 і C_2 – фотопружні сталі. Встановлено, що величина суми термооптичних сталих визначаються в основному величиною W_T , яка і вважається практичним критерієм атермальності стекл різного призначення.

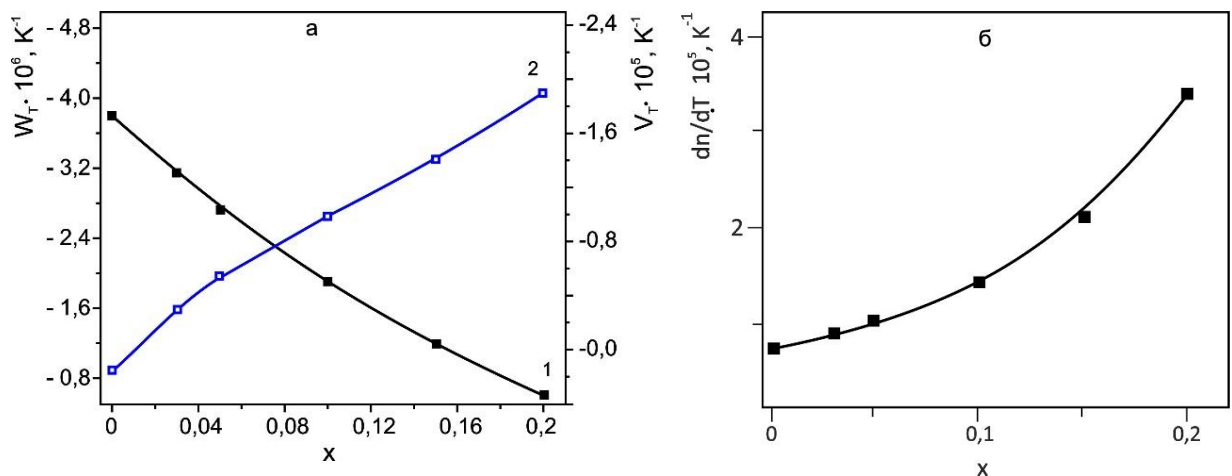


Рис. 3.13. Концентраційні залежності термохвильових аберацій W_T і V_T (а) та ТКПЗ (б) для скловидних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$.

3.5. Дисперсія показника заломлення та термооптичні властивості скловидних сплавів систем $Ag(Hg)-As-Se$

Результати експериментальних досліджень дисперсії показника заломлення скловидних [35, 40, 51, 82, 135-137] напівпровідників

показують, що в області, де відсутня взаємодія випромінювання з коливаннями кристалічної ґратки при $\lambda \sim c/\Omega_{\text{ТО}}$ (де c – швидкість світла у вакуумі, $\Omega_{\text{ТО}}$ – частота ТО фонона) і подалі від власних міжзонних резонансів, спектральна залежність $n(\lambda)$ практично відсутня. В області коливних і (або) електронних резонансів всі тверді тіла характеризуються більшою або незначною дисперсією, яка задається відношенням $(\Delta n/\Delta \omega) \rightarrow dn/d\omega$, яка обумовлена граничною величиною поглинання в них падаючого випромінювання.

Для твердих тіл в області прозорості

$$dn/d\omega = \omega_o \omega_d \omega / n(\omega_o^2 - \omega^2), \quad (3.20)$$

де ω_d – дисперсійна частота, ω_o – частота осцилятора, $\omega_o \sim 2\omega_{\text{кп}}$ – частота, яка відповідає положенню краю поглинання [136]. З цього виразу слідує, що чим менше значення ω_d і більше ω_o , тим менша буде дисперсія $dn/d\omega$.

Результати дослідження дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–Se за розрізами Ag₂Se–As₂Se₃ та HgSe–As₂Se₃ наведено на рис.3.14 та 3.15.

В області прозорості дисперсія n практично відсутня, а при наближенні до краю власного поглинання починається різке зростання показника заломлення. Високоенергетична частина дисперсійних кривих зміщується у довгохвильову область, причому спостерігається кореляція величини такого зміщення із концентраційним зміщенням краю власного поглинання сплавів цих розрізів (див. розд. 2). Збільшення вмісту Ag₂Se або HgSe приводить до зростання n , однак максимальне зростання показника заломлення відповідає розрізу II, а мінімальне – розрізу III.

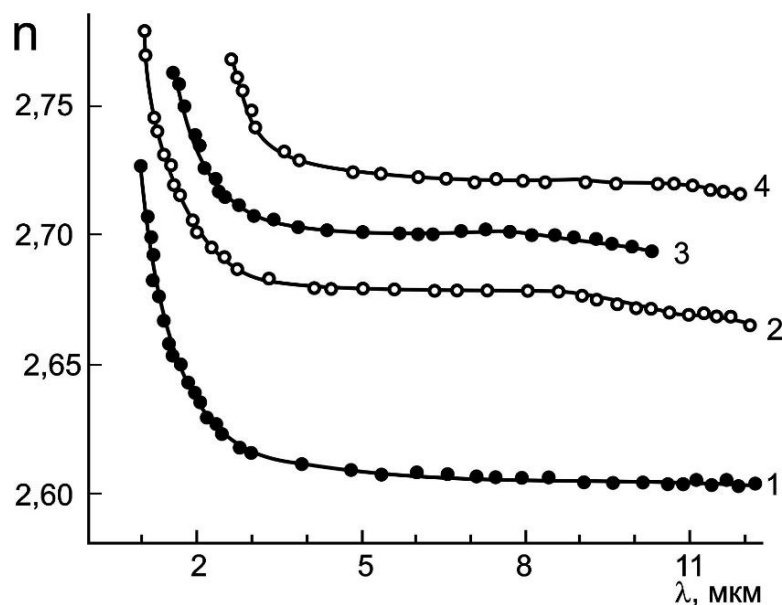


Рис. 3.14. Спектральні залежності показника заломлення n для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.07, 5 – 0.1, 6 – 0.15, 7 – 0.2.

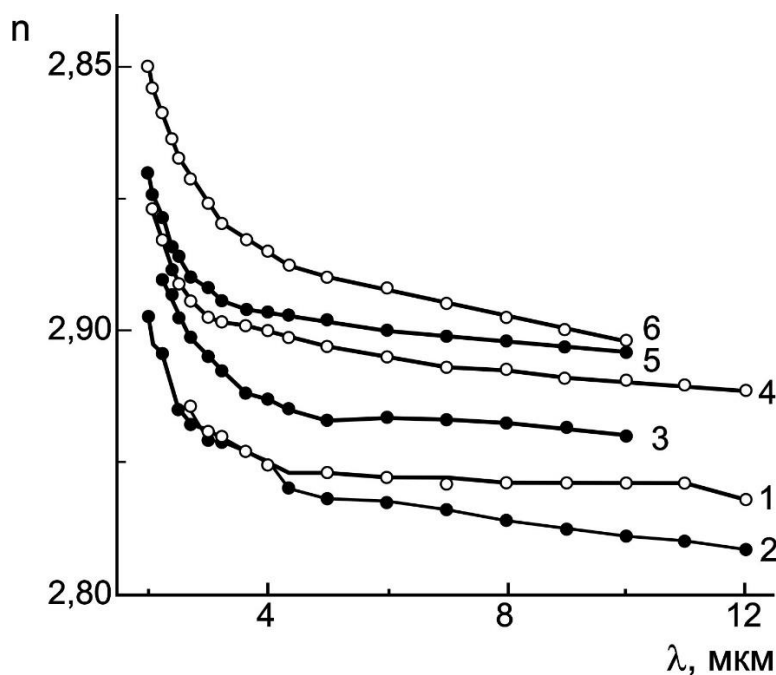


Рис. 3.15. Спектральні залежності показника заломлення скловидних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.09, 4 – 0.16, 5 – 0.18, 6 – 0.2.

Неоднаковий кількісний вплив Ag_2Se і HgSe на концентраційну поведінку і величину дисперсії $n(\lambda)$ пов'язаний з різним характером

входження атомів Ag і Hg в матриці $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Se}_5)$ та їх взаємодією: для розрізів I і II більш вигідним, очевидно, є утворення зв'язків атомів срібла з селеном (збільшення поляризованості), і лише незначна частина атомів Ag використовується для пасивації дефектних центрів, які виникають при розриві зв'язків атомів срібла з селеном (зменшення поляризованості). Для розрізу III спостерігається протилежна тенденція – при фіксованій довжині хвилі ($\lambda=5$ мкм) концентраційна поведінка n для розрізів I, II описується квадратичною функцією складу, а для сплавів III залежність є більш складною.

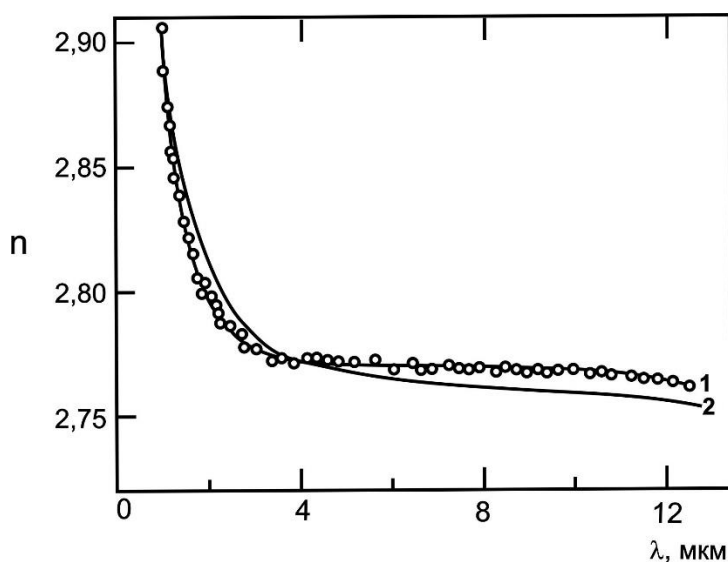


Рис. 3.16. Спектральні залежності показника заломлення свіжоосадженого (1) і відпаленого (2) скловидного As_2Se_3 .

Дисперсія $n(\lambda)$ для скла As_2Se_3 до і після відпалу показана на рис. 3.16. Відпал приводить до незначного збільшення показника заломлення при $\lambda=5$ мкм (при цьому різниця Δn показників заломлення відпаленого і звичайного взірців складає $9 \cdot 10^{-3}$) і зсуву високоенергетичної частини кривої $n(\lambda)$, зумовленого зміною форми краю. Зміна показника заломлення (а відповідно і форми краю) при відпалі пов'язана із заліковуванням або релаксацією структурної сітки скла, що призводить до атомної перебудови і зниження концентрації вільних зв'язків і структурних дефектів. Оцінку впливу ефекту

на показник заломлення аморфного кремнію при відпалі проведено в роботі [87].

Температурні залежності показників заломлення скловидних сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ наведено на рис.3.17 та 3.18, з яких слідує, що варіація складу призводить до зміни значень ТКПЗ (рис.3.19). У загальному випадку залежність $n(T)$ може бути представлена наступним виразом:

$$dn/dT = (\partial n/\partial T)_\rho + (\partial n/\partial \rho)_T(\partial \rho/\partial T) = (\partial n/\partial T)_\rho - \gamma(\rho \cdot \partial n/\partial \rho)_T, \quad (3.21)$$

де ρ – густина, γ – коефіцієнт об'ємного розширення. Перший член характеризує зміну показника заломлення за рахунок зміни рефракції, другий – за рахунок фотопружнього ефекту (зміни поляризованості за рахунок варіації густини). Від'ємне значення dn/dT для досліджуваних сплавів вказує на те, що в цій концентраційній області фотопружній ефект переважає над вкладом електронного фактору (зміною електронної поляризованості з температурою). Для складів з додатнім знаком ТКПЗ основним фактором, який визначає величину температурної похідної показника заломлення, є електронний.

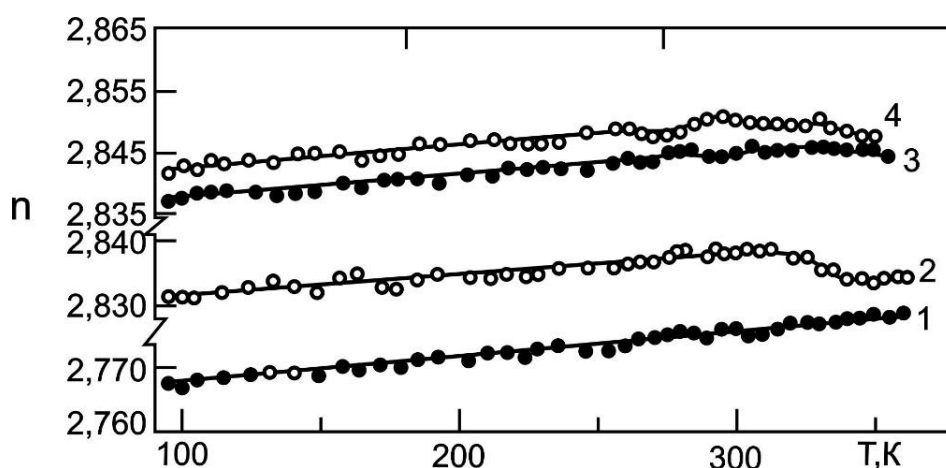


Рис. 3.17. Температурні залежності показника заломлення скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0, 2 – 0.03, 3 – 0.05, 4 – 0.07.

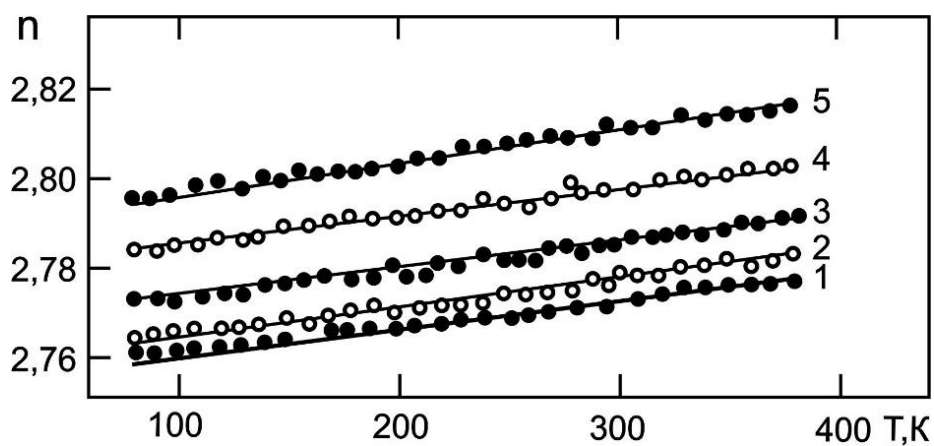


Рис. 3.18. Температурні залежності показника заломлення скловидних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.09, 4 – 0.16, 5 – 0.18.

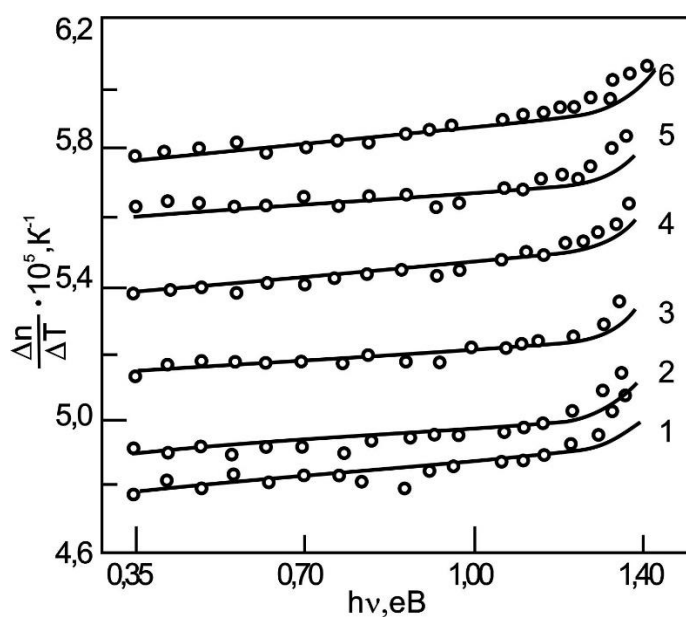


Рис. 3.19. Дисперсія ТКПЗ скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0, 2 – 0.03, 3 – 0.05, 4 – 0.07, 5 – 0.1, 6 – 0.15.

На рис.3.20 наведено концентраційні залежності складових температурної похідної dn/dT і фактора Мюллера μ_0 для скловидних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$. Введення важких елементів в склад халькогенідних стекол практично завжди приводить до збільшення показника заломлення

і, очевидно, можна прогнозувати, що величина ТКПЗ повинна бути вища для стекол із більшими значеннями n . Для цих сплавів складові dn/dT (P , Q і R) пропорційні процентному вмісту HgSe , що являється додатковим підтвердженням можливості застосування адитивних формул для розрахунку властивостей скловидних сплавів зі складом. Зростання вмісту HgSe приводить до несимбатної (протилежної) поведінки складових P і $(Q+R)$ при зміні складу: P – знижується, а $(Q+R)$ – зростає, а по величині в два рази більше, тому в усій області досліджуваних складів сплави розрізу III характеризуються додатнім знаком ТКПЗ. При цьому зміна фактора Мюллера є незначною ($\mu_0=0.8\div 0.9$) і для всіх складів $\mu_0<1$.

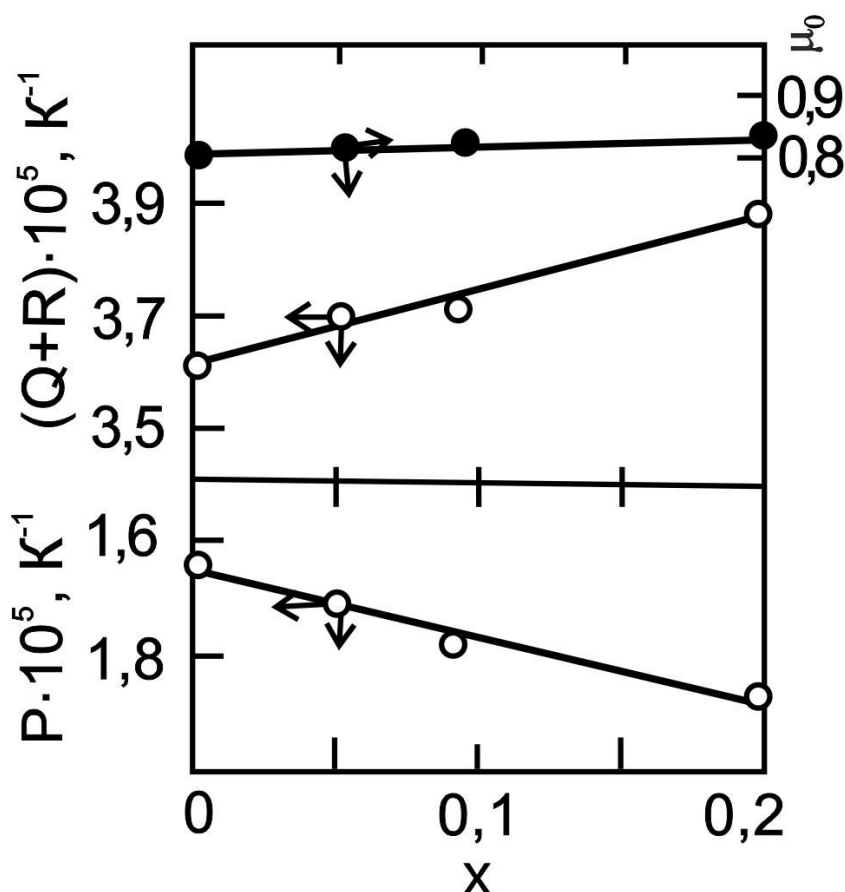


Рис. 3.20. Концентраційні залежності компонентів ТКПЗ (P , Q , R) і фактора Мюллера μ_0 для скловидних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$.

Висновки до розділу 3

1. За результатами рефрактометричних досліджень встановлено, що в широкому спектральному діапазоні ($0.95\div 12$ мкм) спостерігається дисперсія показника заломлення в скловидних сплавах систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--S}(\text{Se})$, яка незначно змінюється в інфрачервоному діапазоні спектру та істотно зростає з наближенням до краю фундаментального поглинання.

2. Встановлено, що дисперсійні залежності показника заломлення скловидних сплавів систем $\text{As--S}(\text{Se})\text{--Me}$, M=Ag, Hg добре описуються як за допомогою співвідношення Зельмеєра, так і за допомогою оптико–рефрактометричного співвідношення (ОР), яке встановлює зв'язок між рефрактометричними параметрами (показником заломлення n і густиною ρ), шириною оптичної псевдощілини (E_g^*), хімічним складом матеріалу (молярною масою μ і рефракцією R) та враховує дисперсію рефракції.

3. Для опису дисперсії показників заломлення в скловидних сплавах $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ було використано відоме співвідношення Уемпла–Ді Доменіко, за допомогою якого було розраховано енергію осцилятора, дисперсійну енергію, середнє координаційне числа та ступінь іонності зв'язку.

4. Концентраційні залежності показника заломлення свідчать про те, що зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 показник заломлення в скловидних сплавах $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ та $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ нелінійно збільшується. Дослідження концентраційної поведінки показника заломлення і молярної рефракції, прогностичні розрахунки для різних структурно–хімічних схем дали можливість встановити адитивні значення рефракцій атомів, які входять у скловидні сплави $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ та $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$.

5. Виявлено збільшення показників заломлення досліджуваних стекол з підвищенням температури в інтервалі 77–400 К. Проаналізовано спектральні, температурні та концентраційні залежності температурного коефіцієнта показника заломлення (ТКПЗ). Встановлено, що для стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ dn/dT слабо залежить від довжини хвилі λ , а помітна спектральна залежність

починає проявлятися в області $\lambda < 1.5$ мкм, причому для всіх складів при зміні довжини хвилі параметр dn/dT характеризується від'ємним значенням. Крім того, для всіх досліджених складів спостерігається суттєва залежність ТКПЗ від температури, а саме dn/dT росте при підвищенні температури.

6. Встановлено, що зі зміною співвідношення концентрацій атомів As, S(Se) і Ag можна отримати склади, для яких dn/dT набуває нульового значення. Це вказує на той факт, що варіацією хімічного складу стекол за рахунок зміни співвідношення складових dn/dT (зміна показника заломлення за рахунок рефракції та фотопружнього ефекту) можлива реалізація механізму інверсії знаку ТКПЗ.

РОЗДІЛ 4. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В СКЛОВИДНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--S}(\text{Se})$

Даний розділ присвячено вивченню механізму провідності на постійному і змінному струмах та електронної будови халькогенідних стекол і встановленню закономірностей зміни електрофізичних параметрів при варіації складу, технологічних умов одержання і впливу зовнішніх чинників (температура, опромінення, структурна модифікація і т.д.). Структурно–допентна модифікація при введенні у склад бінарних $\text{As--S}(\text{Se})$ та потрійних As--S--Se систем хімічних елементів в ряду $\text{Hg} \rightarrow \text{Ag}$ дозволяє змінювати їх електропровідність від 10^{-14} до 10^{-2} См/м, тобто здійснювати неперервний перехід від діелектриків до напівпровідників і твердих електролітів. Наведено результати досліджень температурно–частотних залежностей електричної провідності, діелектричної проникності, поляризованості і швидкості ультразвуку та їх залежності від складу скловидних сплавів.

4.1. Діелектричні властивості і локальна структура халькогенідних стекол

Молярна поляризація скла визначається наведеним дипольним моментом структурних угруповань, який виникає під дією поля. Скловидні сплави на основі халькогенідів являють собою багатокомпонентні системи з ковалентними та іонно–ковалентними хімічними зв'язками. Використовуючи принцип адитивності, значення діелектричної проникності і показника заломлення можна виділити в сумарній молярній поляризації P двох складових – електронну R і атомну $P_{\text{ат}}$ поляризації. При наявності мобільних іонів (тверді електроліти) необхідно враховувати також міграційну поляризацію.

Сумарну поляризацію P можна розрахувати за значеннями діелектричної проникності ε в низькочастотній області як [138, 157].

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{\mu}{\rho}, \quad (4.1)$$

де μ і ρ – молярна маса та густина речовини. Електронна поляризація R розраховується за значеннями показника заломлення n в оптичному діапазоні за формулою (2.18). Слід зазначити, що електронна поляризація обумовлена чисто електронними процесами та слабо залежить від температури. Різниця $P_{\text{ат}} = P - R$ являє собою атомну поляризацію, яка залежить від іонності хімічного зв'язку та взаємного розташування структурних одиниць (СО) і відповідає конкретному хімічному складу сплавів. Діаграма « P –склад» дає можливість проводити аналіз структурно–хімічної будови халькогенідних стекл [158–160]. Розглянемо для прикладу сплави системи As–Se. Моделі структурно–хімічної будови сплавів $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ визначаються співвідношеннями між енергіями гомо– і гетерозв'язків та їх взаємним впливом. Можна розглянути наступні варіанти: а) енергія гетерозв'язків $U_{\text{As-Se}}$ значно перевищує півсуму енергій гомоатомних зв'язків $\frac{1}{2}(U_{\text{As-As}} + U_{\text{Se-Se}})$, тобто $U_{\text{As-Se}} > \frac{1}{2}(U_{\text{As-As}} + U_{\text{Se-Se}})$. Цей варіант відповідає композиційному упорядкуванню в системі при деякому визначеному складі x_0 . Склад $x = x_0$ розбиває інтервал значень x на дві області: область складів, що збагачені халькогеном ($0 < x < x_0$) і область збагачена миш'яком ($x_0 < x < 1$); б) $U_{\text{As-Se}} < \frac{1}{2}(U_{\text{As-As}} + U_{\text{Se-Se}})$. У цьому випадку компоненти сплаву розподілені по областям хімічної однорідності $(\text{AsAs}_{3/3})_n$ і $(\text{SeSe}_{2/2})_m$ («квазіевтектична структура»). При цьому $P_{\text{ат}}$ являється практично лінійною функцією складу x ; в) $U_{\text{As-Se}} \approx \frac{1}{2}(U_{\text{As-As}} + U_{\text{Se-Se}})$. Цій моделі відповідає статистичний розподіл атомів по областям меншого або більшого об'єму, тобто хімічною однорідністю. Графік функції $P_{\text{ат}}(x)$ представляє собою гладку криву в області $0 < x < 1$ [160].

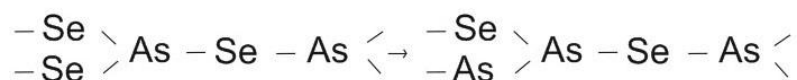
Концентраційна залежність $P_{\text{ат}}$ для скловидних сплавів As–Se досліджена в роботах [158–162]. Згідно результатів роботи [159] $P_{\text{ат}}(x)$ характеризується особливістю при $x = 0.25$ і особливої точки при $x = 0.4$, однак раніше в роботі [160] злому при $x = 0.25$ не було встановлено. Екстремальний характер поведінки при $x = 0.25$ пов'язаний з особливостями поведінки $P_{\text{ат}}(x)$, так як $R(x)$ в цій області складів постійна. Це свідчить про зміни ефективних зарядів атомів при $x = 0.25$, оскільки їх величини визначає $P_{\text{ат}}$ [159]. Особлива точка

при $x=0.4$ відповідає хімічному зв'язку $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$. Виходячи з концентраційної поведінки $P_{\text{ат}}(x)$ і $R(x)$ можна припустити наступний варіант структурно-хімічної будови цих сплавів.

Перші добавки миш'яку в халькоген приводять до його максимально рівномірного розподілу в об'ємі сплаву. В області $0 < x \leq 0.25$ атомна поляризація сплаву визначається існуванням вільного халькогену $\text{Se}_{2/2}$ і сформованих СО $\text{AsSe}_{3/2}$. Ймовірно, схема структури в цій області виглядає наступним чином [158]:



Подальше збільшення вмісту миш'яку призводить до монотонного накопичення зв'язків As–Se. Ймовірність зв'язування атомів As з халькогеном значно вище, ніж існування ланцюжків $(\text{Se}_{2/2})_n$, що призводить до скорочування та обриву ланцюгів і кілець селена. Злом при $x=0.25$, мабуть, відображає перехід від статистичного розподілу СО $\text{AsSe}_{3/2}$ в скловидній матриці до їх асоціації і призводить до утворення хімічно упорядкованої структури при $x=0.4$.



Сплави при $x > 0.4$ по своїй структурі неоднорідні. Можливий варіант локальної структури в цій області – асоціація СО $\text{AsSe}_{3/2}$ і $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$, або їх рівномірний розподіл. Однозначно встановити структуру сплавів при $0.4 < x < 0.6$, виходячи тільки із виду залежності $P_{\text{ат}}(x)$, дуже складно.

Отже, розгляд залежностей « P –склад» дає можливість аналізувати структурно-хімічну будову і особливості локального порядку скловидних сплавів.

4.2. Поляризованість та структурно–хімічна будова скловидних сплавів за розрізами $\text{Ag}_2(\text{Hg})\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$

Вид залежностей « P –склад» визначається внеском в сумарну поляризацію CO , або угруповань, що формують структуру сплава. Якщо в сплавах реалізується варіант статистичного заміщення атомів одного сорту на інший, то такому випадку відповідає гладка нелінійна крива $P_{\text{ат}}(x)$. При послідовному заміщенні одного елемента іншим представляється можливим реалізація моделі з утворенням одного або двох хімічних упорядкованих структур. Цій моделі відповідає також нелінійна залежність $P_{\text{ат}}(x)$, але з особливими точками поблизу вказаних складів [160]. Що ж стосується залежності $R(x)$, то для першого варіанту вона є лінійною функцією складу, а у другому випадку – вона носить екстремальний характер.

Концентраційні залежності молярної рефракції, її атомної та електронної складових для скловидних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ і $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ наведено на рис.4.1 і 4.2. При розрахунках вищезгаданих складових для цих сплавів використовувалися експериментальні значення ϵ , наведені в роботах [46, 49, 158, 160].

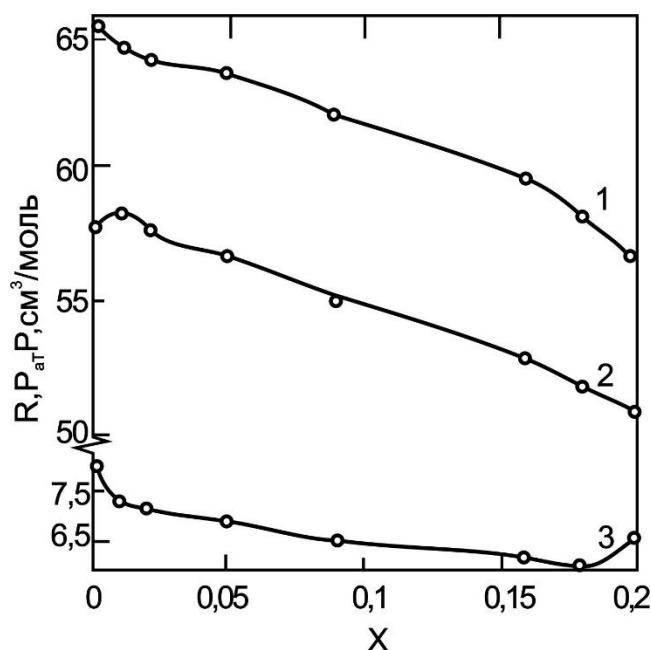


Рис. 4.1. Концентраційні залежності молярної рефракції P (1), її складових R (2) і $P_{\text{ат}}$ (3) для скловидних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$.

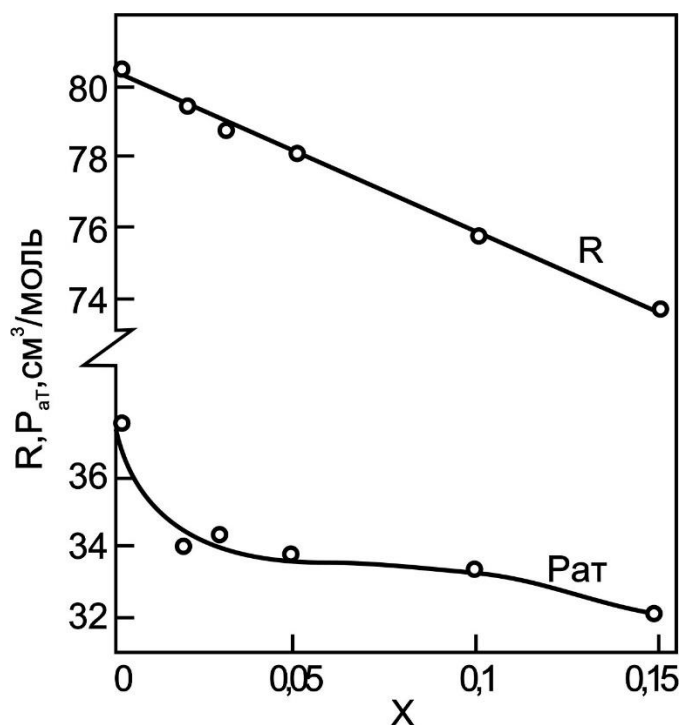


Рис. 4.2. Концентраційні залежності складових P і $P_{\text{ат}}$ для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$.

Розгляд залежностей « P –склад» і концентраційної поведінки швидкості УЗ–хвиль (рис. 4.3) для цих розрізів дає можливість виділити дві ділянки складів, що відрізняються структурно–хімічною будовою і діелектричними параметрами: накопичення ($0 \leq x \leq 0.05$) і наступне «зшивання» ($0.05 \leq x \leq 0.15$ та $0.05 \leq x \leq 0.2$) СО скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ (1) і $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$, відповідно. Монотонне зменшення $P_{\text{ат}}$ в області $x \geq 0.05$ дає можливість стверджувати про однакову структурно–хімічну будову скловидних сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{Se}–\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{HgSe}–\text{As}_2\text{Se}_3$.

Для цієї області характерна слабка взаємна деформація гетерозв’язків, хоча ступінь диференціації сплавів по типу СО відрізняється. Однак, головним фактором, що впливає на поведінку $P_{\text{ат}}$ в цій області, являється процес «зшивання» СО, тобто зв’язування частини атомів Hg, Ag з халькогеном. При цьому відбувається зменшення вкладу електронної поляризації, що пов’язане зі зменшенням кількості атомів з неподіленими електронними парами. Ковалентні рефракції атомів включають не тільки рефракцію зв’язку, але і всю електронну оболонку, тобто зв’язок і неподілені електронні пари.

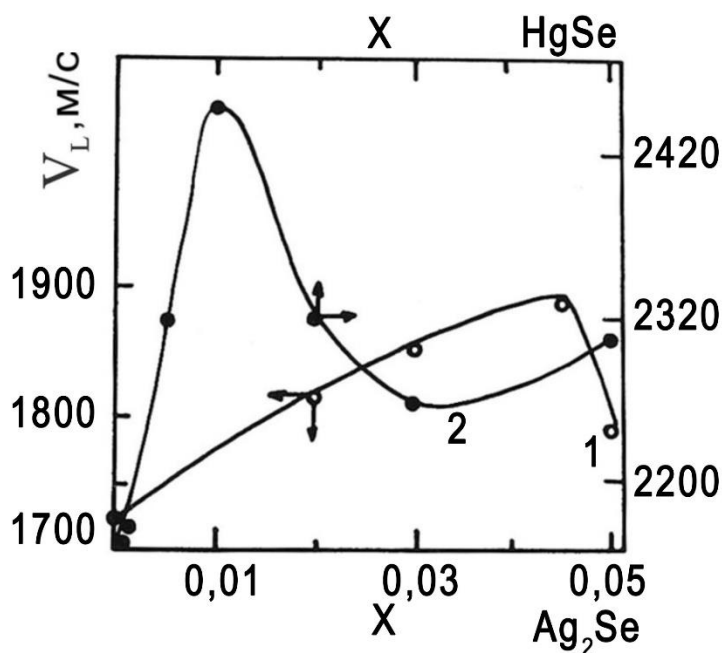


Рис. 4.3. Концентраційні залежності швидкості поздовжніх УЗ-хвиль для скловидних сплавів $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ (1) і $(HgSe)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ (2).

Структурно-хімічну будову в області $x \leq 0.05$ встановити значно важче. Для сплавів цієї області характерна значна неоднорідність як відносно атомів, так і типу СО. Збільшення швидкості УЗ-хвиль пов'язано, очевидно, зі зменшенням кількості дефектів структури і підвищенням зв'язності сітки сплаву. Атоми Ag та Hg, руйнуючи мостикові зв'язки селену, зв'язують пірамідальні СО $AsSe_{3/2}$ в подвійні шари: всередині шарів – зв'язки іонно-ковалентні, між шарами – Ван-дер-Ваальсові. Поява при цьому негативно заряджених атомів халькогена буде як підвищувати, так і понижувати $P_{ат}$ в залежності від розташування атомів Ag або Hg. Для сплавів розрізу $Ag_2Se-As_2Se_3$ необхідно враховувати взаємодію неполярних СО $AsSe_{3/2}$ з дипольними $Se_{2/2}AsSe^-Ag^+$ [37, 48]. Тому немонотонна поведінка $P_{ат}(x)$ в цій області, очевидно, визначається сумарним впливом розглянутих факторів і пов'язана з хімічною та структурною неоднорідністю сплавів.

Немонотонна поведінка і відхилення від адитивності $R(x)$ для скловидних сплавів $(HgSe)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ пов'язані зі структурними змінами при $x=0.01 \div 0.02$. Введення ртуті призводить до руйнування структурного мотиву $AsSe_3$, так як

потрапляючи між шари скловидного селеніду миш'яку атоми Hg утворюють структурні конфігурації HgSe_4 [55, 57]. Максимальне значення R при $x=0.01$ відображає той факт, що при цьому складі атоми Hg характеризуються максимально можливим значенням координаційного числа по другому елементу (у даному випадку Se), тобто скло характеризується мінімальною кількістю дефектів. Це впливає із загальної закономірності збільшення рефракцій при переході атомів із вільного у зв'язаний стан (припускається, що атоми ртуті в даному випадку являються катіонами) [138, 163]. При $x>0.01$ формується розподіл вихідних компонентів по областях більшого або меншого об'єму, які характеризуються однорідним хімічним складом як відносно розподілу атомів, так і відносно СО. Зменшення R в області $x>0.16$, мабуть потрібно зв'язувати з виділенням HgSe при наближенні до границі склоутворення. Загальне зниження електронної поляризації при збільшенні вмісту HgSe відображає зменшення ефективних розмірів електронних оболонок при зміні співвідношення компонентів. Передбачувана модель структурно-хімічної будови сплавів розрізу $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ при зміні складу по $P_{\text{ат}}$, $R(x)$ узгоджується з результатами дослідження довгохвильових ІЧ-спектрів пропускання (рис.4.4).

Порівняння відносних вкладів $P_{\text{ат}}$ і $R(x)$ в сумарну поляризацію для розглянутих розрізів показує, що зміна складу різним чином впливає на зміну характеру хімічного зв'язку сплавів, хоча HgSe і Ag_2Se мають приблизно однакову ступінь іонності $f_i \approx 50 \div 60\%$. Для розрізу $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ вклад $P_{\text{ат}}$ в сумарну поляризацію P складає $\sim 30\%$, в той же час для розрізу $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ її величина складає тільки $\sim 10\%$. Це показує, що в сплавах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ хімічний зв'язок має іонно-ковалентний характер на відміну від розрізу $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$, для якого зв'язок здебільшого ковалентного типу.

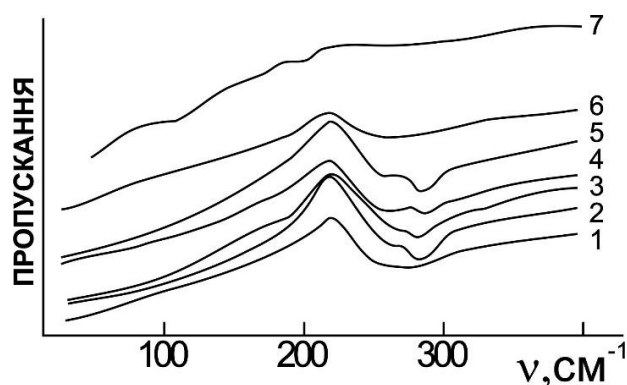


Рис. 4.4. ІЧ–спектри пропускання скловидних сплавів $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значення x : 1 – 0.007; 2 – 0.017; 3 – 0.035; 4 – 0.07; 5 – 0.106; 6 – 0.36. Для порівняння наведено ІЧ–спектр пропускання для кристалічного HgSe (7).

Дослідження швидкості розповсюдження ультразвукових (УЗ) хвиль в стеклах можна розглядати як досить чутливий фізичний метод, який дозволяє отримати додаткову інформацію про такі особливості структури як мікронеоднорідність, ліквідаційне розшаровування, виділення кристалічних домішок в аморфній матриці і т.д. [164].

Згідно [34, 161], розглядаючи вплив третього компоненту на пружні властивості стекол As-Se можна виділити три випадки: перший, коли домішкові атоми порушують зв'язність сітки скла, другий, коли неперервність сітки скла при цьому підсилюється, і нарешті третій, коли структура залишається без суттєвих змін. Аналіз концентраційних залежностей швидкості повздовжніх V_L УЗ–хвиль для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ і $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ (рис. 4.3 і 4.4) показує, що v_e при варіюванні концентраційних параметрів змінюється немонотонним чином, проявляючи максимуми в області $x \sim 0.045$ та $x \sim 0.01$, відповідно. Зростання швидкості звуку зазвичай пов'язується з наявністю в склі пружних неоднорідностей мікроскопічного масштабу, походження яких в скловидних матеріалах може бути пов'язане з особливостями процесу склування [34, 35]. Екстремальна концентраційна поведінка V_L для розрізу $\text{HgSe-As}_2\text{Se}_3$ узгоджується з концентраційною поведінкою фізико-хімічних, оптико-рефрактометричних і діелектричних параметрів сплавів цього розрізу (див.

розділ 2). Хоча причина значної зміни пружних властивостей As_2Se_3 з домішками ртуті [49, 52-53] до кінця не встановлена, можна вважати, мабуть, що атоми ртуті, проникаючи в матрицю As_2Se_3 , зменшують дефектність структури і зшивають обірвані шари та ланцюги, підсилюючи тим самим увязаність і неперервність сітки сплаву.

Для стекол розрізу $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ значне зростання швидкості звуку (посилення зв'язності матриці сплаву) спостерігається в області концентрацій $x \sim 0.045$. Така концентраційна поведінка V_L характерна і для деяких інших іонопровідних сплавів [161]. Збільшення швидкості УЗ-хвиль в області $0 \leq x \leq 0.045$ пов'язане із накопиченням полімерних СО типу $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$. Однак, такий процес неминуче приводить до збільшення дефектності структури, пов'язаної з наявністю рухомих іонів срібла. Отже, максимальне значення $V_L(y)$ для складу $x \sim 0.045$ відповідає найбільшій зв'язаності (неперервності) сітки сплаву.

Різний вплив композиційного розупорядкування на оптичні і діелектричні параметри сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$, судячи з всього, необхідно пов'язувати з процесами фазоутворення в цих системах, зарядовим станом домішкових атомів, а також порядком формування СО і їх типом (симетрією) [36-37, 51, 57, 165]. Згідно сучасних уявлень про структуру ХСН, сітку скла утворюють великі молекулярні кластери, що складаються з декількох десятків атомів. На периферії таких структурних фрагментів, навіть в стехіометричних складах, знаходяться атоми халькогену, зв'язані гомополярними зв'язками, наприклад, пари селен–селен. Структура ХСН є неоднорідною – пустоти в склі являють собою проміжки між молекулярними кластерами [35].

Якісно механізм взаємодії домішкових (Ag , Hg) атомів з матрицею As_2Se_3 можна представити наступним чином. Комплекси із домішкових атомів та атомів матриці формуються, очевидно, на границях поверхонь структурних фрагментів або у міжкластерному просторі. Збільшення вмісту $\text{Ag}_2(\text{Hg})\text{Se}$ призводить до зменшення сумарної площі граничних поверхонь, тобто

проходить процес укрупнення молекулярних кластерів. В області незначного вмісту домішки цей процес йде найбільш інтенсивно, однак в цьому концентраційному інтервалі структурні фрагменти ще являються ізольованими або слабкозв'язаними. В подальшому ріст і укрупнення кластерів може призводити до часткового (повного) хімічного або геометричного упорядкування [35].

Конкретний вигляд концентраційних кривих «склад–властивості» залежить при цьому як від зарядового стану домішкового атома, так і від радіуса «сфери дії» R_c домішкового атому, тобто розміру збуреної таким атомом області скла. Так, згідно моделі, що запропонована в роботі [166-167], в залежності від розмірів пустот і пружності матриці, домішки можуть знаходитись в двох станах: нейтральному (атомарному) або іонізованому стані з зовнішнім електроном на моттівській орбіті. Виходячи з цього, можна припустити, що для стекол розрізу $\text{HgSe-As}_2\text{Se}_3$ найбільш оптимальною моделлю, що пояснює концентраційну поведінку оптичних і діелектричних параметрів, являється модель, в якій домішкові атоми локалізуються в пустотах структури і знаходяться в атомарному стані. Підтвердженням являються експериментальні результати дослідження оптичних і діелектричних властивостей [51, 55-56], їх слабка залежність від вмісту HgSe , а також ІЧ-спектри пропускання (рис. 4.5), в яких коливні смуги, що обумовлені хімічними зв'язками домішки в стеклах, не проявляються, а залишаються тільки смуги, що відповідають пірамідам As_2Se_3 .

Локальна структура срібловмісних сплавів Ag-As-Se являється мікронеоднорідною: існують області, де деформаційні сфери дії атомів срібла перекриваються, а в інших – ні. Утворюються ділянки з пониженими (підвищеними) напругами, однак до визначеної концентрації домішки вони не пов'язані між собою. При цьому значна частина атомів срібла знаходиться в зарядженому стані і мігрує по сітці сплаву. Для електрон-іонної області ($x > 5$ моль.% Ag_2Se) характерна сильна взаємодія між молекулярними кластерами, результатом чого є утворення асоційованого сплаву. Функцію структурних

елементів відіграють не окремі атоми домішок, а комплекси і структурні угруповання зі структурою і складом з'єднання, що вводиться. В цій області складів можливе геометричне упорядкування домішкових атомів, тобто формування щільної упаковки сфер деформації їхніх станів в межах всього сплаву [37, 87].

Нарешті, необхідно зазначити, що для неупорядкованих систем, які характеризуються мікронеоднорідною будовою і наявністю рухомих атомів домішок, використовується модель електронної структури, яка враховує взаємодію атомів домішок з локалізованими електронами. Така взаємодія призводить до утворення конфігурацій з вищою від середнього значення концентрацією домішки в областях локалізації електрона, що знижують енергію системи. Ця ідея вперше була висловлена в роботах [87] і успішно використана для несуперечливого пояснення електронних властивостей [35, 81, 87, 121].

4.3. Температурні та частотні залежності діелектричної проникності та електропровідності скловидних сплавів в системах Ag(Hg)–As–Se(S)

У попередньому параграфі було показано, що величина діелектричної проникності сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{Se}_3\text{--As}_2\text{Se}_3$ і $\text{HgSe--As}_2\text{Se}_3$ визначається електронною і атомною поляризаціями. В сплавах халькогенідних матеріалів, структура яких складається з дипольних СО або слабозв'язаних мобільних іонів, які можуть зміщуватися на значні відстані, вклад в діелектричні втрати та дисперсію може вносити і дипольна поляризація [160, 168-169].

Крім цього, скловидні сплави характеризуються значною ($\sim 10^{18}$) концентрацією дефектних станів, тому для них можуть мати місце і діелектричні втрати дебаївського типу [160, 169]. Тим не менше, враховуючи іонно–ковалентний характер хімічного зв'язку в таких матеріалах, діелектрична проникність визначається пружними видами поляризації: електронною та іонною (атомною). Електронна пружна поляризація являється

найбільш загальним і найменш інерційним механізмом. Переважаючий вклад в поляризацію дають відносно слабо зв'язані з ядром електрони (валентні електрони).

Дослідження дисперсії діелектричної проникності ϵ для деяких складів скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–Se(S) проводилися в діапазоні частот 10^3 – 10^9 Гц і температурному інтервалі від 250 К до температур розм'якшення. Вимірювання ϵ проводились на частотах вимірювального поля, що значно перевищують частоти максвелівської релаксації для цих матеріалів.

Результати дослідження дисперсії ϵ та її температурної залежності для деяких складів систем Ag(Hg)–As–Se(S) представлені на рис. 4.5 і 4.6.

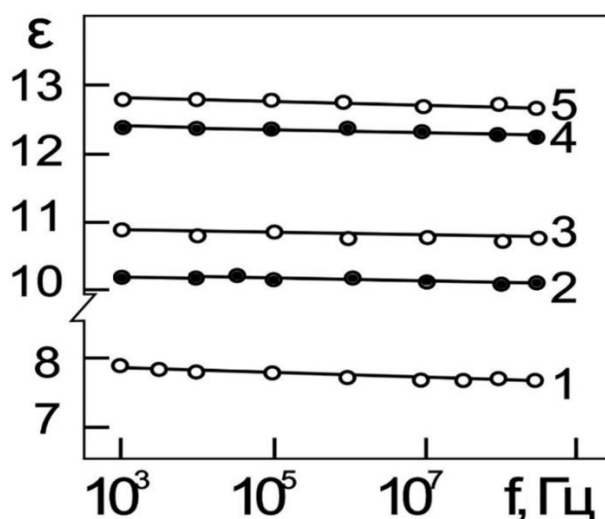


Рис. 4.5. Частотні залежності діелектричної проникності при $T=295$ К для стекол As_2S_3 (1), As_2Se_3 (2), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.07}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.93}$ (3), $(\text{Ag}_2\text{S}_3)_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ (4), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ (5).

Дослідження показали, що частотна залежність діелектричної проникності в широкому інтервалі частот практично відсутня, а тангенс діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ зменшується зі збільшенням частоти. Збільшення вмісту як HgSe, так і Ag_2Se призводить до збільшення ϵ вихідних сполук $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$.

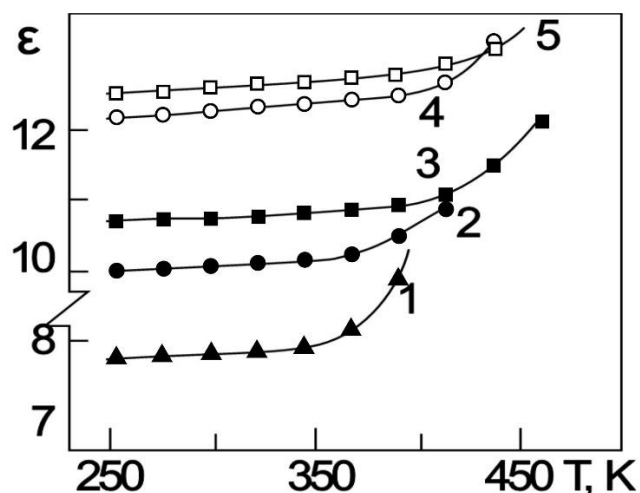


Рис. 4.6. Температурні залежності діелектричної проникності для стекол As_2S_3 (1), As_2Se_3 (2), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.07}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.93}$ (3), $(\text{Ag}_2\text{S}_3)_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ (4), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ (5).

Відсутність дисперсії діелектричної проникності та її слабка залежність від температури для області температур $T < T_g$ свідчить про те, що величина ϵ сплавів цих систем визначається в основному пружними видами поляризації—електронної і атомної. Після вимкнення електричного поля зміщена полем система зарядів за час $10^{-16} \div 10^{-17}$ с (електронна поляризація) і $10^{-13} - 10^{-14}$ с (атомна поляризація) повертається у вихідне положення, що призводить до зникнення дипольного моменту. Внаслідок малої інерційності електронної і атомної поляризацій діелектрична проникність, обумовлена цими механізмами, практично не залежить від частоти і слабо залежить від зміни температури. В матеріалах, діелектричні втрати яких визначаються R і $P_{\text{ат}}$, дисперсія ϵ відсутня до частот порядку 10^{12} Гц, а запізнення (тобто дисперсія) електронної і атомної поляризацій повинно проходити в оптичному і інфрачервоному діапазоні частот. Слабка температурна залежність діелектричної проникності $\epsilon(T)$ (рис. 4.6) при $T < T_g$ пов'язана з жорсткістю CO , що обумовлюють пружну електронну і атомну поляризації.

В області $T \leq T_g$ спостерігається значне збільшення $\epsilon(T)$, причому для більшості халькогенідних матеріалів це збільшення має експоненціальний характер і описується виразом $\frac{\epsilon(T)}{\epsilon(T_k)} \sim \exp\left(\frac{-\Delta E_\epsilon}{kT}\right)$, де $\epsilon(T_k)$ — діелектрична

проникність при кімнатній температурі, а ΔE_ε – енергія активації [160, 169-170]. Область температур розм'якшення характеризується більш лабільною структурою, в результаті чого полегшується часткова орієнтація СО або дипольних угруповань в електричному полі, що призводить до помітного росту діелектричної проникності. Така поведінка $\varepsilon(T)$ може бути пов'язана також з поляризацією, обумовленою взаємодією поля з носіями заряду [168].

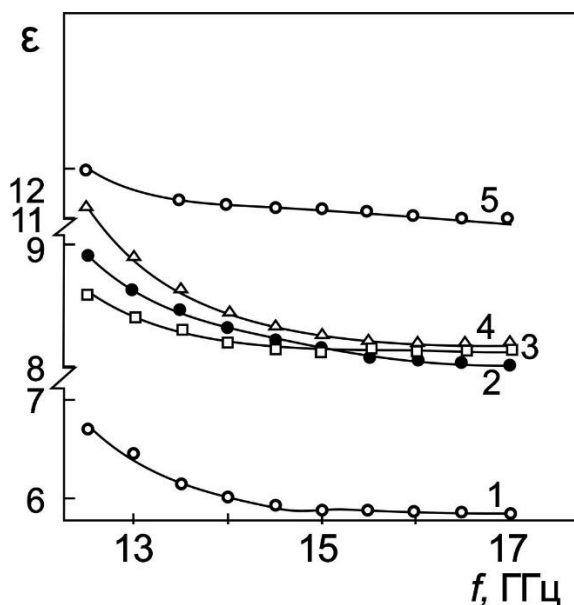


Рис. 4.7. Частотні залежності ε в СВЧ-діапазоні при $T=295$ К для стекол As_2S_3 (1), As_2Se_3 (2), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.07}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.93}$ (3), $(\text{Ag}_2\text{S}_3)_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ (4), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ (5).

Результати дослідження дисперсії діелектричної проникності в мікрохвильовому діапазоні частот представлені на рис. 4.7. Встановлено, що для досліджених складів в СВЧ-діапазоні спостерігається її незначна дисперсія. Зменшення ε вірогідно пов'язане з віддаленням вимірювальної частоти від частот максвеллівської релаксації, а зменшення – переважанням втрат провідності. Збільшення частоти призводить до незначного зменшення діелектричної проникності ε і $\text{tg } \delta$. Зменшення ε пов'язано, мабуть, з віддаленням вимірювальної частоти від частот максвеллівської релаксації. При цьому не можна виключати і роль дипольних релаксаційних втрат, викликаних

наявністю в сплавах системи Ag–As–Se слабозв'язаних іонів срібла, а також наявністю дипольних структурних угруповань типу $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$. Збільшення вмісту Ag_2Se в сплавах призводить до зростання ϵ . Так, для стекол розрізів $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_5$ ($\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$) при $T=300$ К на частоті 15 ГГц величина діелектричної проникності знаходиться в межах 6.0–11.5 одиниць. Температурна залежність ϵ в цьому частотному діапазоні незначна, причому збільшення частоти призводить до більш слабкої зміни діелектричної проникності.

Дослідження температурних залежностей діелектричної проникності в СВЧ-діапазоні показало, що для досліджуваних складів збільшення температури призводить до монотонного збільшення ϵ і $\text{tg}\delta$. Для срібловмістних сплавів збільшення діелектричної проникності при зміні температури може бути пов'язано з іонною тепловою поляризацією, що залежить від концентрації рухомих іонів срібла [168-170], а також з дипольною поляризацією, пов'язаною з утворенням в сплавах системи Ag–As–Se полярних структурних угруповань типу $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$. Тим не менше, при таких концентраціях срібла, що міститься в досліджуваних сплавах, очевидно, роль цих видів поляризації несуттєва і основну роль в діелектричних втратах відіграє електронна і атомна поляризації.

Повну електричну провідність халькогенідних матеріалів можна представити як [169, 171-174]:

$$\sigma_n(\omega, T) = \sigma_0(T) + \sigma(\omega, T), \quad (4.3)$$

де $\sigma_0(T) = c \cdot \exp\left[\frac{-\Delta E_a}{kT}\right]$ і $\sigma(\omega, T) = A(T)\omega^{S(T)}$ – провідність на постійному і змінному струмах. Результати експериментальних досліджень провідності халькогенідних стекол вказують на наступні закономірності $\sigma_n(\omega, T)$. При низьких температурах $\sigma(\omega) \sim \omega$ і не залежить від температури. При температурах $T \geq 100-150$ К показник степені S у виразі $\sigma(\omega) \sim \omega^S T^m$ зменшується

з ростом T , а значення цього показника знаходяться в межах $0.7 - 0.9$ [169, 172, 174-175]. Нарешті, при високих T спостерігається пік на залежності $\sigma(\omega)$ від температури, причому температура піку $T \sim |\ln(\omega\tau_0)|^{-1}$, де τ_0 – характерний час релаксації, що знаходиться в межах $10^{-13} \div 10^{-12}$ с.

Для теоретичної інтерпретації цих експериментальних закономірностей було запропоновано ряд моделей [169, 172, 176-177], тим не менш послідовне і несуперечливе пояснення сукупності частотно–температурних залежностей в рамках цих моделей досить складне. В огляді Лонга [172] наведені кінцеві вирази для $\sigma(\omega)$ і параметрів виразу $\sigma(\omega) \sim \omega^S T^m$.

Стекля системи Ag–As–Se при значній кількості срібла являються твердими електролітами і мають ряд корисних прикладних застосувань. В силу цього вивченню механізму переносу заряду в цих матеріалах присвячена значна кількість робіт [21, 34, 71, 76]. Основні експериментальні факти і висновки, що відносяться до ролі срібла в явищах переносу складаються з наступного. В області частот $10^3 \div 10^8$ Гц $\sigma(\omega) \sim \omega^S$, де $S=0.86$ для чистого As_2Se_3 і практично не залежить від температури. При введенні срібла $\sigma(\omega) \sim \omega^{0.7}$ незалежно від вмісту срібла, причому $\sigma(\omega)$ монотонно зростає зі збільшенням Ag, особливо при високих T і низьких ω . Показник степеня змінюється від $S=1.1$ при 80 К до 0.6 при 350 К. Температурно–частотні залежності $\sigma(\omega, T)$ і $S(T)$ в зразках зі сріблом і без нього задовільно пояснюються на основі моделі стрибкової провідності з корельованими бар'єрами [172, 174, 178]. Результати дослідження частотної залежності провідності $\sigma(\omega)$ деяких складів систем Ag–As–Se наведено на рис. 4.8 [10,12].

У досліджуваному температурному інтервалі для всіх вивчених сплавів цього розрізу залежність провідності на постійному струмі $\ln \sigma$ від зворотної температури лінійна, тобто виконується закон $\sigma_0(T) = c \cdot \exp \left[\frac{-\Delta E_a}{kT} \right]$.

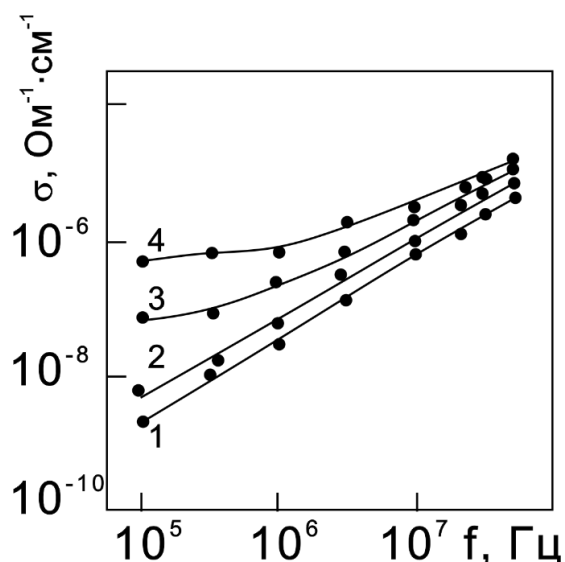


Рис. 4.8. Частотні залежності провідності на змінному струмі для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ при різних значеннях x : 1 – 0; 2 – 0.02; 3 – 0.03; 4 – 0.05.

Значення енергії активації ΔE_a і $\sigma(T)$ суттєвим чином залежать від складу сплавів і для деяких складів наведені в таблиці 4.1. Виходячи зі значень передекспоненціального фактору, значення якого для досліджуваних складів знаходяться в інтервалі $2.5 \cdot 10^3 - 1.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, можна зробити висновок, що для стекол цих систем на постійному струмі переважає провідність по делокалізованим станам [172].

Таблиця 4.1

Параметри електропровідності на змінному струмі скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--Se}$

Склад	ΔE_a , еВ	$\beta_{\text{розр}}$ T=300K	$S_{\text{розр}}$ T=300K	$S_{\text{експ}}$ T=300K	ε , 10^5 Гц	$\sigma(\omega)$, 10^5 Гц	N , см^{-3}
As_2Se_3	0.90	0.88	0.912	0.87	10.8	$1.0 \cdot 10^{10}$	$4.3 \cdot 10^{18}$
$(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.07}$ $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.93}$	0.79	0.093	0.907	0.78	12.4	$5.8 \cdot 10^9$	$8.4 \cdot 10^{18}$
$(\text{HgSe})_{0.18}$ $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.82}$	0.85	0.089	0.911	0.82	12.7	$2.1 \cdot 10^9$	$5.0 \cdot 10^{18}$

Вивчення частотних залежностей провідності показало, що в певному температурному інтервалі, який залежить від складу сплаву, повна провідність

на змінному струмі збільшується з частотою згідно співвідношення $\sigma \sim \omega^S$, де $S=0.70-0.87$. При цьому провідність на змінному струмі при низьких температурах і високих частотах слабо залежить від температури. Отримані результати вказують на стрибковий механізм провідності, при якому перенос заряду пов'язаний з переходами носіїв заряду по локалізованим станам. Залежності S і $\sigma(\omega)$ від складу сплавів дають можливість зробити висновок, що ці стани обумовлені не тільки дефектами матриці стекл (скловидні сплави за розрізом $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$), але визначаються і зміною енергетичного розподілу концентрації точкових дефектів, наприклад, D^+ і D^- , які фіксують рівень Фермі, в скловидних сплавах системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Результати дослідження температурної залежності $\sigma(\omega)$ для деяких складів системи $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$ наведено на рис.4.9.

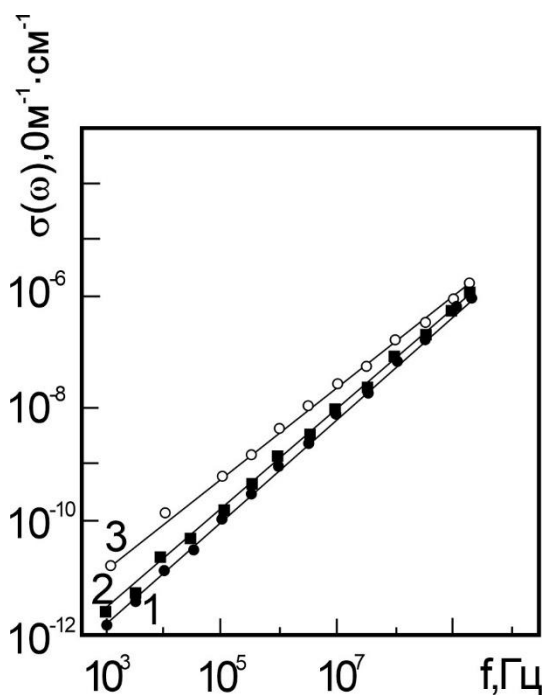


Рис. 4.9. Частотні залежності провідності на змінному струмі для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.02}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.98}$ при різних температурах: 1 – 300 К; 2 – 350 К; 3 – 400 К.

Результати робіт [44-46, 75] свідчать, що тільки частина домішкових атомів срібла приводить до зменшення ширини оптичної псевдощілини внаслідок утворення сплаву, тоді як інша частина атомів Ag призводить до

утворення станів акцепторного типу (тобто Ag^- стан знаходиться трохи вище краю валентної зони). Тому, якщо центр D^+ компенсує Ag , то відбувається реакція $[Ag^-] + [D^-] = [D^+]$ і в області малого вмісту срібла виконується умова $[Ag^-] \simeq [D^+]$, тоді при реалізації концентраційної умови може відбуватися зсув рівня Фермі до верхньої межі валентної зони. Таким чином, температурні залежності $\sigma(\omega)$ для срібловмісних складів, мабуть, пов'язані з визначальною роллю процесів з одноелектронними переходами.

4.4. Напрямки і перспективи прикладного застосування стекол систем $Ag(Hg)-As-S(Se)$ в оптичній термометрії, акусто-оптоелектроніці та для оптичного запису інформації

Питання, пов'язані з поширенням світла в напівпровідниках в області їх прозорості і дослідженням дисперсії показника заломлення, термооптичних властивостей, представляють інтерес у зв'язку зі створенням різноманітних приймачів і джерел випромінювання, розробкою напівпровідникових лазерів та вивченням нелінійних оптичних явищ.

Склоподібні напівпровідники застосовуються в електрооптиці, акустооптиці і магнітооптиці, в різного роду фільтрах, для створення градієнтних лінз і датчиків, пристроїв вводу і виводу випромінювання [17, 19-20, 22, 27, 33, 179-182]. Технологічний напрям використання ХСН в якості активних елементів різних високонадійних сенсорів фізичних величин (температури, радіації, пірометрів і т.д.), базується на представленні про температурну залежність показника заломлення скла як про нелінійну характеристику перетворення градієнта температури в градієнт показника заломлення [142, 148]. Формування заданих оптичних властивостей активних елементів (розподіл показника заломлення і двопротинезаломлення) базується на використанні ефектів механічної і структурної релаксації в склі шляхом традиційного загартування.

Прикладний напрям має в своїй основі використання фізичних ефектів, які виникають при створенні градієнту показника заломлення в матеріалі [35, 79, 179-180, 183-185].

В основі роботи теплового датчика лежить використання активного елемента, який безпосередньо сприймає променеви енергію та виготовлений з матеріалу з відомим ТКПЗ. Принцип роботи волоконно-оптичного термометра (ВОТ) полягає в реєстрації зміни пропускання термочутливого елемента (ТЧЕ), викликаній зміною вимірюваної температури системи. В якості ТЧЕ використано стекла системи As-S-Se. Завдяки високій радіаційній та хімічній стійкості, простоті одержання, можливості зміни оптичних параметрів в широкому діапазоні при зміні складу ХСН забезпечують переваги над кристалічними ТЧЕ [31-32, 179-181, 183]. В якості джерела випромінювання використовується світловипромінюючий діод на основі GaAs ІЧ-діапазону – приймача випромінювання – кремнієвий фотодіод.

Аналітичний вираз для визначення спектрального коефіцієнта термочутливості має вигляд [186-188]:

$$B(h\nu) \cdot l = \frac{\Delta\theta(h\nu, T)}{\theta(h\nu, T_0)} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \left\{ 2 \cdot \frac{n-1}{n(n+1)} \frac{dn}{dT} + l \cdot \alpha(T) \cdot \left[\frac{dS}{dT} [h\nu - E_g] - S \frac{dE_g}{dT} \right] \right\} \bigg|_{T=T_0}. \quad (4.4)$$

Отриманий вираз для спектрального коефіцієнта термочутливості дає можливість проводити прогнозований вибір матеріалу термосенсора та елементів оптопари для оптимізації їх параметрів. Нами проведені розрахунки $B(h\nu)$ для ХСН системи As-S-Se трьох складів. Параметри матеріалу сенсора, які використовувалися при розрахунках, наведені в таблиці 4.2.

За відомим значенням коефіцієнта термочутливості може бути розрахований максимальний приріст температури $\Delta T_{\max}$, який може бути зареєстрований [187].

Таблиця 4.2

Оптичні характеристики і розрахункові параметри BOT на основі стекोल системи $As_{40}S_{60-x}Se_x$

Склад	E_g , еВ при $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$	dE_g/dT , еВ/К	$E_U \cdot 10^3$, меВ	dE_U/dT , меВ К ⁻¹	dn/dT , К ⁻¹
$As_{40}S_{60}$	2.41	$-1.60 \cdot 10^{-3}$	17,7	$-0.8 \cdot 10^{-3}$	$-0,7 \cdot 10^{-5}$
$x=5$	2.34	$-1.64 \cdot 10^{-3}$	17,0	$-1.1 \cdot 10^{-3}$	$-1,13 \cdot 10^{-5}$
$x=12$	2.25	$-1.67 \cdot 10^{-3}$	15,4	$-1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Фотоструктурні перетворення ХСН призводять до зміни як оптичних і механічних властивостей, так і хімічних. Завдяки цьому світлочутливі шари (неорганічні резисти) мають різну швидкість травлення опромінених та неопромінених ділянок, що важливо з точки зору їх широкого практичного застосування. Такі резисти перспективні для запису інформації, інтерференційних картин, формування дифракційних ґраток та рельєфно-фазових голограм, що є основою виробництва оригіналів оптичних дисків, голографічних захисних елементів та елементів сенсорної техніки [22, 27-29, 31-32, 78, 184].

На рис.4.10 наведені мікрорельєфи поверхонь оптичних дисків на основі стекोल системи As–S–Se. Для одержання оптичних елементів на шарі резисту на основі $As_{0,4}S_{0,6-x}Se_x$ використовувалася спеціалізована установка форматування підкладки оптичного диску [27]. Експериментуючи з потужністю лазерного пучка на виході мікрооб'єктиву можна досягнути достатньо малої ширини пітів. Так, при потужності 4 мВт для резистів As–S–Se ширина піта становить близько 0.4 мкм, а при потужності 3 мВт – 0.28 мкм. Однак, в останньому випадку втрачається його різкість. Одержані результати цілком задовольняють вимоги «blue ray» технології [27, 28].

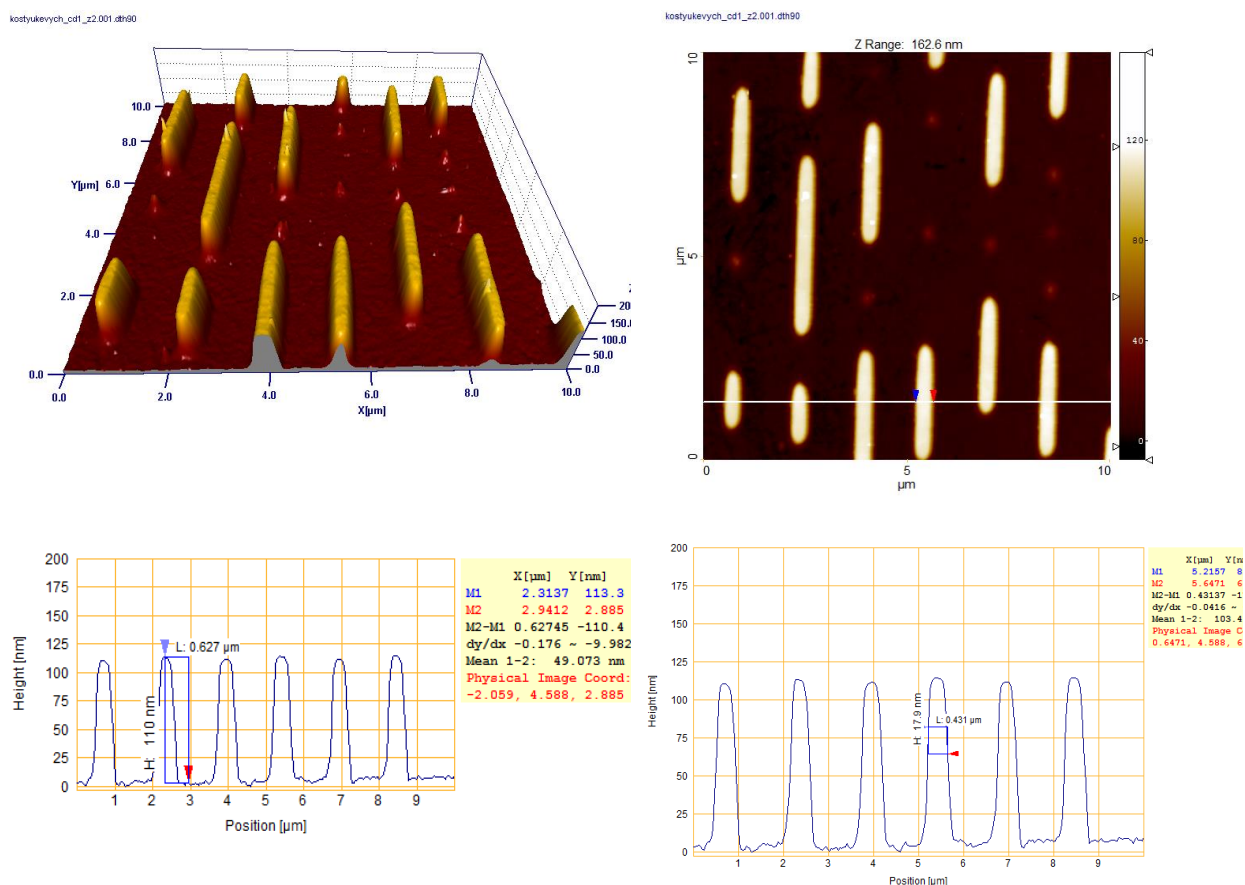


Рис. 4.10. АСМ зображення поверхні диска–оригіналу після запису даних і селективного травлення плівки As–S–Se [27].

Важливою проблемою сучасної оптоелектроніки є керування лазерним випромінюванням. Ця проблема пов'язана з пошуком нових ефективних матеріалів, які могли б використовуватися як робочі елементи пристроїв керування та модуляції. Її розв'язання дозволило б забезпечувати просторове керування, модуляцію оптичного випромінювання в широкому спектральному діапазоні, що є необхідним при використанні лазерів в таких галузях, як новітні експериментальні технології та оптичне приладобудування. Керування лазерним випромінюванням здійснюється шляхом використання електро– і акустооптичних ефектів [189-193]. Сучасні акустооптичні пристрої (АОП) класифікуються за рядом ознак [192]. Найважливішою серед них є високі значення коефіцієнта акустооптичної якості M_2 , який в першу чергу залежить від швидкості поширення ультразвукових хвиль, фотопружних постійних p_{ij} , густини та показника заломлення середовища взаємодії [191]:

$$M_2 = \frac{n^6 p^2}{\rho v^3}, \quad (4.5)$$

де p – пружнооптична постійна, v – швидкість акустооптичної хвилі, ρ – густина.

Дія акустооптичних модуляторів ґрунтується на дифракції світла на акустичній хвилі. Акустооптична дифракція світла відбувається при проходженні світла через середовище, в якому розповсюджується акустична хвиля. Акустична хвиля приводить до створення фазових оптичних ґраток за допомогою періодичної зміни показника заломлення, пов'язаного з полем механічних деформацій.

Акустооптичними дефлекторами є пристрої для керування положенням оптичного променя в просторі [191]. Акустооптична взаємодія приводить до відхилення оптичного променя на певний кут $\Delta\theta$, пропорційний частоті акустичної хвилі. Ефективність акустооптичного дефлектора значно зростає при правильному виборі розмірів акустичної і світлової хвиль.

Основним параметром акустооптичних дефлекторів є роздільна здатність, яку можна визначити як відношення максимального кута відхилення $\Delta\theta$ до кутової розбіжності оптичного променя λ/D , D – діаметр оптичного променя. Цей вираз спрощується, якщо врахувати, що $\Delta\theta = \lambda \Delta f / v$, $\tau = D/v$, тоді:

$$N = \tau \Delta f, \quad (4.6)$$

Роздільна здатність N дорівнює добутку часу проходження акустичної хвилі через апертуру оптичного променя τ на ширину смуги Δf . Очевидною перевагою досліджених халькогенідних сплавів $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Hg}_x$, є той факт, що акустооптична взаємодія для них відбувається в проміжковому режимі, в якому і можливо досягти максимальної смуги робочих частот дефлекторів [34, 179, 189-191].

Іншим важливим параметром акустооптичних скануючих пристроїв є також керуюча акустична потужність $P_{\text{ак}}$, яка залежить від властивостей середовища взаємодії [34, 190-193]

$$P_{ак} = \lambda_0^2 H / 8 L M_2. \quad (4.7)$$

Таблиця 4.3

Швидкість V і затухання $\alpha_{зв}$ УЗ-хвиль, коефіцієнт акустооптичної якості M_2
апертура оптичного променя τ , ширина смуги Δf скловидних сплавів
 $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$

Склад	Ультразвукова хвиля		$M_2, 10^{-15},$ $\text{с}^3/\text{кг}$	$\tau, \text{нс}$	$\Delta f_{\text{макс}},$ МГц
	$V, \text{м/с}$	Згасання $\alpha_{зв}, \text{дБ/см}$			
As_2Se_3	2296	4,22	444	57	13,1
$x=0.05$	2309	4,20	464	57	13,3
$x=0.18$	2360	4,61	563	55	13,6
$x=0.2$	2407	4,80	962	55	13,6

Акустооптичний дефлектор, виготовлений на основі халькогенідних стекол системи Hg-As-Se для сканування світлового променя в смузі частот $\Delta f = 17.7 \text{ МГц}$, потребує $\sim 0.1 \text{ Вт}$ управляючої потужності. Якщо врахувати втрати при перетворенні електричного сигналу в акустичну хвилю, то реальні значення управляючої потужності для дефлекторів на основі халькогенідних стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Hg}_x$ складають $1\text{--}2 \text{ Вт}$ (табл.4.3).

Звичайно акустооптична комірка – це п’єзоперетворювач, який акустично з’єднаний зі світлозвукопроводом. В розроблених АОП п’єзоперетворювач виготовлявся із монокристалічного ніобату літія.

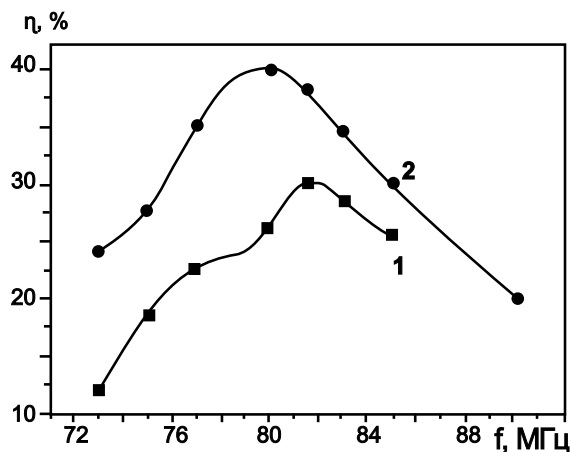


Рис. 4.12. Амплітудно–частотні характеристики АОП на основі стекел $\text{Hg}_{0.03}\text{As}_{0.455}\text{Se}_{0.515}$ (1) та $\text{Hg}_{0.1}\text{As}_{0.342}\text{Se}_{0.558}$ (2).

Амплітудно—частотні характеристики АОП на основі стекол $\text{Hg}_{0.03}\text{As}_{0.455}\text{Se}_{0.515}$ та $\text{Hg}_{0.1}\text{As}_{0.342}\text{Se}_{0.558}$ наведено на рис.4.12. Нерівномірність амплітудно—частотної характеристики складає $\sim 3\text{дБ}$.

Отже, на основі стекол систем $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Hg}_x$ можливо реалізувати АОП з наступними параметрами: максимальна смуга модулюючих частот $\sim 13,6\text{ МГц}$, дифракційна ефективність – 40%, роздільна здатність ~ 200 [34,190,192].

Висновки до розділу 4

1. Проведено аналіз залежностей «поляризація—склад» для досліджуваних розрізів, на основі якого виділено дві ділянки складів, що відрізняються структурно—хімічною будовою і діелектричними параметрами: накопичення ($0 \leq x \leq 0.05$) та наступне «зшивання» ($0.05 \leq x \leq 0.15$ та $0.05 \leq x \leq 0.2$) структурних одиниць скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ і $(\text{HgSe})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$, відповідно.

2. Встановлено, що частотна залежність діелектричної проникності стекол систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{—As—Se}(\text{S})$ в широкому інтервалі частот практично відсутня, а тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ зменшується зі збільшенням частоти. Збільшення вмісту як HgSe так і $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{S})$ призводить до збільшення діелектричної проникності ϵ вихідних сполук $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$. Відсутність дисперсії діелектричної проникності та її слабка залежність від температури для області температур $T < T_g$ свідчить про те, що величина ϵ визначається в основному пружними видами поляризації – електронної та атомної.

3. З'ясовано, що для срібловмісних сплавів збільшення діелектричної проникності при зміні температури може бути пов'язано з іонною тепловою поляризацією, що залежить від концентрації рухомих іонів срібла, а також з дипольною поляризацією, пов'язаною з утворенням в сплавах системи $\text{Ag—As—S}(\text{Se})$ полярних структурних угруповань типу $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{AsS}_{2/2}$ та $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$.

4. Встановлено, що у певному температурному інтервалі, який залежить від складу сплаву, електрична провідність збільшується з частотою згідно співвідношення $\sigma \sim \omega^S$ ($S=0.70\text{—}0.87$), причому при низьких температурах і

високих частотах вона слабо залежить від температури. Результати досліджень вказують на стрибкоподібний механізм електричної провідності, при якому перенос заряду пов'язаний з переходами носіїв заряду по локалізованим станам. Встановлено, що склоподібні сплави системи Ag-As-S(Se) володіють електронно-іонним характером провідності, причому іонна складова обумовлена переносом заряду катіонами срібла.

5. Розглянуто напрями та перспективи прикладного застосування скловидних сплавів систем Ag(Hg)-As-S(Se) в акусто-оптоелектроніці для створення акустооптичних модуляторів та дефлекторів, оптичній термометрії для створення волоконно-оптичних термометрів та для оптичному запису інформації на оптичних дисках на основі ХСН.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у формуванні краю поглинання склоподібних сплавів систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$ суттєву роль відіграє ЕФВ та різні типи розупорядкування: експоненціальна форма краю поглинання визначається ЕФВ, а його енергетичне положення і ширина – впливом температурного, структурного та композиційного розупорядкування. Виявлене зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощілини та нелінійне збільшення урбахівської енергії, викликані зростанням композиційного розупорядкування в склоподібних сплавах систем $\text{Ag(Hg)}\text{--As--S(Se)}$.

2. З'ясовано, що зміна ширини оптичної псевдощілини E_g^* зі складом визначається зміною ближнього порядку і співвідношенням енергій ковалентних зв'язків As--S(Se) і Ag(Hg)--S(Se) в скловидних сплавах. Нелінійна поведінка E_g^* від складу сплавів може бути пов'язана з перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними зв'язками та різницею електронегативностей катіонів або аніонів, пропорційних флуктуаціям електричного потенціалу. Виявлено суттєве зростання розупорядкування в срібловмісних системах, яке супроводжується збільшенням урбахівської енергії і пов'язується з додатковим розупорядкуванням, зумовленим наявністю рухливих катіонів Ag^+ , що є причиною високої іонної провідності срібловмісних скловидних твердих електролітів. Встановлено, що при заміщенні атомів Se атомами S в системах Ag--As--S(Se) урбахівська енергія збільшується більш ніж у 7 разів.

3. Температурні дослідження краю поглинання скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ виявили дві температурні області: в інтервалі температур $77\text{ K} \leq T < 300\text{ K}$ спостерігається довгохвильове зміщення експоненціального краю поглинання; при $T \geq 300\text{ K}$ температурно-спектральна поведінка краю поглинання описується правилом Урбаха. Для стекл $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ і $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ в інтервалі $77\text{ K} \leq T \leq 390\text{ K}$ спостерігається тільки

довгохвильове зміщення експоненціального краю поглинання при підвищенні температури. Відсутність урбахівської поведінки пояснюється наявністю двох складових структурного розупорядкування – статичної $(E_U)_{X,stat}$ та динамічної $(E_U)_{X,dyn}$.

4. Встановлено, що дисперсійні залежності показника заломлення скловидних сплавів систем As–S(Se)–Me, M=Ag, Hg добре описуються як за допомогою співвідношення Уемпла–Ді Доменіко, так і за допомогою оптико–рефрактометричного співвідношення (ОР), яке встановлює зв'язок між рефрактометричними параметрами (показником заломлення n і густиною ρ), шириною оптичної псевдощілини (E_g^*) , хімічним складом матеріалу (молярною масою μ і рефракцією R) та враховує дисперсію рефракції. В рамках моделі Уемпла–Ді Доменіко, за допомогою якого було розраховано енергію осцилятора, дисперсійну енергію, середнє координаційне числа та ступінь іонності зв'язку скловидних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$.

5. Концентраційні залежності показника заломлення свідчать про те, що зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та $HgSe$ в матриці As_2Se_3 показник заломлення в скловидних сплавах $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ та $(HgSe)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ нелінійно збільшується. Дослідження концентраційної поведінки показника заломлення і молярної рефракції, прогностичні розрахунки для різних структурно–хімічних схем дали можливість встановити адитивні значення рефракцій атомів, які входять у скловидні сплави $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ та $(HgSe)_x(As_2Se_3)_{1-x}$.

6. Виявлено збільшення показників заломлення досліджуваних стекол з підвищенням температури в інтервалі 77–400 К. Встановлено, що для стекол $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ спостерігається суттєва залежність температурного коефіцієнта показника заломлення (ТКПЗ) від температури, тобто dn/dT росте при підвищенні температури. Встановлено, що зі зміною співвідношення концентрацій атомів As, S(Se) і Ag можна отримати склади, для яких dn/dT набуває нульового значення. Це вказує на той факт, що варіацією хімічного складу стекол за рахунок зміни співвідношення складових dn/dT (зміна

показника заломлення за рахунок рефракції та фотопружного ефекту) можлива реалізація механізму інверсії знаку ТКПЗ.

7. Встановлено, що частотна залежність діелектричної проникності стекол систем Ag(Hg)–As–Se(S) в широкому інтервалі частот практично відсутня, а збільшення вмісту як HgSe , так і $\text{Ag}_2\text{Se(S)}$ призводить до збільшення їх діелектричної проникності. З'ясовано, що для срібловмісних сплавів збільшення діелектричної проникності при зміні температури може бути пов'язано з іонною тепловою поляризацією, що залежить від концентрації рухливих іонів срібла, а також з дипольною поляризацією, пов'язаною з утворенням в сплавах систем Ag–As–S(Se) полярних структурних угруповань типу $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{AsS}_{2/2}$ та $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$.

8. Виявлено, що у певному температурному інтервалі, який залежить від складу сплаву, електрична провідність збільшується з частотою згідно співвідношення $\sigma \sim \omega^S$ ($S=0.70\text{--}0.87$), причому при низьких температурах і високих частотах вона слабо залежить від температури. Результати досліджень вказують на стрибкоподібний механізм електричної провідності, при якому перенос заряду пов'язаний з переходами носіїв заряду по локалізованим станам. Встановлено, що склоподібні сплави системи Ag–As–S(Se) володіють електронно–іонним характером провідності, причому іонна складова обумовлена переносом заряду катіонами срібла.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шпак О.І. Вплив композиційного розупорядкування на оптико-рефрактометричні параметри скловидних халькогенідних сплавів системи Ag–As–Se / О.І. Шпак, І.П. Студеняк, І.І. Шпак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, № 4. – С. 980-984.
2. Shpak O.I. Refractometric studies of chalcogenide glasses in Ag–As–S system / O.I. Shpak, M.M. Pop, I.I. Shpak, I.P. Studenyak // Optical Materials. – 2012. – V. 35, I. 4. – P. 297-299.
3. Shpak I.I. Temperature dependence of the refractive index of glassy alloys of the As_xS_{100-x} system / I.I. Shpak, I.I. Rosola, O.I. Shpak // Journal of Applied Spectroscopy. – 2017. – V. 84, I. 1. – P. 140-143.
4. Shpak I.I. Rayleigh-Brillouin scattering in chalcogenide glasses of $(Sb_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ system / I.I. Shpak, R.M. Evich, O.I. Shpak, S.I. Perechinskij, D.I. Bletskan, Y.M. Vysochankii // Journal of Applied Spectroscopy. – 2017. – V. 84, I. 4 – P. 567-572.
5. Shpak O.I., Temperature dependence of refractive index of vitreous alloys of the Ag-As-S system / O. Shpak, I. Studenyak, I. Shpak // Physics and chemistry of solid state. – 2018. – V. 19, N. 3. – P. 234-238.
6. Шпак О.І. Дослідження впливу композиційного розупорядкування на параметри краю власного поглинання скловидних халькогенідних сплавів системи Ag-As-Se / О.І. Шпак, І.П. Студеняк // Тези 4-го семінару “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем”, Ужгород, Україна, 28 жовтня 2013, с. 32.
7. Shpak A.I. Structural disorder and optical properties of electron-irradiated $As_2S_3(Se_3)$ chalcogenide glasses / A.I. Shpak, I.I. Shpak // Proc. 6th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”, Uzhgorod, Ukraine, 17-18 November 2016, p. 64-65.
8. Shpak I.I. Optical absorption and compositional disorder in thin films of As-Sb-S(Se) / I.I. Shpak, S.J. Kunak, O.I. Shpak, M.M. Pop // XVI International conference

on physics and technology of thin films and nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15-20 May 2017, p. 310.

9. Shpak O.I. Temperature studies of optical absorption edge in $(\text{As}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{Se})_{1-x}$ ($x < 0,2$) superionic glasses. / O.I. Shpak, I.P. Studenyak. // Proc. XIII International Conference "Electronics and Applied Physics" (APHYS'2017), Kiyv, Ukraine, 24-27 October 2017, p. 119-120.

10. Шпак О. Особливості переносу заряду в суперійонних стеклах системи Ag-As-S(Se). / О. Шпак, Т. Салкус, І. Баніс, І. Студеняк // Тези наукової конференції «Фізика неупорядкованих систем», Львів, Україна, 16 жовтня 2018, с. 2998-4.

11. Kunak S. Rayleigh-Brillouin light scattering in chalcogenide glasses of the As-Sb-S / S. Kunak, I. Shpak, A. Kohutich, O. Shpak, Yu. Vysochanskii / Materials International Meeting "Clusters and Nanostructured materials" (CNM'5), Uzhgorod, Ukraine, 22-26 October 2018, p.243.

12. Шпак О.І. Температурні і частотні залежності діелектричних властивостей стекол в системах Ag-As-S(Se) / О. І. Шпак // Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (СМФХТ-2019), Ужгород (Водограй), Україна, 27-31 травня 2019, с. 240.

13. Шпак О.І. Розрахунок профілів розподілу електронних станів в області краю власного поглинання стекол Ag-As-Se / О.І. Шпак // Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (СМФХТ-2019), Ужгород (Водограй), Україна, 27-31 травня 2019, с. 244.

14. Shpak I. Structural Transformations and Optical Properties of Electron-Irradiated Glasses and Thin-Films of the As-S-Se System / I. Shpak, S. Kunak, O. Shpak, I. Studenyak // Proc. XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystem, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May 2019, p. 263.

15. Shpak O. Compositional and temperature dependence of the refractive index of new argentum-based chalcogenide glasses / O. Shpak // Proc. XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, Ukraine, 17-19 June 2020, p. 57.

16. Adam J. Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications. / J. Adam, X. Zang // Woodhead Publishing Limited. – 2014. – P. 716.
17. Andriesh A. Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics / A. Andriesh, M. Bertolotti // Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, – 1997. – P. 501.
18. Ribes M. Ion transport in chalcogenide glasses: dynamics and structure studies / M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel // J. Opt. Adv. Mat. – 2001. – V. 3, N. 3. – P. 665-674.
19. Yamane M. Glass for photonics / M. Yamane, Y. Asahara // Cambridge: Cambridge University Press – 2000. – P. 160.
20. Sanghera J. S. Active and Passive Chalcogenide Glass Optical Fibers for IR Applications / J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 256–257. – P. 6-16.
21. Венгер Е.Ф. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение / Е.Ф. Венгер, А.А. Мельничук, А.В. Стронский – К.: Академперіодика, 2007. – 284с.
22. Tsiulyanu D. Chalcogenide based gas sensors / D. Tsiulyanu, S. Marian, H-D. Liess, I. Eisele // J. Opt. Adv. Mat. – 2003. – V. 5, N. 5. – P. 1349-1354.
23. Zakery A. Optical properties and applications of chalcogenide glasses a review / A. Zakery, S.R. Elliot // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 330, I. 1-3. – P. 1-12.
24. Singh J. Advances in amorphous semiconductors / J. Singh, K. Shimakawa // London: Taylor and Francis – 2004. – P. 336.
25. Lucovsky G. Non-crystalline materials for optoelectronics / G. Lucovsky, M. Popescu. – Bucharest, INOE Publishing House, 2004. – P. 482.
26. Pedlikova J. Special glasses for infrared applications / J. Pedlikova, J. Zavadil, O. Prochazkova, D. Lezal // J. Opt. Adv. Mat. – 2007. – V. 9, No 6. – P. 1679-1682.
27. Петров В.В. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств / В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубиш – К.: Наукова думка, 2012. – 336 с.
28. Петров В.В. Надщільний оптичний запис інформації / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.М. Шанойло та ін. – К.: ІПРІ НАН України, 2009. – 282 с.

29. Петров В.В. Неорганічна фотолітографія / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.О. Костюкевич, В.М. Рубіш – К.: ІМФ НАНУ, 2007. – 195 с.
30. Popescu M.A. Non-Crystalline Chalcogenides / M.A. Popescu // Dordrecht, Boston; Academic Publishers. – 2000. – P. 377.
31. Толмачев И.Д. Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников в сенсорах и сенсорных системах / И.Д. Толмачев, А.В. Стронский // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2009. – Вып. 44. – С. 5-22.
32. Наливайко В.И. Оптические решеточно-волоноводные сенсоры на основе халькогенидных стекол / В.И. Наливайко, М.А. Пономарева // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т.126, Вып. 4. – С. 523-526.
33. Шпак А.П. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми / А. П. Шпак, В. М. Рубіш – К.: ІМФ НАНУ, 2006. – 120 с.
34. Борец А. Н. Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства, применение) / А. Н. Борец, В. В. Химинец, И. Д. Туряница, А. А. Кикинеши, Д. Г. Семак – Львов: Вища школа, 1987. – 186 с.
35. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц – М.: Мир, 1986. – 556 с.
36. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах / Г.З. Виноградова – М.: Наука, 1984. – 176 с.
37. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла / З.У. Борисова – Изд-во Ленинградского ун-та, 1983. – 344 с.
38. Kaga H. Ultrasonic Properties of Pure and Ag-Doped Amorphous Chalcogenides (As_2S_3 , As_2Se_3) / H. Kaga, S. Kashida, S. Umehara // J. of Phys. Soc. J. – 1978. – V. 44, N. 4. – P. 1208-1215.
39. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.:Мир, 1982. – 685 с.
40. Kitao M. Estimation of ionic conductivity in glassy $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Ag}$ / M. Kitao, T. Ichikawa, S. Yamada // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – V. 79, N. 1-2. – P. 205-207.

41. Patel P. Ag–As–Se glasses / P. Patel, N. Kreidl // J. Amer. Ceram. Soc. – 1975. – V. 58, N. 5-6. – P. 263-268.
42. Борисова З.У. Особенности стеклообразования в системе серебро–мышьяк–селен / З.У. Борисова, Т.С. Рыкова // ФХС. – 1977. – Т. 3, № 6. – С. 585-589.
43. Казакова Е.А. Стеклообразование в системе мышьяк–сера–серебро / Е.А. Казакова, З.У. Борисова // ФХС. – 1980. – Т. 6, № 4. – С. 389-394.
44. Коломиец Б.Т. Влияние примесей на электрические и оптические свойства стеклообразного селенида мышьяка / Б.Т. Коломиец, С.А. Лебедева, Н.А. Рогачев // ФТП. – 1974. – Т. 4, № 3. – С. 545-549.
45. Жабрев В.А. Исследования диффузии и электропроводности в халькогенидных стеклах, содержащих серебро / В.А.Жабрев, Е.А.Казакова // Физ. и хим. стекла. – 1982. – Т. 8, № 1. – С. 51-55.
46. Ichikawa T. Electrical and optical properties of amorphous $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_x$ system. / T. Ichikawa, V. Zima, T. Wagner et al. // J. Non-Cryst. Solids.– 2003. –V. 326-327. – P.159-164.
47. Mastelaro V. Structure of the Ag–As–Se chalcogenide glasses / V. Mastelaro, S. Benazeth, H. Dexpert et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – V. 151, N.1. – P. 1-12.
48. Benmore C. J. Structure of fast-ion conducting chalcogenide glasses the Ag–As–Se system / C. J. Benmore, P. H. Salmon // J. Non-Cryst. Solids. –1993. – V. 156-159. – P. 720-724.
49. Srb. S. Glassformina and variations in physical properties of the system As_2Se_3 –Hg / S. Srb, D. Lesal, Y. Misek, L. Kratena, V. Trkal // В кн.: Аморфные полупроводники. ГДР, Райнгардсбрук. – 1974. – P. 232-235.
50. Поторий М. В. Получение и исследование физико-химических свойств тройных селенидов, образующихся в системах $\text{Me}-\text{V}^5-\text{Se}$: автореф. дис. на соискание степени канд. хим. наук: ЛГУ, Львов, 1980. – 31 с.
51. Зинзиков Б.И. Фотооптические явления в полупроводниках и возможности их использования в фотонике: автореф. дис. на соискание степени канд. физ–мат. наук: 01.04.10. ЧГУ, Черновцы, 1985. – 18 с.
52. Олексеюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах $\text{Me}-\text{V}^5-$

$C^6(D^7)$ / І.Д. Олексіюк – Луцьк, Вид-во «Вежа», 1995. – 347 с.

53. Олексіюк І.Д. Квазіпотрійні халькогенідні системи / І.Д.Олексіюк – Луцьк, Вид-во «Вежа». – 1999. – Т. 1.– 168 с

54. Захаров В.П. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии / В.П. Захаров, В.С. Герасименко – К.:Наукова думка, 1976. – 280 с.

55. Červinka L. The structure of Hg-doped As_2Se_3 glasses / L. Červinka, D. Lesal, V. Trkal // J.Non.Cryst.Solids. – 1977. – V. 23, N. 2. – P. 217-228.

56. Červinka L. Topics on the structure of chalcogenide glasses / P.H Gaskell, J.M. Parker // The Structure of Non-Crystalline Materials - Proceedings of the Second International Conference, London and New York, 1982. – P. 255-285.

57. Мельниченко Т.М. Дослідження ближнього порядку стекол системи Hg–As–Se–Hg / Т.М. Мельниченко, Т.В. Сопко, П.П. Штець та ін. // Фізична електроніка. – 1991. – В. 41. – С. 8-12.

58. Parthasarathy. R. EXAFS studies of arsenic chalcogenides glasses. / R. Parthasarathy, K.J. Rao, C.N.R. Rao // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – V. 15, N. 17. – P. 3649-3655.

59. Stronski A.V. Raman spectroscopy studies of the $As_{40}S_{60-x}Se_x$ glasses / A.V. Stronski, M. Vlček, P.F. Fourier // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2001. – V. 4, N. 3. – P. 210-213.

60. Рубіш В.В. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках / В.В. Рубіш, В.М. Рубіш, Д.С. Леонов та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, № 2. – С. 417-440.

61. Ueno T. X-ray photoelectron spectroscopy of Ag- and Cu-doped amorphous As_2Se_3 and $GeSe_2$ / T. Ueno, A. Odojama // Jap. J. Appl. Phys. – 1982. – V. 21, N. 2. – P. 230-234.

62. Stronski A. Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses / A. Stronski, O. Paiuk, A. Gudymenko et al. // Ceram. Intern. – 2015. – V. 41. – P. 7543-7548.

63. Zha C. Properties and structure of Ag-doped As_2Se_3 glasses. / C. Zha, A. Smith, A. Prasad // *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* – 2007. – V. 16, N. 1. – P. 49-57.
64. Поп М.М. Дослідження мікронеоднорідної структури стекол системи As–S–Se методами КР та МБР спектроскопії / М.М. Поп, І.І. Шпак, В.М. Рубіш, С.І. Перечинський // Тез. доп. VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН–6), Чернівці, Україна, 2013. – С. 217-218.
65. Ревуцька Л.О. Дослідження структурних властивостей халькогенідних стекол As_2S_3 , легованих сріблом / Л.О. Ревуцька, О.П. Паюк, О.В. Стронський та ін. // *ОПТ.* – 2009. – Вип. 44. – С. 5-21.
66. Шпак А.П. Невпорядковані системи. Ч.П. Халькогенідні стекла та аморфні плівки. / А.П. Шпак, В.М. Рубіш, В.С. Ковтуненко та ін. – К.: ІМФ НАНУ, 2010. – 160 с.
67. Мюллер Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ / Р. Л. Мюллер // Л.: изд. ЛГУ, 1969. – 240 с.
68. Wenyan Li. Role of S/Se ratio in chemical bonding of As–S–Se glasses investigated by Raman, x-ray photoelectron, and extended x-ray absorption fine structure spectroscopies / Li Wenyan, S. Sudipta, Clara Rivero et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 5350-5358.
69. Kyriazis F. Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As–S glasses: Raman and SEM studies / F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2009. – V. 355. – P. 2010-2014.
70. Arai K. Electrical properties of silver doped As–Se glasses / K. Arai, T. Kuwahata, H. Namikawa, S. Saito // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1972. – V. 11, N. 8. – P. 1080-1089.
71. Борисова З.У. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты / З.У. Борисова, А.В. Богданова, Е.А. Казакова, Т.С. Рыкова, И.А. Соколов // *Физ. и хим. стекла.* – 1982. – Т. 8, № 5. – С. 578-581.
72. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009. – Т. 2. – 616 с.
73. Фотоника: Пер. с англ. и фр. / Под ред. М. Балкански и П. Лалемана. – М.: Мир, 1978. – 416 с.

74. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты / Ю.Я. Гуревич – М.:Наука, 1986. – 176с.
75. Tanaka K. Ionic Conduction in Glasses / K. Tanaka, P. Mijamoto, M. Itoh, E. Bychkov // *Phys.stat.sol.(a)*. – 1999. – V. 137, N. 2. – P. 317-322.
76. Tomova R. Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses / R. Tomova, R. Stoycheva–Topolova, A. Buroff // *J. Opt Adv. Mat.* – 2005. – V. 7, N. 3. – P. 1399-1406.
77. Kozicki M. Mass transport in chalcogenide electrolyte films–materials and applications / M. Kozicki, M. Mitkova // *J. Non–Cryst. Solids*. – 2006. –V. 352, N. 6-7. – P. 567-57.
78. Teteris J. Application of Amorphous Chalcogenide Semiconductor Thin Films in Optical Recording Technologies / J. Teteris, M. Reinfelde // *J. Opt. Adv. Mat.* – 2003. – V. 5, N. 5. – P. 1355-1360.
79. Риган М.Ю. Особливості одержання та структура халькогенідних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації / М.Ю. Риган, П.П. Штець, В.В. Рубіш та інші. // *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. – 2007. – Т. 9, № 3. – С. 145-156.
80. Орлюкас А.С. НЧ, ВЧ и СВЧ методы исследования супериоников. / А.С. Орлюкас, А.П. Кеженис, В.Ф. Микученис, Р.А. Вайткус // *Электрохимия* – 1986. – Т. 2, В. 5. – С. 271-283.
81. Цэндин К.Д. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / К. Д. Цэндин, Э.А. Сморгонская, Я.П. Серегин. и др. – СПб.: Наука, 1996. – 486 с.
82. Борець О.М. Оптичні властивості напівпровідників, ч.2. / О.М. Борець – Ужгород.: УЖДУ, 1973. – 112 с.
83. Zainobidinov S. Temperature effect in amorphous semiconductors / S. Zainobidinov, R.G. Ikramov, M.A. Nuritdinova et al.// *Ukr. J. Phys.* – 2008. – V. 50, N. 8. – P. 789-793.
84. Зайнобидинов С.П. Распределение плотности электронных состояний в разрешенных зонах и межзонное поглощение в аморфных полупроводниках /

- С.П. Зайнобидинов, Р.Г. Икрамов, Р.М. Жалалов и др. // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110, № 5. – С. 813-818.
85. Свечников С.В. Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в опто- и микроэлектронике. / С.В. Свечников, В.В. Химинец, Н.И. Довгошей. – К.: Наукова думка, 1992. – 294 с.
86. Лагздонс Ю.Л. В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем / Ю.Л. Лагздонс, Я.Я. Клеперис и др. – Рига, ЛГУ им. П.Стучки, 1979. – С. 97–115.
87. Аморфные полупроводники / Бродски М. – Москва: Мир, 1962. – 419 с.
88. Клява Я.Г. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах / Я.Г. Клява // ФТТ. – 1985. – Т. 27, В. 5. – С. 1350-1353.
89. Лигачев В.А. Фононные флуктуации и эффект псевдолегирования в неоднородных аморфных полупроводниках / В.А. Лигачев // ФТТ. – 1995. – Т. 37, № 11. – С. 3428-3437.
90. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids / F. Urbach // Phys. Rev. – 1953. – V. 92. – P. 1324-1326.
91. Курик М.В. Правило Урбаха в оптиці конденсованого стану / М.В. Курик // УФЖ. – 1994. – Т. 39, № 11,12. – С.1058-1062.
92. Sumi H. The Urbach-Martienssen rule revisited / H. Sumi, A. Sumi // J. Phys. Soc. Japan. – 1987. – V. 56, N. 6. – P. 2211-2220.
93. Герман Е.П. Температурно-зависящие хвосты плотности состояний в некристаллических веществах / Е.П. Герман, В.Е. Карпов, А. Б. Певцов и др. // ЖЭТФ. – 1992. – Т. 102, № 1. – С.338-351.
94. Cody D. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon / D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein // Phys. Rev. Lett. – 1981. – V.47, N. 20. – P. 1480-1483.
95. Sa-Yykanit V. Urbach tail and disorder. / V.Sa-Yakanit, H.R. Glyde // Comments Cond. Mat. Phys. –1987. –V. 13, N. 1. – P.35-48.

96. John S. Theory of electron band tails and the Urbach optical-absorption edge / S. John, C. Soukoulis, M.H. Cohen et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 57, N. 1. – P.87-91.
97. Студеняк І.П. Оптика розупорядкованих середовищ / І.П. Студеняк, М. Краньчєц, М.В. Курик – Ужгород: Говерла, 2008. – 224 с.
98. Sumi H. Urbach–Martienssen rule and exciton trapped momentarily by lattice vibrations / H. Sumi, Y. Toyozawa // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1971. – V. 31, N. 2. – P. 342-358.
99. Mahr H. Absorption band shape and Urbach rule of localized excitons / H. Mahr // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 132, N. 5. – P. 1880-1884.
100. Kranjčec M. On the Urbach rule in non-crystalline solids / M. Kranjčec, I.P. Studenyak, M.V. Kurik // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2009. – V. 355, N. 1. – P. 54-57.
101. Ravindra N.M. Cody disorder: Absorption-edge relationships in hydrogenated amorphous silicon/ N.M. Ravindra, F. Demichelis // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 32, N. 10. – P. 6591.
102. Cody G.D. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon / G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – V. 47, N. 20. – P. 1480-1483.
103. Cody G. D. Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review / G. D. Cody // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1992. – V. 141. – P. 3-15.
104. Phillips J.C. Structural model of two-level glass states/ J.C. Phillips // *Phys. Rev.* – 1981. – V. 24B, N. 4. – P. 1744-1750.
105. Studenyak I.P. Urbach absorption edge and disordering processes in As_2S_3 thin films / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.M. Pop // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2011. – V. 357, N. 22–23. – P. 3866-3869.
106. Anderson P.W. Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors / P.W. Anderson // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – V. 34, N. 15. – P. 953-955.
107. Искра В.Д. Междузонное оптическое поглощение в неупорядоченных полупроводниках с учетом многофононных эффектов / В.Д. Искра // *Изв. вузов.сер. "Физика".* – 1980. – Т. 23, № 3. – С. 39-45.

108. Искра В.Д. К вопросу о промежуточном порядке и междузонном оптическом поглощении / В.Д. Искра // Одиннадцатое совещ. по теории полупроводников, Ужгород, 1983. – С. 232-233.
109. Гельмонт Б.Л. О правиле Урбаха / Б.Л. Гельмонт, В.И. Перель, И.М. Ясиевич // Физ. тверд. тела. – 1983. – Т. 25, № 3. – С. 727-733.
110. Ihm J. Urbach tails and structure of chalcogenide glasses / J. Ihm // J. Phys. C: Sol. State Phys. – 1985. – V. 18, N. 4. – P. 4741-751.
111. Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors / J. Tauc.// London and New York: Plenum Press. – 1974. – 441 p.
112. Shpak I.I. Optical constants of electron-irradiated As₂S₃ chalcogenide glasses / I.I. Shpak, M. Kranjčec, I.P. Studenyak // J. Opt. Adv. Mat. – 2005. – V. 7, N. 4. – P. 2017-2020.
113. Студеняк И.П. Оптические, диэлектрические свойства и фазовые переходы в кристаллических халькогенидах Cu₆PS₅I(Br,Cl) и SbSi: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.10 «Физика полупроводников и диэлектриков» / Студеняк Игорь Петрович; УжГУ. – Ужгород, 1985. – 16 с.
114. Курик М.В. Экспериментальная оценка константы экситон-фононного взаимодействия / Курик М.В. // ФТТ. – 1991. – Т. 33, № 2. – с. 615-618.
115. Zunger A. Structural Origin of Optical Bowing in Semiconductor Alloys / A. Zunger, J.E. Jaffe // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 51, N. 8. – P. 662-665.
116. Dow J. D. Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edges / J. D. Dow, D. Redfield // Phys. Rev. B. – 1972. – V.5, N 2. – P. 594–610.
117. Skettrup T. Urbach's rule derived from thermal fluctuations in the band-gap energy / T. Skettrup // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 18, N. 6. – P. 2622-2631.
118. O'Leary S.K. Optical absorption in amorphous semiconductors / S.K. O'Leary, K. Stephen, S. Zukotynski et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, N. 11. – P. 7795-7797.
119. Anderson P.V. Model for the electronic structure of amorphous semiconductors. / P.V. Anderson // Phys. Rev. Lett. – 1975. – V. 34, N. 15. – P. 953-955.

120. Пихтин А.Н. Оптические переходы в полупроводниковых твердых растворах / А.Н. Пихтин // ФТП. – 1977. – Т. 11, № 3. – С. 425-455.
121. Бонч–Бруевич В.Л. Вопросы электронной теории неупорядоченных полупроводников / В.Л. Бонч–Бруевич // УФН. – 1983. – Т. 140, В. 4. – С. 583-637.
122. Van Vechten J.A. Electronic structure of semiconductors alloys / J.A. Van Vechten , T.K.Bergstresser // Phys.Rev.B: Solid state. –1970. –V.1, N. 8. – P. 3351-3358.
123. Shimakawa K. On the compositional dependence of the optical gap in amorphous semiconductors alloys / K. Shimakawa // J. Non–Cryst. Solids. – 1981. – V. 43, N. 2. – P. 229-244.
124. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках / Б. Ридли – М.: Мир, 1986. – 304 с.
125. Richardson D. The origins energy bowings in substitutional semiconductors alloys / D. Richardson, R. Hill // J. Phys. C: Solid State Phys. –1972. – V. 5, N. 8. –P. 321–327.
126. Иоффе Б. Т. Рефрактометрические методы химии. 2–е изд. перераб. и доп. / Б. Т. Иоффе – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
127. Zakis J.K. Temperature dependence of the absorption edge in crystalline and vitreous As_2S_3 / J.K. Zakis, H. Fritzche // Phys. Stat. Solid. (B). – 1974. – V. 64, N. 1. – P. 123-130.
128. Ванштейн И.А. О применимости эмпирического соотношения Варшни для температурной зависимости ширины запрещенной зоны / И.А. Ванштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 6. – С. 996-998.
129. Manoogian A. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / A. Manoogian, J.C. Woolley // Can. J. Phys. – 1984. – V. 62. – P. 285-287.
130. Pässler R. Semi–empirical descriptions of temperature dependences of band gaps in semiconductors / R. Pässler // Phys. Stat. Sol. (b). – 2003. – V. 236, N. 3. – P. 710-728.

131. O'Donnell K.P. Temperature dependence of semiconductor band gaps / K.P. O'Donnell, X. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58. – P. 2924-2926.
132. Grein C.H. Temperature dependence of the Urbach optical absorption edge: A theory of multiple phonon absorption and emission sidebands / C.H. Grein, S. Jonh // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39, N. 8. – P. 1140-1151.
133. Varshni Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / Y.P. Varshni // *Physica.* – 1967. – V. 34, N. 1. – P. 149-154.
134. Ванштейн И.А. Особенности проявления правила Урбаха в стеклообразных материалах / И.А. Ванштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортон // *Физика и химия стекла.* – 1999. – Т. 25, В. 1. – С. 70-81.
135. Борец А.Н. Соотношение между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ / А.Н. Борец // *Укр. физ. журн.* – 1980. – Т. 25, № 4. – С. 680-684.
136. Борец А.Н. О взаимосвязи псевдощели, показателя преломления и энергии плазменных колебаний в некристаллических и кристаллических полупроводниках и диэлектриках / А.Н. Борец // *Укр. физ. журн.* – 1983. – Т. 28, № 1. – С.134-1350.
137. Борец А.Н. Об оптико–рефрактометрической закономерности для неметаллических изотропных веществ. / А.Н. Борец // *Укр. физ. журн.* – 1983. – Т. 28, № 9. – С.1346-1350.
138. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия / С.С. Бацанов. – М.: Высшая школа, 1976. – 304 с.
139. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии // С.С.Бацанов. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 240 с.
140. Бацанов С.С. Электроотрицательность и химическая связь / С.С. Бацанов.– Новосибирск: Наука, 1962. – 151 с.
141. Бальмаков М.Д. Рефракции атомов халькогенидных стеклообразных полупроводников / М.Д. Бальмаков, М.С. Гутенев, Л.А. Байдаков // *Физ. и хим. стекла.* – 1977. – Т. 3, № 5. – С. 537-539.

142. Ерохин А.И. Температурная зависимость показателя преломления в конденсированных средах / А.И. Ерохин, Н.В. Марачевский, Ф.С. Файзуллов // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 74, № 4. – С. 1336-1341.
143. Quelle F.W. Thermal Distortion of Diffraction-Limited Optical Elements / F.W. Quelle // Appl. Opt. – 1966. – V. 5, N. 4 – P. 633-637.
144. Tsay Y.F. Theory of temperature derivative of the refractive index in transparent crystals / Y.F. Tsay, D. Bendov, S.S. Mitra // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8, N. 6. – P. 2688-2696.
145. Waxler R.M. The Effect of Temperature for Pressure on the Refractive Index of Some Oxide Glasses / R.M. Waxler, G.M. Gleek // J. Res. Nat. Bur. Stand. A. – 1973. – V. 77A, N. 6. – P.755-763.
146. Росола И.И. Термооптические свойства и поляризуемость халькогенидных стекол / И.И.Росола, И.И.Шпак // УФЖ. – 1989. – Т. 34, № 3. – 361-364.
147. Шпак И.И. Электронная поляризуемость стеклообразных сплавов системы Ge–As–S / И.И.Шпак, З.П.Гадьмаши, И.И.Росола // Физика и химия стекла. – 2001.– Т. 27, № 6. – С.796-799.
148. Березина Е.Е. Релаксация показателя преломления оптических стекол / Е.Е. Березина, Р.Б. Лебедева // ФХС. – 1988. – Т. 14, № 6. – с.858-866.
149. Ota R. Thermal expansion coefficient and glass transition temperature for As–Se glasses / R. Ota, M. Kunugi // J.Ceram.Soc. Jap. – 1973. – V. 81, N. 934. – P. 228-231.
150. Заячковский М.П. Тепловое расширение стекол системы Ge–As–S–J / М.П. Заячковский, И.И. Росола, В.В. Химинец, Д.В. Чепур // Укр. физ. журн. – 1983. – Т. 28, № 7. – С.1060-1063.
151. Ota R. Elastic properties of $As_2Se_3 - X$ ($X=Se, Te$) and $As_2S_3 - As_2Se_3$ glasses / R. Ota, N. Soga, M. Kunugi // J.Soc. Mater. Sci. Jap. – 1973. – V. 22, N. 237. – P. 567-561.
152. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов / Т. Нарасимхамурти. – М.: Мир, 1984. – 624 с.

153. Щавелев О.С. Метод оценки термооптических постоянных Р и Q стекол / О.С. Щавелев, В.М. Митькин, В.М. Бабкина, Н.Н. Бункина // ОМП. – 1974. – № 7. – С.73-74.
154. Samanta G.A. Temperature and pressure dependence of the dielectric const of semiconductors / G.A. Samanta. – Phys. Rev. B. – 1983. – V. 27. – p. 3494-3505.
155. Wemple S.H. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials / S.H. Wemple, M.Di Domenico // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3, N. 4. – P. 1338-1351.
156. Wemple S.H. Refractive-index behaviour of amorphous semiconductors and glasses / S.H. Wemple // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 7, N. 8. – P. 3767-3777.
157. Ayo G. Refractive index for chalcogenide glasses over wide range compositions / G.Ayo, A.M. Efimov, V. F. Kokorina // J.Non-Cryst. Solids. – 1987. – V. 3, N. 27. – 299-307.
158. Гутенев М.С. Диэлькометрические свойства и структура стекол систем As–S и As–Se / М.С. Гутенев // ФХС. – 1985. – Т. 11, № 3. – С. 311-318.
159. Ефимов А.М. Диэлектрические свойства и строение халькогенидных стекол систем мышьяк–селен и мышьяк–сера / А.М. Ефимов, В.А. Харьюзов // В сб.: Стеклообразное состояние., Л.: Наука. – 1971. – С. 370-373.
160. Гутенев М.С. Диэлектрические свойства и структура стекла. / М.С. Гутенев – СПб.:Изд-во Политех. унив-та, 2010. – 292 с.
161. Carini G. Acoustic properties and diffusion in superionic glasses / G. Carini, M. Cutroni, M. Federico et al. // Phys.Rev.B. – 1984. – V. 30, N. 12. – P. 7219-7224.
162. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул / А. Н. Верещагин. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
163. Лидоренко Н.С. Диэлектрическая проницаемость твердых электролитов и переход в сверхионное состояние / Н.С. Лидоренко, В.Е. Зильберварг, Э.Л. Нагаев // ЖЭТФ. –1980.– Т. 78, № 1. – С. 180-188.
164. Elliot S.R. Defect pairing and the efect on a.c. conductivity in chalcogenide glasses / S.R. Elliot // J. Non-Cryst. Solids. – 1980. – V. 35–36, N. 2. – P. 993-998.
165. Kastner M. Defect chemistry and states in the gap of lone-pair semiconductors /

- M. Kastner // J. Non-Cryst. Solids. – 1978. – V.31, N. 1. – P. 223-240.
166. Кошкин В.М. Электронные состояния примесей в полупроводниковых стеклах / В.М. Кошкин, Ю.Р. Забродский, В.С. Герасименко // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6, № 1. – С. 40-45.
167. Бочков Е.А. Локальное окружение примесных атомов железа в диэлектрических и ионнопроводящих стеклах системы серебро–мышьяк–селен / Е.А. Бочков, Ю.Г. Власов, Б.Л. Селезнев и др. // ФТТ. – 1989. – Т. 32, В. 4. – С. 248-250.
168. Гутенев М.С. Дисперсия диэлектрической проницаемости халькогенидных стекол в широком диапазоне частот / М.С. Гутенев // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9, № 3. – С. 291-300.
169. Рубіш В.М. Механізми переносу заряду і поляризації халькогенідних стекол з великим вмістом срібла / В.М. Рубіш // Наук. вісник Ужгород. ун–ту. Серія Фізика. – 2002. – В.12. – С.64-68.
170. Викторовский И.В. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости соединений As_2Se_3 , As_2S_3 , $TlAsSe_2$, $TlAsS_2$ в стеклообразном состоянии / И.В. Викторовский, М.С. Гутенев // Вестник Ленингр. ун–та. – 1975. – №16. – С.97-99.
171. Elliot S.R. A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses / S.R. Elliot // Phil. Mag. – 1977. – V. 36, N. 6. – P. 1291-1304.
172. Long A.R. Frequency–depedent loss in amorphous semiconductors / A.R. Long // Adv. Phys. – 1982. – V. 31, N. 5. – P. 553-637.
173. Shimakawa K. On the temperature dependence of a.c. conduction in chalcogenide glasses / K. Shimakawa // Phil. Mag. – 1982. – V. 46, N. 2. – P. 123-125.
174. Hirata K. Temperature dependence of a.c. conductivity in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_x$ / K. Hirata, M. Kitao, S. Yamada // J. of Phys. Soc. Jap. – 1983. – V. 52, N. 4. – P. 1317-1323.
175. Shimakawa K. Influence of silver additive on electronic and ionic in amorphous As_2Se_3 / K. Shimakawa, S. Nitta, M. Mori // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 18, N. 6. – P. 4348-4352.

176. Breitchwerdt K.G. Microwave electrical conductivity and structure of chalcogenide glasses / K.G. Breitchwerdt, J. Hafner // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1980. – V. 35–36, N. 2. – P. 993-998.
177. Shimakawa K. Localized gap states in amorphous semiconductors estimated by dielectric relaxation / K. Shimakawa, S. Nitta, M. Mori // *Phys. Rev. B*. – 1977. – V. 16, N. 10. – P. 4519-4523.
178. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов / А. Лидьярд. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 222 с.
179. Химинец В.В. Халькогенидные стекла перспективные материалы для квантовой электроники III. Возможности практического применения / В.В. Химинец // *Квантовая электроника*. – 1983. – В. 25. – С. 63-76.
180. Чалий Д.О. Халькогенідні стекла для високонадійних сенсорів температури / Д.О. Чалий, М.О. Шпотюк // *Вісник національного університету «Львівська політехніка»*. – 2012. – № 734: Електроніка. – с. 17-20.
181. Chychura I.I., Turianysia I.I., Kozusenok O.V. Transmission characteristic of fiber optic temperature sensor with the chalcogenide glasses sensing element / I.I. Chychura, I.I. Turianysia, O.V. Kozusenok // *J. Opt. Adv. Mat.* – 2019. – V. 21, N. 1-2. – P. 48-53.
182. Shpotyuk O.I. Radiation-induced effects in chalcogenide vitreous semiconductors. Semiconductors and semimetals / O.I. Shpotyuk // Elsevier Academic Press, Amsterdam, Boston, London. – 2004. – P.498.
183. Химинец В.В. Халькогенидные стекла перспективные материалы для квантовой электроники. II. Физико-химические параметры и свойства стеклообразных материалов / В.В. Химинец // *Квантовая электроника*. – 1983. – В. 24. – С. 84-97.
184. Любин В.М. Фотоструктурные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их применение / В.М. Любин // *Успехи научной фотографии*. – 1980. – Т.20. – С. 66-71.
185. Мезенов А.В. Термооптика твердотельных лазеров / А.В. Мезенов, Л.Н. Сомс, А.И. Степанов – Л.: Машиностроение, 1986. – 199 с.

186. Туряниця І.І. Чутливий елемент волоконно–оптичного датчика температури, його виготовлення і оптимізація характеристик / І.І. Туряниця, О.В. Козусенок, І.І. Чичура // Науковий вісник УжНУ, серія Фізика. – 2013. – В. 33. – С. 175-180.
187. Туряниця І.І. Порогові параметри чутливого елемента волоконно–оптичного датчика температури (ВОДТ). / І.І. Туряниця // 36. тез доповідей. XII Міжн. Наук.–техн. Конф. «Приладобудування: стан і розвиток, перспективи», Україна, Київ, НТУУ «КПІ», 2013, С.169.
188. Туряниця І.І. Чутливий елемент волоконно–оптичного датчика температури на основі халькогенідних стекол системи Ge–Sb–Se / І.І. Туряниця, О.В. Козусенок // Науковий вісник УжНУ, серія Фізика. – 2016. – В. 19. – С. 175-180.
189. Warner A.W. Miniature Acoustooptic Modulators for Optical Communications / A.W. Warner, D.A. Pinnow // IEEE J. Quantum Electronics. – 1973. – V. QE–9, N. 12. – P. 1155-1157.
190. Янг Э.Х. Расчет акустооптических устройств / Э.Х. Янг, Я.О. Шикай // ТИИЭР – 1981. – Т. 69, № 1. – С. 61-76.
191. Магдич Л.Н. Акустооптические устройства и их применение / Л.Н. Магдич, В.Я. Молчанов. – М.: Сов. радио, 1978. –112 с.
192. Данилов В.В. Классификационный анализ акустооптических устройств управления лазерным пучком / В.В. Данилов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2000. – № 2–3. – С. 52-59.
193. Поляков Ю.В. Критерии отбора стеклообразных халькогенидных материалов для использования в акустооптических устройствах / Ю.В. Поляков, З.Г. Маковская, С.А. Дембовский и др. // Изв. АН СССР Неорган. материалы. – 1981.–Т. 17, №7. – С. 1166-1171.