

**В. Міца, О. Фегер, Р. Голомб, В. Ткач,  
М. Іванда, О. Міца, С. Петрецький**

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ  
АНОМАЛІЙ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ТА  
НИЗЬКОЧАСТОТНИХ РАМАН СПЕКТРІВ  
ШИРОКОЗОННИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ  
ДЛЯ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ СИЛОВОЇ ОПТИКИ**

**Ужгород - 2019**

УДК 536.21-033.5(0.064)

В 40

**Монографія: «Взаємозв'язок низькотемпературних аномалій теплопровідності та низькочастотних Раман спектрів широкозонних халькогенідних стекел для оптичних покриттів силової оптики».** В.Міца, О.Фегер, Р.Голомб, В. Ткач, М.Іванда, О.Міца, С.Петрецький / за редакцією Міца В.// Вид-во «Рік», Ужгород, 2019.- 152 С.

**Структура і обсяг монографії.** Монографія складається зі вступу, 5-х розділів, загальних висновків, містить 85 рисунків, 18 таблиць та перелік цитованої літератури з 135 найменувань. Загальний обсяг монографії становить 152 сторінок.

**Рецензенти:**

доктор фізико-математичних наук, професор

**Маслюк Володимир Трохимович,**

Інститут електронної фізики НАН України,

завідувач відділу.

доктор фізико-математичних наук, професор,

**Рубіш Василь Михайлович,**

Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України,

директор;

Публікується згідно рішення Вченої Ради Ужгородського національного університету, Протокол № 3 від 21 лютого 2019 року.

ISBN 978-617-7692-27-9

© ТОВ «РІК-У», 2019

## АНОТАЦІЯ

Монографія присвячена комплексному дослідженню концентраційних (координаційних) особливостей температурної залежності теплопровідності  $k(T)$ , у широкозонних халькогенідних стеклах в температурному інтервалі від 2,5 до 100 К, для пошуку складів стекол з високою теплопровідністю і суцільно ув'язаною матрицею структури для силової оптики.

В оглядовій частині монографії наведено стислі відомості про низькотемпературну теплопровідність некристалічних матеріалів, т.зв. універсальні аномалії залежностей  $k(T)$  стекол в області гелієвих температур. Розглянуто приклади відхилення від універсальних аномальних властивостей  $k(T)$  деяких халькогенідних стекол в області «плато». Приведено дані про надлишкові низькочастотні коливання та пік густини коливних станів у некристалічних матеріалах. У рамках топологічно-кластерної концепції Торпа-Філіпса розглянуто **координаційні** залежності пружних модулів. **Оригінальні** дані авторів отримані на основі комплексу передових методик з дослідження структури, складу та властивостей халькогенідних некристалічних напівпровідників приведені в другому і **третьому** розділах. Зокрема, дослідження структури халькогенідних некристалічних напівпровідників проводилося за допомогою раманівської спектроскопії. Дослідження відсоткового атомарного складу аморфних плівок проводилося методами синхротронної та рентгенофотоелектронної спектроскопії, концентраційний профіль елементів плівок визначався методом вторинної іонної мас-спектроскопії. Дослідження імпульсної променевої стійкості проводилося методом лазерного пробую плівок. Коефіцієнт теплопровідності та залежність  $k(T)$  у діапазоні гелієвих температур вимірювалися динамічним методом.

При фіксованій температурі, зростання  $z$  супроводжується зсувом низькочастотного (бозонного) максимуму в стеклах  $As_yS_{100-y}$  у високочастотну область спектра від  $19 \text{ см}^{-1}$  ( $z=2,1$ ) до  $26 \text{ см}^{-1}$  ( $z=2,4$ ) і супроводжується зниженням інтенсивності низькочастотного максимуму. Ріст

пружних модулів з ростом  $z$  узгоджується з положеннями топологічно-кластерної концепції – про зростання зв'язності структури стекел внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одновірних кластерів у шарувато-ланцюгові при наближенні до складу  $As_{40}S_{60}$ ,  $z=2,4$ , (перехід  $1D-2D$ ). Дослідження  $k(T)$  стекел розрізу  $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$  показало, що при 100 К найбільше значення  $k=0,084$  (Вт/К×м) має склад  $(As_2S_3)_{20}-(GeS_2)_{80}$  у порівнянні з  $c-GeS_2$  –  $k=0,080$  (Вт/К×м). Для  $c-Ge_2S_3$  –  $k=0,098$  (Вт/К×м). Методом Раман спектроскопії виявлено, що при введенні невеликої кількості  $c-As_2S_3$  у матрицю структури  $c-GeS_2$  вона зшиває структуру, а при  $x>20\%$  починають виникати нанокристалічні включення реальгару та парареальгару, які **розрихлюють** матрицю структури одночасно, понижуючи пружні модулі, теплопровідність і променеву стійкість.

У роботі описується явище гістерезису низькотемпературної залежності  $k(T)$ , вперше виявлене авторами в  $c-As_2S_3$ . Гістерезис проявляється у процесі дослідження залежності  $k(T)$   $c-As_2S_3$  при охолодженні зразка з подальшим нагріванням у температурній області від 11 до 60 К зі швидкістю  $v_2=6,9\times 10^{-3}$  К/с після охолодження з  $v_1=6,4\times 10^{-3}$  К/с. На різницевих спектрах ( $k(T)$ - нагрівання мінус  $k(T)$ - охолодження) енергетичне положення максимуму  $\Delta k(T)$  добре узгоджується з положенням максимуму «бозонного піку» в  $c-As_2S_3$  у шкалі  $g(\omega)/\omega^2$ . При дослідженні  $\Delta k(T)$  у процесі охолодження було зафіксоване і раніше відоме для стекел «плато», протяжність якого сягає від 3,6 до 10,7 К. Квантово-механічними теоретичними розрахунками низькочастотних коливань кластерів  $As_nS_m$  показано, що наднизькочастотні квазілокалізовані коливання виникають при поступовій жорсткій точковій фіксації кільця  $As_6S_{12}H$  і розміщені в області «плато», де  $k(T)\approx const$ : 7,7  $см^{-1}$  (1 фіксація); 4,8  $см^{-1}$  (2 фіксації); 2,0  $см^{-1}$  (3 фіксації); 3,7  $см^{-1}$  (4 фіксації). Такі коливання в існуючих моделях можуть служити джерелом резонансного розсіювання фононів і спричиняти відому універсальну слабку залежність  $k(T)$  в області «плато».

Вище «плато», а саме від 10,7 до 111 К для двох незалежних циклів охолодження залежність  $k(T)$  в  $c-As_2S_3$  проявляє лінійну залежність, що

було теоретично передбачено для халькогенідних стекол у моделі «перескокового механізму» теплопровідності некристалічних твердих тіл. Квантово-механічними розрахунками показано, що вклад у залежність  $k(T)$  вище «плато» і «бозонний пік» вносять торсійні коливання, кільцевих і розгалужених кластерів  $As_nS_m$ , починаючи з енергій (частот) 1 меВ ( $8\text{ см}^{-1}$ ).

Також зафіксовано гістерезис  $k(T)$  при охолодженні та нагріванні бінарного  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  зі швидкістю  $v_3=8,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$ . Однак залежність  $k(T)$  в області «плато» вже не є універсальною характеристикою для бінарних стекол і близькою до  $k(T)\approx\text{const}$ , а демонструє від'ємний «N-подібний» характер, відомий у цій області для  $k(T)$  потрійних халькогенідних стекол. Від'ємна «N-подібна» область займає температурний інтервал від 10 до 40 К і зсунута в область високих температур, порівняно з областю «плато» у  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  (3,6-10,7 К). Різницевий спектр  $\Delta k(T)$  в  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  відносно  $\Delta k(T)$   $c\text{-As}_2\text{S}_3$  також зсунутий в область більших енергій. Таке зміщення корелює із високочастотним зміщенням бозонного максимуму,  $\nu_B$  ( $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ ) =  $33\text{ см}^{-1}$  порівняно з  $\nu_B$  ( $c\text{-As}_2\text{S}_3$ ) =  $26\text{ см}^{-1}$ . Дослідження залежності  $k(T)$   $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  при зменшенні швидкості нагрівання і охолодження в 2,5 рази від  $v_3=8,3\times 10^{-3}$  до  $v_4=3,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$  показали, що гістерезис  $k(T)$  в області гелієвих температур в  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  зникає. Залежності  $k(T)$  при охолодженні та нагріванні зі швидкістю  $v_4$  збігаються за формою та числовим значенням.

Скачок чисельних значень теплопровідності  $k(T)$  при фіксованому значенні температури в стеклах систем As-S,  $As_2S_3\text{-GeS}_2$ , Ge-S корелює із збільшенням швидкості ультразвуку і пружних сталей і супроводжується суттєвим зміщенням максимуму «бозонного піку» у високочастотну область спектру починаючи із середнього координаційного числа  $z=2,6$ .

Проведено порівняння розподілу елементів і характеризувано поверхню плівок для променевої оптики при переході від  $As_2S_3\text{-GeS}_2\text{-Ge}_2S_3$ , As- $Ge_2S_3$ .

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, теплопровідність, бозонний максимум, рентгенофотоелектронні спектри, променева стійкість, раманівські спектри.

## ANNOTATION

The monograph is devoted to the complex study of the  $As_yS_{100-y}$  concentration (coordination) characteristics of the thermal conductivity  $k(T)$  temperature dependence in wide-band gap chalcogenide glasses at a temperature interval between 2.5 and 100 K, in order to find composition of glasses with high thermal conductivity and a high connectivity of structural matrixes for ray optics.

In the review part is the brief information about the low-temperature thermal conductivity of non-crystalline materials, containing so-called universal anomalies of  $k(T)$  dependences in the region of helium temperatures. Examples of deviations from the universal anomalies of  $k(T)$  of some chalcogenide glasses around “plateau” region are **demonstrated**. Information is given about the occurrence of excessive low-frequency vibration spectrum and the peak density of state in non-crystalline materials. Also, some question concerning the coordination dependence of elastic modules, physical properties and connectivity between the matrix and the cluster structure of glasses within the framework of the topological-cluster concept of Thorpe-Phillips is considered.

The investigations are based on a set of advanced techniques for the study of structure, composition and properties of chalcogenide glassy semiconductors. The analysis of the structure of chalcogenide non-crystalline semiconductors was carried out using Raman spectroscopy. The finding of the atomic composition percentage of amorphous films was carried out by synchrotron and X-ray photoelectron spectroscopy, and the concentration profile of the film elements was determined by the method of secondary ion mass spectroscopy. Investigation of impulse laser threshold damage of glasses and films was carried out at  $0.69 \mu\text{m}$  and duration of impulse,  $\tau = 40 \text{ ns}$ . The coefficient of thermal conductivity and the dependence  $k(T)$  in the range of helium temperatures were measured using the stationary method.

At a fixed temperature, the growing of mean coordination number  $z$  is accompanied by a shift of the low-frequency (boson) maximum in  $As_yS_{100-y}$

glasses in the high-frequency region of the spectrum from 20 cm<sup>-1</sup> ( $z = 2.1$ ) to 26 cm<sup>-1</sup> ( $z = 2.4$ ). This relates to the lowering of the low-frequency maximum intensity. The increase of thermal conductivity correlates with the increasing of the ultrasound velocities and is in frame of the topological-cluster concept. The increase of the connectivity (coordination) of the structural matrixes of glasses As<sub>y</sub>S<sub>100-y</sub> with increasing  $z$  together with arsenic incorporation leads to increasing of cross-linking of one-dimensional 1D clusters (chains) to the 2D layered-chain clusters. This **occurred** for the case when composition is approaching As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>,  $z = 2.4$  (1D-2D transitions). The study of  $k(T)$  glasses along line (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> has showed that at 100 K the greatest value  $k = 0.084$  (W/K×m) has the composition (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>20</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>80</sub> compared to glass g-GeS<sub>2</sub> –  $k = 0.080$  (W/K×m). For g-Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> at same temperature  $k = 0.098$  (W/K×m). Investigation of the coordination dependence of the laser threshold damage along sections (line) As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - GeS<sub>2</sub> has shown that the highest values is for composition (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> for  $x = 10-20\%$ . Thus, the adding of a small fraction ( $x = 10-20\%$ ) of g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (in mol. %) into the the g-GeS<sub>2</sub> in such ternary glass appears as a cross-links structure. At  $x > 20\%$  in ternary glasses (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> nanocrystalline inclusions of **realgar** and **pararealgar** violate the matrix of the glassy structure, simultaneously lowering the elastic modules, thermal conductivity and radiation tolerance.

The paper describes the phenomenon of hysteresis of low temperature dependence  $k(T)$ , first discovered in chalcogenide glasses in helium temperatures. The hysteresis was found in the process of studying of the g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $k(T)$  dependence upon cooling the sample with subsequent heating in the temperature region from 11 to 60 K with rate  $v_2 = 6.9 \times 10^{-3}$  K/s after cooling with  $v_1 = 6.4 \times 10^{-3}$  K/s. In the difference curve ( $k(T)$  -heating minus  $k(T)$  -cooling), the energy position of the maximum  $\Delta k(T)$  is in good agreement with the position of the maximum of the “boson peak” in g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> on the scale  $g(\omega)/\omega^2$ . During  $k(T)$  dependence study of g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> was confirmed the existence of “plateau” whose temperature interval ranges from 3.6 to 10.7 K. The quantum-mechanical theoretical calculations of low-frequency modes of the As<sub>n</sub>S<sub>m</sub> clusters vibrations showed that the quasi-localized

vibrations arise with the gradual rigid fixation number of the  $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}$  ring and energy of low-frequency modes correlate with the “plateau” region, where  $k(T) \approx \text{const}$ :  $7.7 \text{ cm}^{-1}$  (1 fixation point);  $4.8 \text{ cm}^{-1}$  (2 fixation points);  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  (3 fixation points);  $3.7 \text{ cm}^{-1}$  (4 fixation points). Such vibrations can serve as a source of resonant scattering of phonons and cause a known universal weak dependence of  $k(T)$  around the “plateau” region.

The dependence  $k(T)$  in  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  above “plateau” from 10.7 to 111 K shows a linear temperature dependence that was theoretically predicted for chalcogenide glass in the model of the “jump mechanism” of the thermal conductivity of non-crystalline solids. Quantum mechanical calculations indicate that the contribution to the dependence  $k(T)$  above the “plateau” and “boson peak” are made by torsional type vibrations of ring, closed and branched  $\text{As}_n\text{S}_m$  clusters, appearing from energies (frequencies) of 1 meV ( $8 \text{ cm}^{-1}$ ).

Also, the hysteresis  $k(T)$  was observed during cooling and heating of binary  $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$  at rate  $v_3 = 8.3 \times 10^{-3} \text{ K/s}$ . However, the dependence  $k(T)$  in the “plateau” region for this glass is not universal characteristic typical for glasses which are close to  $k(T) \approx \text{const}$ , but demonstrates a negative “N-shaped” character known from literature, expected for  $k(T)$  in the ternary chalcogenide glasses. The negative “N-shaped” region localized at the temperature interval from 10 to 40 K is shifted to the high temperature region, in comparison with the region of the “plateau” in  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  (3.6 - 10.7 K). The difference curve of  $\Delta k(T)$  dependence in  $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$  is shifted to the region of higher energies similar like  $\Delta k(T)$  of  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ . It correlates with high-frequency position of the boson maximum  $\nu_B(g\text{-GeS}_2)$ ,  $\nu_B(g\text{-Ge}_2\text{S}_3) = 33 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_B(g\text{-As}_2\text{S}_3) = 26 \text{ cm}^{-1}$ . Investigation of the dependence of  $k(T)$  of  $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$  during decreasing of heating and cooling rate from  $v_3 = 8.3 \times 10^{-3}$  to  $v_4 = 3.3 \times 10^{-3} \text{ K/s}$  showed that the hysteresis  $k(T)$  in the region of helium temperatures in  $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$  disappears. The dependences  $k(T)$  in  $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$  for cooling and heating at  $v_4$  coincide with a position and numerical absolute value.

The jumps of the numerical absolute values of the thermal conductivity  $k(T)$  at a fixed temperature in the As-S,  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  and Ge-S glassy systems correlate with mean coordination number ( $z$ ). Increasing of the ultrasound



velocities and elastic constants is accompanied by a significant shift in the maximum of the “boson peak” in the high-frequency region of the spectrum starting from  $z = 2.7$ .

The distribution of elements and composition on the top and near surface of films for ray optics was made for films based on glasses:  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{GeS}_2$ - $\text{Ge}_2\text{S}_3$  and  $\text{As-Ge}_2\text{S}_3$ .

**Key words:** chalcogenide glasses, thermal conductivity, boson maximum, X-ray photoelectron spectroscopy, ray optics, Raman spectroscopy.

# ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	<b>12</b>
<b>РОЗДІЛ 1. Теплові властивості твердих тіл</b> .....	<b>18</b>
1.1. Теплопровідність в упорядкованих і неупорядкованих твердих тілах...	18
1.2. <b>Низькочастотні</b> коливання у некристалічних твердих тілах .....	24
1.3. Механістична модель координаційної залежності пружних модулів і зв'язності матриці структури стекол .....	28
<b>РОЗДІЛ 2. Методика експериментальних і теоретичних досліджень</b> ..	<b>32</b>
2.1. Особливості синтезу стекол та підготовка зразків для досліджень.....	32
2.2. Методика вимірювання раманівських спектрів .....	33
2.2.1. Низькочастотна раманівська спектроскопія.....	33
2.2.2. Мікрораманівська спектроскопія .....	35
2.3. Методика досліджень лазерного пробою плівок .....	35
2.4. Особливості теоретичних розрахунків низькочастотних коливних спектрів кластерів $As(Ge)_nS_m$ .....	36
2.5. Особливості дослідження концентраційного профілю елементів плівок методом вторинної іонної мас-спектроскопії .....	39
2.6. Методика досліджень рентгенофотоелектронних спектрів .....	40
2.7. Методика дослідження синхротронних рентгенофотоелектронних спектрів .....	43
2.8. Методика дослідження теплопровідності .....	44
<b>РОЗДІЛ 3. Низькотемпературна теплопровідність, ближній порядок та бозонний пік у широкозонних стеклах системи As-Ge-S</b> .....	<b>47</b>
3.1. Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол бінарної системи As-S вище «плато» .....	47
3.2. Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол «стехіометричного» розрізу $As_2S_3-GeS_3$ вище «плато».....	52
3.3. Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол системи Ge-S вище «плато».....	57

3.4. Гістерезис низькотемпературної теплопровідності і бозонний пік в склоподібному $c\text{-As}_2\text{S}_3$ .....	65
3.5. Розрахунки низькочастотних раманівських спектрів кластерів $\text{As}_n\text{S}_m$ , точково зв'язаних з матрицею структури.....	71
3.6. Гістерезис низькотемпературної теплопровідності і бозонний пік у склоподібному $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ .....	76

**РОЗДІЛ 4. Профіль розподілу елементів, склад і ближній порядок у поверхневих і приповерхневих шарах високозв'язних плівок системи Ge-As-S для променевої оптики** ..... 83

4.1. Вступні зауваження .....	83
4.2. Теплопровідність стекол системи Ge-As-S при кімнатній температурі, товщинна залежність променевої стійкості і профіль розподілу елементів плівок на їх основі.....	84
4.3. Визначення атомарного складу плівок $\text{As}5\%(\text{Ge}_2\text{S}_3)95\%$ за допомогою синхротронних та ретгенофотоелектронних спектрів .....	88
4.4. Відсотковий вміст структурних одиниць, що складають C1s та енергетичних зв'язків, що входять до складу O1s спектрів .....	93
4.5. S2p спектри та структурна координація германія по сірці .....	99
4.6. Ge3d спектри та локальне оточення германія .....	102

**РОЗДІЛ 5. Математичне моделювання спектрів пропускання частково неоднорідних плівок** ..... 109

5.1. Побудова математичної моделі профілю показника заломлення для частково неоднорідних плівок.....	109
5.2. Математичне моделювання спектрів пропускання частково неоднорідних четверть- і напівхвильових одиничних плівок .....	115
5.2.1. Математичне моделювання спектрів пропускання частково неоднорідних четвертьхвильових одиничних плівок .....	115
5.2.2. Математичне моделювання спектрів пропускання частково неоднорідних <b>напівхвильових</b> одиничних плівок.....	127

**ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ** ..... 134

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**..... 137

## ВСТУП

На протязі останніх десятиліть для силової оптики і халькогенідної фотоніки інфрачервоного діапазону, де халькогенідні стекла (ХС) мають високу прозорість, ведуться пошуки складів з високим ступенем зв'язності матриці структури і високою теплопровідністю [1-5]. При дослідженнях низькотемпературної теплоємності і теплопровідності  $k(T)$  некристалічних твердих тіл (НТТ), їх низькоенергетичних спектрів непружного розсіювання нейтронів, низькочастотних (НЧ) раманівських спектрів («бозонний пік»), спектрів далекого інфрачервоного (ІЧ) поглинання виявлена надлишкова (порівняно з дебаївською) густина коливальних станів (ГКС) в області температур 2-30 К [6-24]. Низькоенергетичні спектри коливальних збуджень НТТ суттєво відрізняються від спектрів кристалів [16]. Надлишкова ГКС проявляється в НТТ як пік, що в максимумі перевершує у декілька разів ГКС в кристалах [6, 12, 16]. В процесі дослідження  $k(T)$  НТТ було встановлено наявність особливих ділянок у  $k(T)$  [6-9]: низькотемпературної області ( $T < 1$  К), де коефіцієнт  $k$  приблизно пропорційний  $T^2$ , області «плато» ( $10 < T < 30$  К), де  $k(T)$  приблизно постійна. Природа особливості залежності  $k(T)$  в області «плато» на цей час остаточно не з'ясована [13, 20]. Область «плато» в деяких потрійних ХС є композиційно чутливою і з ростом вмісту Ge в стеклах ця область розширюється і трансформується в область з «від'ємною N-подібною» залежністю  $k(T)$  [20]. У науковій літературі існує консенсус, що в області «плато» коливні збудження, відповідальні за надлишкову ГКС, локалізовані на нанокластерах, які несуть непряму інформацію про структуру стекел у масштабах середнього порядку [16, 19, 21, 23, 24]. Топологічно-кластерна концепція [25] дає можливість розглядати еволюцію фізичних властивостей стекел через середнє координаційне число ( $z$ ) і розмірність нанокластерів, що формують середній порядок у стеклах. Широка область склоутворення в широкозонних ХС системи Ge-As-S допускає неперервну зміну властивостей при переході від потрійної до четверної локальної

координації германію і арсену по сірці відповідно [4], що є важливим для вивчення особливостей залежності  $k(T)$  і положення НЧ максимуму при зміні різних типів локальної координації і концентрації Ge. Такий підхід дає можливість виявити вплив зміни зв'язності матриці структури на поріг лазерного пробою ХС для силової оптики, оскільки зі зростанням зв'язності в стеклах, зменшується число центрів, що ініціюють лазерне пошкодження [5]. Теоретично передбачається [25], що поріг росту до більш жорсткої тривимірної (3D) сітки в ХС може відбуватися в околі  $z=2,4$  (що відповідає стехіометричному складу ХС  $c\text{-As}_2\text{S}_3$ ). В іншій структурній моделі [26] поріг перколяції до 3D структури в ХС типу  $c\text{-GeS}_2$  прогнозується при  $z=2,67$ . Найбільш доступним і достатнім для досліджень залежності  $k(T)$  в ХС можна вважати інтервал від 2,5 до 100 К, оскільки в стеклах теплопровідність досягає «насичення» при температурах понад 100 К [6-8]. Цей діапазон добре узгоджується з робочим температурним інтервалом сучасних комп'ютеризованих комплексів вимірювання теплопровідності з контрольованими швидкостями нагріву і охолодження. На основі досліджень  $k(T)$  від складу ХС та  $z$  з'являється також можливість окреслення області складів високозв'язних оптичних середовищ з високими порогами оптичного пробою для силової оптики та халькогенідної фотоніки. Для відтворюваності властивостей плівок на основі високозв'язних ХС з високою теплопровідністю для оптичних застосувань важливим є технологічність їх одержання, відтворюваність складу і структури як на поверхні так і в об'ємі плівок. Ця проблема може бути успішно вирішена при використанні сучасних підходів та методів дослідження плівок, серед яких методи синхротронної (СРФС) і рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФС) та вторинної іонної мас-спектрометрії. Вище вказане і визначає актуальність проведених досліджень.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Монографія включає дослідження в рамках **програми** National Scholarship Program of Slovak Republic (SAIA 2018-2019 years, Reg. Nr.

31821596), Інституту фізики при природознавчому факультеті університету Павла-Йосипа Шафарика в Кошицях (Словачина), програм науково-дослідницьких ДБ робіт 2017–2019 років на кафедрах інформатики та фіз.-мат. дисциплін та твердотільної електроніки Ужгородського національного університету в т.ч. відповідно до технічного завдання НДР Державного Фонду Фундаментальних Досліджень (ДФФД) Ф76/54-2018 від 04.06.2018 року: «Розробка і дослідження наноструктурованих оптичних середовищ і аморфних надграток для одноступеневого виготовлення високоефективних елементів голографії та нанооптики». Дослідження теплопровідності проводилися в лабораторії росту матеріалів і вимірювань (Materials Growth and Measurement Laboratory, MGML (див: <http://mgml.eu>). Робота була підтримана: науковим агентством грантової підтримки Міністерства освіти, науки, досліджень і спорту Словацької республіки і Словацької Академії наук (VEGA Grant No. 1/0255/19); Словацьким агентством по дослідженням і розвитку (Проект No. APVV-14-0073).

**Метою монографії** є виклад результатів вивчення впливу перебудови структури ближнього порядку при зміні складу на низькотемпературну теплопровідність  $k(T)$  і положення «бозонного піку» в ХС системи Ge-As-S. Вибір нових композицій з високою теплопровідністю і характеристика високозв'язних плівок на їх основі для променевої оптики.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі **завдання**:

- 1) Дослідити низькотемпературну теплопровідність  $k(T)$  в інтервалі від 2,5 до 100 К з контрольованою швидкістю охолодження в областях «плато» і понад «плато» склоподібного  $c$ -As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і  $c$ -Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та в стеклах систем As-S, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>, Ge-S.
- 2) Узагальнити концентраційну (координаційну) залежність та дослідити положення «бозонного піку» в залежності від

топологічної зв'язності структури, середнього координаційного числа стекол системи As-S, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> та Ge-S.

- 3) Розрахувати низькочастотний коливальний спектр кільцевих 12-членних кластерів зі с.о. AsS<sub>3/2</sub>, точково зв'язаними з основною жорсткою матрицею структури, використавши для фіксації на поверхні 12-членного кільця насичуючі атоми водню, яким поступово надавалась велика фіктивна маса.
- 4) Дослідити особливості низькочастотних коливальних спектрів для випадків розгалужених і замкнутих кластерів As<sub>n</sub>S<sub>m</sub>, Ge<sub>n</sub>S<sub>m</sub>.
- 5) Дослідити концентраційну (координаційну) залежність теплопровідності стекол As-S, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> та Ge-S. На основі цих даних вибрати високозв'язні композиції халькогенідних стекол з максимальною теплопровідністю, що перспективні для силової оптики.
- 6) На основі встановлених складів високозв'язних композицій халькогенідних стекол з високою теплопровідністю одержати тонкі плівки з товщинами, що забезпечують ефективний відвід тепла в підкладинку при дії імпульсного випромінювання та дослідити вторинні іонні мас-спектри, синхротронні і рентгенофотоелектронні спектри, визначити склад та локальну координацію атомів на поверхні і в об'ємі плівок.

**Об'єктом дослідження** є особливості явищ переносу тепла у широкозонних халькогенідних стеклах, з урахуванням концентраційних (координаційних) залежностей топологічної зв'язності матриці структури і особливостей низькочастотного раманівського спектра.

**Предметом дослідження** було обрано температурну залежність теплопровідності  $k(T)$  в стеклах системи Ge-As-S при варіації складу (змінюючи середнього числа  $\langle z \rangle$ ), з контрольованими швидкостями нагрівання і охолодження зразків в інтервалі від 2,5 до 100 К, зіставлення експериментальних результатів із теорією і окреслення області складів стекол з високою теплопровідністю та характеристика плівок на їх основі

для променевої оптики і халькогенідної фотоніки.

**Методи дослідження.** Отримані наукові результати базуються на основі використання загально визнаних експериментальних і теоретичних методик досліджень. Зокрема:

- на даних дослідження теплопровідності на установці «Система вимірювання фізичних властивостей» (Physical Property Measurement System (PPMS) із системним забезпеченням «Термічний транспорт» (Thermal Transport Option (ТТО));
- на першопринципних (*ab initio*) розрахунках, виконаних на кафедрі твердотільної електроніки та інформаційної безпеки УжНУ за допомогою програмного пакету Gaussian 09, HyperChem, із використанням ресурсів обчислювального кластеру Інституту електронної фізики НАНУ України (м. Ужгород);
- на результатах вимірювання низькочастотних Раман спектрів стекол на раманівських спектрометрах ДФС-24, DILOR-XY800;
- на дослідженнях порогів імпульсного лазерного пробою на довжині хвилі  $\lambda=0,69$  мкм, тривалістю  $\tau=40$  нс;
- на даних дослідження синхротронних та рентгенофотоелектронних спектрів плівок, що виконувалися на синхротроні Elettra, м.Трієст, Італія;
- шляхом моделювання та теоретичної інтерпретації отриманих експериментальних результатів з урахуванням сучасних можливостей фізики некристалічних напівпровідників.

**Наукова новизна результатів, отриманих у роботі, полягає в тому, що в ній уперше:**

1. Реалізовано комплексну методику режимів (охолодження/нагрівання) для досліджуваних халькогенідних стекол в області гелієвих температур, де спостерігаються залежності теплопровідності  $k(T)$  типу «плато» та понад «плато».



2. Встановлено явище гістерезису для області гелієвих температур (11-60 К) теплопровідності халькогенідних стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  для режимів охолодження  $v_1=6,4\times 10^{-3}\text{K/c}$ , нагріву  $v_2=6,9\times 10^{-3}\text{K/c}$ .
3. На прикладі халькогенідних стекол  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  встановлено вплив релаксації структури на явище гістерезису теплопровідності. Явище гістерезису  $k(T)$  при охолодженні / нагріванні зі швидкостями  $v_3=8,3\times 10^{-3}\text{K/c}$  зникає при швидкості охолодження / нагрівання  $v_4=3,3\times 10^{-3}\text{K/c}$ . Зменшення швидкості охолодження / нагрівання забезпечує релаксацію метастабільних станів у  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ .
4. Для характеристики «плато» в теплопровідності стекол при гелієвих температурах і бозонного піку в стеклах як елемент структури середнього порядку, точково зв'язаний з матрицею структури скла, запропоновано кільцеподібні кластери, топологічно подібні фрагментам структури кристала-аналога.

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

1. Отримані залежності теплопровідності від середнього координаційного числа можуть слугувати критерієм для відбору складів халькогенідних стекол з високою теплопровідністю для променевої оптики і халькогенідної фотоніки.
2. Запропонований спосіб термічного розпорощення і складу на основі високозв'язних стекол з високою теплопровідністю для формування променевостійких оптичних покриттів з малою перехідною областю «плівка–підкладина».

## РОЗДІЛ І

### ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

#### 1.1 . Теплопровідність в упорядкованих і неупорядкованих твердих тілах

З класичної наукової літератури відомо [12], що теплопровідність – це перенесення теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їхнього теплового руху. Перенесення тепла в речовині відбувається від більш нагрітої до менш нагрітої частин речовини, а механізм визначається агрегатним станом [12]. У рамках закону теплопровідності Фур'є, при кількісному і спрощеному опису здатності проводити тепло, вводять коефіцієнт теплопровідності  $k$ , який у стаціонарному режимі перенесення тепла від однієї грані паралелепіпеда до іншої, зв'язує потік енергії з градієнтом температури [12]:

$$\Delta Q = -k \text{grad} T, \quad (1.1)$$

де  $\Delta Q$  – вектор потоку тепла – кількість енергії, що проходить в одиницю часу через одиницю площі, перпендикулярної напрямку переносу тепла,  $k$  – коефіцієнт теплопровідності,  $T$  – температура.

Для кристалічного стану, на прикладі  $\alpha$ -кварцу [6], можна проілюструвати (рис. 1.1), що у кристалах теплопровідність в області кріогенних температур зростає пропорційно  $T^3$ , а досягши максимуму, зменшується по експоненті, а при  $T \geq \Theta_D$  ( $\Theta_D$  – температура Дебая) – обернено температурі ( $1/T$ ) [6-8]. У найбільш відомому описі особливості температурної поведінки теплопровідності в кристалах було використано модель газу слабо взаємодіючих фононів [6, 12].

Інтерес до досліджень низькотемпературної теплопровідності некристалічних твердих тіл (НТТ) був ініційований експериментальною роботою [6], в якій вперше виявлено відмінність низькотемпературної поведінки теплових властивостей некристалічного  $\text{SiO}_2$  відносно його кристалічного аналога. Зокрема, було з'ясовано, що при температурі нижче 1 К теплопровідність змінюється приблизно як квадрат температури (рис. 1.1). Теплоємність в стеклах у цій області температур змінюється лінійно з температурою ( $C_p \sim T$ ) [6, 12]. Задля виявлення такої універсальної закономірності  $C_p$  для класу халькогенідних стекол (ХС) була необхідна очистка зразків від гідроксилу (рис. 1.2) [7].

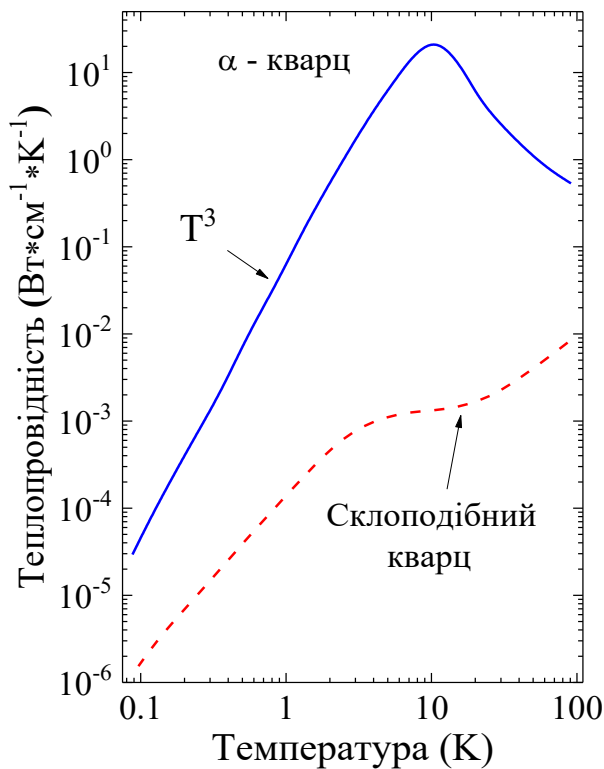


Рис. 1.1. Низькотемпературна теплопровідність кристалічного  $\alpha$ -кварцу і некристалічного кварцу [6].

приблизно у тому ж температурному інтервалі, де і в оксидних, і ХС (рис. 1.1) проявляється слабка залежність теплопровідності від температури. У стеклах, залежність  $C_p/T^3$  демонструє надлишок над дебаївською поведінкою в шкалі  $C_p/T^3 \sim T$ , характерною для кристалів (рис. 1.3, крива 2) . Такий надлишок над тепловими коливаннями в моделі

При температурах вище 1 К некристалічні матеріали також мають властивості, відмінні від кристалічних:

1. Додатковий вклад в теплоємність (рис. 1.2) [6-8].
2. «Плато» в області 10 К (рис. 1.1) [6-8].
3. Лінійне зменшення швидкості поширення ультразвуку [16].
4. «Бозонний пік» у НЧ раманівському спектрі [16-19].

При  $T > 1$  К залежність  $C_p/T^3 \sim T$  у стеклах, у т.ч. і в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  демонструє широкий максимум [12, 19]. Ця залежність має місце

Дебая [19] і відповідний прояв аномалії  $C_p$  в стеклах віднесено до особливостей, що виникають у густині коливних станів (ГКС) в області низьких частот [13-17]. При дослідженні потрійних ХС вздовж розрізу  $As_2S_3-Ge_2S_3$  було виявлено, що положення максимуму  $C_p/T^3$  з ростом вмісту  $c-Ge_2S_3$  зсувається в область вищих температур, а величина теплопровідності обернено пропорційна величині  $C_p$  (рис. 1.4) [20].

При  $T > 1$  К залежність  $C_p/T^3 \sim T$  у стеклах, у т.ч. і в  $c-As_2S_3$  демонструє широкий максимум [19]. Ця залежність має місце приблизно у тому ж температурному інтервалі, де і в оксидних, і ХС (рис. 1.1) проявляється слабка залежність теплопровідності від температури.  $C_p/T^3$  у стеклах демонструє надлишок над дебаївською поведінкою в шкалі  $C_p/T^3 \sim T$ , характерною для кристалів (рис. 1.3, крива 2).

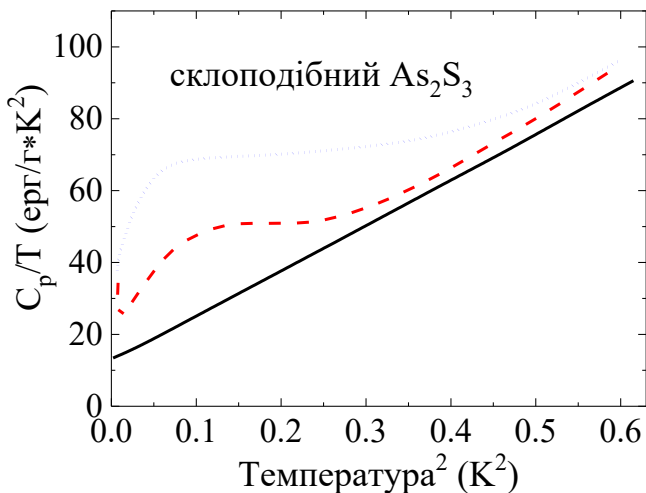


Рис. 1.2. Теплоємність нижче 1 К очищеного від гідроксилу склоподібного  $c-As_2S_3$  (нижня крива) і залежно від ступеня очистки (дві верхні криві) [8].

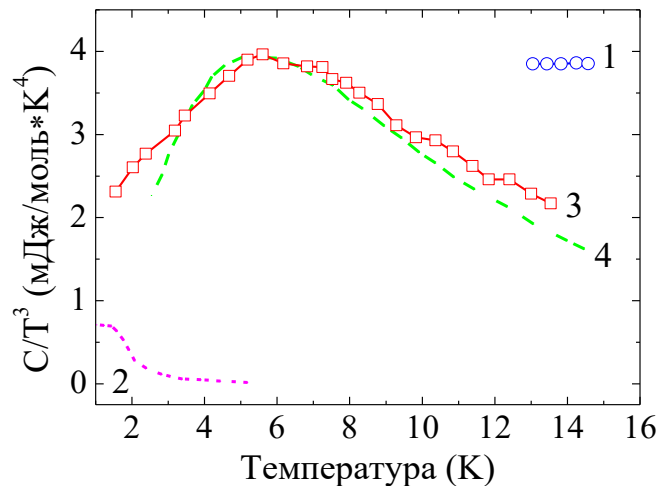


Рис. 1.3. Теплоємність  $c-As_2S_3$  у шкалі  $C_p/T^3 \sim T$ : 1 – експериментальні дані; 2 – Дебаївська поведінка  $C_p/T^3$  у кристалах; 3 – розрахунки у фонон-фрактонній моделі; 4 – розрахунки при логнормальному розподілі частот у бозонному максимумі [19].

Такий надлишок над тепловими коливаннями у моделі Дебая [12] і відповідний прояв аномалії  $C_p$  в стеклах віднесено до особливостей, що виникають у густині коливних станів (ГКС) в області НЧ [16-18]. При дослідженні потрійних ХС вздовж розрізу  $As_2S_3-Ge_2S_3$  було виявлено, що положення максимуму  $C_p/T^3$  з ростом вмісту  $c-Ge_2S_3$  зсувається в область

вищих температур, а величина теплопровідності обернено пропорційна величині  $C_p$  (рис. 1.4) [20].

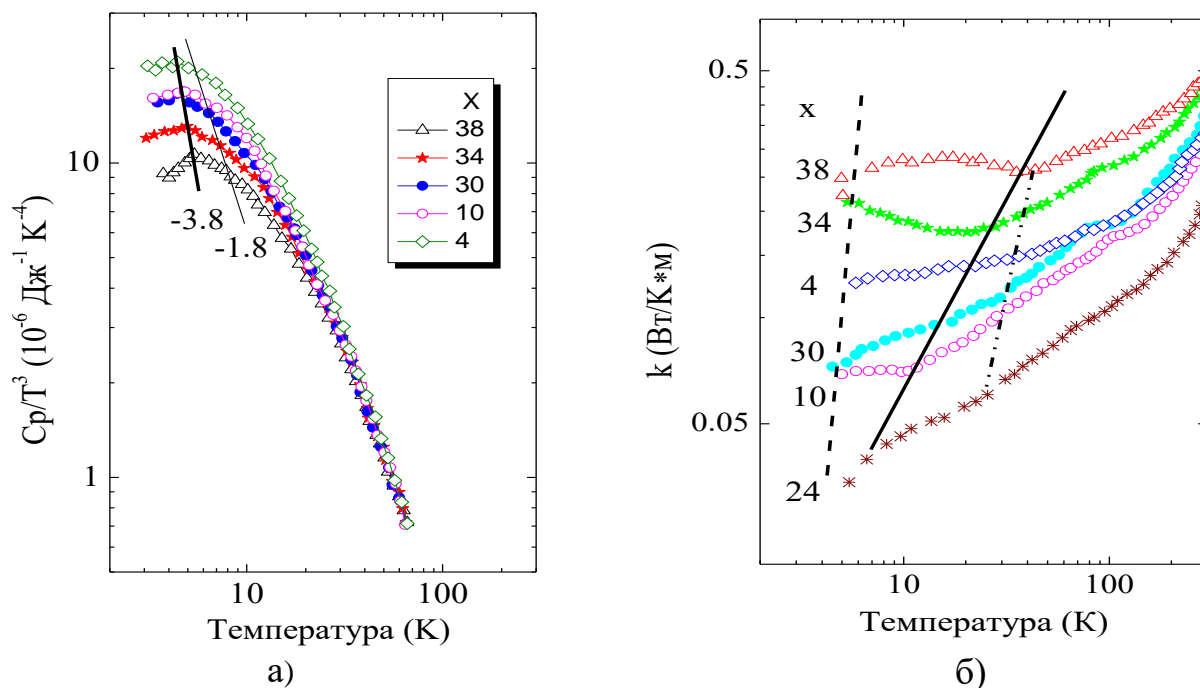


Рис. 1.4. Теплоємність стекл розрізу  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{100-x}$  в шкалі  $C_p/T^3 \sim T$  (а) та теплопровідність (б), вміст Ge в стеклах представлений на вставці (а) та біля кривих (б) [20].

Для пояснення поведінки теплових властивостей у стеклах нижче 1 К (рис. 1.5, 1.6), найчастіше слугує феноменологічна модель ізольованих дворівневих систем, відома також як стандартна тунельна модель (СТМ) [9, 10, 12, 13]. На сьогодні ця модель пояснює температурну залежність теплоємності, теплопровідності, діелектричних та пружних властивостей стекл [13, 16, 18]. В основі СТМ є припущення, що, на відміну від кристалів, у некристалічних твердих тілах внаслідок розупорядкування деякі атоми або групи атомів мають два або більше просторових положення рівноваги (потенціальних мінімумів) [9, 10]. Переходи між двома сусідніми мінімумами можуть відбуватися за допомогою квантово-механічного тунелювання через потенціальний бар'єр. При низьких температурах, коли ці атоми не можуть подолати потенціального бар'єру між двома мінімумами внаслідок термічної

активації, вони можуть потрапити в сусідній мінімум завдяки ефекту квантово-механічного підбар'єрного тунелювання [9, 10].

Ширина області «плато» в потрійних стеклах  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{100-x}$  виявилася композиційно чутливою (рис. 1.6). З ростом вмісту Ge ця область розширювалася, а для складів з 34 та 38 ат.% Ge область «плато» трансформувалася у область з від'ємною «N-подібною» залежністю (рис. 1.4 (б)) [20]. Розширення області «плато» спостерігалось і в оксидному склі  $c-SiO_2$  при ущільненні (денсифікації) зразка і причину цього явища вважалось розвал кілець в матриці структури  $c-SiO_2$  при дії усестороннього тиску і збільшення зв'язності матриці структури оксидного скла [18, 27]. Слід відмітити, що наявність області «плато» на залежності  $k(T)$  недавно виявлена і в кристалічних матеріалах типу  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ , т.з термоелектричних класратах («clathrates») [28].

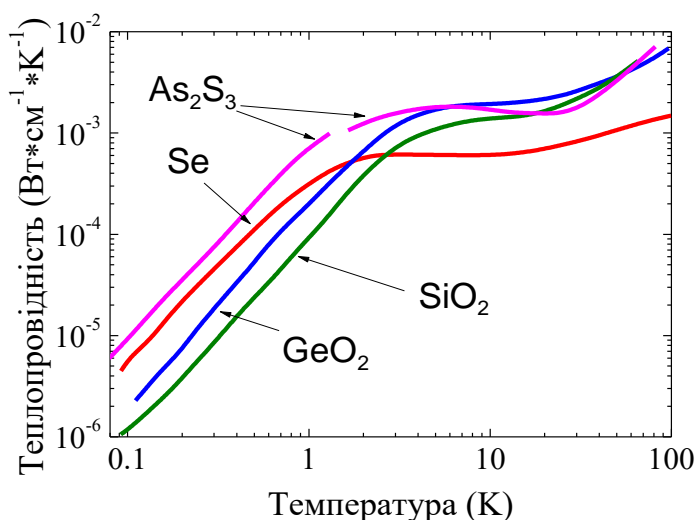


Рис. 1.5. Теплопровідність некристалічних матеріалів при температурі нижче 1 К і в області «плато» [7].

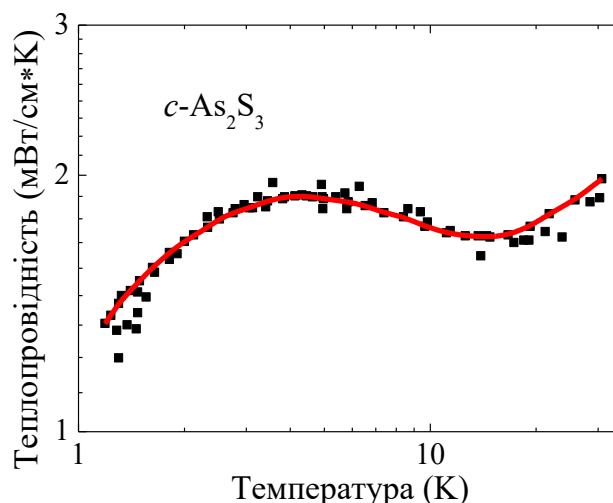


Рис. 1.6. Низькотемпературна теплопровідність  $c-As_2S_3$  в області «плато» [7].

Існують різні точки зору на механізм передачі тепла в області «плато» [28-30]. Вважають, що в області «плато» важливу роль може відігравати як безпосереднє розсіювання фононів на структурних флуктуаціях, так і локалізація високочастотних мод [28], а також резонансне розсіювання фононів на квазілокальних коливаннях

[13,29, 30]. Зупинимось детальніше на останній моделі [29, 30]. Автори вважають, що окремий атом або група атомів точково зв'язані з основною жорсткою матрицею структури ХС і утворюють т.з. «пом'якшену область» («softened region») [13].

При довжинах хвиль, більших за розміри цієї області, основна матриця і «пом'якшена область» коливаються як єдине ціле. При наб-

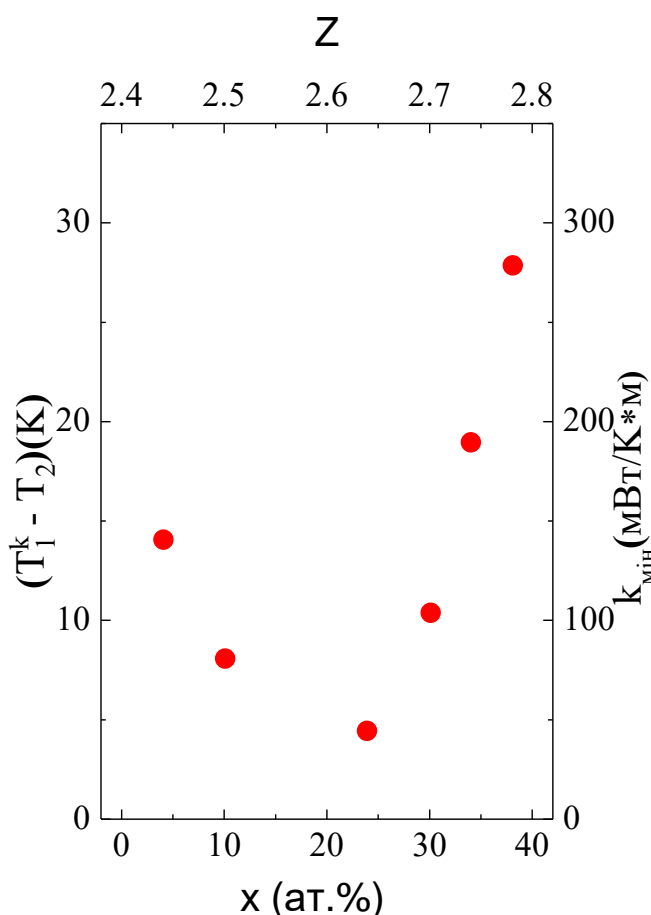


Рис. 1.7. Ширина області «плато» в стеклах  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{100-x}$  залежно від вмісту Ge ( $T_1$  – температура при якій з'являється «плато»,  $T_2$  – при якій зникає) [24].

(рис. 1.5) близька до лінійної або монотонно зростає. При значеннях  $T > 100$  К теплопровідність виходить на «насичення» (рис. 1.8).

лиженні швидкості звуку до частоти квазілокальної моди переріз розсіювання в резонансі зростає. Природа утворення груп атомів і відповідно НЧ квазілокальних коливань є предметом досліджень і може бути пов'язана з формуванням у матриці структури стеклокластерів [23, 31-36]. Частоти коливань різного типу ізольованих кластерів, що можуть формувати середній порядок і роблять внесок у низько-частотні коливання  $c-As_2S_3$ , а також кластерів, кінцеві атоми яких насичені воднем, розглянуті у [35, 36].

В області ( $T > 30$  К) вище «плато» теплопровідність в  $c-As_2S_3$  і в інших матеріалах

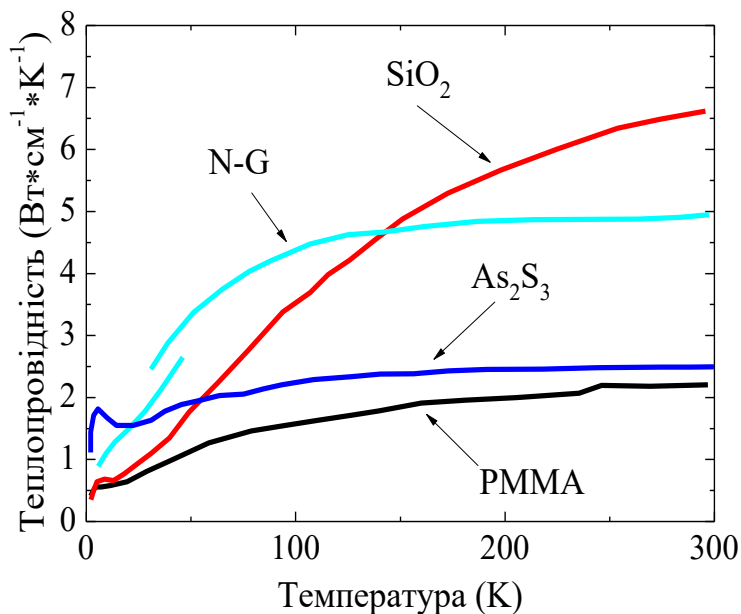


Рис. 1.8. Теплопровідність вище «плато» у некристалічних матеріалах (назву матеріалів наведено на рисунку) [8].

збільшуватися пропорційно температурі ( $k \propto T$ ).

Вважається, що в області температур вище «плато» коливальні збудження у некристалічних матеріалах слабо локалізовані і такі «делокалізовані» коливання були названі дифузонами (“diffusons”) [22]. На віддалі, близькій до довжини вільного пробігу, вони можуть мігрувати по сусідніх вузлах шляхом дифузії [22]. В іншій моделі [18] вважають, що теплопровідність вище «плато» може бути зумовлена шляхом термічно активованих стрибків і повинна

## 1.2. Низькочастотні коливання у некристалічних твердих тілах

Наявність надлишку в густині станів на кривій залежності теплоємності в шкалі  $C_p/T^3 \sim T$ , виявлена в склоподібних матеріалах, у порівнянні з типовою густиною станів Дебаївських фононів у кристалах [6-8, 12, 19], підтверджено спектроскопічними дослідженнями: інфрачервоним поглинанням [40], Раманівським розсіюванням [41-43], а також непружним розсіюванням нейтронів [44]. Виявлений скачок ГКС стеклол отримав назву «бозонний пік». У раманівських спектрах стеклол у НЧ максимумі (бозонного піку (БП) зосереджено від 30 до 90% інтегрованої інтенсивності раманівського спектра (рис. 1.9) [45].



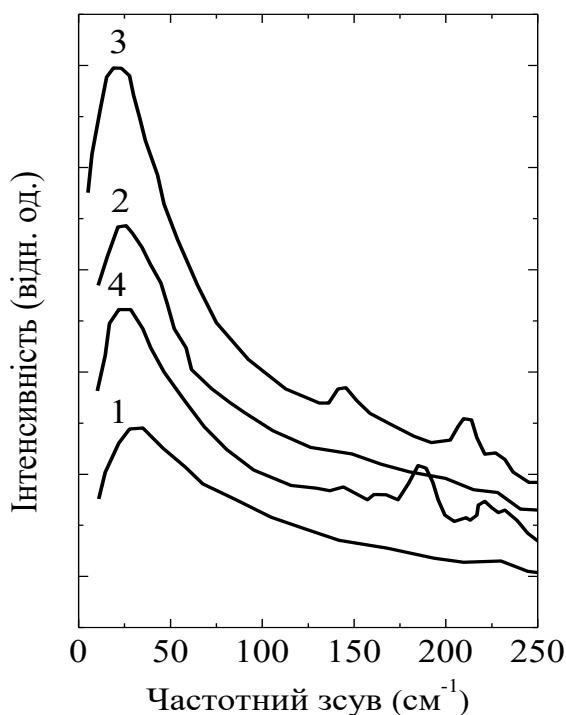


Рис. 1.9. Раманівські спектри халькогенідних стекел: 1 –  $As_{40}S_{60}$ ; 2 –  $As_{29,4}S_{70,6}$ ; 3 –  $As_{22,1}S_{78,9}$ ; 4 –  $Hg_7As_{40}S_{53}$  [43].

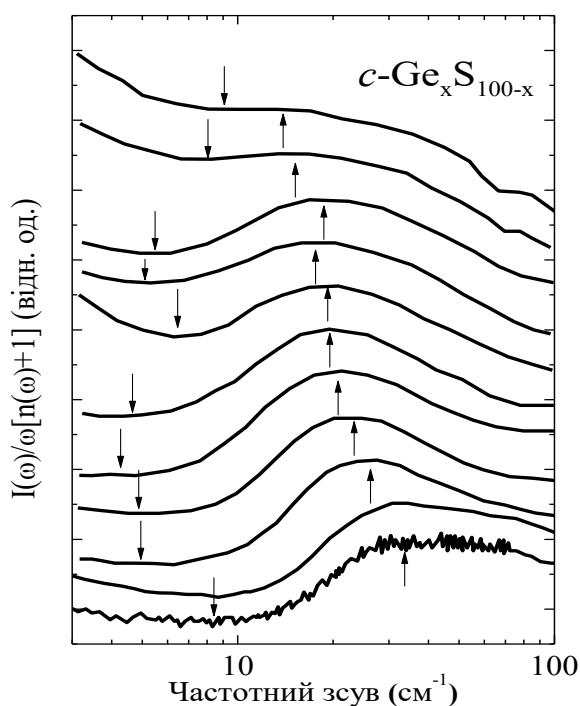


Рис.1.10. Нормалізований раманівський спектр стекел  $Ge_xS_{100-x}$  різного складу. Максимум вказано стрілкою. Зверху вниз склад такий:  $x=7; 10; 15; 20; 25; 30; 33; 35; 37; 40; 42$  [46].

На першому етапі спектроскопічних досліджень стекел в моделі неперервної довільної сітки вважали, що спектральна форма бозонного піку є однаковою для різних стекел і не залежить від хімічного складу [9]. Пізніше в ХС системи  $As_xS_{100-x}$  було виявлено, що з ростом арсену ( $x$ ) положення максимуму зсувається в область більших частот, а його інтенсивність зменшується, досягаючи мінімуму при  $x=40$  [45, 46]. Це значення концентрації ( $x$ ) арсену у склі відповідає стехіометричному складу  $c-As_2S_3$ , що має кристалічний аналог—кристал аурипігмент [47]. Подібна ситуація відбувається і у стеклах системи  $Ge_xS_{100-x}$ , при збільшенні вмісту германію ( $x$ ) максимум НЧ піка зсувається у область більших частот (рис. 1.10) [46].

Походження низькочастотного піку (БП) вивчається вже більш як півстоліття, але природа цього явища до кінця не з'ясована.

На сьогодні існує багато теорій, які можна умовно розділити на дві групи:

1. Коливальні моди, що утворюють БП, квазілокалізовані, відрізняються від акустичних мод і утворюються через особливості міжатомних сил в аморфних середовищах [42, 49-53].
2. БП виникає в результаті розсіювання фононів на флуктуаціях фотопружних констант і флуктуаціях тензора механічних напружень модифікації спектра густини фононних мод кристала внаслідок випадкової флуктуації міжатомних сил. Ці моделі базуються на припущенні, згідно з яким БП є модифікацією самої низько-енергетичної сингулярності ван Хова поперечної акустичної (ПА) моди [53].

Стоксівська інтенсивність раманівського розсіювання у неупорядкованих твердих тілах може бути записана як [49]:

$$I(\omega, T) \propto \omega [n(\omega, T) + 1]^{-1} \propto C(\omega)g(\omega) \quad (1.2)$$

де  $n(\omega, T)$  – фактор Бозе – Ейнштейна;  $C(\omega)$  – коефіцієнт фотон-фононної взаємодії;  $g(\omega)$  – густина коливних станів.

Дискусійним на нинішній час залишається питання частотної залежності  $I(\omega, T)$  або  $C(\omega)$  [17]. Поєднання досліджень НЧ раманівських спектрів та питомої теплоємності з даними частотної залежності  $C(\omega)$  по нейтронному розсіюванню [17] дозволило визначити густина коливних станів з високою точністю. Для розрахунків обрана лінійна функціональна форма  $C(\omega)$  в області максимуму БП. Пізніше така закономірність  $C(\omega)$  в тій же області була встановлена і для полімерних матеріалів [56]. У [49, 55] розглядається відмінна від лінійної залежність  $C(\omega)$  у вигляді:

$$C(\omega) \propto \omega^2 \exp\left[-\left(\frac{\omega\sigma}{V}\right)^2\right], \quad (1.3)$$

де  $V$  – швидкість звуку;  $2\sigma$  – кореляційна довжина неупорядкованого середовища. Цей вираз має максимум при  $\omega=v/\sigma$  і, відповідно, БП інтерпретується як максимум  $C(\omega)$ .

Форма піку описується за допомогою виразу [49]:

$$C_b(\omega) = \frac{1}{V} \int d^3R_1 d^3R_2 \delta f_i(\omega, R_1) \delta f_j(\omega, R_2), \quad (1.4)$$

де  $\delta f_j$  – локальна флуктуація тензора діелектричної сприйнятливості в точці  $R$ , зумовлена коливною модою.

Флуктуація тензора діелектричної сприйнятливості описується як:

$$f_i = -\frac{e^2}{4\pi} P_{in}(R) C_n(\omega, R) = -\frac{e^2}{4\pi} [P_{in} + \delta P_{in}(R)] C_n(\omega, R), \quad (1.5)$$

де  $C_n(\omega, R)$  – змінна, яка характеризує поле пружної деформації;  $P_{in}$  – пружно-оптична константа;  $\delta P_{in}$  – відхилення від  $P_{in}$  в точці  $R$  за рахунок флуктуацій в некристалічних твердих тілах.

Допускаючи, що фонони є плоскими хвилями:

$$C_n(\omega, R) = k C_n \exp(ikR) \quad (1.6)$$

і розглядаючи область із хвильовим вектором  $k \neq 0$ , для однорідних ізотропних твердих тіл маємо:

$$C_b(\omega) = \left( \frac{e^2}{4\pi} \right) k^2 C_n C_m^* \int d^3R F(R) \exp(ikR), \quad (1.7)$$

де

$$F(R) = F(R_1 - R_2) = \frac{1}{V} \int d^3R_1 d^3R_2 \delta(R_1 - R_2 - R) \delta P_{in}(R_1) \delta P_{jm}(R_2), \quad (1.8)$$

Спектральна форма БП залежить від функції кореляції  $F(R)$ . Розглянута [42] модель допускає, що така функція  $F(R) \sim \exp(-R/R_c)$  відповідає структурі неперервної сітки для ХС типу  $c$ -Se, що складається із впорядкованих мікрорегіонів розмірами  $\sim 2R_c$ . Ці мікрорегіони ототожнюють з розмірами кластерів [42,50]. Ступінь зберігання впорядкованості структури при переході кристал–скло визначається роз-

міром зони структурної кореляції. Вона є характеристичною довжиною, в межах якої положення атомів у твердому тілі скорельовані [42,50].

Радіус зони структурної кореляції можна визначити при кімнатній температурі із врахуванням положення БП [42]:

$$R_c \cong \frac{\bar{v}}{\pi c \omega_{\max}^{\text{HH}}}, \quad (1.9)$$

де  $\omega_{\max}^{\text{HH}}$  – частотний зсув БП у *HH* конфігурації;  $\bar{v}$  – середнє значення поперечної  $v_t$  і повздожньої  $v_l$  швидкостей розповсюдження акустичних хвиль.

### **1.3. Механістична модель координаційної залежності пружних модулів і зв'язності матриці структури стекл**

Відомо, що у силовій оптиці віддається перевага стеклам з високим ступенем зв'язності [4,5,50] і високою теплопровідністю [3]. Тому знаходження закономірностей зміни ступеня зв'язності стекл від складу, середнього координаційного числа ( $z$ ) і розмірів середнього порядку, що відповідає складам з максимальною зв'язністю матриці структури, має практичне значення для вибору променевостійких матеріалів на основі ХС. У багатьох роботах по вивченню структури ковалентно зв'язаних НТТ середнє координаційне число атомів використовується для опису зміни їх динамічної стійкості, мірою якої є пружні модулі [25, 26, 50]. Зміна середнього координаційного числа впливає на кількість гнучких коливних мод і теплоємність НТТ [25, 26]. Так, в [25] розраховано координаційну залежність кількості гнучких мод ХС в області температури розм'якшення. Кількість коливних мод досягає мінімуму при  $z=2,4$ . Гістерезис високотемпературної теплопровідності виявлено в області температури розм'якшення ХС  $\text{Se}_{90}\text{In}_{10}$  [24].

Координаційне число в ковалентних стеклах задовольняє правилу 8- $N$  (правило Мотта), де  $N$  – валентність атома [25, 26, 50]. Правило

допускає, що кількість найближчих сусідів для S, As та Si(Ge) є відповідно 2, 3 та 4. Якщо зразок має склад  $\text{Ge}(\text{Si})_x\text{As}_y\text{S}(\text{Se})_{100-x-y}$ , тоді:

$$Z = 4x + 3y + 2(100 - x - y). \quad (1.10)$$

Модель динамічної стійкості [25, 26] пояснює механічні, теплові та структурні властивості стекол через середнє число обмежень на атом. Обмеження проявляються при зміщенні атомів з положення рівноваги. Наявність повздовжніх та деформаційних зв'язків приводить до появи сил, які повертають атоми до початкового положення. Згідно з моделью Торпа–Філіпса [25], поріг ідеальної механічної стабільності спостерігається при  $z=2,4$ , коли середнє число зв'язків на атом збігається з середнім числом ступенів вільності [50]. В недокоординованій системі зміщення атомів не приводять до появи сил, які повертають атоми до їх початкового положення.

У околі межі протікання (перколяції) плавне зростання пружних модулів описується співвідношенням [25]:

$$C_{ij} = k(z - 2,4) \frac{3}{2}, \quad (1.11)$$

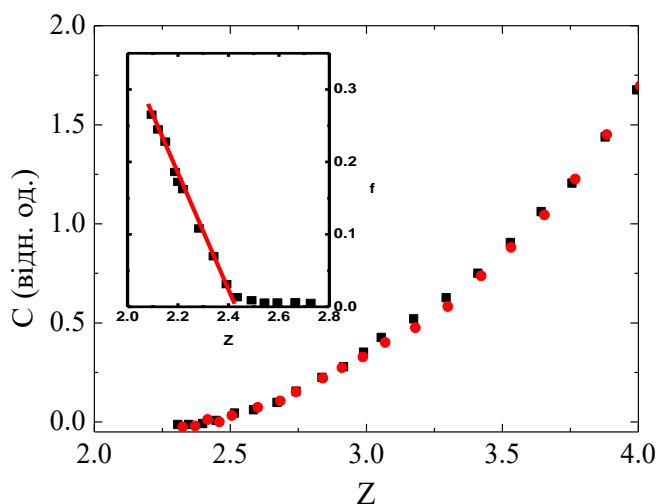


Рис. 1.11. Залежність пружних модулів у халькогенідних стеклах у моделі Торпа – Філіпса [25]; на вставці показано залежність від  $z$  частки гнучких (“floppy”) коливних мод.

де  $k$  – постійна величина.

Згідно моделі [25], при  $z < 2,4$  (рис. 1.11) всі пружні модулі рівні нулю, і така система стає механічно нестійкою. При  $z < 2,4$ , за рахунок зшивання одномірних кластерів, матриця структури скла проходить через фазовий перехід і утворена двомірна сітка зв'язків стає перколяційною. Такий поріг перколяції, коли середнє значення коорди-

наційного числа збігається зі складом кристалічної сполуки – аналога скла, називають хімічним порогом [25, 50].

Виходячи з цих даних, при переході до більш пружної системи надається наступне пояснення [5, 6]: межа «жорсткості» виникає при  $z < 2,4$  за рахунок перерозподілу розірваних хімічних зв'язків. Цей поріг характеризує перехід від менш пружних властивостей, якими керують більш слабкі сили (сили двогранного кута та міжланцюжкові сили) до більш пружних, якими керують ковалентні сили (рис. 1.12).

Існує також інший підхід до цієї проблеми, який полягає в можливості структурно-топологічного фазового переходу при  $z=2,67$  [26].

Модель [26] пояснює залежність степені зв'язності від середнього координаційного числа ( $z$ ). У склоподібних  $Se(S)$  при  $z=2$  формується одновимірна матриця структури ( $D=1$ , де  $D$  – розмірність матриці структури). При введенні As або Ge одновимірні ланцюжки стають

перехресно пов'язаними, відбувається трансформація структури від  $D=1$  до  $D=2$  [25]. При  $z=2,67$ ,  $D=2$  і шаруваті двовимірні елементи структури скла типу  $c-GeS_2$ , стають стабільними в тривимірному просторі [26, 50]. Кількість атомів, які містяться в одиницю площі, стає максимальною.

При подальшому зростанні  $z$  матриця структури стекол переходить до більш жорсткої тривимірної сітки за рахунок збільшення перехресних зв'язків. При  $z=4$  з'являються тривимірні неперервно-випадкові сітки [26].

Вважають, що в рамках шаруватої моделі будови стекол перший гострий дифракційний пік



Рис. 1.12.  
Моделі жорсткості  
структури [34].

виступає як дифрагуючий пік від набору шарів, які утримуються міжмолекулярними силами [26].

У [26], допускають можливість зміни положення порогу від  $z=2,4$  до  $z=2,67$  за рахунок міжмолекулярних сил. Існування чотиричленних кільцеподібних структур, які містять менш ніж шість атомів, приводить до зростання порогу [26, 27].

## РОЗДІЛ II

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ

### I ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Особливості синтезу стекол та підготовка зразків для експериментальних досліджень

Синтез склоподібних матеріалів системи As-S здійснювався подібно до методики, наведеної в [50]. Елементарні компоненти чистоти «ОСЧ» В-5 додатково очищалися, далі зважувалися з точністю до  $10^{-7}$  кг і насипались у відпалені кварцові ампули, які попередньо оброблялись концентрованою азотною кислотою і промивались дистильованою водою. Наповнені шихтою ампули за допомогою газокисневого пальника прогрівались до температури 400-450 К для усунення парів води і запаювалися під вакуумом порядку  $10^{-4}$  Торр.

Синтез стекол  $As_xS_{100-x}$  проводився повільним нагріванням в трубчастій електричній печі до температури 900°C протягом доби, з повільним зменшенням температури до 600°C. Загартовування на повітрі велося від 600°C до кімнатної температури, оскільки ці умови синтезу мінімізували виділення нанофаз. Зразки відпалювалися для усунення залишкових напруг [50].

Технологія синтезу стекол у системі Ge-S також була подібною до описаної в [50]. Для дослідження c-GeS<sub>2</sub> було використано зразок, загартований від  $T_2=1270$  К зі швидкістю гартування  $V_2=1.5 \times 10^2$  К/с.



Подібні умови синтезу були й при одержанні стекел розрізу  $As_2S_3-GeS_2$  та  $Ge_2S_3$  [50].

Пластинки для вимірювань раманівських спектрів одержані шляхом різання синтезованого зразка струною з подальшим шліфуванням заготовок порошками М10 і М5.

## 2.2. Методика вимірювання раманівських спектрів

### 2.2.1 Низькочастотна раманівська спектроскопія

Експериментальна установка ДФС-24 для дослідження НЧ раманівських спектрів представлена на рис. 2.1.

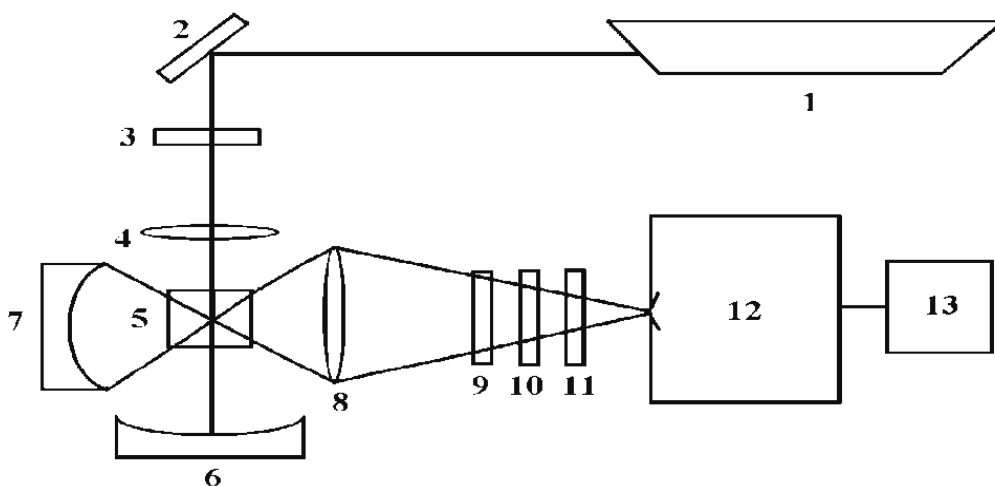


Рис. 2.1. Схематичне представлення ДФС-24 для дослідження низькочастотних раманівських спектрів:

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 1 – джерело збудження;             | 8 – фокусуючий об'єктив;                     |
| 2 – поворотне дзеркало;            | 9 – світлофільтр послаблення лазерної лінії; |
| 3 – інтерференційний світлофільтр; | 10 – поляризатор;                            |
| 4 – фокусуюча лінза;               | 11 – деполяризуючий клин;                    |
| 5 – досліджуваний зразок;          | 12 – спектральний прилад;                    |
| 6, 7 – сферичні дзеркала;          | 13 – система реєстрації.                     |

Як диспергуючий елемент у спектрометрі використовують дві однакові дифракційні ґратки з кількістю штрихів 1200 на 1 мм, які обертаються з однаковою кутовою швидкістю відносно спільного центру. Центральний промінь падає на обидві ґратки під однаковим кутом.

Унаслідок подвійного розкладання підвищується чистота спектра і вдвічі збільшується лінійна дисперсія. Для збудження раманівського сигналу в спектрометрі ДФС-24 використовувався He-Ne лазер з довжиною хвилі  $\lambda_{36}=632,8$  нм. Фотоприймачем слугував фотопомножувач ФЕУ-79 з мультищілинним катодом С-П. Сигнал реєструвався схемою і записувався на комп'ютері. Рівень розсіяного світла було зменшено шляхом обклеювання внутрішньої частини спектрометра чорним оксамитом.

Для вимірювання НЧ раманівських спектрів використовувався також більш сучасний спектрометр DILOR-XY800. Він може бути використаний як в одногратковому режимі у комбінації з голографічним відрізаючим фільтром, для вимірювання широкого енергетичного інтервалу, так і у різницево- або потрійногратковому

режимах для вимірювань спектра, що прилягає до лазерної лінії (рис. 2.2).

Цей спектрометр можна використовувати як в макро-режимі (для вивчення зразків великих розмірів) так і в мікро-режимі – у комбінації з мікроскопом (для вимірів в областях менших за 2 мкм). Спектрометр використовується разом з  $Ar^+/Kr^+$  лазером (Spectra Physics Model). Розсіяний сигнал збирається в CCD-камері, охолодженій до температури рідкого азоту.

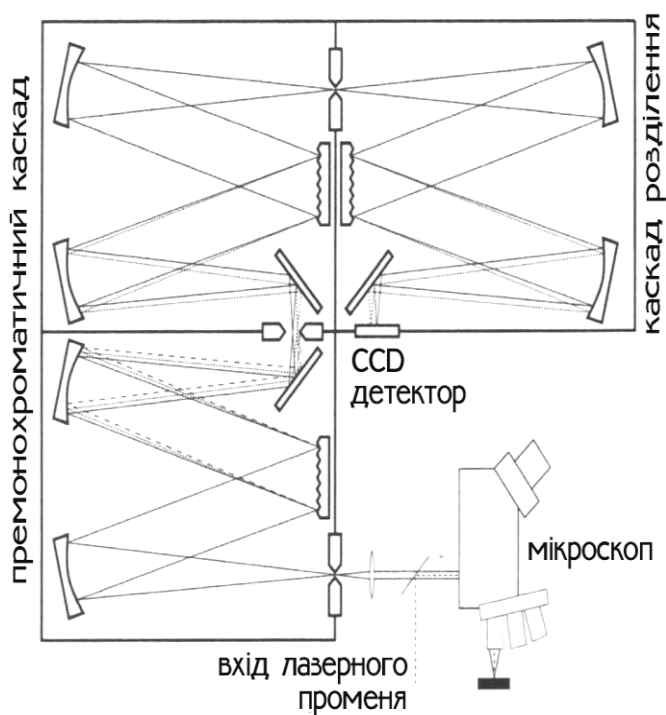


Рис. 2.2.  
Схема триграткового спектрометра DILOR-XY800.

## 2.2.2. Мікрораманівська спектроскопія

Для досліджень раманівських спектрів ХСН в області валентних коливань використовувався спектрометр Renishaw System 1000 обладнаний мікроскопом з набором різних об'єктивів (рис. 2.3).

Як джерело збудження розсіювання використовувався діодний лазер з довжиною хвилі  $\lambda=785$  нм (енергія фотонів дорівнювала 1,58 еВ) [60].

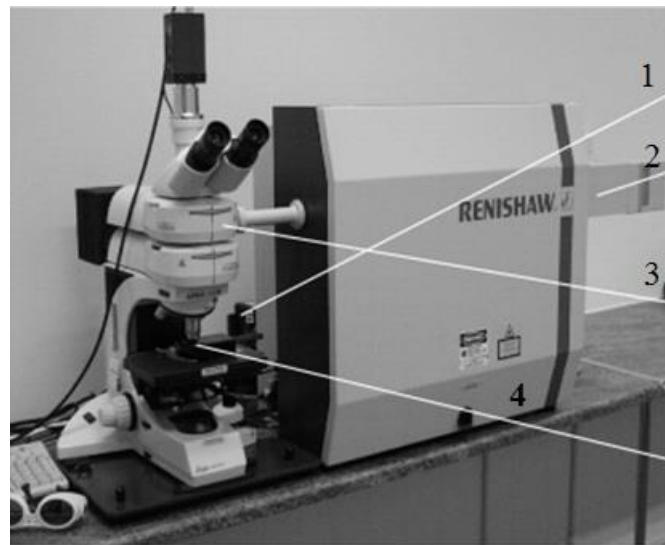


Рис. 2.3. Мікрораманівський спектрометр (загальний вигляд):  
1 – лазер, 2 – детектор,  
3 – мікроскоп, 4 – зразок [58].

## 2.3. Методика досліджень порогів лазерного пробою плівок

Блок-схема установки для вимірювання порогів імпульсного лазерного пробою плівок була подібна до наведеної в [50] (рис. 2.4). Усі виміри порогів лазерного пробою плівок  $I_p$  на установці проводилися при кімнатній температурі. Зразки для досліджень виготовлено шляхом розпорощення на установці ВУП-5К. Інтенсивність випромінювання, що падало на зразок, змінювалася за допомогою нейтральних фільтрів. Порогова променева стійкість визначалась за появою світної плазми на поверхні зразка. При цій енергії на залежності  $I_0/I$  об'ємних зразків спостерігався злом. Відносна похибка визначення  $I_p$  становила 15% і визначалася, в основному, в результаті усереднення інтенсивності випромінювання по перерізу пучка [50].

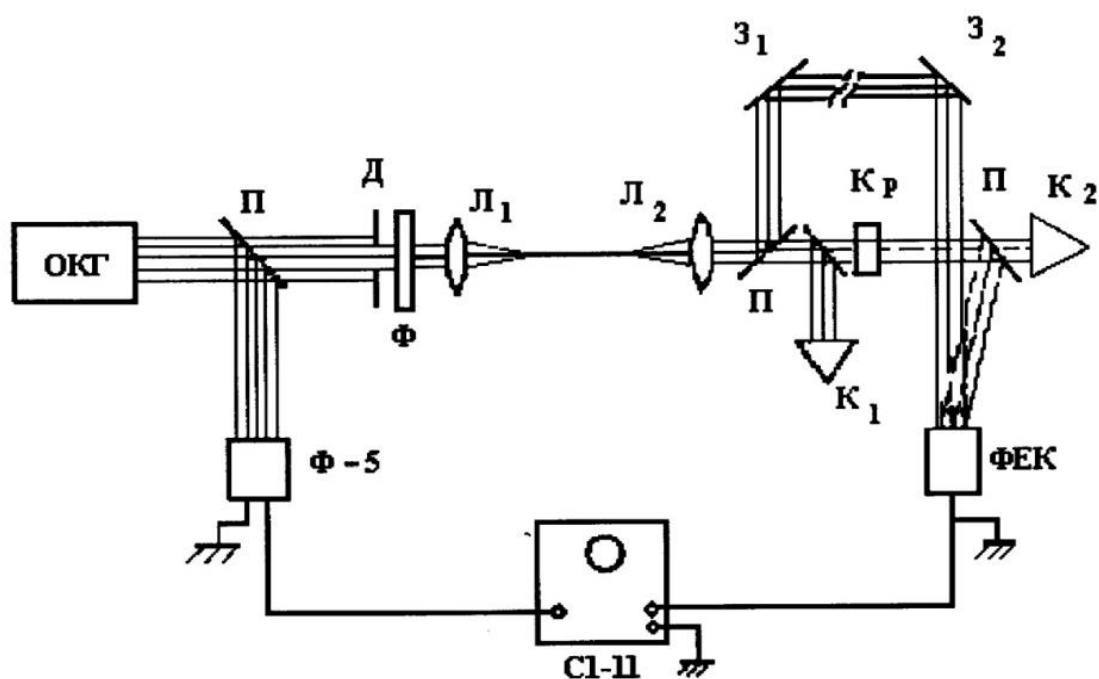


Рис. 2.4. Блок-схема установки для вимірювання порогів імпульсного лазерного пробою плівок [50]:

- П – відвідна пластинка;
- Д – діафрагма;
- Ф – нейтральні світлофільтри;
- Ф-5 – вакуумний фотоелемент для запуску розгортки осцилографа;
- К<sub>1</sub>, К<sub>2</sub> – калориметри;
- Кр. – досліджуваний зразок (кристал, скло або плівка);
- З<sub>1</sub>, З<sub>2</sub> – дзеркала оптичної затримки;
- Л<sub>1</sub>, Л<sub>2</sub> – лінзи;
- С<sub>1-11</sub> – швидкісний осцилограф;
- ФЕК – коаксіальний фотоелемент.

## 2.4. Особливості теоретичних розрахунків низько частотних коливних спектрів кластерів $As(Ge)_nS_m$

Згідно з квантовою теорією фрагмент структури твердого тіла (кластер) розглядається не як сукупність атомів, а як принципово нове утворення, яке складається з точкових ядер і електронів. Теорія спектрів багатоатомних молекулярно-кластерних структур базується на уявленні про розділення повної енергії молекули на частини: розглядається рух

електронів відносно ядер, періодична зміна відносного розміщення ядер (коливний рух) і обертовий рух молекули як цілого. Повна енергія фрагмента структури є сумою енергій цих рухів [61-64].

Теоретичний підхід містив високоточні першопринципні розрахунки методом функціоналу густини оптимальної геометричної структури, енергії утворення, стабільності, електронних і коливних властивостей різних фрагментів (кластерів), які представляють локальні структури стекло. При виконанні розрахунків використовували квантово-хімічні програмні пакети Gaussian-09 і Gamess (US) [65]. Для оптимізації геометрії кластерів за оптимізаційною процедурою Берні були застосовані методи самоузгодженого поля та функціоналу густини [65]. Для здійснення квантово-хімічних розрахунків структури та властивостей фрагментів структури досліджуваних халькогенідних матеріалів було використано мультиядерні процесорні системи під управлінням ОС Linux факультету інформаційних технологій УжНУ.

Дослідження властивостей коливального спектра некристалічного *c*-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> проводилось з використанням кластерного наближення [35]. При моделюванні вихідної структури кластерів для проведення квантово-механічних розрахунків проводився аналіз структури As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> у кристалічному стані. Відомо, що базовим структурним елементом цього матеріалу є пірамідальні структурні одиниці (с. о.) – AsS<sub>3</sub>. Також в [35] показано, що коливний спектр одиничної пірамідальної с. о. не містить низькочастотних складових в розрахованому спектрі. Подальше збільшення розміру фрагментів структури As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> приводить до зростання різноманітності кластерів типу As<sub>n</sub>S<sub>m</sub> (рис. 2.5), серед яких топологічно можна виділити ланцюжкові та кільцеподібні фрагменти. Крім цього, у системі As-S відомі також молекулярні кристали, основним структурним мотивом яких є замкнуті кластери типу As<sub>4</sub>S<sub>3</sub> та As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [35].

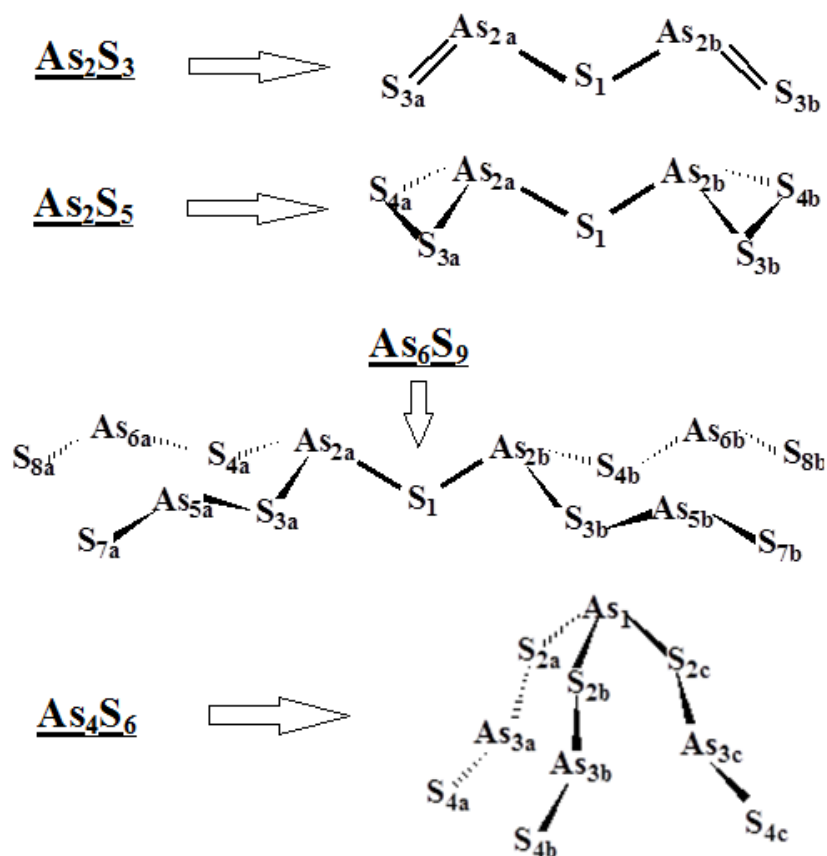


Рис. 2.5. Оптимізована структура ланцюжкових та розгалужених халькогенідних кластерів  $As_nS_m$  (позначення на рисунку) [33].

Одиничні молекули таких фрагментів зустрічаються також в некристалічному  $c-As_2S_3$ , а їх концентрація залежить від методів синтезу стекол та плівок. Однак жорсткість структурного каркасу таких молекул призводить до того, що в їхньому коливному спектрі відсутні низькоенергетичні коливні моди [67]. Навпаки гнучкість структурного каркасу ланцюжкових та кільцеподібних кластерів  $As_nS_m$ , які є основою структури некристалічних стекол  $As_2S_3$ , дає можливість проявлятися низькочастотним коливанням. Таким чином, для дослідження низькочастотних коливних спектрів були змодельовані кластери  $As_nS_m$  з ланцюжковою, розгалуженою (рис. 2.5) та кільцеподібною топологією (рис. 2.6) [67].

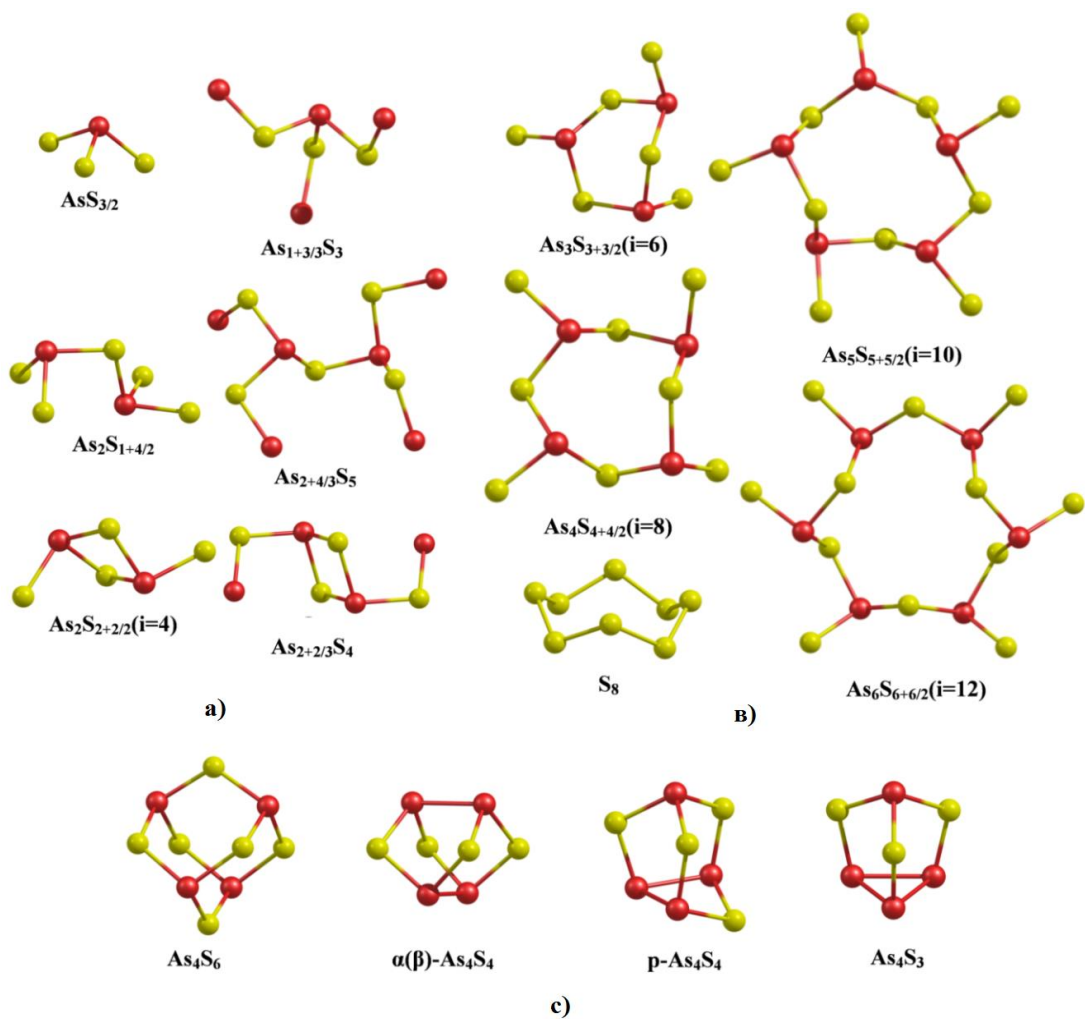


Рис. 2.6. Оптимізована структура ланцюжкових (а), кільцеподібних (б) та замкнутих (с) халькогенідних кластерів  $As_nS_m$  (позначення на рисунку) [65].

## 2.5. Особливості досліджень концентраційного профілю елементів плівок методом вторинної іонної мас-спектрометрії

Для досліджень методом ВІМС профілів плівок широкозонних некристалічних напівпровідників використовувалась установка САМЕСА ІМС 4F (Франція) з такими технічними характеристиками [68]:

- первинні іони –  $O_2^+$ ,  $Ar^+$ ,  $O^-$ ,  $Cs^+$ ;
- прискорююча напруга – 5-17,5 кВ;
- діаметр іонного зонда – 3 - 200 мкм;

- густина іонного струму на зразку – 50 мА/см<sup>2</sup> ( $d_0=50$  мкм, O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 5 мА/см<sup>2</sup> ( $d_0=50$  мкм, O<sub>2</sub><sup>-</sup>), 8 мА/см<sup>2</sup> ( $d_0=0.2$  мкм, Cs<sup>+</sup>);
- максимальна площа сканування – 500х500 мкм<sup>2</sup>;
- діапазон масових чисел, що аналізуються – 1-280 а.о.м.;
- максимальна роздільна здатність за масою – 10000;
- максимальна досліджувана площа – 20×20 мм<sup>2</sup>;
- динамічний діапазон вимірів – 10<sup>9</sup>;
- електронна пушка для нейтралізації зарядки поверхні діелектричних зразків, що працює в режимі витягування як додатних, так і від’ємних вторинних іонів.

## 2.6. Методика досліджень рентгенофотоелектронних спектрів

На відміну від методів аналізу, які пов’язані з іонним та електронним бомбардуванням, цей метод є не руйнівним, тому що рентгенівське випромінювання, яке слугує для збудження фотоелектронів, майже не створює пошкоджень для більшості матеріалів.

На зразок падає пучок монохроматичного рентгенівського випромінювання з енергією фотонів  $h\nu$  (рис. 2.7).

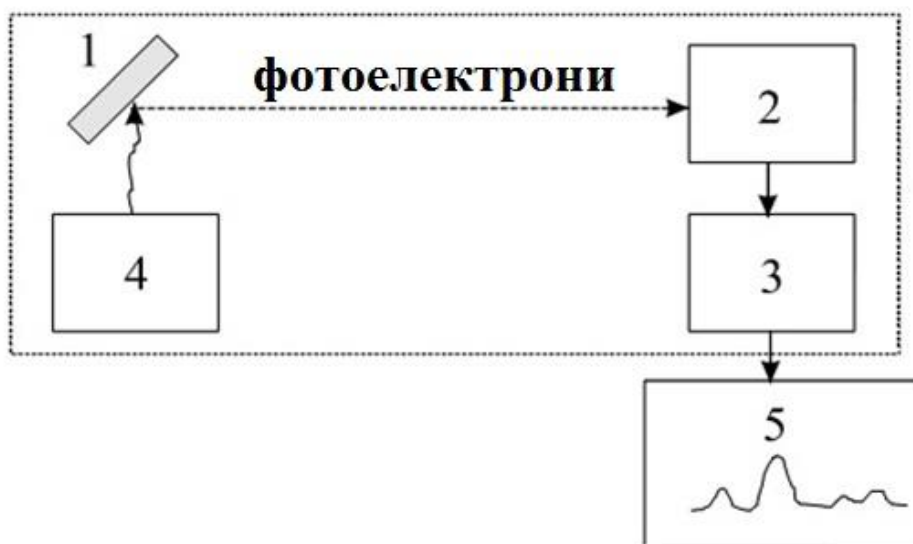


Рис. 2.7 Блок-схема рентгенівського фотоелектронного спектрометра:

1 – досліджуваний зразок; 2 – енергоаналізатор; 3 – детектор;  
4 – джерело рентгенівського випромінювання; 5 – реєструючий пристрій [69].



Атоми досліджуваного зразка поглинають фотони, і внаслідок цього електрони збуджуються на всіх енергетичних рівнях атома, для яких енергія зв'язку  $E_z$  менше  $h\nu$  [69 - 71].

За законом збереження енергії сума енергії зв'язку  $E_z$  та кінетичної енергії  $E_k$ , яку має електрон після того, як покинув досліджуваний зразок, має дорівнювати  $h\nu$ . Також для зв'язаного атома твердого тіла необхідно врахувати роботу виходу спектрометра  $\varphi_s$ . Таким чином основне рівняння рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) набуде такого вигляду [69 - 71]:

$$E_z = h\nu - E_k + \varphi_s. \quad (2.1)$$

Залежно від положення лінії можна легко ідентифікувати елемент, який є в зразку. Інтенсивність лінії залежить від кількості елемента в досліджуваному зразку – таким чином, вимірюючи інтенсивність піків, можна проводити кількісний аналіз складу досліджуваного зразка. Також амплітуда сигналу залежить від середньої довжини вільного пробігу

молекул та ефективності взаємодії зразка з рентгенівським випромінюванням. Кількісний аналіз можливий лише тоді, коли відомо вплив кожного з цих факторів. Середня довжина вільного пробігу молекул для металів 5-30 Å, для полімерів 40-100 Å, для оксидів 15-40 Å [69 - 71]. З метою видалення забруднень поверхня плівок піддавалася Ar-іонному бомбардуванню. Фотоемісійні спектри були одержані із застосуванням Mg K $_{\alpha}$  ( $h\nu=1253.6$  eV) джерела рентгенівського випромінювання.



Рис. 2.8. Загальний вигляд установки (Specs GmbH, Берлін, Німеччина) для вимірювання рентгено-фотоелектронних спектрів.

Рентгенофотоелектронні спектри основних рівнів Ge 3d, S 2s, C 1s та O 1s виміряні із роздільною здатністю 1 еВ мультіканальним напівсферичним аналізатором PHOIBOS 100 MCD.

Спектральний фон, утворений вторинними електронами та непружними втратами енергії первинних фото- та оже-електронів. Інтенсивні піки, що дають відомості про енергію зв'язку, утворюються електронами, які досягли аналізатора без втрат кінетичної енергії. Електрони, які втратили кінетичну енергію, дають вклад у спектральний фон зі сторони менших значень кінетичної енергії. Внаслідок цього фон поступово збільшується після кожного інтенсивного піку.

Спектральні лінії за своєю природою поділяються на лінії основних рівнів ( $E_3 \sim 20 \div hv$  еВ), валентних рівнів ( $E_3 \sim 0 \div 10$  еВ) та лінії оже-електронів. Такі типи ліній визначають первинну структуру спектрів РФЕС. Окрім того, особливості та сателіти ліній первинної структури спектрів дають вторинну структуру спектрів, до якої належать:

- спін-орбітальне розчеплення рівнів;
- мультиплетне розчеплення рівнів;
- сателіти плазмонних втрат [69].

Під час вимірювань спостерігався ефект зарядження поверхні. Для зняття впливу заряду з поверхні використовувалася низько енергетична електронна гармата. Інтенсивність одержаних РФ-спектрів основних рівнів Ge 3d, S 2p, O 1s та C 1s нормувалася на перерізи фотоіонізації відповідних атомів та енергій [70-73]. Піки основних рівнів були описані за допомогою функції Войта з урахуванням фону типу Ширлі. Для піків дуплета  $3d_{5/2}$  й  $3d_{3/2}$ , утворених внаслідок спін-орбітального розщеплення рівня, використовувалося відношення інтенсивностей 3:2.

При аналізі поверхні досліджуваних об'єктів використовувались як реперні точки енергій зв'язку стекол і кристалів в системі Ge-S [73].

## 2.7. Методика дослідження синхротронних спектрів

Синхротронне випромінювання – це електромагнітне випромінювання ультрарелятивістських електронів (позитронів), прискорених у циклічному прискорювачі. Випромінювання заряджених частинок, що рухаються по криволінійних траєкторіях, так як це відповідає прискоренню. Синхротронне випромінювання є жорстким рентгенівським випромінюванням неперервного спектра, яке зосереджено у вузькому тілесному куті навколо напрямку руху електронного пучка [74-76].

Для отримання синхротронного випромінювання використовуються електрони, які рухаються по коловій орбіті в постійному магнітному полі. Схема джерела синхротронного випромінювання наведена на рис. 2.9.

Електронна пушка (1), що працює на явищі термоелектронної емісії, зазвичай використовується як джерело електронів. Електрони

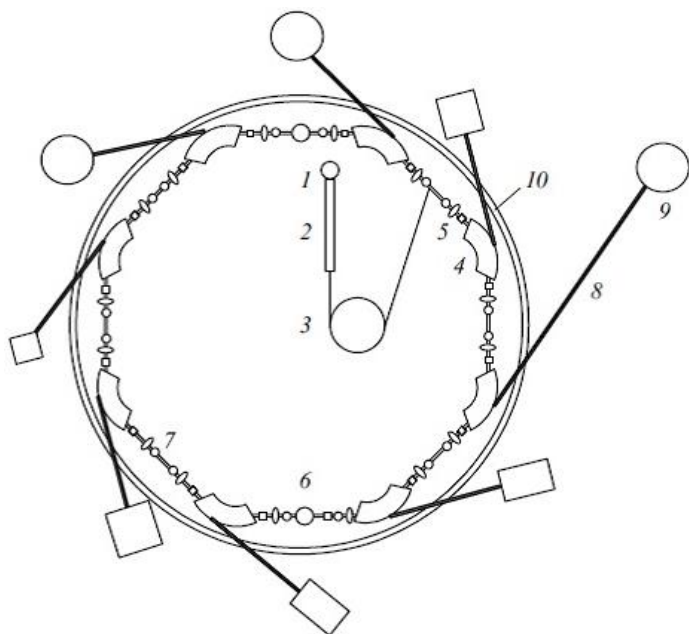


Рис. 2.9. Принципова схема джерела синхротронного випромінювання [76 ].

потрапляють на лінійний (2) або коловий (3) прискорювач, з якого інjektуються в накопичувальне кільце. Накопичувальне кільце являє собою декілька лінійних ділянок, які повторюються з повертаючими магнітами (4). При проходженні через магнітне поле електрони продукують синхротронне випромінювання. Щоб сфокусувати електронний пучок, використовується система магнітних лінз(5). Система радіочастотних резонаторів (6) відновлює енергію електронів

після її втрати ними під час випромінювання. Синхротронне випромінювання виходить скрізь стіну біозахисту (10) по спеціальних прямолінійних каналах(8). Отримані пучки синхротронного випромінювання використовуються в роботі приладів на спеціалізованих установках (9) [74-76 ].

## 2.8. Методика дослідження теплопровідності

Дослідження теплопровідності проводилися на експериментальній установці «Система вимірювання фізичних властивостей» (Physical Property Measurement System (PPMS)) (рис. 2.10).

Ця установка може вимірювати цілий ряд фізичних властивостей матеріалу:

- коефіцієнт теплопровідності;
- електричний опір;
- коефіцієнт Зеебека;
- електричну добротність.

Характеристики установки дають можливість проводити дослідження в широкому інтервалі температур від 1,9 до 390 К та при значенні вакуума порядку  $10^{-4}$  Торр.

За допомогою програмного забезпечення «Термічний транспорт» (Thermal Transport Option (ТТО)) було проведено вимірювання

теплопровідності матеріалу. Програмне забезпечення «Термічний транспорт» дає змогу проводити як одиничні виміри, так і неперервний режим вимірювання. Дослідження проводилися двома методами: Stability і Timed, для того щоб переконатися у правильності кожного з них. Метод Stability ґрунтується на фіксації зміни температури  $dT/T$ , а метод Timed полягає у спостереженні за кривими



Рис. 2.10. Система вимірювання фізичних властивостей (коефіцієнт теплопровідності) [77].

нагрівання протягом певного тривалого часу [78]. Вимірювання коефіцієнта теплопровідності  $k$  проводилося шляхом фіксації зміни температури між холодним та гарячим кінцями досліджуваного зразка [78]. Тобто на один кінець подається встановлена напруга (1 мВт), яка нагріває зразок. Процес передачі тепла до іншого, холодного, кінця система записує на графіку  $T(t)$ . Після того як криві виходять на насичення і різниця температур не змінюється, система фіксує цю різницю  $\Delta T$  та розраховує коефіцієнт теплопровідності за формулою:

$$k = \frac{P l}{\Delta T S} \quad (2.2)$$

де  $k$  – коефіцієнт теплопровідності;  $P$  – потужність, яка подається для нагрівання зразка;  $\Delta T$  – різниця температур між холодним та гарячим кінцями зразка;  $l$  – відстань між термометрами, які вимірюють температуру на кінцях зразка;  $S$  – площа поперечного перерізу досліджуваного зразка [12,77].

Для вимірювання температури використовувалися плівкові термометри марки Senox 1050. Перед початком дослідження проводилася калібровка приладу на зразку який був у комплектації [78].

Зразки для дослідження можуть мати різні геометричні розміри (рис. 2.11), залежно від величини коефіцієнта теплопровідності.

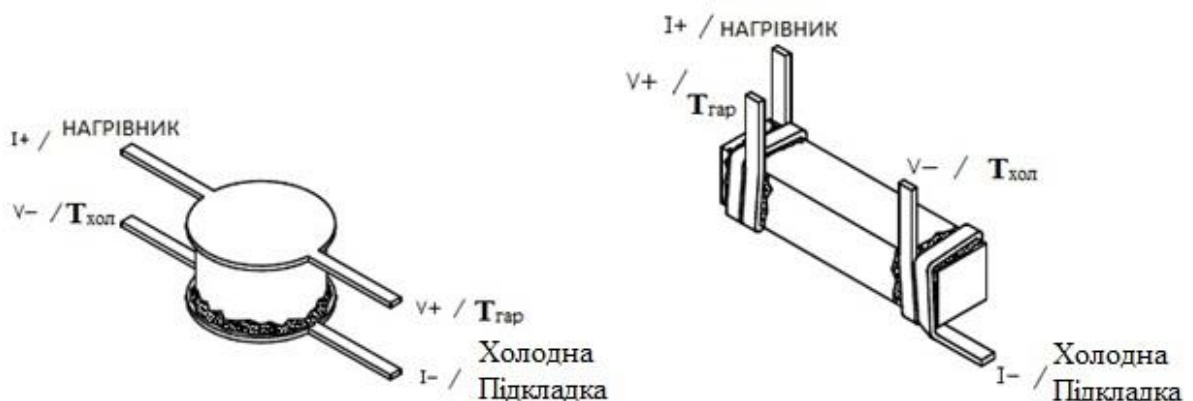


Рис.2.11 Приклади різних форм та методів кріплення зразків [77].

Для зразків з низькою теплопровідністю ( $0,1-1,5 \text{ Вт/К}\times\text{м}$ ) використовується пластинка завтовшки до 3 мм та перерізом  $5\times 5\text{мм}$ . Для більш високого значення  $k$  використовуються паралелепіпеди довжиною до 10 мм і перерізом від  $1\times 1$  до  $2\times 2$  мм. На рис. 2.12 показано як зразок кріпиться при підготовці до вимірювання. Зверху кріпиться нагрівник, під ним термометр, який вимірює температуру на гарячому кінці. Знизу термометр, який вимірює температуру на холодному кінці. Холодний кінець прикріплено до підкладки для відводу тепла і уникнення перенагрівання зразка [77, 78].

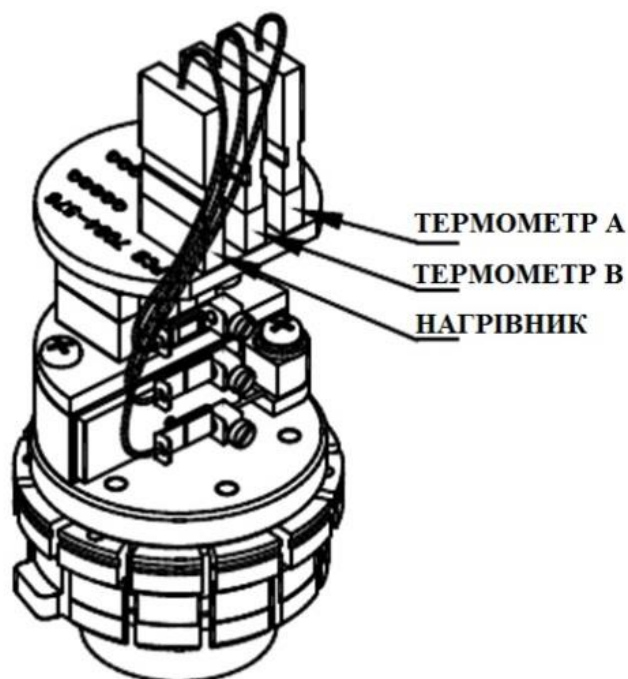


Рис. 2.12. Кріплення зразка та приєднання термометрів [78].

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ, БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК ТА БОЗОННИЙ ПІК У ШИРОКОЗОННИХ СТЕКЛАХ СИСТЕМИ As-Ge-S

### 3.1. Близній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол бінарної системи As-S вище «плато»

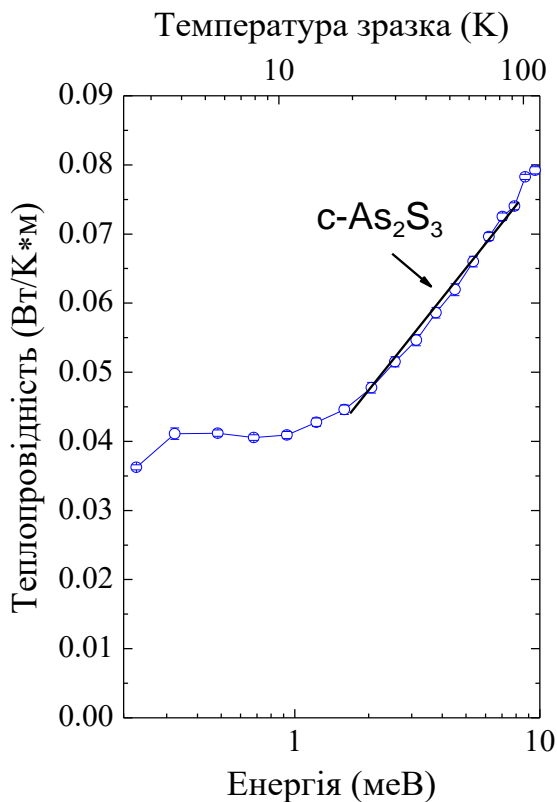


Рис. 3.1. Залежність  $k(T)$  у процесі охолодження зі швидкістю  $v_1=6,4 \times 10^{-3}$  К/с вище плато для  $c\text{-As}_2\text{S}_3$

Для  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  досліджена залежність  $k(T)$  вище плато (рис. 3.1) легко апроксимується прямою  $k(T) \sim T$ . Подібна температурна залежність  $k(T)$  вище плато є типовою для стекол [6, 7]. Теоретично така залежність була передбачена в [18]. Дослідження показали, що для  $c\text{-GeS}_2$  коефіцієнт нахилу прямої становить 0,0007, тоді як по оцінкам [18] нахил має складати 0,006. Автори [18] вважають, що перескоковий механізм є відповідальним за таку закономірність. Йдеться про виникнення у склі вище плато додаткового каналу теплопередачі за рахунок коливного стрибка між ло-

калізованими станами. Основою для такого модельного підходу взято концепцію Мотта [81] про утворення локалізованих електронних станів в забороненій зоні некристалічних напівпровідників.

Із збільшенням вмісту арсену в раманівських спектрах стекел  $As_{22}S_{78}$  і  $As_2S_5$  (рис. 3.2) спостерігаються трансформації, пов'язані із появою широкої смуги в області близько  $340\text{ cm}^{-1}$  та зменшенням інтенсивності смуг, характерних для кільцеподібних молекул  $S_8$  [35, 36].

Поява інтенсивного широкого піку з максимумом при  $340\text{ cm}^{-1}$  вказує на зростання кількості розгалужених структур на основі структурних одиниць (с.о.)  $AsS_{3/2}$  [35]. Крім того, у раманівських спектрах обох складів виникає нова смуга при  $495\text{ cm}^{-1}$ . З урахуванням даних про положення частотних смуг в кільцеподібній і ланцюжковій сірці [35] та коливань кільцевих кластерів (рис. 3.2) [67] з раманівського спектра (рис. 3.3), впливає, що структура *c*- $As_2S_5$  складається з ланцюгів -S-As-S-S-As-S- ( $495\text{ cm}^{-1}$ ), кільцеподібної сірки  $S_8$  ( $475\text{ cm}^{-1}$ ) та коливань в 12-членних кільцях на основі пірамід  $AsS_{3/2}$  ( $340\text{ cm}^{-1}$ ) [67].

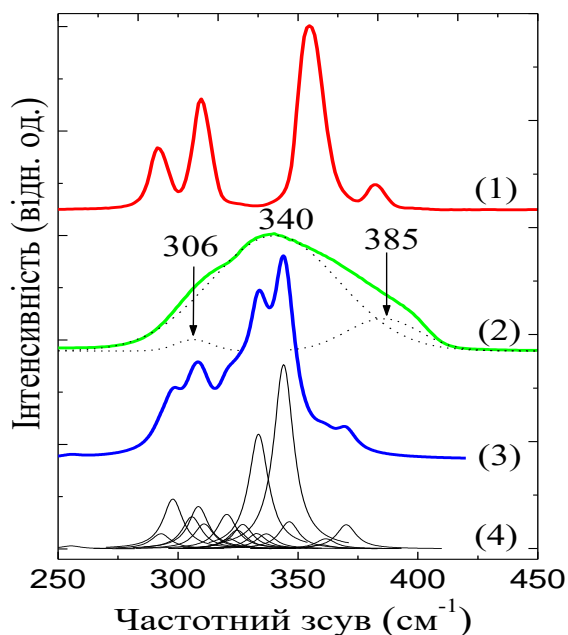


Рис. 3.2. Раманівський спектр полікристалічного (1) та склоподібного (2)  $As_2S_3$  та розрахований спектр кластеру  $As_6S_{12}$ : (3) інтегральний спектр; (4) спектр з окремих гаусіан [36]

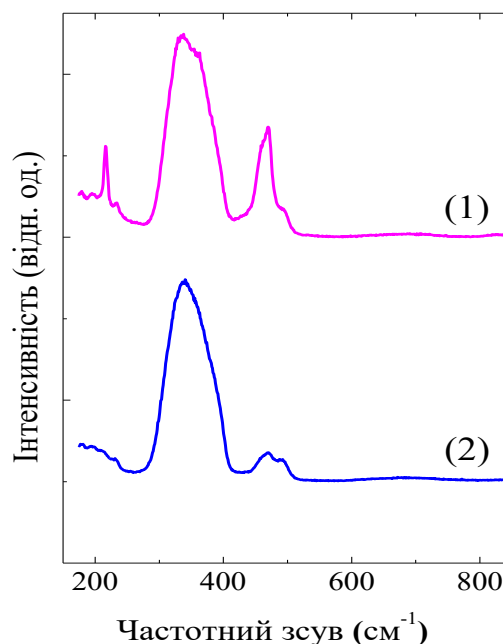


Рис. 3.3. Раманівський спектр *c*- $As_{22}S_{78}$  (1) та *c*- $As_2S_5$  (2) при  $\lambda_{36,3}=632,8\text{ nm}$  [35].



Основною в раманівському спектрі стехіометричного складу ( $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ ) є складна смуга валентних коливань As-S з максимумом при  $340\text{ см}^{-1}$  та перегином при  $311\text{ см}^{-1}$ , які відповідають за симетричні та асиметричні коливання структур на основі  $\text{AsS}_3$ . Виявлено також слабоінтенсивні смуги при  $187, 222$  і  $233\text{ см}^{-1}$  та перегин при  $360\text{ см}^{-1}$ . Останні проявляються у раманівському спектрі  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  [82].

Дослідження раманівських спектрів стекол  $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$  різного складу (середньої координації) показало, що із зростанням вмісту арсену від  $x=0,26$  до  $x=0,40$  інтенсивність низькочастотного максимуму ( $\nu_B$ ) зменшується і він зсувається у високочастотну область від  $\nu_B=19\text{ см}^{-1}$  ( $z=2,26$ ) до  $\nu_B=26\text{ см}^{-1}$  ( $z=2,4$ ) (рис. 1.9).

Подібна ситуація спостерігалась в полімерних матеріалах при збільшенні вмісту зшиваючого агента і відповідно зв'язності матриці структури [54]. Закономірності зміни ступеня зв'язності стекол від складу і можливості вибору композицій з максимальною зв'язністю матриці структури продемонстровано в механістичній моделі Торпа – Філіпса [25]. Так, у склоподібних Se(S) при  $z=2$  формується одномірна матриця структури ( $D=1$ , де  $D$  – розмірність матриці структури) і в коливному спектрі халькогенів наявні гнучкі низькочастотні коливання. Теоретично, при введенні As або Ge в халькогени одномірні ланцюжки Se(S) перехресно зв'язуються і відбувається трансформація структури від  $D=1$  до  $D=2$ . Поріг росту до  $D=3$  структури на залежності від середнього координаційного числа лежить при  $z=2,4$ . Густини станів стекол  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  та  $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$  у представленні  $g(\omega)/\omega^2$  зображені на рис. 3.4.

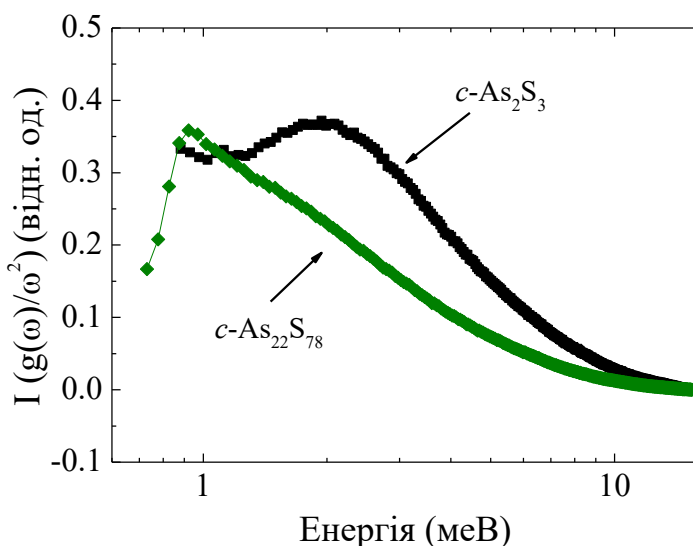


Рис. 3.4. Густини коливних станів бозонного піку у представленні  $g(\omega)/\omega^2$  для склоподібних  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  та  $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ .

Про ріст зв'язності матриці структури стекол  $As_yS_{100-y}$  свідчать розрахунки пружних модулів на основі даних про швидкість ультразвуку в стеклах (рис. 3.5, 3.6). В області малих значень  $z = 2,15-2,25$  для пружно-м'яких стекол значення швидкості ультразвуку становлять 2200-2250 м/с. При наближенні до порогу перколяції при  $z = 2,4$  швидкість ультразвуку сягає 2600 м/с. Порівняння числових значень теплопровідності в стеклах  $As_yS_{100-y}$  при подібних значеннях середнього координаційного числа вказує на чітку кореляцію між зростанням швидкості ультразвуку і теплопровідності.

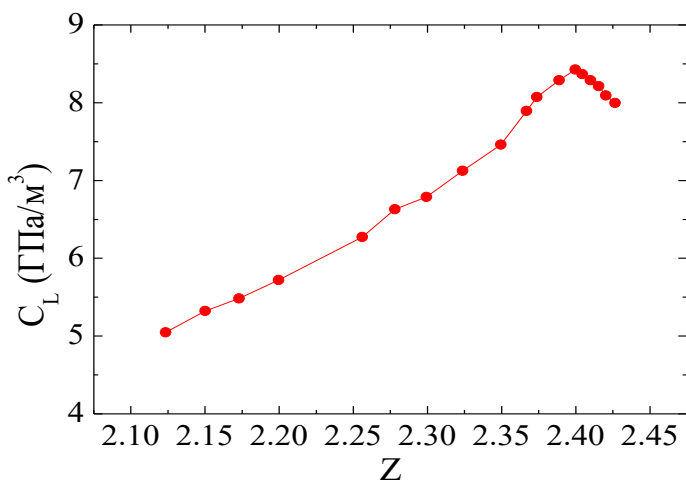


Рис. 3.5. Координаційна залежність поздовжнього пружного модуля ( $C_L$ ) у стеклах системи  $As_yS_{100-y}$ [50].

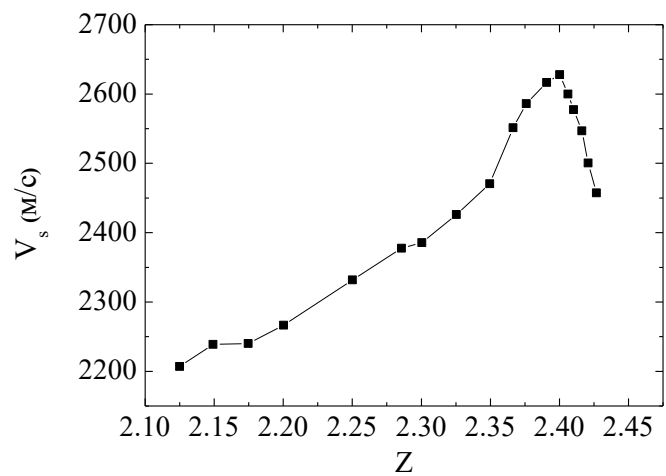


Рис. 3.6. Залежність поздовжньої швидкості ультразвуку  $v_l$  від середнього координаційного числа  $z$  у стеклах системи  $As-S$  [50].

Розраховані частоти коливань замкнутих кластерів  $As_nS_m$  (рис. 2.6) наведено в табл. 3.1. Коливання кластера- $As_2S_3$  при  $62\text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) можна віднести до деформаційних коливань. Останні дві коливні моди при  $41$  ( $B_1$ ) і  $35\text{ см}^{-1}$  ( $A_2$ ) – відповідно до симетричних і антисиметричних торсійних коливань кластеру. Торсійну природу мають коливання інших розгалужених кластерів. Число коливань вище  $30\text{ см}^{-1}$  ( $1\text{ меВ} \approx 8\text{ см}^{-1}$ ) по енергетичному положенню попадають на лінійну ділянку теплопровідності стекол системи  $As-S$  (рис. 3.1). Важливо підкреслити, що з ростом числа атомів в розгалужених кластерах  $(As_2S_3)_n$ ,  $n=1-3$ , їх енергія,

виражена через атомні одиниці, зменшується від -41.5 (кластер-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) до -124.6 Хартрі (кластер-As<sub>6</sub>S<sub>9</sub>) [33]. Зменшення енергії утворення кластерів більших розмірів вказує на збільшення імовірності їх формування в матриці структури скла [33]. Рис. 3.7 ілюструє можливий вклад торсійних коливань кільцевих кластерів As<sub>n</sub>S<sub>m</sub> (див. рис. 2.6) вище «плато».

Таблиця 3.1.

**Частоти коливань (см<sup>-1</sup>) кластерів As<sub>n</sub>S<sub>m</sub> [50].**

Кластер As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Кластер As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Кластер As <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	Кластер As <sub>6</sub> S <sub>9</sub>
	117,16 113,13	124,06	
$\nu_3(A_1) = 61,96$	58,19	51,47 51,46	57,26 54,90 40,30
$\nu_2(B_1) = 41,07$			
$\nu_1(A_2) = 35,81$	31,99 19,06	36,46 36,03 25,68 25,64	34,12 21,25 20,37

Вклад в надлишкові коливання і  $k(T)$  понад плато (рис. 3.1) можуть вносити торсійні коливання великих кільцевих кластерів, починаючи з 1 меВ=8 см<sup>-1</sup> (рис. 3.7). Візуалізація коливань на моніторі комп'ютера давала змогу легко спостерігати колективне кручення і з площини вигину вібрації великих 10- і 12-членних кілець (10,8 і 9,0 см<sup>-1</sup>, відповідно) і крутильних коливань As<sub>2+4/3</sub>S<sub>5</sub> розгалужених кластерів As<sub>n</sub>S<sub>m</sub> (12,8 см<sup>-1</sup>), що

можуть внести свій вклад  $k(T)$  вище «плато» в склоподібному  $\text{As}_2\text{S}_3$ . У рамках перескокового механізму теплопровідності [18] їх можна розглядати як ілюстрацію структурної природи виникнення локалізованих коливань, між якими виникає коливний стрибок між локалізованими станами.

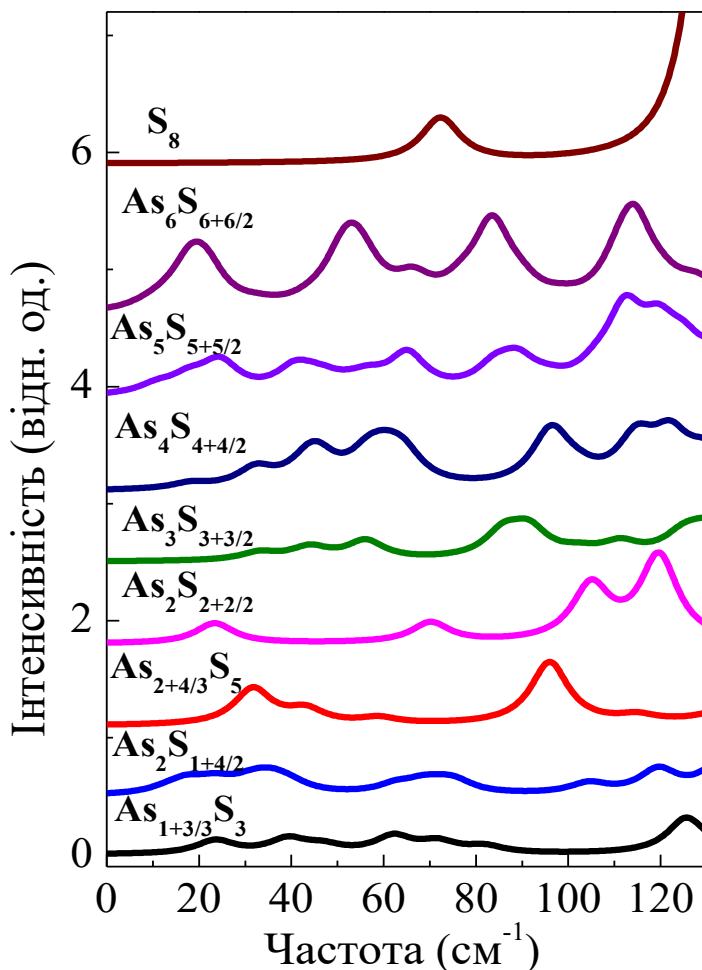


Рис. 3.7. Симульовані низькочастотні коливання кластерів  $\text{As}_n\text{S}_m$ .

### 3.2. Раманівські спектри, ближній порядок та низько температурна теплопровідність стекол «стехіометричного» розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ вище «плато»

Результати аналізу раманівських спектрів вказують, що для стекол розрізу  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  максимумами, характерні для  $c\text{-GeS}_2$  [84], починають проявлятися в раманівських спектрах стекол, що містять не менше

40 мол.%  $\text{GeS}_2$  (рис. 3.8). У раманівському спектрі складу  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{60}(\text{GeS}_2)_{40}$ , крім найбільш інтенсивної смуги при  $340\text{ см}^{-1}$ , спостерігається перегин при  $375\text{ см}^{-1}$  і виникає новий максимум при  $435\text{ см}^{-1}$ . У рамках кластерної моделі будови стекел максимуми при  $375$  та  $435\text{ см}^{-1}$  можна віднести до коливань чотиричленних кілець із тетраедрів  $\text{GeS}_{4/2}$ , зв'язаних ребрами [86]. Дійсно, смуги при  $375$  і  $435\text{ см}^{-1}$  однаково підсилюються в резонансних раманівських спектрах при використанні як джерела збудження аргонного лазера з  $\lambda=488\text{ нм}$  [86]. Для стекел  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$  при  $60 \leq x \leq 100$  низько інтенсивні смуги в області  $190\text{--}300\text{ см}^{-1}$  можна розглядати як результат накладання смуг, що зумовлені коливаннями атомів в нанофазних включеннях  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  при  $187$  та  $222\text{ см}^{-1}$  і парареальгару  $p\text{-As}_4\text{S}_4$  біля  $200$  та  $230\text{ см}^{-1}$ . Із зростанням відношення  $\text{Ge/S}$  до  $0,5$  в потрійних стеклах при  $x \leq 40$  в області  $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$  проявляється слабоінтенсивна складна смуга з максимумом при  $250\text{ см}^{-1}$ , характерна для коливань кластерів  $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$  з  $\text{Ge-Ge}$  зв'язками [85, 86].

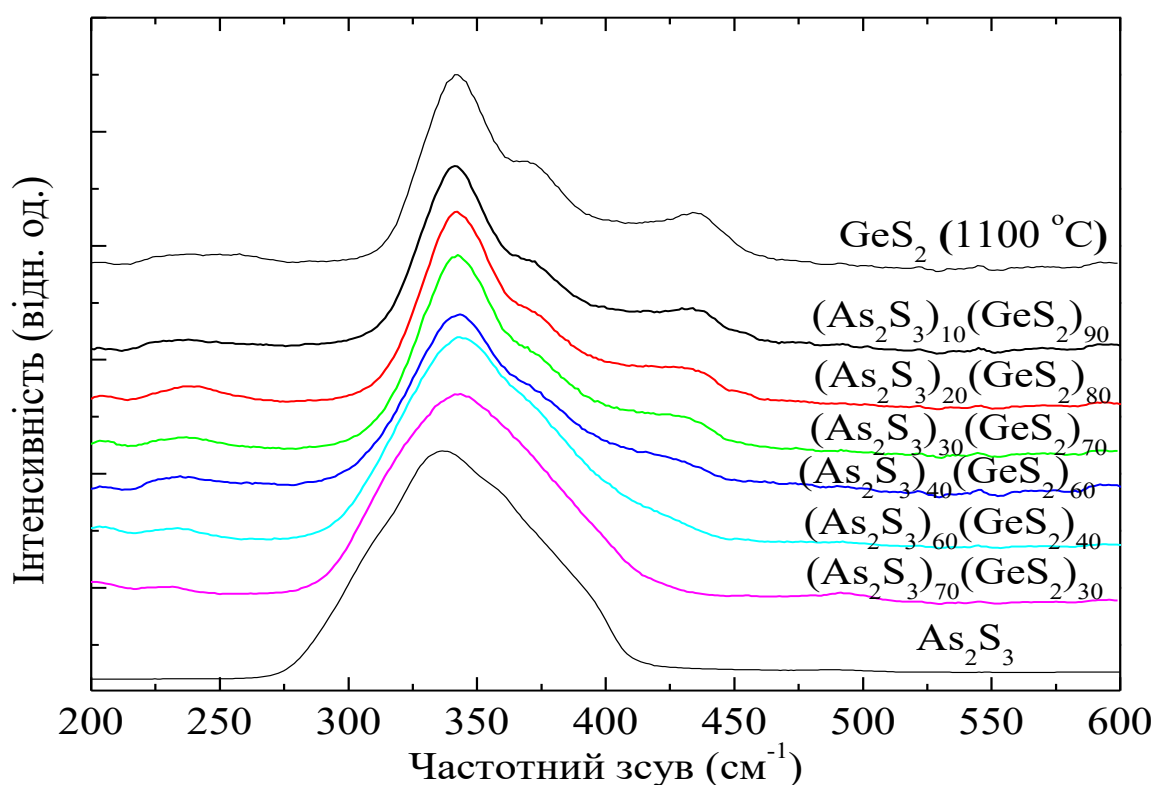


Рис. 3.8. Раманівські спектри стекел розрізу  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x\text{-(GeS}_2)_{100-x}$  ( $\lambda_{36}=785\text{ нм}$ ).

Результати дослідження теплопровідності стекол  $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$  при  $T=100$  К наведені в табл. 3.2 та на рис. 3.9.

З табл. 3.2 можна бачити, що теплопровідність  $c-GeS_2$  становить  $0,08$  Вт/К $\times$ м, змінюючи склад додаванням 20%  $c-As_2S_3$ , теплопровідність зростає до  $0,084$  Вт/К $\times$ м. Зростання теплопровідності можна пов'язати зі зшиванням елементів структури скла, що приводить до зменшення нанофазних включень (рис. 3.10) Виникнення нанофазних включень (рис. 3.10) у структурі стекол  $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$  в області проміжних складів зменшує їх зв'язність, що приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності ( $k$ ) при  $T=100$  К від  $0,08$  ( $x=0$ ) до  $0,033$  Вт/К $\times$ м ( $x=60$ ).

Таблиця 3.2

Теплопровідність стекол розрізу  $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ .

Склад	$z$	$k$ (Вт/К $\times$ м) (100 К)
$Ge_2S_3$	2,8	0,098
$GeS_2$	2,66	0,080
$(As_2S_3)_{20}(GeS_2)_{80}$	2,59	0,084
$(As_2S_3)_{40}(GeS_2)_{60}$	2,52	0,047
$(As_2S_3)_{60}(GeS_2)_{40}$	2,48	0,033
$As_2S_3$	2,4	0,075

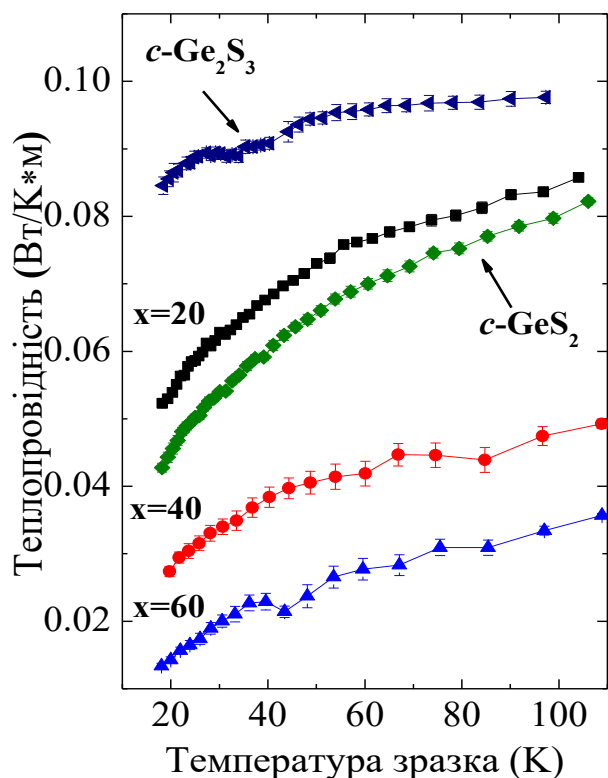


Рис. 3.9. Зміна залежності  $k(T)$  при зміні складу стекл розрізу  $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ .

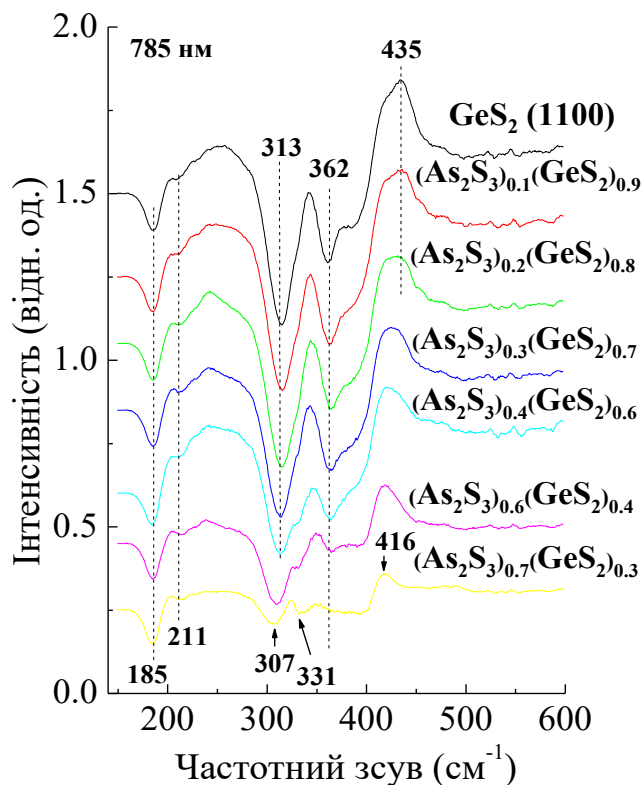


Рис. 3.10. Різницевий раманівський спектр стекл розрізу  $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$  (від кривих, наведених на рис. 3.8 віднято раманівський спектр  $c-As_2S_3$ ).

Для  $c-Ge_2S_3$  значення  $k=0,098$  Вт/К $\times$ м. Зменшення зв'язності матриці структури в потрійних стеклах внаслідок нанофазних виділень зменшує теплопровідність і тому в стеклах квазібінарного розрізу  $As_{40}S_{60}-Ge_{33}S_{67}$  (табл. 3.3, рис. 3.9 та 3.10), очевидно, зменшується відведення тепла в зоні опромінення при дії імпульсного когерентного випромінювання, що і приводить до зменшення променевої стійкості таких стекл [50].

**Теплопровідність та механічні властивості стекел розрізу  $As_2S_3-GeS_2$  залежно від складу, вираженого через ат.% як  $Ge_{x/100}As_{y/100}S_{100-x-y/100}$ , середня координація  $z=4x+3y+2(100-x-y)$ , та радіус області структурної кореляції ( $R_c$ ) [50].**

Склад, ат. %	$z$	$\kappa$ (Вт/К×м) (100 К)	$V_1$ (×10 <sup>3</sup> м/с)	$V_s$ (×10 <sup>3</sup> м/с)	$E$ (×10 <sup>10</sup> Па)	$\rho$ (×10 <sup>3</sup> кг/м)	$R_c$ (×10 <sup>-10</sup> м)	$C_1$ (×10 <sup>10</sup> Па)
$As_{40}S_{60}$	2,4	0,075	2,57		1,67	3,19		2,11
$Ge_3As_{36}S_{61}$	2,42		2,61	1,43		3,17		2,16
$Ge_7As_{32}S_{61}$	2,46		2,62	1,45	1,71	3,15	7,68	2,16
$Ge_{10}As_{28}S_{62}$	2,48	0,033	2,64	1,48		3,06		2,13
$Ge_{13}As_{25}S_{62}$	2,5		2,65	1,53	1,82	3,03	8,51	2,13
$Ge_{17}As_{20}S_{63}$	2,52	0,047	2,67	1,57	1,89	3,0	8,91	2,14
$Ge_{20}As_{16}S_{64}$	2,56		2,71	1,6	1,99	2,98	9,12	2,18
$Ge_{23}As_{12}S_{65}$	2,58	0,084	2,73	1,65		2,92		2,17
$Ge_{26}As_8S_{66}$	2,6		2,74	1,72	2,09	2,82		2,12
$Ge_{33}S_{67}$	2,66	0,08	2,71		1,97	2,72	10,24	2,0

Експериментально виявлено, що для стекел розрізу  $As_2S_3-GeS_2$  залежність поздовжніх пружних модулів ( $C_1=v^2\rho$ ) має свої особливості (табл. 3.3). Відхилення від суцільно зв'язаної матриці структури в стеклах і плівках відбивається на її променевій міцності (рис. 3.11).



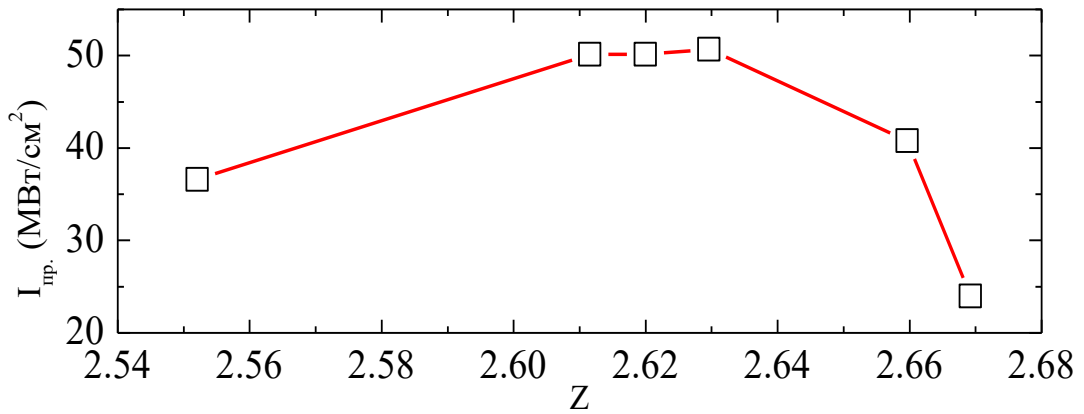


Рис. 3.11. Координаційна залежність імпульсної променевої стійкості ( $I_{пр.}$ ) при  $\lambda=690$  нм,  $\tau=40$  нс для стекел розрізу  $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ ; [50]

Променева міцність плівок  $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ , напилених на підкладку NaCl, при  $\lambda=0,69$  мкм,  $\tau=40$  нс, має на ступні пороги руйнування. Поріг руйнування плівки складу  $(As_2S_3)_{67}(GeS_2)_{33}$  складає  $P_{гран.} = 67,9$  МВт/см<sup>2</sup>. Змінюючи склад плівки до значення  $x=50$ ,  $(As_2S_3)_{50}(GeS_2)_{50}$ , поріг руйнування зменшується до  $P_{гран.} = 60,0$  МВт/см<sup>2</sup>. Найбільше значення порогу руйнування має склад  $(As_2S_3)_{20}(GeS_2)_{80}$  –  $P_{гран.} = 226,2$  МВт/см<sup>2</sup>.

### 3.3. Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекел системи Ge-S вище «плато»

Як видно з табл. 3.3, вздовж розрізу  $As_2S_3-GeS_2$  при рості  $z$  від 2,4 до 2,66 не спостерігається прогнозованого в [25] значного росту пружних модулів і теплопровідності. Синхронно обидва параметри незначно зростають тільки при  $z=2,52$  та 2,58 для складів, в яких за рахунок присутності арсену або германію «заліковуються» дефекти структури. В області проміжних складів, де спостерігається нанофазне включення, пружні модулі і теплопровідність зменшуються (табл. 3.3). Відсутність росту пружних модулів і зсув порогу перколяції від 2,4 до

2,66 в потрібних стеклах може відбуватися за рахунок кільцевої корекції, спричиненої утворенням кільцевих кластерів [26]. Дійсно, розрахунки показали, що смугу при  $360 \text{ см}^{-1}$  у раманівському спектрі  $\beta\text{-GeS}_2$  можна віднести до «дихальних коливань» тетраедрів у шестичленних кільцях  $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$  та в кластері, що складається з 4-х шестичленних кілець  $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$  та 2-х чотиричленних кілець  $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$  [86] (рис. 3.12).

Останні 2 кільця зв'язують чотири шестичленні кільця в шаруватий  $2D$  кластер. Аналогічно, смуги при  $370$  і  $433 \text{ см}^{-1}$  можна віднести до коливань Ge-S зв'язків в чотиричленних кільцях кластеру  $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$ , в якому тетраедри зв'язані ребрами. При загартуванні розплаву від температури  $T_3=1373 \text{ К}$  у різницевих раманівських спектрах досліджуваних стекол синхронно зростає інтенсивність коливних мод при  $255$  і  $410 \text{ см}^{-1}$ , характерних для «дефектних» 5-членних кластерів з гомополярними зв'язками Ge-Ge.

На рис. 3.13 представлено залежність  $k(T)$  для  $c\text{-GeS}_2$ , синтезованого загартовуванням розплаву при температурі від  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Як видно з рис. 3.13, вище «плато»  $k(T)$  монотонно зростає. Екстраполюючи цю залежність прямою лінією, було одержано залежність коефіцієнта нахилу  $\text{tg}\alpha=0.0007$ . Це значення добре узгоджується для розрахованого [18] значення  $k(T)$  у перескоковому механізмі теплопровідності вище «плато». Частоти коливань, що припадають в області вище «плато» розглянуті нижче.

У різницевих спектрах  $\{I_R\text{GeS}_2(T_iV_1)-I_R\beta\text{-GeS}_2\}$  було виявлено коливну смугу при  $340 \text{ см}^{-1}$ , характерну для  $\alpha\text{-GeS}_2$  [86]. Відомо, що структура кристалу  $\alpha\text{-GeS}_2$  містить два набори ланцюгів [87], що формують складний тривимірний каркас. У цьому каркасі 24 зв'язані кутами тетраедри утворюють еліпсоїдально подібні пустоти, до яких примикають 6-членні кільця. Наявність в різницевих раманівських спектрах  $c\text{-GeS}_2 (T_iV_1)$  смуг, характерних для коливань кластерів як  $3D$ , так і  $2D$  кристалічних фаз, виявлених у [86,87] свідчить, що середній порядок у  $c\text{-GeS}_2$  формується як шаруватоподібними  $2D$  кластерами

високотемпературної фази, так і  $3D$  кластерами низькотемпературної фази [86].

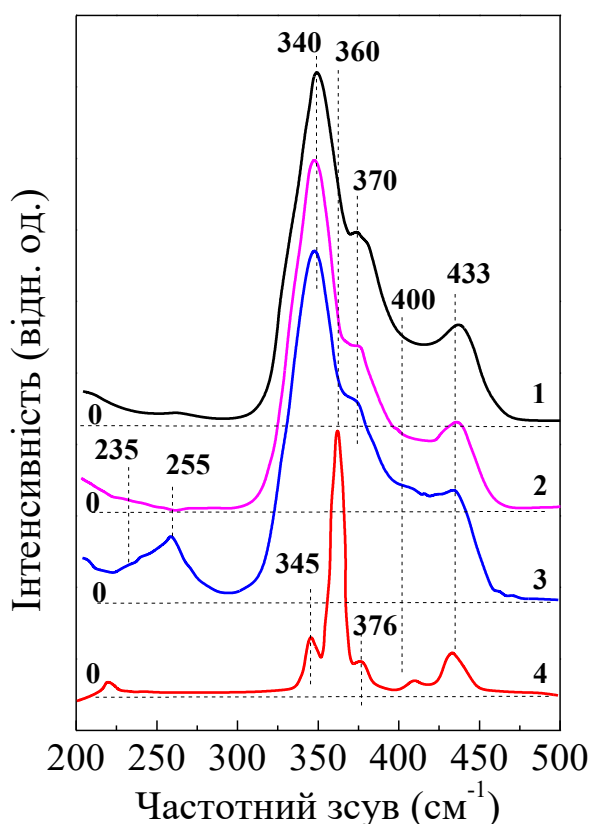


Рис. 3.12. Раманівські спектри  $c$ - $\text{GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ , при  $\lambda_{36.1}=1064$  нм: 1 –  $\text{T}_1\text{V}_1$ ; 2 –  $\text{T}_2\text{V}_2$ ; 3 –  $\text{T}_3\text{V}_2$ ; 4 –  $\beta$ - $\text{GeS}_2$  [88].

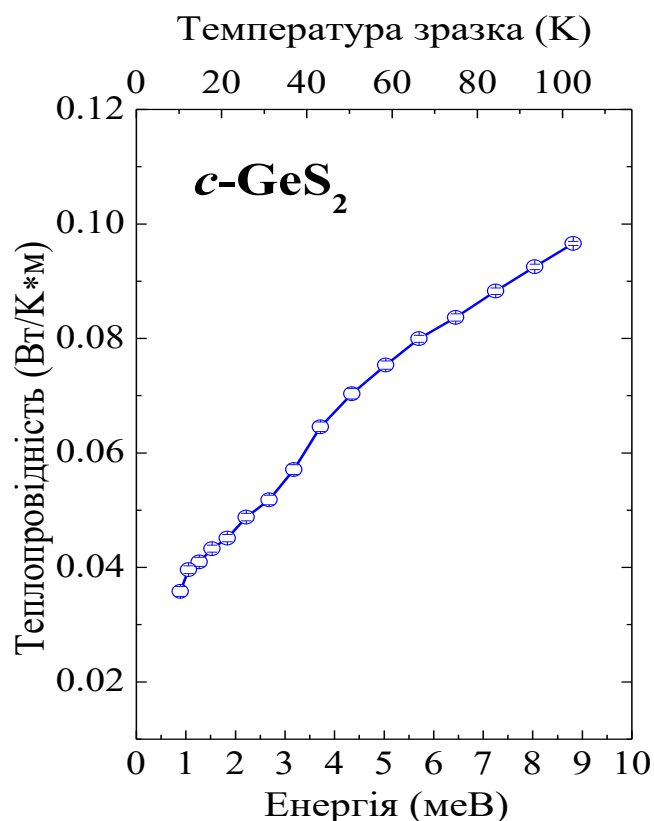


Рис. 3.13. Залежності  $k(T)$   $c$ - $\text{GeS}_2$  при охолодженні зразка зі швидкістю  $v_1=8,3 \times 10^{-3}$  К/с.

Розраховані методом HF/LANL2DZ частоти валентних коливних мод модельованих кластерів (рис. 3.14) разом з відносною інтенсивністю наведено в табл. 3.4 (у дужках – інтенсивність). Можна легко побачити, що найбільш інтенсивні коливання коротких чотиричленних кластерів розміщені при  $350 \text{ cm}^{-1}$ . Зі збільшенням довжини кластеру ( $\text{Ge}_5\text{S}_{10}$ ) максимум коливань зсувається у низькочастотну область до  $340 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 3.5) [85]. Тому наявність інтенсивної смуги в раманівському спектрі  $c$ - $\text{GeS}_2$  з максимумом при  $340 \text{ cm}^{-1}$  можна також зв'язати з формуванням у матриці структури

поряд з 3D кластерами низькотемпературної фази і довгих замкнутих кластерів  $\text{Ge}_5\text{S}_{10}$  (табл. 3.5). З ростом вмісту Ge в стеклах системи Ge-S при  $z = 2,8$  ( $\text{Ge}_2\text{S}_3$ ) спостерігається ріст пружних модулів (рис. 3.16).

У раманівському спектрі  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  спостерігається зсув максимуму від  $340 \text{ см}^{-1}$  ( $c\text{-GeS}_2$ , рис. 3.15) до  $348 \text{ см}^{-1}$ . Аналізуючи положення найбільш інтенсивних коливних мод коротких кластерів  $\text{Ge}_n\text{S}_m$  (табл. 3.4) легко можна побачити, що максимуми коливань кластерів  $\text{Ge}_3\text{S}_6$  і  $\text{Ge}_4\text{S}_8$  розміщені при  $350 \text{ см}^{-1}$ . Тому збільшення зв'язності структури в  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  в порівнянні з  $c\text{-GeS}_2$  можна пояснити утворенням 4-членних кластерів з меншою довжиною, на що вказує зменшення інтенсивності смуги при  $330 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.15).

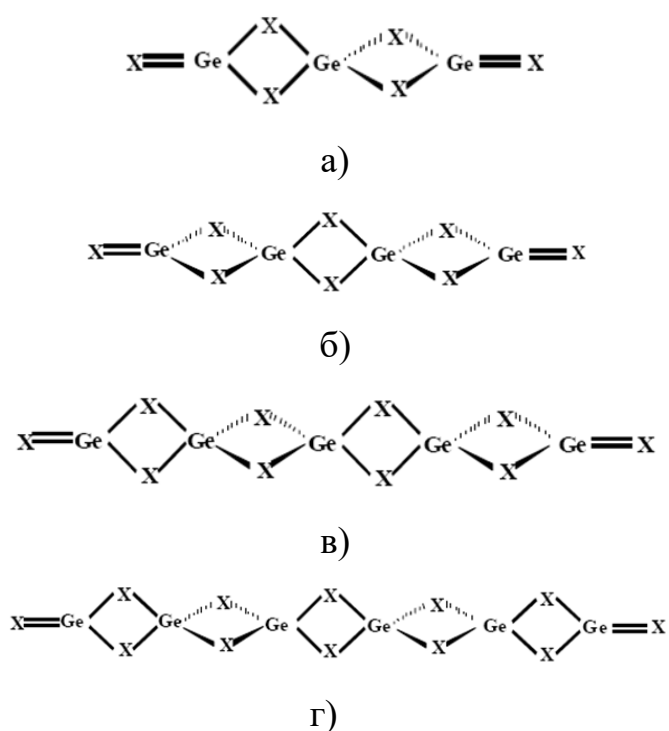


Рис. 3.14. Структура кластерів сульфідів германію: а) –  $\text{Ge}_3\text{S}_6$ ; б) –  $\text{Ge}_4\text{S}_8$ ; в) –  $\text{Ge}_5\text{S}_{10}$ ; г) –  $\text{Ge}_6\text{S}_{12}$ , X=S [87].

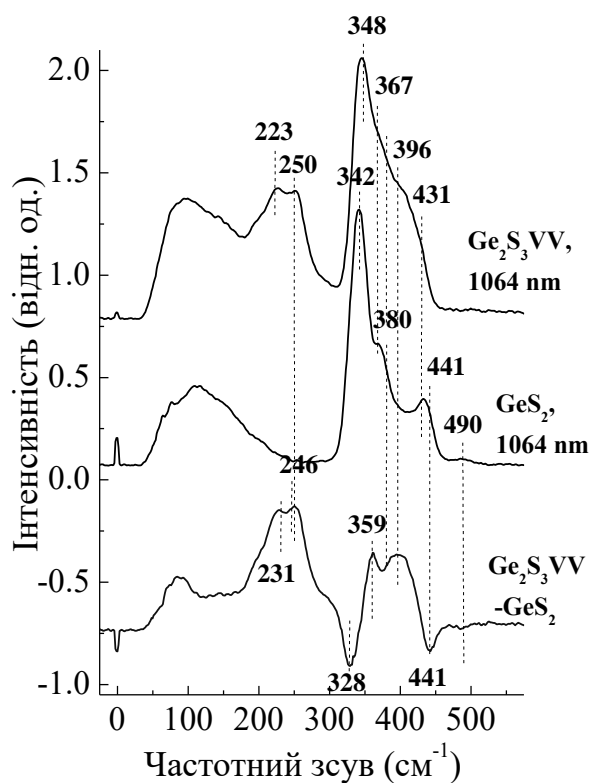


Рис. 3.15. Раманівські спектри  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ ,  $c\text{-GeS}_2$  та їх різницевий спектр (позначення на рисунку).

При наноструктуруванні  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ , на відміну від  $c\text{-GeS}_2$ , у матриці структури формуються три координовані по германію кластери

(смуга при  $231\text{ см}^{-1}$  і «дефектні» п'ятичленні кільця з гомополярними зв'язками Ge-Ge ( $248\text{ см}^{-1}$ ) [86].

У різницевому раманівському спектрі чітко видно, що деполімеризація в  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  відбулася за рахунок руйнування кластеру, що складається з 4-х шестичленних кілець  $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$  та 2-х чотиричленних кілець  $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$  (смуги при  $375$  та  $441\text{ см}^{-1}$ ). Причому частка шестичленних кілець  $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$  ( $359\text{ см}^{-1}$ ) у матриці структури  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  зростає, оскільки інтенсивність смуги при  $359\text{ см}^{-1}$  у різницевому спектрі зростає порівняно з її інтенсивністю в  $c\text{-GeS}_2$  (рис. 3.14).

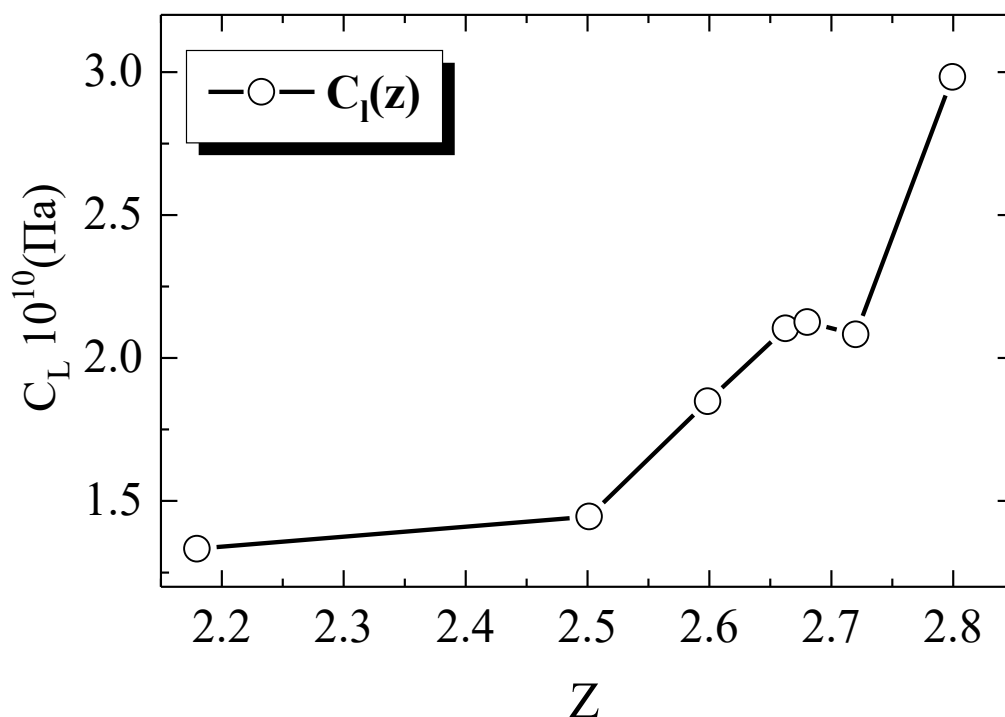


Рис. 3.16. Концентраційна залежність поздовжніх пружних модулів у системі Ge-S [87].

## Розраховані частоти коливань кластерів дисульфїду германїю [85].

Розраховані частоти (см <sup>-1</sup> ) Інтенсивність (відн. од.)		
Ge <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	Ge <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	Ge <sub>5</sub> S <sub>10</sub>
537,2(0,1)	536,9(0,2)	536,6(0,2)
	535,7	536
472,2	409,4(0,8)	444,6
429,5(1,6)		433,8(3,1)
408,7(0,2)	405,8(0,3)	410,8(1,2)
408,6		408,4
		406,7(0,4)
385,7(1,3)	387,5(1,8)	406,6
	364,9(5,9)	386,3(2,1)
353,1(2,4)	350,3(3,8)	366,4(6,5)
		358,8(4)
		343,3
		341,4(8,9)
329,9		341,2
329,7(0,7)	325,8	328,4
		328,2(1,2)
312,6	260,3	324
		270,7
222,8(0,4)		219,2(0,7)
208,2	188,5	
	169,2(2,6)	
164,8	163,2	168,1(2,8)
164,8	162,1	168,1
		161,4
114,2(1,9)	114,9(2,8)	154,1
114,2		113,7(3,5)
	111,5	113,7
	107,5	112,8
95,3(0,5)		101,5(1,0)
95,3		101,5
91,5		
		90,2
		79,6(1,2)
		79,3
		79,2
		50,4(2,5)

Результати нормаль-координатного аналізу кластеру Ge<sub>5</sub>S<sub>10</sub> [85]

№ п/п	Розраховані частоти(см <sup>-1</sup> )	Розподіл типів коливань по енергіям ( %)		
1	536,6	νG4 12	νG5 86	
2	536	νG4 12	νG5 86	
3	444,6	νG1 50	νG2 27	νG3 20
4	433,8	νG2 46	νG3 46	
5	410,8	νG1 32	νG2 34	
6	410,8	νG1 35	νG2 37	
7	408,4	νG1 34	νG3 36	νG412
8	406,7	νG3 39	νG4 33	
9	406,7	νG3 40	νG4 34	
10	386,3	νG1 12	νG2 19	νG4 25
11	366,4	νG1 15	νG2 42	νG4 23
12	343,3	νG3 28	νG4 34	βSG4 21
13	341,4	νG1 52	νG2 47	
14	341,1	νG1 44	νG2 54	
15	358,8	νG1 36	νG4 28	βSG4 17
16	328,4	νG3 46	νG4 52	
17	328,4	νG3 46	νG4 51	
18	324	νG1 25	νG2 23	νG3 24
19	270,7	νG4 11	βSG2 23	βSG4 52
20	219,2	νG1 13	βSG2 51	βSG4 18
21	168,1	βSG3 24	τGO 1 44	δGS1 14
22	168,1	τGO1 68		
23	161,4	βSG3 19	βSG5 20	δGS1 47
24	161,4	βSG5 12	τGO 1 56	
25	154,1	βSG2 49	βSG4 20	
26	113,7	βSG1 77		
27	113,7	βSG1 76		
28	112,8	βSG3 24	δGS1 47	
29	101,5	δGS1 66		
30	101,5	βSG3 21	δGS1 54	

№ п/п	Розраховані частоти( $\text{см}^{-1}$ )	Розподіл типів коливань по енергіям ( %)		
31	90,2	$\beta\text{SG3}$ 99		
32	79,6	$\nu\text{G1}$ 11	$\beta\text{SG2}$ 19	
33	79,3	$\beta\text{SG3}$ 14	$\delta\text{GS1}$ 70	
34	79,2	$\beta\text{SG3}$ 30	$\beta\text{SG5}$ 34	
35	50,4	$\beta\text{SG3}$ 20	$\delta\text{GS1}$ 51	
36	29,3	$\delta\text{GS1}$ 83		
37	29,3	$\delta\text{GS1}$ 83		
38	12,6	$\delta\text{GS1}$ 88		
39	12,3	$\beta\text{SG5}$ 24	$\delta\text{GS1}$ 52	

Як видно з рис. 3.17 та даних табл. 3.3, при фіксованих значеннях температури числове значення теплопровідності вище для складу з більшими пружними постійними [88]. Подібна ситуація спостерігалася при порівнянні числових значень теплопровідності в стеклах системи As-S (рис. 3.1). Порівняння кривих нахилу залежності теплопровідності від температури (рис.3.9) вказує, що з ростом розмірів кластерів кількість коливань, що попадає на залежність  $k(T)$  вище «плато», збільшується.

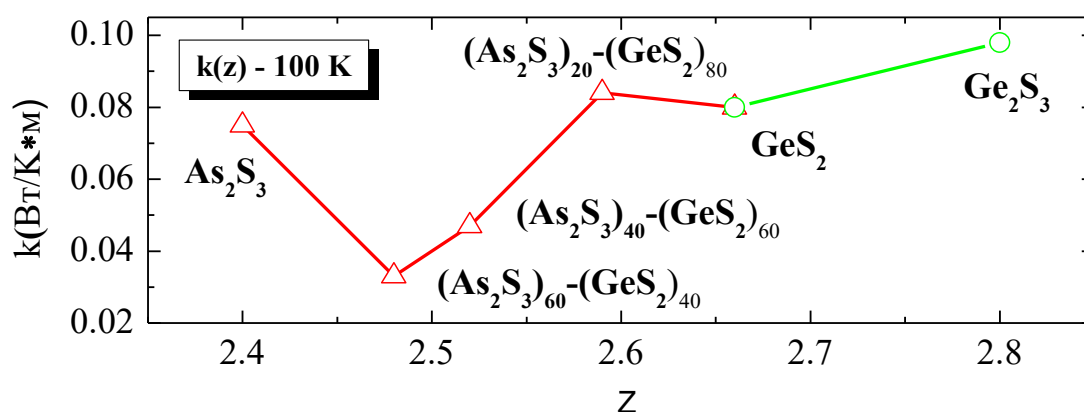


Рис. 3.17. Залежність зміни теплопровідності при температурі 100 К в процесі охолодження від зміни середнього координаційного числа  $z$ .



### 3.4. Гістерезис низькотемпературної теплопровідності і бозонний пік у склоподібному $c\text{-As}_2\text{S}_3$

Після попереднього охолодження у процесі нагрівання в області від 1 до 10 меВ в одному циклі вимірювань низькотемпературної теплопровідності  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  було зафіксовано відмінності ходу залежності  $k(T)$  (рис. 3.18, крива 3) від лінійної залежності  $k(T)$  при охолодженні (рис. 3.18, криві 1, 2) і виявлено явище гістерезису [89-93].

Відомо, що в експериментах по дослідженню ГКС  $g(\omega)$  склоподібного і кристалічного  $\text{As}_2\text{S}_3$  за допомогою непружного розсіювання нейтронів, у цій області для  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  спостерігається надлишок  $g(\omega)/\omega^2$  з максимумом при 2,65 меВ, де теорія Дебая передбачає сталу величину [16]. На рис. 3.19 представлено залежність  $k(T)$  та пік ГКС у вигляді  $g(\omega)/\omega^2$  при різних температурах дослідження НЧ раманівських спектрів  $c\text{-As}_2\text{S}_3$ .

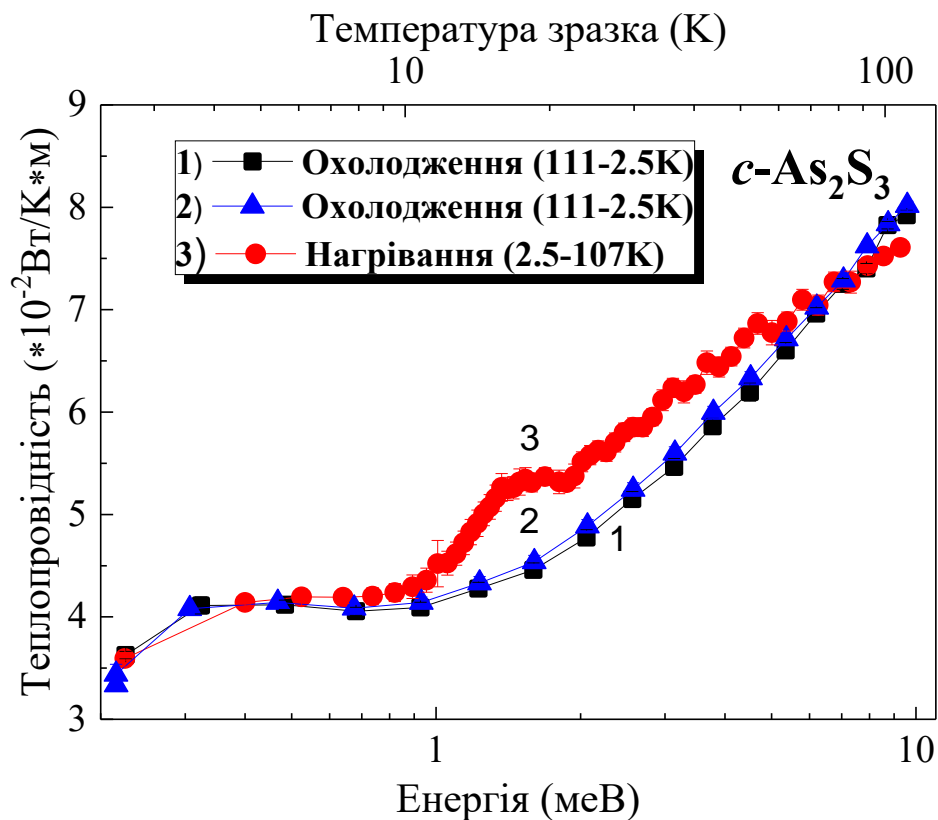


Рис. 3.18. Залежності  $k(T)$  при охолодженні та нагріванні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань (криві 1, 3) та при охолодженні (крива 2).

На різницевих спектрах  $\Delta k(T)$ , взятих як різниця між залежностями  $k(T)$  при нагріванні та охолодженні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань, виявлено (рис. 3.20), що положення максимуму  $\Delta k(T)$  добре узгоджується з положенням максимуму  $g(\omega)/\omega^2$ , виявленого в [16] при нейтронографічних дослідженнях  $c\text{-As}_2\text{S}_3$ .

Однак, крім складних у експериментальному відношенні нейтронографічних досліджень, положення максимуму  $g(\omega)/\omega^2$  можна оцінити із вивчення НЧ раманівських спектрів [17]. Згідно з теоретичними розрахунками, спостережувана в експерименті інтенсивність  $I_{\text{експ}}$  з рис. 3.21 визначається співвідношенням [49]:

$$I_{\text{експ}}(\Delta\nu) = \frac{C(\Delta\nu)g(\Delta\nu)[n(\Delta\nu) + 1]}{\Delta\nu}, \quad (3.1)$$

де:  $C(\Delta\nu)$  – коефіцієнт фотон-фононного зв'язку;  $g(\Delta\nu)$  – ГКС;

$$n(\Delta\nu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} - \text{Бозе фактор.}$$

Враховуючи це, приведений спектр (рис. 3.21):

$$I_{\text{прив}}(\Delta\nu) = \frac{I_{\text{експ}}(\Delta\nu)}{\Delta\nu[n(\Delta\nu) + 1]} = \frac{C(\Delta\nu)g(\Delta\nu)}{(\Delta\nu)^2}. \quad (3.2)$$

Беручи до уваги дані нейтронографічних досліджень [17,], можна вважати, що в області від 1 до 10 меВ ( $1\text{меВ}=8\text{ см}^{-1}$ )  $C(\Delta\nu)\approx\Delta\nu$ . Тоді:

$$g(\Delta\nu) = \frac{I_{\text{прив}}(\Delta\nu)(\Delta\nu)^2}{C(\Delta\nu)} \approx I_{\text{прив}}(\Delta\nu)\Delta\nu = \frac{I_{\text{експ}}(\Delta\nu)}{[n(\Delta\nu) + 1]}. \quad (3.3)$$

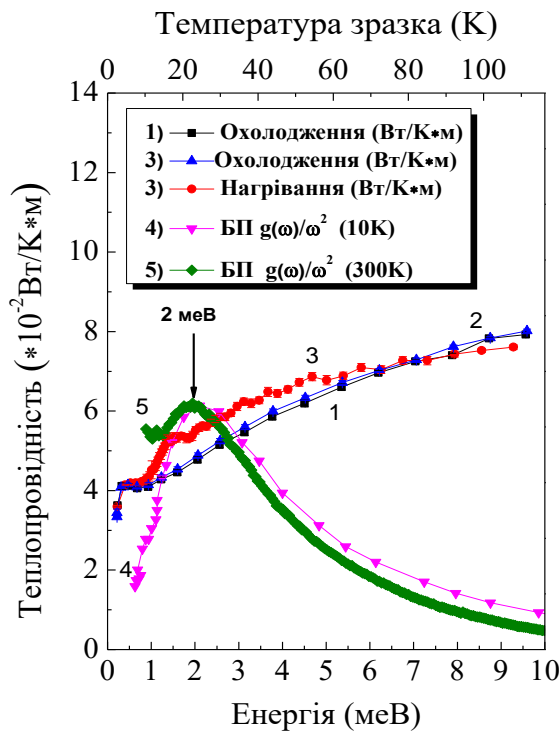


Рис. 3.19. Температурна залежність  $k(T)$  при охолодженні (криві 1, 2) і нагріванні (крива 3)  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань та положення густини станів бозонного піку при 10 К (крива 4) та 300 К (крива 5) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів [17].

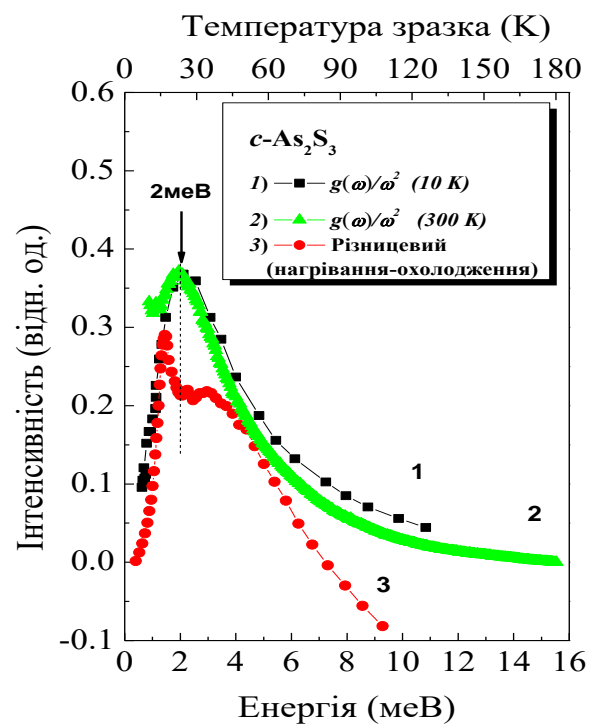


Рис. 3.20. Різницева залежність  $k(T)$  при нагріванні і охолодженні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань (крива 3) та положення густини станів бозонного піку при 300 К (крива 2) та 10 К (крива 1) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів [17].

За результатами нейтронографічних досліджень полімерних матеріалів залежність  $C(\Delta\nu) \approx \Delta\nu$  спостерігається в обмеженій області частот, беручи відлік від положення бозонного максимуму ( $\nu_B$ ): від  $0,5 \nu_B$  до  $1,5 \nu_B$  [56]. Дійсно, суттєві відхилення  $g(\omega)/\omega^2$  від експериментальних різницевих спектрів починають спостерігатися при  $\nu=2\nu_B$  (рис. 3.20). Тобто і у випадку НЧ спектрів стекел існують межі застосування закономірності  $C(\Delta\nu) \approx \Delta\nu$  при розрахунку густини станів, подібно до того, як це було виявлено у полімерах [56]. На рис. 3.22 наведено дані залежності  $k(T)$  вище плато при нагріванні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  та результати розрахунку  $g(\omega)$  із НЧ спектра за вказаним вище співвідношенням. Результати розрахунків  $g(\omega)/\omega^2$  взяті із досліджень НЧ раманівських спектрів  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  при  $T=10$  К [50], та НЧ спектрів, знятих при кімнатній

температурі, наведені на рис. 3.20 (криві 1 і 2). Положення максимуму  $g(\omega)/\omega^2$  при 2 меВ (рис. 3.20, крива 2) задовільно узгоджується з положенням максимуму  $g(\omega)/\omega^2$ , виявленого в [89] нейтронографічним методом (2,65 меВ). Положення «центру ваги» і форма асиметричної складної смуги  $\Delta k(T)$  і кривої  $g(\omega)/\omega^2$  в області 1-5 меВ добре узгоджуються, особливо для вимірювань НЧ спектра при 10 К, взятих з [17].

Відомо, що нижче  $10 \text{ см}^{-1}$  (нижче 1 меВ) в НЧ спектрах проявляються квазіпружні коливання, інтенсивність яких зменшується з температурою. Це чітко видно з рис. 3.19, де на НЧ спектрах, знятих нами при кімнатній температурі, інтенсивність в цій області НЧ спектра у багато разів вища, ніж при 10 К.

Одним із модельних підходів, що пояснює природу НЧ надлишкових станів, є модель локалізованих низькочастотних коливних мод, які можуть виникати в некристалічних матеріалах внаслідок розупорядкування [13, 29, 30].

Слід зауважити, що такого типу НЧ коливання відсутні для простих пірамідальних молекулярних структурних одиниць (с.о.) типу  $\text{AsS}_3$  (рис. 3.23) за допомогою яких раніше описували ближній порядок в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в молекулярному наближенні будови скла [35, 36].

Перехід до концепції середнього порядку в стеклах і кластерного опису будови стекел [35]

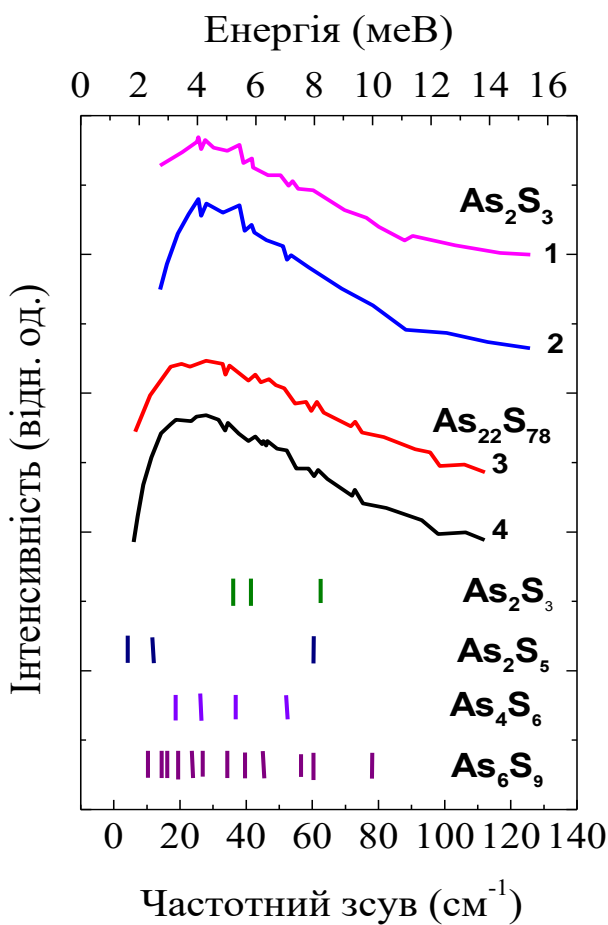


Рис. 3.21. Спостережувані  $I_{\text{експ.}}$  (криві 1, 3) та приведені  $I_{\text{прив.}}$  (криві 2, 4) низькочастотні раманівські спектри  $c\text{-As}_2\text{S}_3$ ,  $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$  і розраховані низькочастотні коливання розгалужених кластерів  $\text{As}_n\text{S}_m$ .

дозволив розрахувати НЧ коливання в модельних ланцюгових кластерах  $As_nS_m$  [36]. Також відомо, що в кристалічному  $\kappa$ - $As_2S_3$  12-членні кільця на основі пірамід  $AsS_{3/2}$  формують двовимірну (2D) шарувато-ланцюгову структуру кристалу. Імовірнісний розрахунок формування кластерів у матриці структури  $c$ - $As_2S_3$  показав [35], що спільним структурним мотивом  $c$ - і  $\kappa$ - $As_2S_3$  можуть бути 12-членні кільця (рис. 3.23).

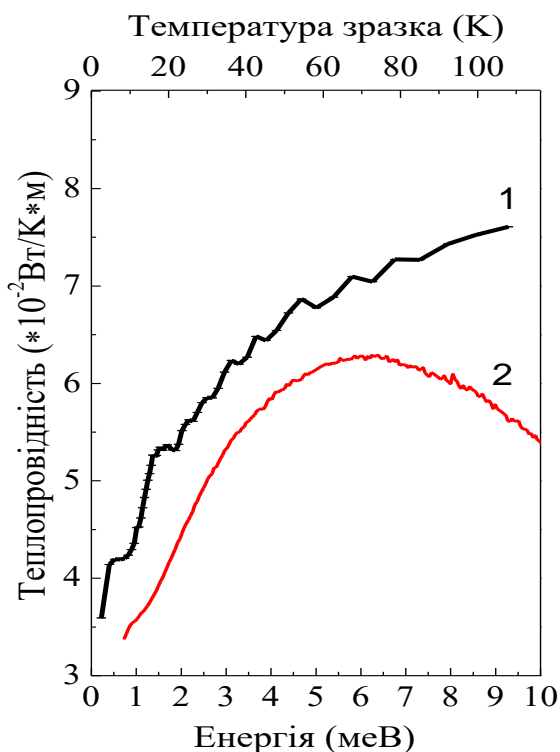


Рис. 3.22. Теплопровідність вище «плато» при нагріванні  $c$ - $As_2S_3$  (крива 1) та густина низькочастотних станів  $g(\omega)$ , розрахована з низькочастотного раманівського спектра (крива 2).

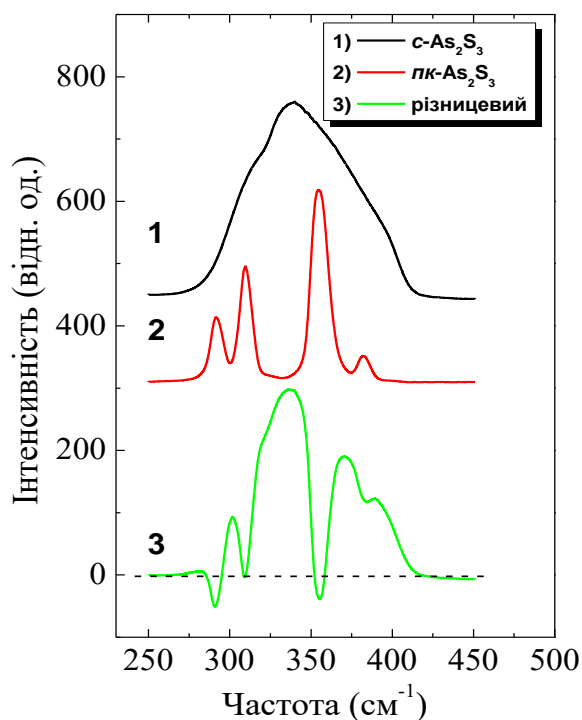


Рис. 3.23. Раманівський спектр склоподібного ( $c$ ), полікристалічного ( $pk$ )  $As_2S_3$  та їх різницевого спектра.

Однак з рис. 3.23 видно, що такі коливання займають в раманівському спектрі  $c$ - $As_2S_3$  відносно до кристалічного аналога обмежену область частоти. Наявність широких «вікон» вказує на можливий вклад у незаповнені області (вікна) коливань від інших типів кластерів (рис. 2.6), що можуть виникати в матриці структури внаслідок деполімеризації багаточленних кілець.

Розрахунок частот валентних коливань зв'язків As-S у кластерах  $As_nS_m$  різного типу (рис. 2.5, 2.6), наведений в [35, 36], показав, що вони можуть заповнювати весь простір від 290 до 420  $cm^{-1}$ . Тому далі зосередимось на аналізі розрахунків НЧ коливань кластерів  $As_nS_m$ . Найнижчі коливні моди 6-, 8-, 10- та 12-членних кілець (рис. 3.24) розміщені відповідно при 33, 18, 11 та 9  $cm^{-1}$ . При переході від ланцюгових  $As_2S_{1+4/2}$  до розгалужених кластерів  $As_{2+4/3}S_5$  спостерігається зсув НЧ коливань від 31  $cm^{-1}$  до 13  $cm^{-1}$  відповідно. Із положення цих коливань видно, що вони не попадають в область «плато» (рис. 3.7).

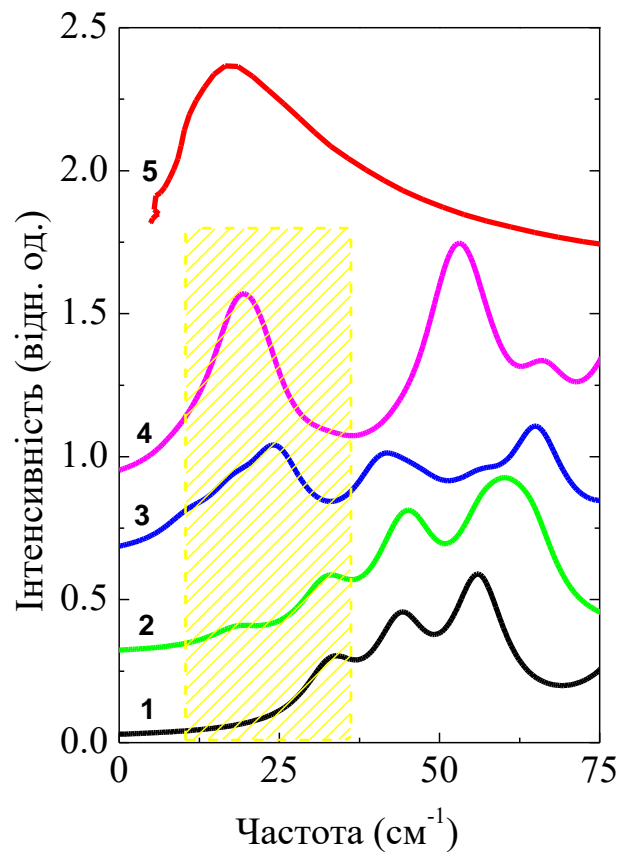


Рис. 3.24. Моделювання низькочастотних спектрів комбінаційного розсіювання  $As_nS_m$  кільцевих кластерів (1-4):  $As_3S_{3+3/2}$  (1),  $As_4S_{4+4/2}$  (2),  $As_5S_{5+5/2}$  (3),  $As_6S_{6+6/2}$  (4), а також  $g(\omega)/\omega^2$  (10 K, [17])  $c$ - $As_2S_3$  (5).

У найбільш розповсюдженій моделі [13], що пояснює появу «плато» введено абстрактні групи атомів, що формують т.з. «пом'якшені

області» («softened region»), які проявляють низькочастотні квазілокалізовані коливання, що викликають резонансне розсіювання фононів і формують низькотемпературне «плато» в стеклах. Для *c*-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ці групи можуть бути представлені як структурна група у вигляді кільцевого кластеру As<sub>6</sub>S<sub>12</sub>H<sub>6</sub>, який є спільним структурним мотивом скла і його кристалічного аналога [79 ,81]. Вплив поступової точкової фіксації кільця з основною жорсткою матрицею структури *c*-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> на частотний спектр кластеру розглядатиметься далі.

### **3.5. Розрахунки низькочастотних раманівських спектрів кластерів As<sub>n</sub>S<sub>m</sub>, точково зв'язаних з матрицею структури**

Нижче наведені розрахунки низькочастотного коливного спектра кільцевих 12-членних кластерів зі с.о. AsS<sub>3/2</sub>, точково зв'язаних з основною жорсткою матрицею структури. Для фіксації на поверхні 12-членного кільця використано насичуючі атоми водню, яким поступово надавалась велика фіктивна маса. Розрахунки проводились методом функціоналу густини з використанням пакету квантово-механічних програм Gaussian-09. При розрахунках застосовано модифікований гібридний функціонал Бекке – B98 [64]. Як базисні функції для атомів As, S та H використовувався розширений базисний набір Попла з дифузійними функціями (6-311+G(3df)).

Для знаходження мінімуму повної енергії вільний кластер 12-членного кільця (As<sub>6</sub>S<sub>12</sub>H<sub>6</sub>) з насичуючими атомами водню був повністю оптимізований з допомогою алгоритму Berny. Оптимізована структура кластеру була використана для розрахунку низькочастотного раманівського спектра із застосуванням того самого методу та базисного набору. Результати розрахунків наведено в табл. 3.6.

Теоретично фіксація кільця в просторі мала б моделювати неперервне тверде тіло. Для фіксації кільця було використано насичуючі атоми водню на поверхні кластеру, яким поступово надавалась велика

фіктивна маса ( $10^{10}$  мас атома водню). Кластер, в якого всі шість кінцевих атомів водню мають важку фіктивну масу вважається жорстко зафіксованим у просторі. Розраховані таким чином НЧраманівські спектри перехідних станів та жорстко зафіксованого в просторі кластеру  $As_6S_{12}H_6$  наведено в табл. 3.7, 3.8.

Таблиця 3.6.

**Розраховані низькочастотні (<120  $cm^{-1}$ )  
раманівські спектри вільного кластеру  $As_6S_{12}H_6$ .**

<b>Частота, <math>cm^{-1}</math></b>	<b>Раман активність, <math>\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}</math></b>
9,0	0,8
11,8	1,5
15,8	1,0
28,0	1,5
31,7	0,7
40,8	0,9
48,1	0,6
53,6	3,3
57,2	4,0
58,6	2,9
63,1	2,833
69,0	1,8
79,0	6,7
81,3	2,0
89,7	2,9
95,3	4,1
105,0	2,0
112,3	3,3

Як видно з табл. 3.8 і 3.9, поступова фіксація кластеру  $As_6S_{12}H_6$  в просторі спочатку приводить до появи нових НЧ мод у коливному спектрі:  $7,7\text{ cm}^{-1}$  (1 атом водню фіксований);  $4,8\text{ cm}^{-1}$  (2 атоми водню фіксовані);  $2,0\text{ cm}^{-1}$  (3 атоми водню фіксовані);  $3,7\text{ cm}^{-1}$  (4 атоми водню



фіксовані) порівняно з НЧ коливними модами вільного кластеру. Причому наднизькочастотні раманівські моди спостерігаються при фіксації кластеру в двох-чотирьох точках.

Подальша фіксація кінцевих насичуючих атомів кластеру  $As_6S_{12}H_6$  приводить до високоенергетичного зсуву розрахованих НЧ коливних мод порівняно з НЧ коливними модами вільного кластеру.

Таблиця 3.7.

**Розраховані низькочастотні (<120  $cm^{-1}$ ) раманівські спектри перехідного кластеру  $As_6S_{12}H_6$ .**

1Н-фіксація		2Н-фіксація		3Н-фіксація	
Частота, $cm^{-1}$	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$	Частота, $cm^{-1}$	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$	Частота, $cm^{-1}$	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$
7,7	0,8	4,8	2,8	2,0	1,7
8,3	1,1	6,9	1,0	7,2	2,0
11,2	0,3	11,4	1,1	11,6	0,7
15,2	0,9	13,3	0,8	16,1	1,0
16,8	1,1	16,4	0,6	21,6	0,4
27,8	1,9	20,3	0,8	24,6	0,9
30,5	0,4	24,0	1,4	28,0	1,1
42,0	1,0	31,0	0,4	36,0	0,8
49,4	0,7	42,0	1,4	39,0	2,0
52,2	4,2	50,0	1,5	43,4	1,1
57,0	2,7	57,1	2,8	50,4	1,0
61,0	2,8	58,0	4,1	57,2	3,0
65,0	3,5	61,0	1,2	62,0	2,8
70,0	1,4	67,0	3,0	65,2	1,3
80,0	4,1	69,4	1,0	74,0	1,6
84,0	2,8	81,0	4,0	81,0	2,3
93,0	1,1	84,0	2,7	84,1	2,8

1Н-фіксація		2Н-фіксація		3Н-фіксація	
Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.	Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.	Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.
98,8	7,0	97,3	2,7	103,0	0,8
108,0	1,1	105,0	3,6	105,6	4,4
113,7	2,4	110,0	1,4	112,4	1,4
		117,0	3,1	114,2	1,8

Так, при фіксації в п'яти точках найбільш НЧ коливна мода була розрахована при 12,3 см<sup>-1</sup>, в той час як для вільного кластеру вона спостерігається при 9,0 см<sup>-1</sup>. При жорсткій фіксації 12-членного кільця в просторі (шість насичуючих атомів зафіксовані) спостерігається подальше збільшення частоти найбільш НЧ коливної моди до 22,1 см<sup>-1</sup>. Поведінку НЧ коливних мод кластеру As<sub>6</sub>S<sub>12</sub>H<sub>6</sub> при його поступовій фіксації в просторі наглядно ілюструє рис. 3.25. Високоенергетичний зсув НЧ коливних мод 12-членного кільця до 26 см<sup>-1</sup> узгоджується з положенням бозонного максимуму в НЧ раманівському спектрі склоподібного As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> з суцільно зв'язаною структурою [94].

Таблиця 3.8.

**Розраховані низькочастотні (<120 см<sup>-1</sup>) раманівські спектри  
перехідного кластеру As<sub>6</sub>S<sub>12</sub>H<sub>6</sub>.**

4Н-фіксація		5Н- фіксація		6Н-фіксація	
Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.	Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.	Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.
3,7	2,3	12,3	2,0	22,1	0,2
13,7	1,3	22,1	0,5	26,2	1,5
21,6	0,4	24,4	0,8	28,2	0,5

4Н-фіксація		5Н- фіксація		6Н-фіксація	
Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.	Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.	Частота, см <sup>-1</sup>	Раман активність, Å <sup>4</sup> /а.о.м.
24,3	1,0	26,5	1,1	31,3	2,3
25,3	0,7	33,0	2,1	42,6	0,6
35,1	1,1	41,0	1,0	45,6	0,7
36,3	2,1	45,2	1,0	57,5	0,6
42,8	1,0	49,8	0,5	65,0	2,4
45,3	0,9	59,1	0,8	66,8	0,9
50,5	0,7	63,2	2,3	70,6	0,8
57,1	3,3	66,4	1,4	72,2	1,5
65,4	2,9	67,5	2,3	73,9	1,4
66,8	2,2	75,4	1,3	81,5	0,7
74,6	1,1	81,3	0,6	88,8	1,2
81,5	1,0	89,2	1,4	93,4	1,1
87,7	0,5	97,7	2,3	98,2	2,3
98,0	2,3	103,1	0,9	110,7	0,3
104,8	1,8	106,2	1,6	116,4	2,0
107,5	2,7	114,4	1,3		
114,1	1,7	117,5	2,0		
118,2	1,9				

Таким чином, розрахунки показують, що при переході від вільного кластеру  $As_6S_{12}H_6$  до частково фіксованого у просторі в його коливному спектрі виникають аномально НЧ коливні моди. Подальша та повна фіксація кластеру в просторі збільшують частоту НЧ коливних мод, а їх значення узгоджуються з положенням бозонного максимуму в НЧ раманівському спектрі суцільно зв'язаної сітки.

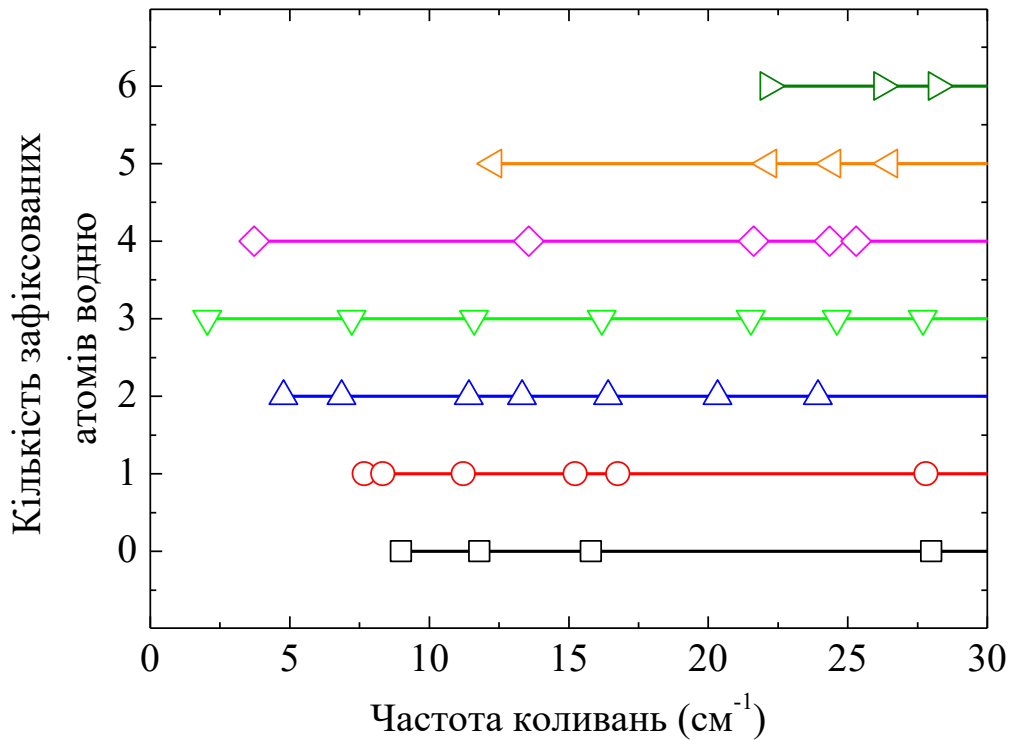


Рис. 3.25. Розподіл низькочастотних колибних мод 12-членного кільця залежно від кількості точок фіксації кластеру.

### 3.6. Гістерезис низькотемпературної теплопровідності і бозонний пік у склоподібному $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$

У склоподібному  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ , як і в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$ , виявлено гістерезис низькотемпературної теплопровідності (рис. 3.26). Дослідження проводилося у двох незалежних циклах, коли зразок спочатку охолоджувався, а потім нагрівався [95-99]. У першому випадку швидкість охолодження та нагрівання була рівна  $v_1=8,3 \times 10^{-3}\text{K/c}$ , у другому –  $v_2=3,3 \times 10^{-3}\text{K/c}$ . У першому циклі досліджень при швидкості охолодження/нагрівання  $v_1$ , зафіксовано гістерезис низькотемпературної теплопровідності (рис. 3.26).

Процес вимірювання теплопровідності при охолодженні здійснювався в інтервалі температур від 80 К до 10 К (рис. 3.26, крива 1).

У результаті дослідження теплопровідності в зворотному напрямку, під час нагрівання від 10 К до 104 К (рис. 3.26, крива 2) було встановлено відмінність залежності  $k(T)$  під час охолодження та нагрівання і

зафіксовано явище гістерезису. Залежність  $k(T)$ , при нагріванні починаючи з 10 К до приблизно 100 К, має складнішу форму та більші значення коефіцієнта теплопровідності, ніж при охолодженні, і ця залежність подібна до «від'ємної N-подібної», виявленої в цій області при дослідженні потрійних халькогенідних стекол системи Ge-As-S [20].

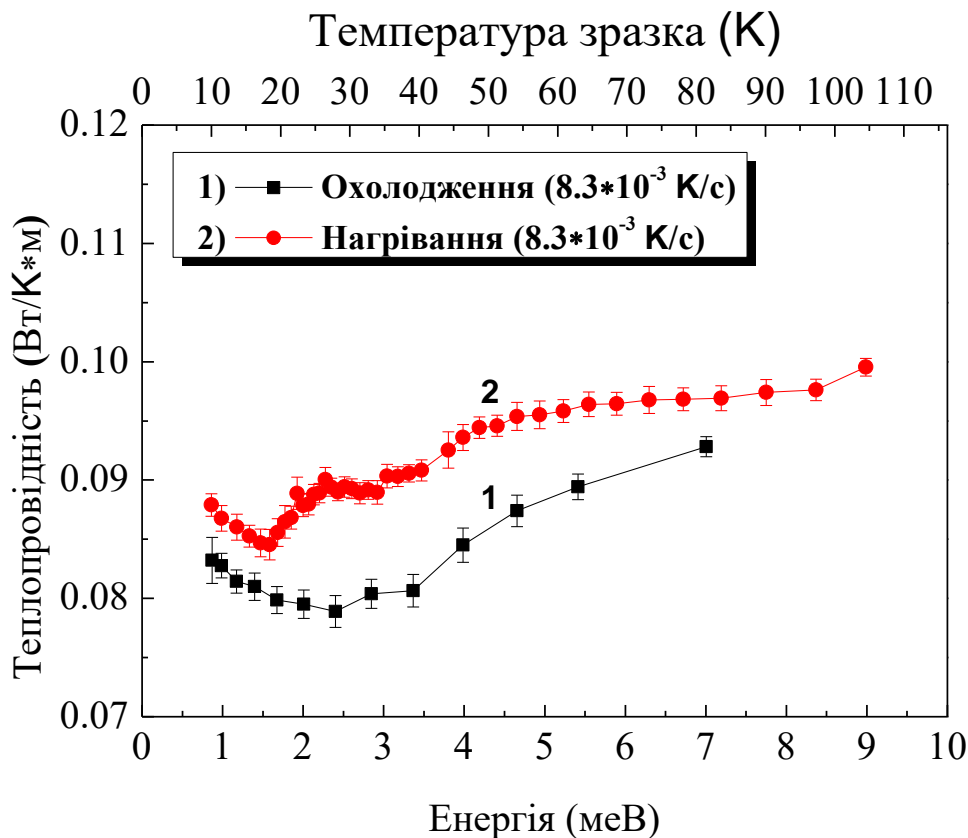


Рис. 3.26. Залежності  $k(T)$  при охолодженні (крива 1) та нагріванні (крива 2)  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань при швидкості охолодження/нагрівання  $v_1=8,3 \times 10^{-3}$  К/с.

Наводячи дані досліджень низькочастотних раманівських спектрів  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  з роботи [46], було накладено пік густини коливних станів (рис. 3.27) з максимумом близько 2,65 меВ, на залежність  $k(T)$ . Пік густини коливних станів, приведений до  $g(\omega)/\omega^2$ , проявляється як надлишок над дебаївськими коливаннями.

Звернімо увагу, що спадна частина «від'ємної N-подібної» теплопровідності від 10 до 20 К при нагріванні потрапляє на частину НЧ

раманівського спектра нижче  $10 \text{ см}^{-1}$ , яка пов'язана з квазіпружними (релаксаційними) коливаннями [46], причому при охолодженні зразка числові значення теплопровідності і форма залежності  $k(T)$  більше наближаються до універсальної форми «плато», виявленої в стеклах [6, 7].

«Від'ємна N-подібна» область займає температурний інтервал від 10 до 40 К і зсунута в область високих температур порівняно з областю «плато» в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  (від 3,6 до 10,7 К).

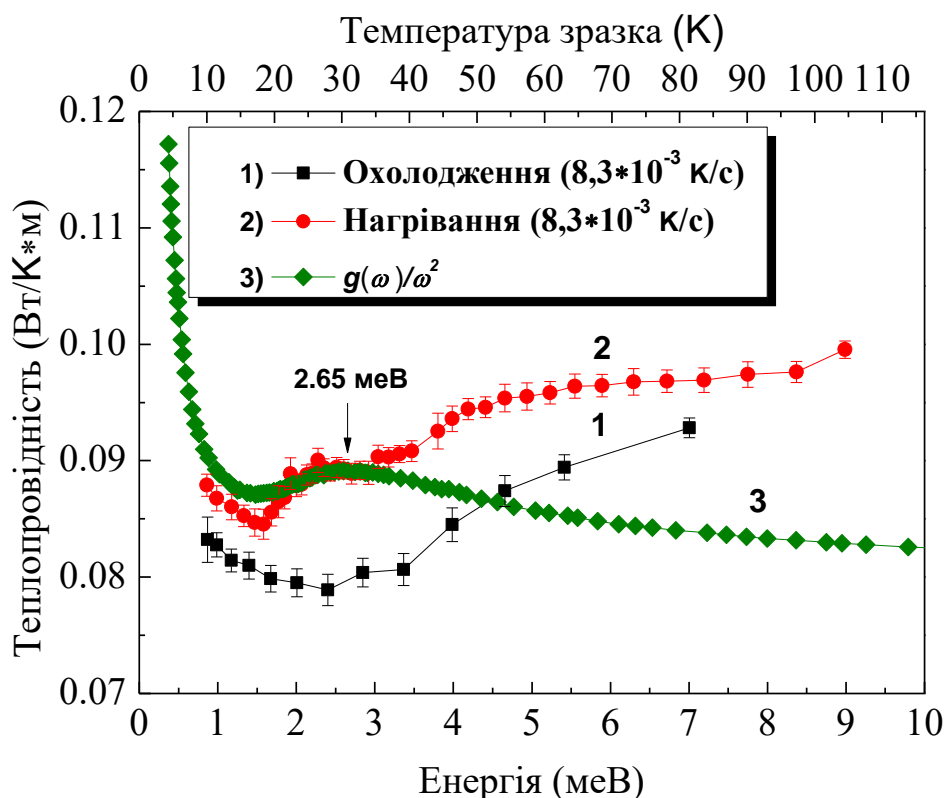


Рис. 3.27. Залежність  $k(T)$  при охолодженні і нагріванні (криві 1 та 2) та пік густини коливних станів [46] (крива 3).

У процесі подальшого дослідження теплопровідності  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  вдалося встановити, що гістерезис низькотемпературної теплопровідності  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ , залежить від швидкості охолодження досліджуваного зразка в процесі вимірювання коефіцієнта теплопровідності  $k(\text{Вт/К}\times\text{м})$  (рис. 3.28). У процесі дослідження було встановлено, що при зменшенні швидкості нагрівання та охолодження зразка до  $v_2=3,3\times 10^{-3}\text{К/с}$  гістерезис повністю зникає (рис. 3.28) [98, 99].

Дослідження теплопровідності в процесі охолодження проводилося в інтервалі від 97 К, з пониженням температури, до 10 К. Процес нагрівання проводився з тією ж швидкістю  $v_2=3,3\times 10^{-3}$  К/с від 10 К до 95 К. Варто зазначити, що залежності  $k(T)$  при охолодженні та нагріванні співпали, за формою та за числовим значенням, а гістерезис майже повністю зникає (рис. 3.28). Залежності  $k(T)$  при охолодженні зі швидкістю  $v_1=8,3\times 10^{-3}$  К/с та  $v_2=3,3\times 10^{-3}$  К/с також співпали як за формою, так і за числовим значенням (рис. 3.29).

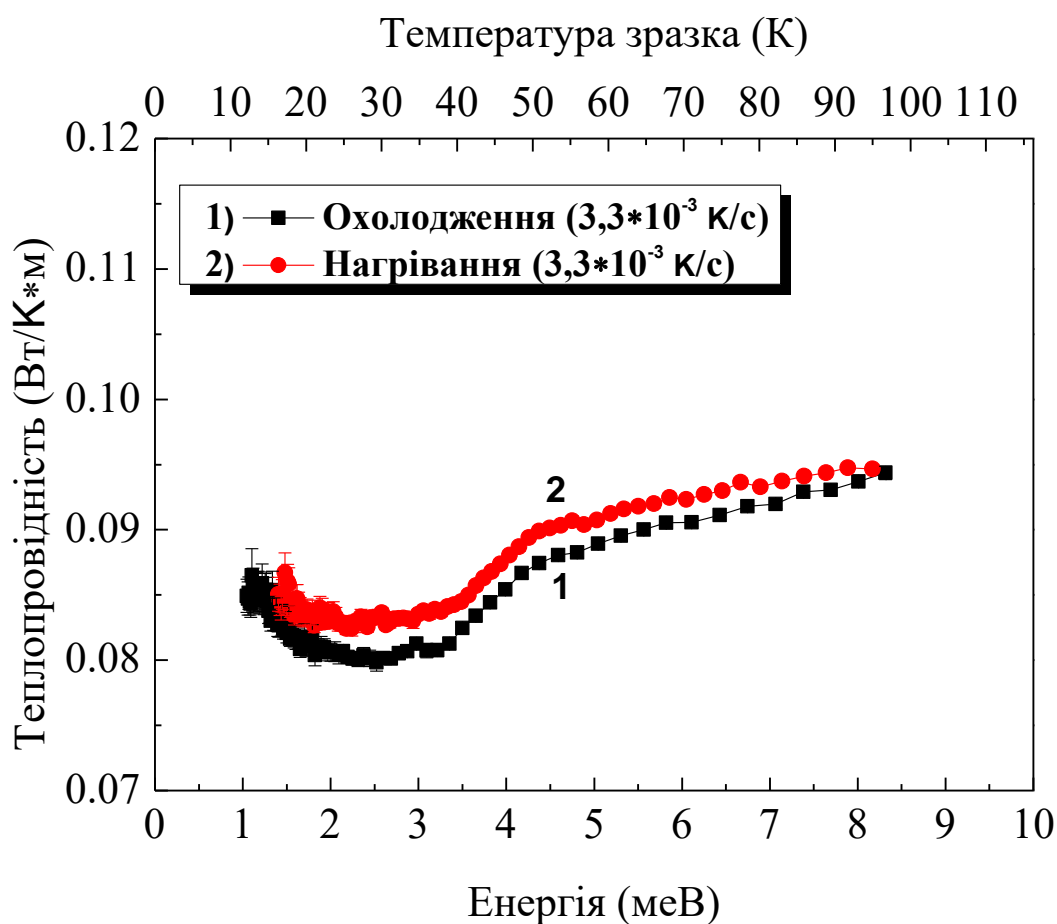


Рис. 3.28. Залежності  $k(T)$  при охолодженні (крива 1) та нагріванні (крива 2)  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань при швидкості охолодження/нагрівання  $v_2=3,3\times 10^{-3}$  К/с.

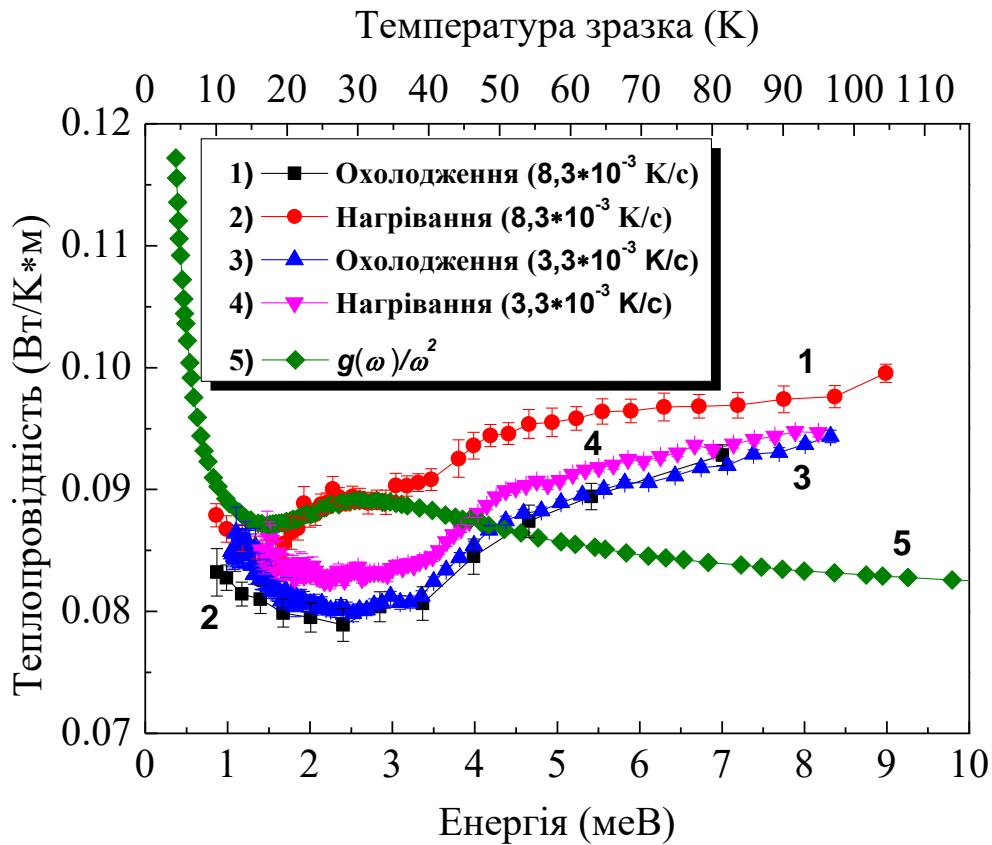


Рис. 3.29. Залежність  $k(T)$  при охолодженні (крива 1) і нагріванні (крива 2) зі швидкістю  $v_1=8,3 \times 10^{-3}$  К/с та при охолодженні (крива 3) і нагріванні (крива 4) зі швидкістю  $v_2=3,3 \times 10^{-3}$  К/с, пік густини коливних станів  $g(\omega)/\omega^2$  (крива 5) [46].

Для більшого розуміння природи гістерезису залежності  $k(T)$ , як і у випадку з  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  було зроблено різницеву залежність  $k(T)$ . Від залежності  $k(T)$  при нагріванні зі швидкістю  $v_1=8,3 \times 10^{-3}$  К/с віднято залежність  $k(T)$  з тією ж швидкістю охолодження (рис. 3.30).

Як видно з рис. 3.30, ПГК повністю описує різницеву залежність  $k(T)$  при охолодженні/нагріванні зі швидкістю  $v_1=8,3 \times 10^{-3}$  К/с. Лінійна частина різничевого спектра лежить під квазіпружними коливаннями НЧ частини раманівського спектра (рис. 3.30). Бозонний максимум у формі  $g(\omega)/\omega^2$  потрапляє на різницевий спектр, а відхилення від  $g(\omega)/\omega^2$  починають спостерігатися при 65 К, подібно до того, як це спостерігалось для трисульфиду арсену. Ці відхилення можна віднести до меж застосування закономірності  $C(\Delta\nu) \approx \Delta\nu$  [17,100].



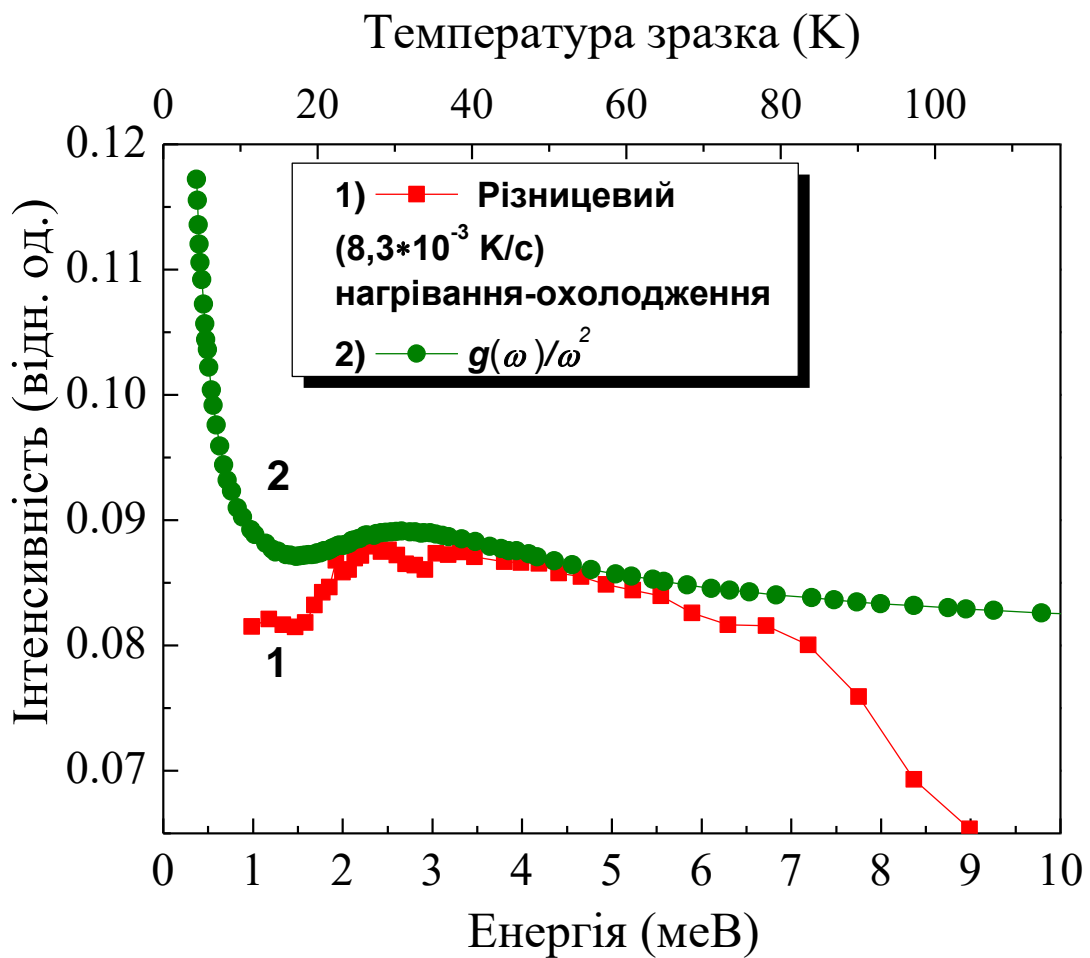


Рис. 3.30. Різницева залежність  $k(T)$  при нагріванні і охолодженні зі швидкістю  $v_1=8,3 \times 10^{-3}$  К/с  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань (крива 1) та положення густини станів бозонного піку (крива 2) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів при кімнатній температурі [46].

На рис. 3.31 наведено різницеву залежність  $k(T)$  для процесу дослідження низькотемпературної теплопровідності зі швидкістю охолодження та нагрівання  $v_2=3,3 \times 10^{-3}$  К/с. Різниця між  $k(T)$  нагрівання та  $k(T)$  охолодження являє собою майже пряму лінію, яка простягається від 16 до 88 К (1,3-7,6 меВ), з невеличкою опуклістю в межах від 17 до 52 К (1,5 - 4,5 меВ), без чітко вираженого піку.

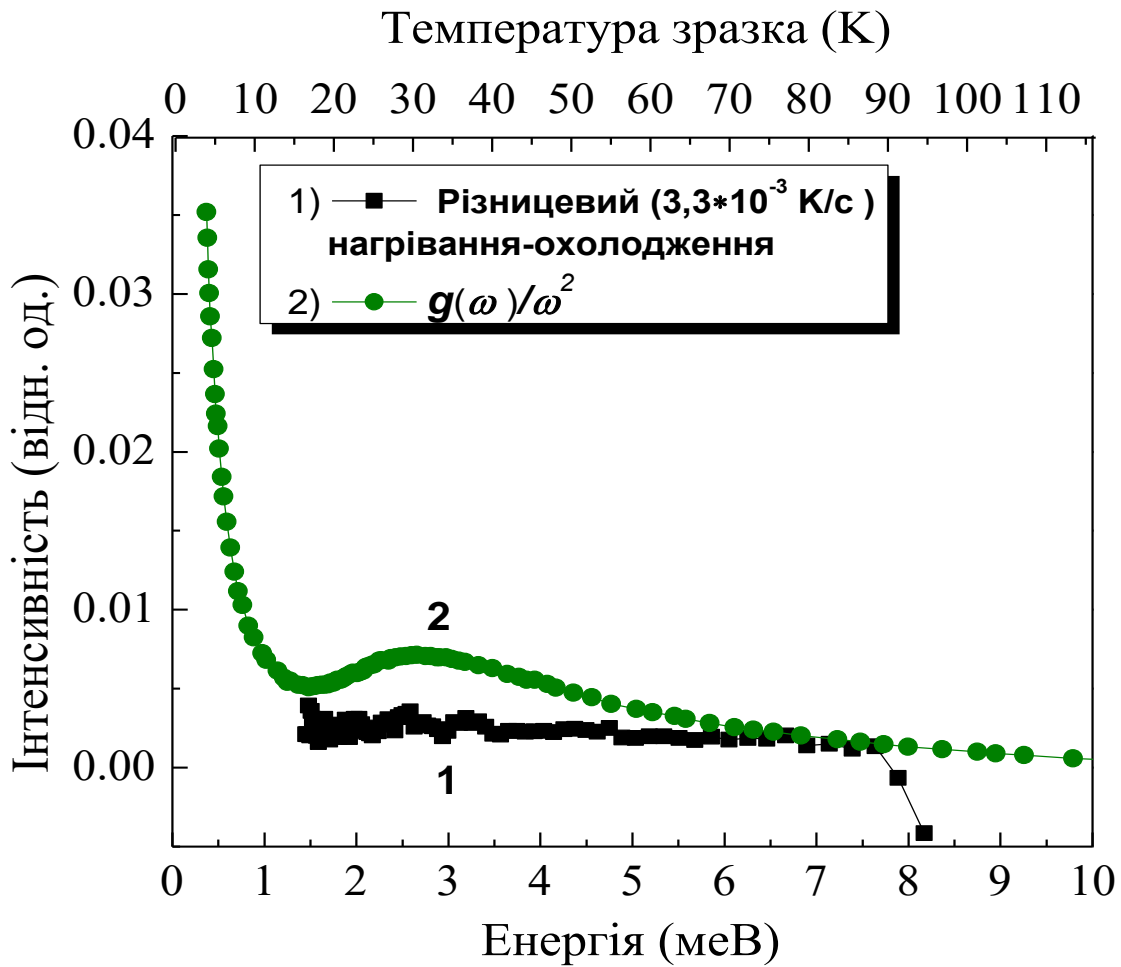


Рис. 3.31. Різницева залежність  $k(T)$  при нагріванні і охолодженні, зі швидкістю  $v_2=3,3 \times 10^{-3}$  К/с,  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань (крива 1) та положення густини станів бозонного піку (крива 2) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів при кімнатній температурі [46].

## РОЗДІЛ IV

# ПРОФІЛЬ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТІВ, СКЛАД І БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК У ПОВЕРХНЕВИХ І ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ПЛІВОК Ge-As-S

### 4.1. Вступні зауваження

Завдяки високій прозорості ХС в широкій ІЧ області спектра, ХС були включені в перелік оптичних матеріалів і стали привабливими для створення променевостійких вивідних вікон потужних газових лазерів ІЧ діапазону [1,101,102]. Однак вже на першій стадії досліджень ХС як променевостійких оптичних середовищ було виявлено явище самофокусування внаслідок утворення теплових лінз, що обмежувало вище висхідного ХС у вигляді об'ємних стекел в силовій оптиці [103]. Інший шлях по створенню вивідних вікон для газових ІЧ лазерів полягав у використанні високочистих лужно-галоїдних кристалів великих розмірів з низьким рівнем поглинання, для запобігання гідратації поверхні яких на неї наносилася захисна

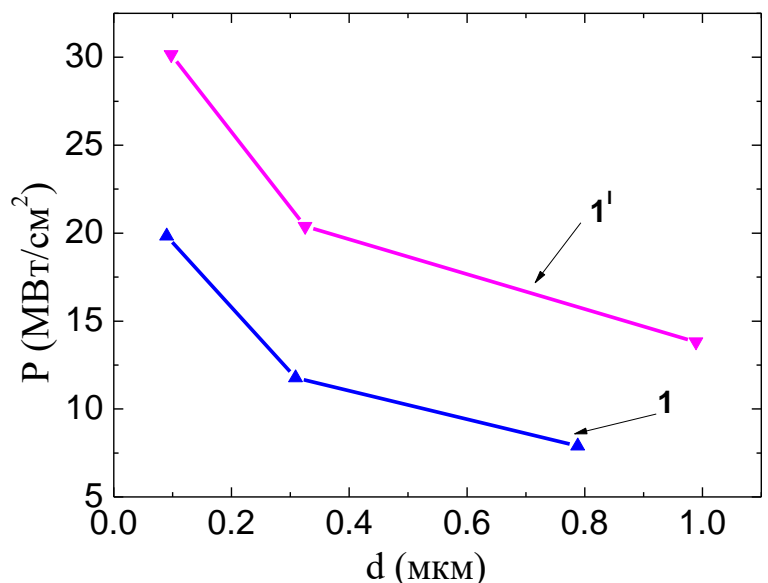


Рис. 4.1. Лазерний пробій плівок  $\text{GeS}_2$  (крива 1),  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$  (крива 1') на підкладинках  $\text{NaCl}$  [104].

променевостійка тонка плівка на основі ХС з відомою і відтворюваною структурою ближнього порядку і складом [2]. Пошуки композицій ХС з високою теплопровідністю виявили лінійну залежність теплопровідності від швидкості ультразвуку ( $v_l$ ) [3]. Вище нами показано, що залежність теплопровідності від складу (середнього координаційного числа) в стеклах системи Ge-As-S має складніший характер і на рівень теплопровідності впливає зв'язність матриці структури. Розрахунок глибини відводу тепла в моделі теплового пробою при опроміненні імпульсним лазером прозорих діелектриків показав, що для *c*-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> глибина відводу становить 0,3 мкм. Нижче наведено товщинну залежність лазерного пробою плівок GeS<sub>2</sub> (рис 4.1, крива 1) та (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>20</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>80</sub>. Як видно з рис. 4.1, променева стійкість плівок на підкладках NaCl (що мають теплопровідність в 10 разів вищу, ніж підкладки із скла К8) в декілька разів вища, що підтверджує наявність відводу тепла із зони опромінення в підкладку. Найбільший відвід тепла і відповідно найбільша променева стійкість спостерігаються при товщинах плівки 0,1-0,3 мкм [104]. Як правило, така товщина халькогенідних плівок використовується при захисті поверхні вивідних вікон для CO<sub>2</sub>-лазерів на основі лужно-галоїдних кристалів від гідратації поверхні [2].

Для практичного використання плівок важливо знати склад і ближній порядок у поверхневих і приповерхневих шарів. Нижче представлені результати дослідження розподілу елементів по товщині плівки, отримані шляхом бомбардування плівки іонами цезію Cs.

#### **4.2. Теплопровідність стекол системи Ge-As-S при кімнатній температурі, товщинна залежність променевої стійкості і профіль розподілу елементів плівок на їх основі**

У табл. 4.1 наведені результати досліджень теплопровідності стекол системи Ge-As-S при температурі 300 К. Високі значення теплопровідності в порядку зменшення мають склади *c*-Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *c*-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *c*-GeS<sub>2</sub> та розріз (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>80</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>20</sub>. Однак стекла з високим вмістом Ge – такі як

$c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ ,  $c\text{-GeS}_2$  –мають високе значення температури розм’якшення [105,106], що може спричинити складнощі при створенні оптичних покриттів методом термічного розпорошення для практичних застосувань [50].

Таблиця 4.1.

**Теплопровідності стекел системи Ge-As-S**

Склад	$k$ (Вт/К*м) (300 К)
$\text{Ge}_2\text{S}_3$	0,32
$\text{GeS}_2$	0,23
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$	0,23
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{40}(\text{GeS}_2)_{60}$	0,17
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{60}(\text{GeS}_2)_{40}$	0,18
$(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}(\text{GeS}_2)_{20}$	0,22
$\text{As}_2\text{S}_3$	0,26

Аналіз літературних даних по температурі розм’якшення показує, що введення As або  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  у  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  і  $c\text{-GeS}_2$  понижує температуру розм’якшення стекел і збільшує зв’язність матриці структури [50, 105]. Із табл. 4.1 видно, що для розрізу складу  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$  теплопровідність збільшується порівняно з  $c\text{-GeS}_2$ , а температура розм’якшення скла зменшується [50,105]. Тому для дослідження профілю розподілу елементів методом ВІМС на підкладинку із кремнію методом термічного розпорошення були одержані плівки різних складів.

На рис. 4.2(а) представлений ВІМС-профіль плівки  $a\text{-As}_2\text{S}_3$ , напиленої звичайним термічним випаровуванням на підшар  $\text{SiO}_2$  при температурі випаровувача  $T=670$  К [50].

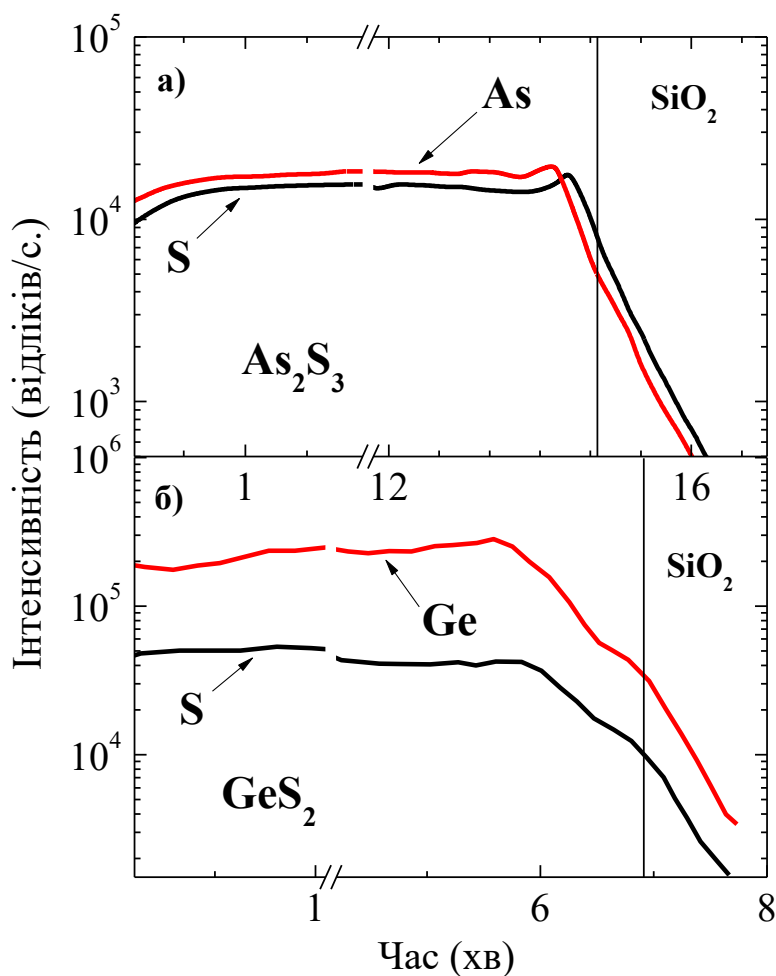


Рис. 4.2. Профілі плівок  $\text{As}_2\text{S}_3$  (а) та  $\text{GeS}_2$  (б) одержані методом вторинної іонної мас-спектроскопії [50].

Аналіз ВІМС-профілю плівок на основі низькокоординованого скла  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  ( $z=2,4$ ) показує, що розподіл As і S по товщині плівки, нанесеної на підкладку з кремнію з підшаром  $\text{SiO}_2$ , має однорідний характер. Зміна складу спостерігається тільки в перехідній області плівка–підкладка ( $d_1 < 3,0$  нм) і не перевершує 3,0 нм. Для плівок на основі  $c\text{-GeS}_2$  (рис. 4.2 (б)) однорідний розподіл елементів спостерігається тільки у центральній частині плівки. У ВІМС-профілі плівок на основі стекел розрізу  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  також спостерігається однорідний розподіл елементів починаючи з межі розділу плівка–вакуум і до центральної частина плівки (рис. 4.3). Однак з ростом вмісту  $\text{GeS}_2$  у складі плівок спостерігається розширення перехідної області плівка–підкладина від 20 до 30 нм (рис. 4.4) [50].

Вплив перехідної області на характеристики інтерференційних структур нами розглянуто в [107]. Роль неоднорідності в плівках для оптичних застосувань також аналізується в [108-115].

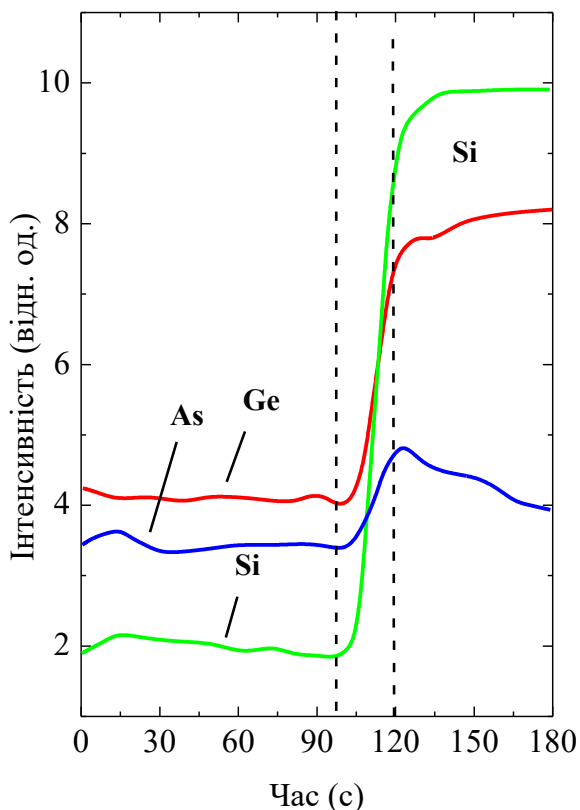


Рис. 4.3. Профіль плівки  $(As_2S_3)_{80}(GeS_2)_{20}$  одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії [50].

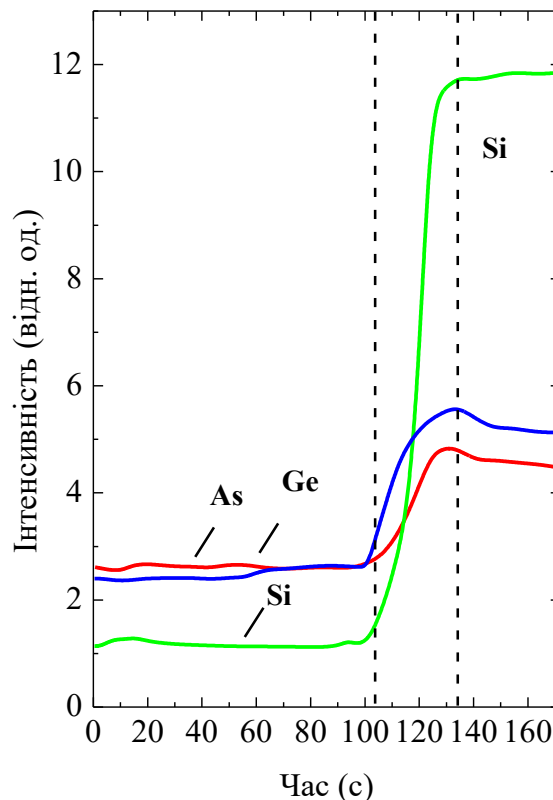


Рис. 4.4. Профіль плівки  $(As_2S_3)_{20}(GeS_2)_{80}$  одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії [50].

Аналізуючи ВІМС-профіль плівки складу  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$ , напиленої звичайним термічним випаровуванням на підшар  $SiO_2$  при температурі випаровувача  $T=1000$  С (рис. 4.5), встановлено, що вміст Ge, S та As змінюється майже синхронно. Кисню найбільше на поверхні, а при глибині дослідження понад  $10 \text{ \AA}$ , як було виявлено методом СРФЕС (див. нижче), його вміст починає лінійно зростати з наближенням до підкладки, на якій є підшар діоксиду кремнію.

Незважаючи на відсутність у вихідному матеріалі кремнію, у плівці по всій її товщині спостерігається дифузія кремнію із підкладки (рис. 4.5). При нормуванні германію на сірку було виявлено, що у

приповерхневій області вміст германію починає суттєво зростати відносно сірки (рис. 4.6). Про склад, ближній порядок і вміст елементів у приповерхневій області дані було отримано методом рентгенівської і синхротронної фотоелектронної спектроскопії.

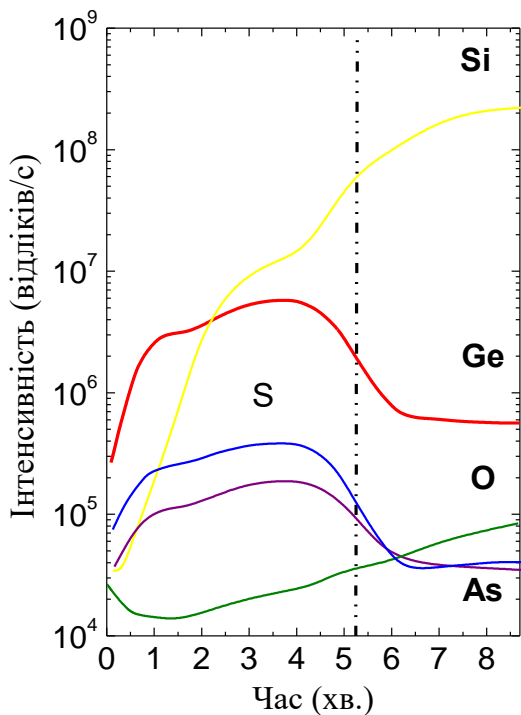


Рис.4.5. Профіль плівки  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$  одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії.

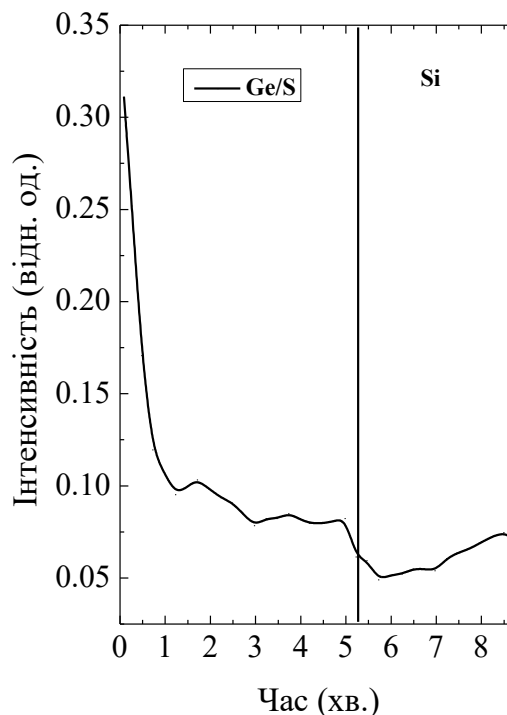


Рис.4.6. Профіль Ge/S плівки складу  $As_{20}(Ge_2S_3)_{80}$  одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії.

#### 4.3. **Визначення атомарного складу плівок $As_5(Ge_2S_3)_{95}$ за допомогою синхротронних та рентгенофотоелектронних спектрів**

У процесі обробки СРФЕ-спектрів плівок, при опроміненні пучком з енергією  $E=615\text{eV}$  (глибина проникнення становить до  $10\text{ \AA}$ ), було розраховано відсотковий атомарний склад досліджуваної плівки, в приповерхневих шарах [116-121]. Аналіз СРФЕ-спектрів показав, що до складу плівки на її поверхні входять п'ять елементів з періодичної таблиці. Вміст германію (Ge) становив лише 19% замість 38%, що



містився у вихідному матеріалі для напилення. Вміст сірки (S) становить 21% замість 57%. Також виявлено арсен (As) у кількості 2% (замість 5% у вихідному склі). Тобто хімічних елементів Ge, S та As, (виходячи із складу вихідного матеріалу – 100%) сумарно містилося в плівці лише на 42%. Іншу частину вмісту плівки, а саме 58%, становили вуглець (C) та кисень (O). Високий вміст вуглецю та кисню вказував на те, що при зберіганні плівки в атмосферному середовищі при кімнатній температурі поверхня плівки та приповерхневі шари дуже сильно оксидизуються та карбонізуються (табл. 4.2). У попередніх роботах [122-125] щодо дослідження плівок  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  методом РФЕС наводилися дані, що в поверхневих шарах плівок присутній вуглець у кількості 15-20%, що не приймалося до розгляду при аналізі поверхневої композиції плівок. В Оже-спектрах трьохкомпонентної плівки на основі ХС при тривалому терміні зберігання «хвосту» вуглецю та кисню сягали 30 Å вглиб плівки [126].

Таблиця 4.2.

**Відсотковий атомарний склад аморфної, відпаленої та опроміненої плівки складу  $\text{As}5\%(\text{Ge}_2\text{S}_3)95\%$ , отриманий методом аналізу синхротронної рентгенофотоелектронної спектроскопії (615eV) та рентгенофотоелектронної спектроскопії (1486.6eV).**

Плівка	Енергія (eV)	C (%)	O (%)	S (%)	Ge (%)	As (%)	Ge/S (Відн. од.)	O/Ge (Відн. од.)
аморфна	615	46	12	21	19	2	0,9	0,63
відпалена	615	12	22	36	30	-	0,83	0,73
опромінена	615	47	11	21	18	3	0,85	0,61
аморфна	1486,6	31	34	17	17	1	1	2
відпалена	1486,6	11.1	42	25	22	-	0,9	1,9
опромінена	1486,6	35	31	17	15	2	0,9	2,06

Для відносної оцінки зміни вмісту основних складових елементів Ge та S, при подальших дослідженнях плівки з джерелами вищих енергій

і глибиною проникнення до 30 Å плівки було додатково досліджено відношення вмісту  $Ge/S=0,9$  та  $O/Ge=0,63$  [102-105] (рис. 4.7).

Унаслідок вторинної обробки аморфної плівки при 320°C протягом 60 хвилин відсотковий атомарний склад плівки змінився. Насамперед слід зазначити, що відпал значною мірою видаляє вуглець – його кількість зменшилася майже в чотири рази і становить лише 12% порівняно з 46%, які містила свіже напилена аморфна плівка. Також внаслідок відпалу зникає 2% арсену, його піку в рентгенофотоелектронних спектрах виявлено не було. У результаті видалення значної кількості С (з 46 до 12%) піки у рентгенофотоелектронних спектрах, які на енергетичній шкалі відповідають елементам Ge та S, суттєво збільшилися за інтенсивністю.

Відповідно їх відсотковий вміст також збільшився. Ge стало більше на 11% і його вміст становить 30% від загального складу плівки. Вміст S збільшився на 15% і становить 36%.

Однак разом з інтенсивністю Ge та S, інтенсивність максимуму, який відповідає кисню [127,128], також зростає по величині. Аналіз показав, що вміст кисню збільшився майже у два рази і становить 22%. Для визначення відносного вмісту Ge, S та O порівняно з аморфною плівкою, взято співвідношення  $Ge/S$ , яке зменшилося до 0,83. Тобто відсоток вмісту S збільшилося сильніше у порівнянні з вмістом Ge. Це може бути пов'язано зі зникненням при відпалі As. Цікавим фактом є збільшення відношення  $O/Ge$ , яке становило 0,63 для вихідної аморфної плівки, а у відпаленій плівці це відношення зросло до 0,73. Оскільки дифузія кисню з поверхні в глибину плівки при відпалі практично не

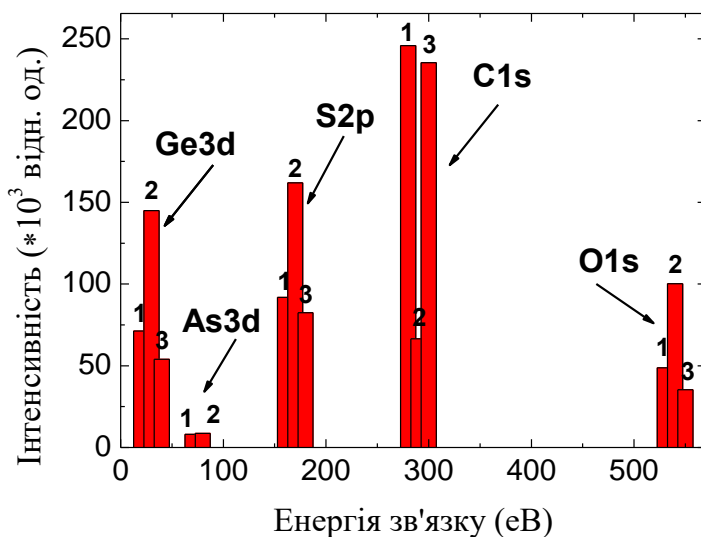


Рис. 4.7. Зміна інтенсивності рентгенофотоелектронних спектрів з глибиною проникнення променя до 30 Å: 1–аморфний зразок, 2–відпалений, 3–опромінений.

можлива то збільшення його вмісту може бути пов'язано з дифузією кисню з глибинних шарів плівки на її поверхню.

Лазерний відпал з довжиною хвилі 514 нм до суттєвих змін у складі поверхневих шарів не приводить. Відсоток вмісту С та As збільшується всього на 1%. Також спостерігається зменшення вмісту О та Ge на 1%. Сірка свого вмісту не змінює (21%). Відношення Ge/S та O/Ge зменшується до 0,85 та 0,61 відповідно. Зміну складу плівки після відпалу та опромінення відносно вихідного аморфного зразка зображено на рис. 4.8.

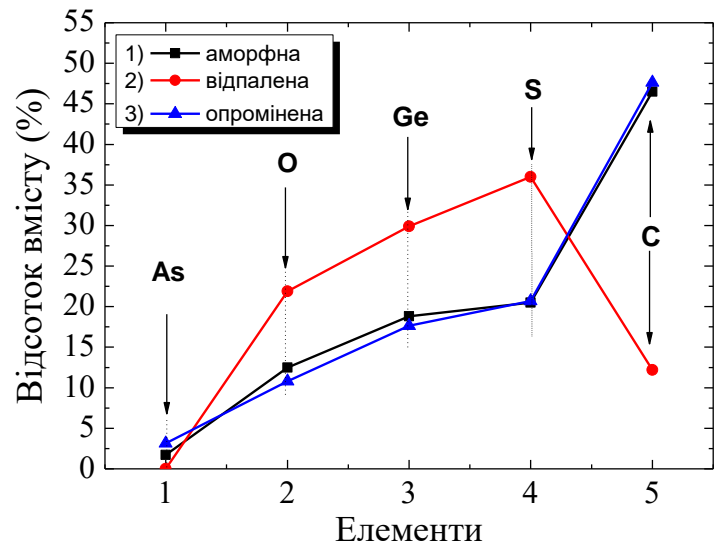


Рис. 4.8. Зміна складу плівки після відпалу та опромінення відносно аморфного зразка, на глибині до 10 Å.

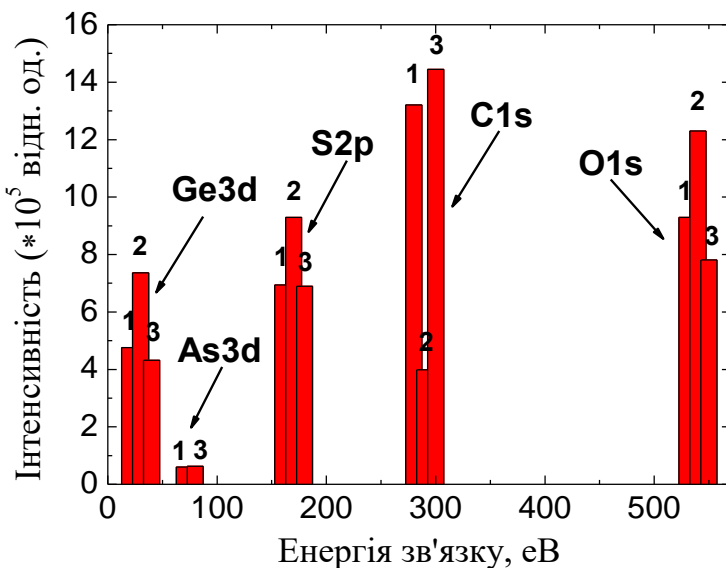


Рис. 4.9. Зміна інтенсивності рентгенофотоелектронних спектрів з глибиною проникнення до 30 Å: 1–аморфний, 2–відпалений та 3–опромінений зразки.

Дослідження плівки методом РФЕС, з енергією збудження  $E=1486,6$  еВ дало змогу оцінити її відсотковий атомарний склад глибиною до 30 Å. Так, в аморфному зразку вміст С зменшується до 31%, порівняно з 46% на глибині до 10 Å. Відсотковий вміст кисню зі збільшенням глибини дослідження зростає та становить 34%. Високий вміст окислу в глибинних шарах може бути пов'язаний з окислом поверхні підкладки  $\text{SiO}_2$ . Вміст S та Ge зменшуються до 17%, а

вміст As становить 1%. Відношення Ge/S=1, а O/Ge=2. Отже, порівняно з приповерхневими шарами на глибині відношення O/Ge зростає більше як у три рази. Як і в приповерхневих шарах, термічна обробка плівки приводить до перерозподілу інтенсивності відповідних піків складових плівки (рис. 4.9), що суттєво змінює її відсотковий атомарний склад. Насамперед слід відзначити втрату вуглецю, його стало менше майже в три рази (C=11%). У результаті термічної обробки зникає As. Вміст кисню збільшується до 42%. Джерелом кисню, як зауважувалося раніше, може бути оксид з кремнієвої підкладки. Відсоток вмісту Ge та S при відпалі синхронно збільшується до 22 та 25% відповідно. Проте слід зазначити, що важливою інформацією для розуміння високого ступеня оксидизації плівки є зменшення O/Ge=1,9. Зменшення O/Ge в глибинних шарах плівки та збільшення цього відношення у приповерхневих шарах переконує в тому, що оксидизація приповерхневих шарів плівки зумовлена дифузійною кисню з нижчих шарів плівки, а не з атмосфери. Відношення Ge/S зменшується порівняно з аморфним зразком до 0,9.

На рис. 4.10 показано зміну інтенсивності сигналу для C1s, O1s, S2p, Ge3d та As3d спектрів аморфного, відпаленого та опроміненого зразків, при глибині досліджень до 30 Å, методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії.

Опромінення не призводить до значних змін складу плівки в об'ємі. Вміст вуглецю збільшується до 35%, вміст кисню зменшується до 31%. Зіставляючи дані, щодо відсоткового атомарного складу плівки

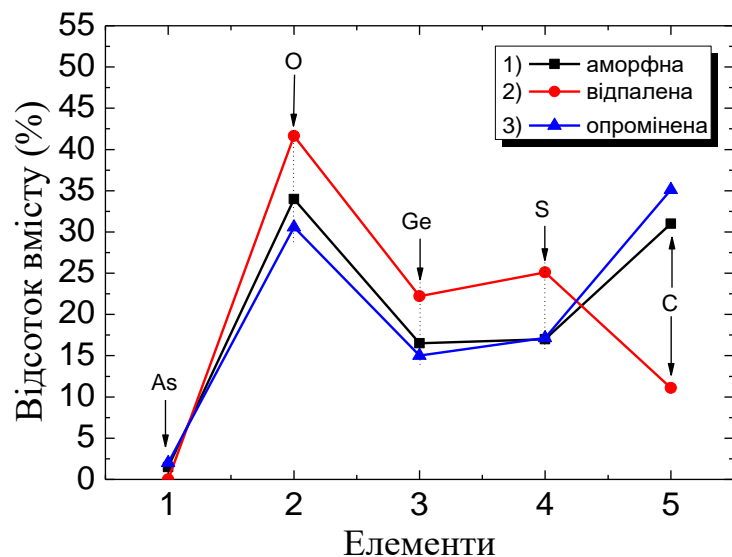
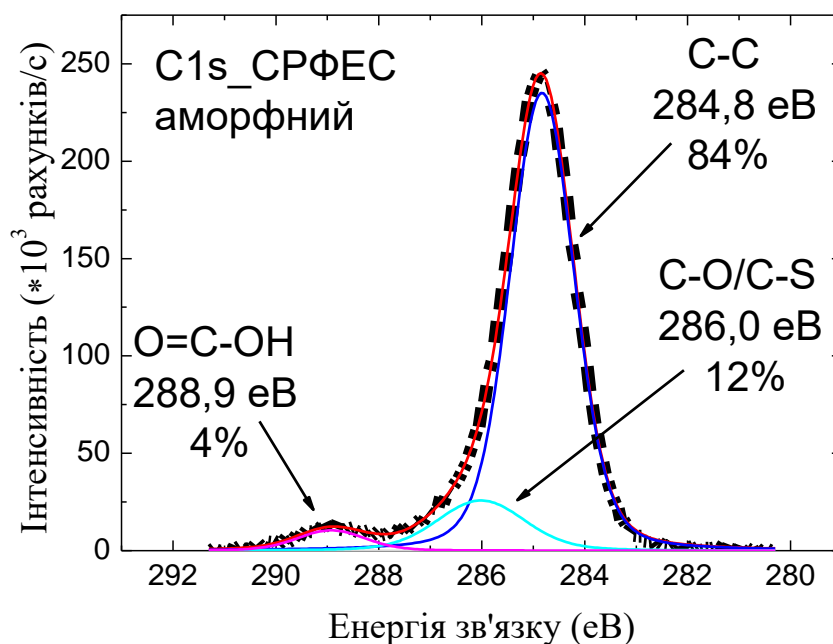


Рис. 4.10. Зміна складу плівки після відпалу та опромінення відносно аморфного зразка, на глибині до 30 Å.

As5%(Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)95%, її склад можна виразити наступним співвідношенням GeS<sub>2</sub>×Ge<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>×GeO<sub>2</sub>×GeO<sub>y</sub>, [116].

#### 4.4. Відсотковий вміст структурних одиниць, що складають C1s та енергетичних зв'язків, що входять до складу O1s спектрів

Дослідження C1s спектрів вуглецю показали, що на різних глибинах структура С у різному відсотковому співвідношенні складається з таких структурних одиниць як: С-С, С-О і/або С-S, О=C-ОН. Нормування проводилось по піку С-С зсувом до енергії 284,8 еВ (рис. 4.11).



а)

Рис. 4.11. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри вуглецю (C1s):  
а) аморфного зразка

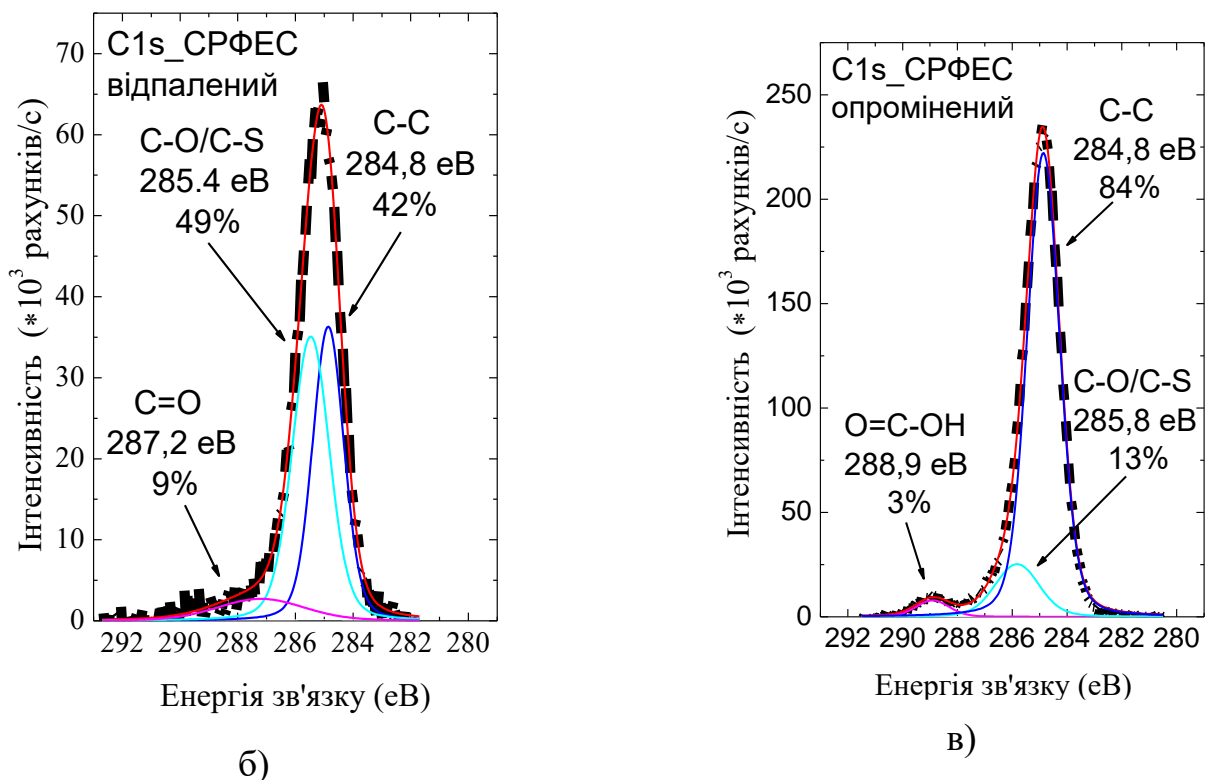


Рис. 4.11. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри вуглецю (C1s):  
 б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка.  
 (Глибина дослідження 10 Å).

У роботі [123] досліджено склад плівки на основі  $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$  та було визначено її як  $\text{Ge}_{46}\text{S}_{54}$ . Процесу формування зв'язків Ge-C, при енергії 284,3 eV наведено в літературі [129], виявлено не було. У приповерхневих шарах глибиною до 10 Å (рис 4.11) домінуючою є компонента C-C, яка займає 84% площі, яку описує C1s спектр для аморфного та опроміненого зразка. Також у цих зразках зафіксовано наявність структурних одиниць O=C-OH (4 та 3%) та C-O і/або C-S (12 та 13%).

Після відпалу в приповерхневих шарах амплітуда C1s спектрів падає більше як у 3 рази [116], що корелює з даними табл. 4.2, також відбувається перерозподіл структурних одиниць – зникнення наявних та утворення нових. Зникає O=C-OH, натомість утворюється структурна одиниця C=O, яка займає 9% складу плівки. (рис. 4.11, табл. 4.3).

**Відсотковий вміст структурних одиниць, що складають C1s, та енергетичних зв'язків, що входять до складу O1s спектрів.**

Плівка	Енергія (eV)	C-C	C-O/C-S	O=C=OH	C=O	O-H	O <sup>-2</sup>	O <sup>0</sup>	O=C
Аморфна	615	84	12	4	-	100	0	-	-
Відпалена	615	42	49	-	9	80	19	1	-
Опромінена	615	84	13	5	-	100	0	-	-
Аморфна	1486,6	87	8	5	-	74	20	6	-
Відпалена	1486,6	70	24	6	-	38	49	-	13
Опромінена	1486,6	84	7	6	-	73	23	4	-

Відбувається перерозподіл по інтенсивності структурних одиниць C-S та C-O/C-S. Інтенсивність піку структурних одиниць C-C знизилася в два рази та становить лише 42%. Унаслідок цього відсоток вмісту C-O/C-S зростає від 12 до 49%, що може бути наслідком дифузії кисню з глибших шарів до поверхневих та зростанням C-O зв'язків.

Аналізуючи сигнал рентгенофотоелектронних спектрів було досліджено вміст вуглецю в глибинних шарах до 30 Å (рис. 4.12). Хоча інтенсивність C1s спектрів зросла майже в шість разів, домінуючою компонентою, як і на глибині до 10 Å, є C-C зв'язок – його вміст як в аморфному, так і в опроміненому зразках становив 87%. Компонента O=C-OH в обох зразках становить 5 та 6% складу відповідно. Відсоток зв'язків C-O/C-S в аморфному зразку становив 8%, а в опроміненому зменшився до 7%. Відпал плівки не приводить до таких суттєвих змін, як у приповерхневих шарах. Однак компонента O=C-OH у C1s спектрі не зникає, а навпаки – її вміст збільшується до 6%. Зменшення інтенсивності C-C компоненти до 70% складу спричиняє зростання компоненти C-O/C-S від 8% в аморфній плівці до 24% у відпаленій.

O1s сигнали, отримані при дослідженні плівки на наявність кисню O, на різних глибинах сильно відрізняються. СРФЕС сигнал дав інформацію, що на глибині до 10 Å в аморфному та опромінену зразках увесь спектр O1s описується однією компонентою O-H (рис. 4.13) з енергією зв'язку 131,7-131,8 eV (табл. 4.3).

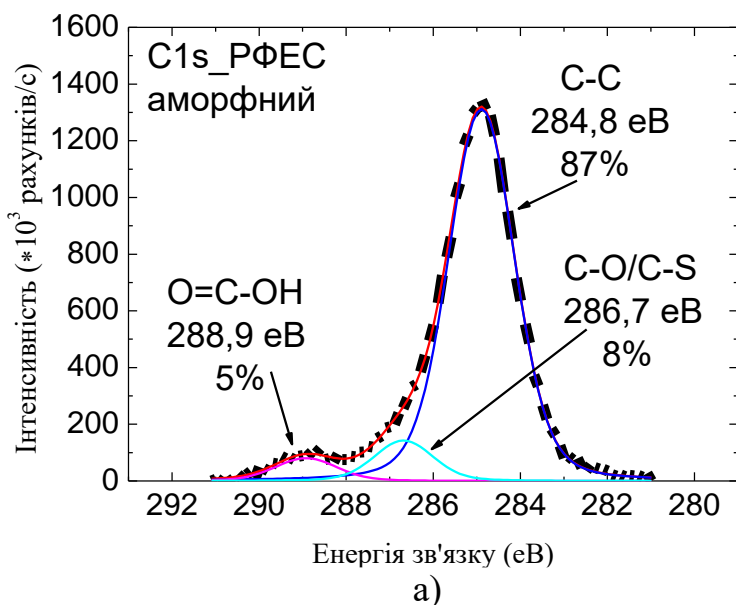


Рис. 4.12. Рентгенофотоелектронні спектри вуглецю (C1s):  
а) аморфного зразка;

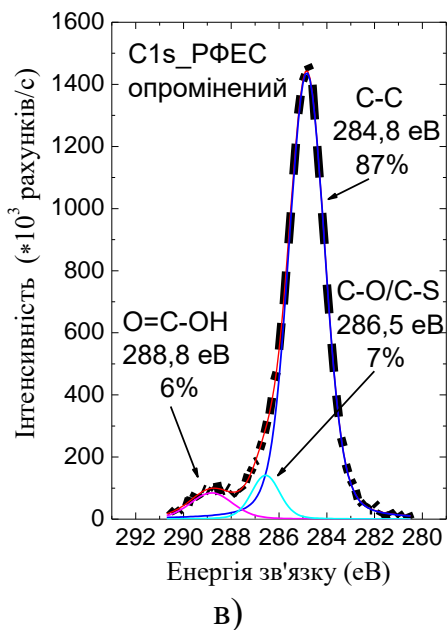
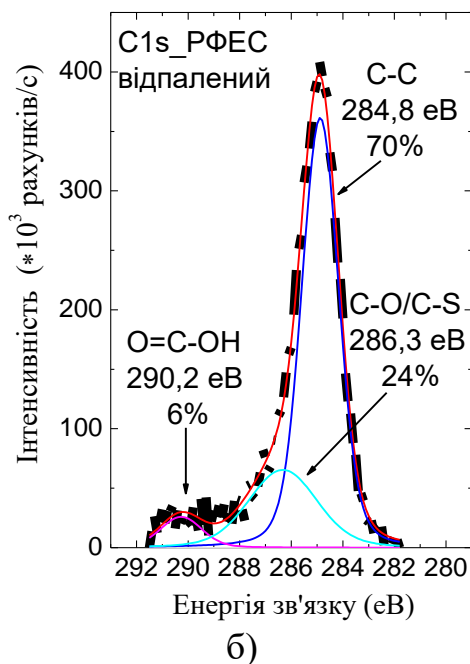


Рис. 4.12. Рентгенофотоелектронні спектри вуглецю (C1s):  
б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å)



Сигнал РФЕС показав (рис. 4.14), що на глибині до 30 Å, компонента О-Н займає лише 74-73%, також з'являється оксид  $O^{-2}$ , який розташований в межах енергій 529,9-529,5 еВ, та міститься в розмірі 20-23%.

У межах енергій 528-528,2 еВ розташований пік атомарного кисню  $O^0$ , вміст якого становить 6-4%. Після відпалу у приповерхневих шарах разом з О-Н з'являється компонента  $O^{-2}$  (130,1 еВ) у кількості 19% та 1% атомарного кисню  $O^0$  (128,2 еВ) (рис. 4.13).

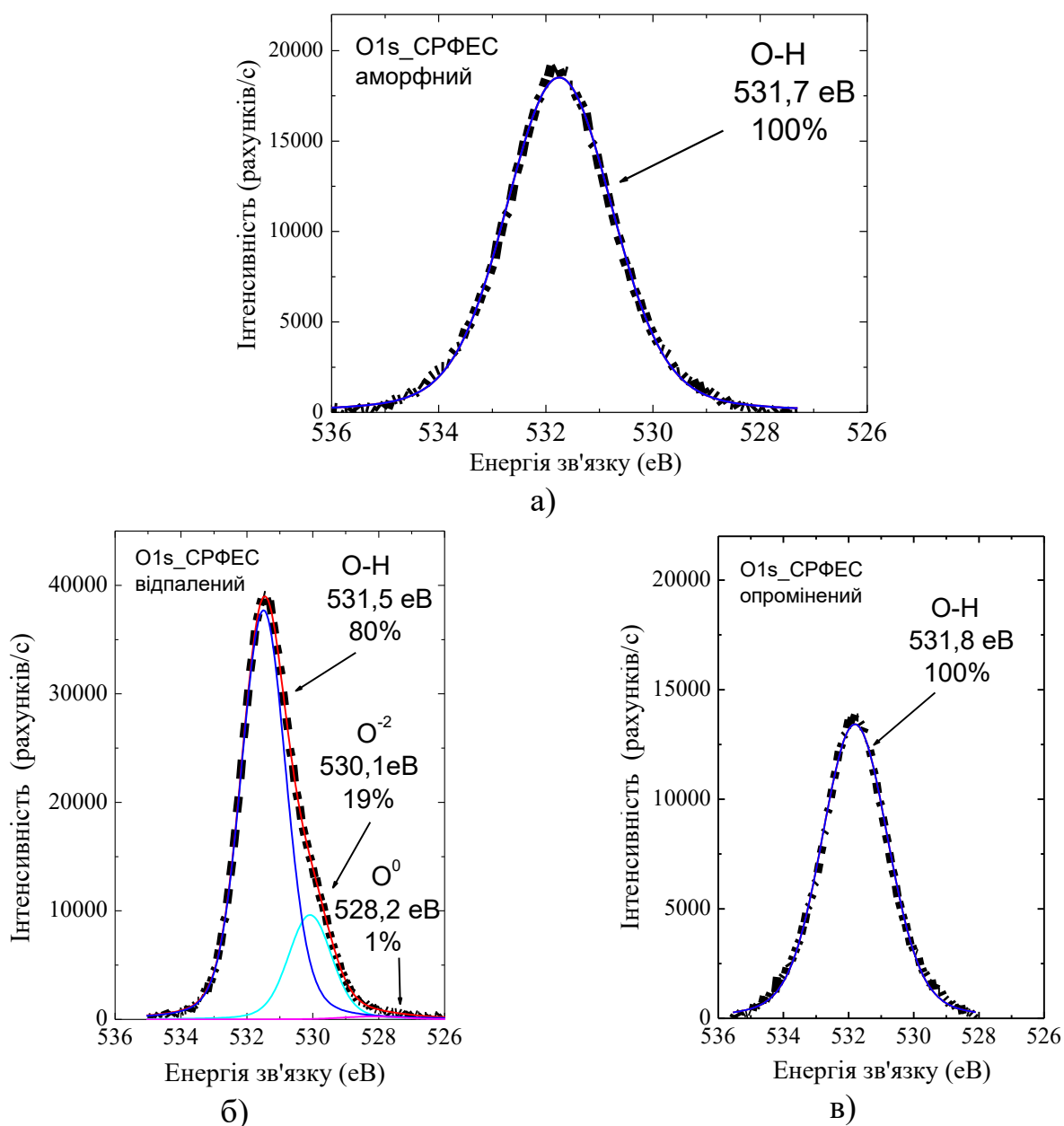


Рис. 4.13. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри кисню (O1s): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 10 Å)

Натомість в об'ємі після відпалу зникає атомарний кисень, вміст  $O^{-2}$  зростає до 49%, зменшується компонента O-H до 38% та з енергією зв'язку 532,5 eV у розмірі 13% виникає компонента O=C (табл. 4.3). Наявність більшого вмісту оксиду на глибині може бути спричинена оксидом кремнієвої підкладки  $SiO_2$ . Збільшення інтенсивності та відсоткового вмісту кисню після відпалу в приповерхневих шарах викликано дифузією кисню з глибини, де після відпалу відсоток вмісту кисню зменшується, про що свідчить зменшення відношення O/Ge (табл. 4.2).

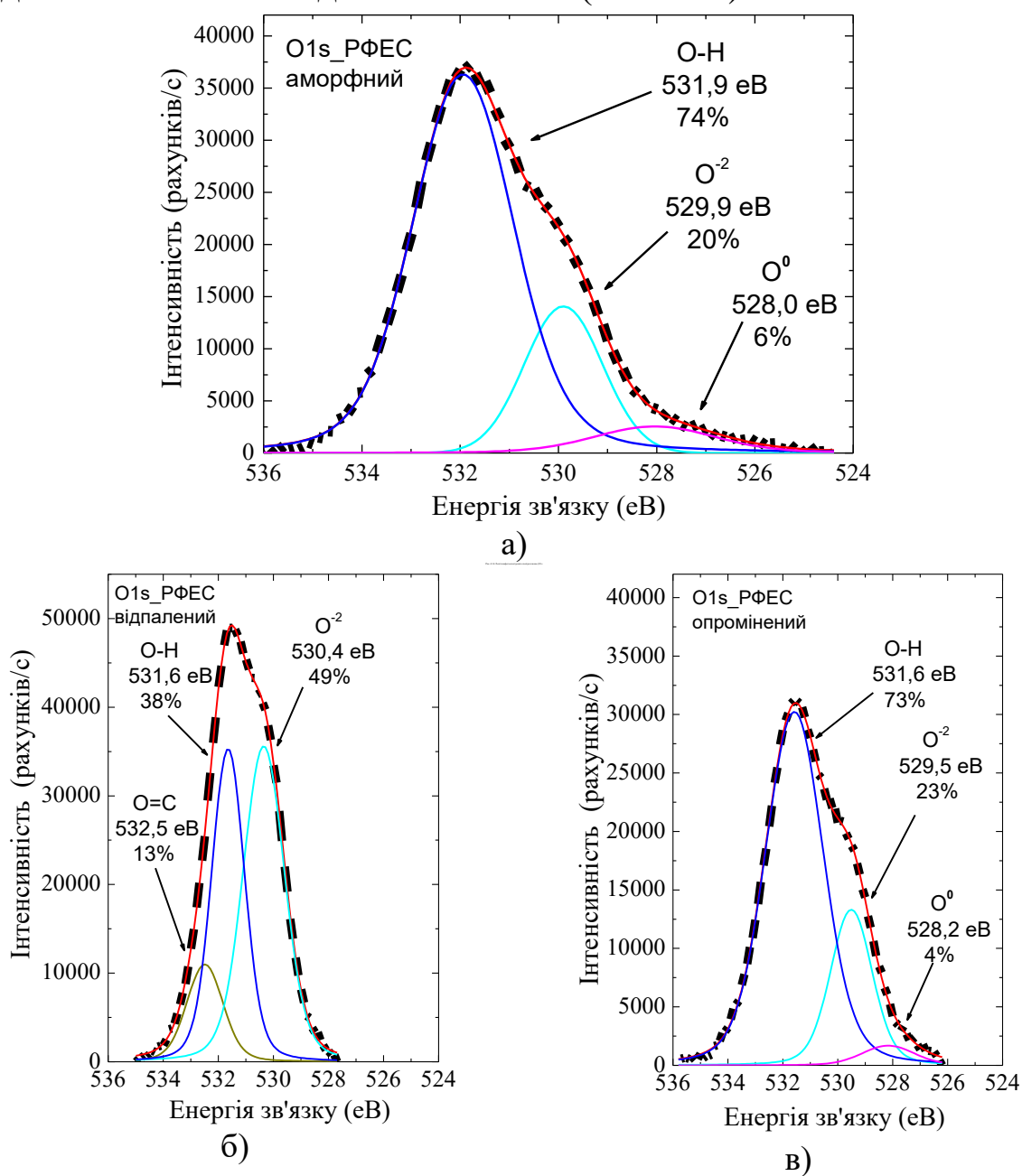


Рис. 4.14. Рентгенофотоелектронні спектри кисню (O1s): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å)

Після опромінення інтенсивність відносно аморфного зразка зменшується по всьому зразку. У глибинних шарах до 30 Å опромінення призводить до зменшення відсоткового вмісту атомарного кисню  $O^0$ . Існування у плівці атомарного кисню викликало певні сумніви, однак у [127], при дослідженні NiAs наводять  $O1s$  спектри і відмічають, що  $O^0$  може міститися в у зразках у значній кількості.

#### 4.5. $S2p$ спектри та структурна координація германія по сірці

При дослідженні СРФЕС приповерхневих шарів глибиною до 10 Å у всіх зразках були виявлені структурні одиниці S-Ge, відсоток вмісту яких є домінуючим у  $S2p$  спектрах [130,131]. У процесі дослідження СРФЕС аморфного зразка вдалося встановити, що на глибині до 10 Å сірка перебуває у трьох станах, а саме: поверхнева  $(S_2)^{2-}$ , об'ємна S-Ge ( $GeS_{4/2}$ ,  $SGe_{3/3}$ ) та ланцюжки  $S_n$  (рис. 4.15).

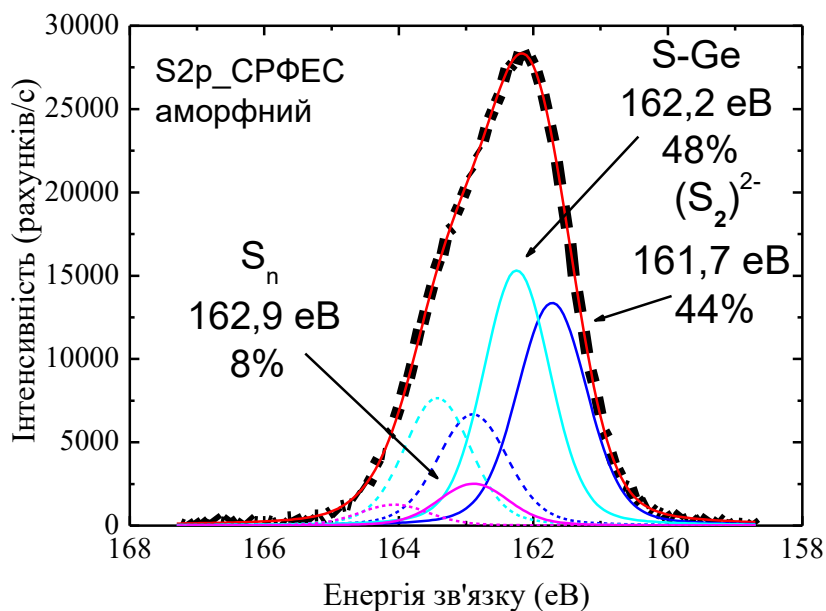


Рис. 4.15. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри сірки ( $S2p$ ):  
а) аморфного зразка;

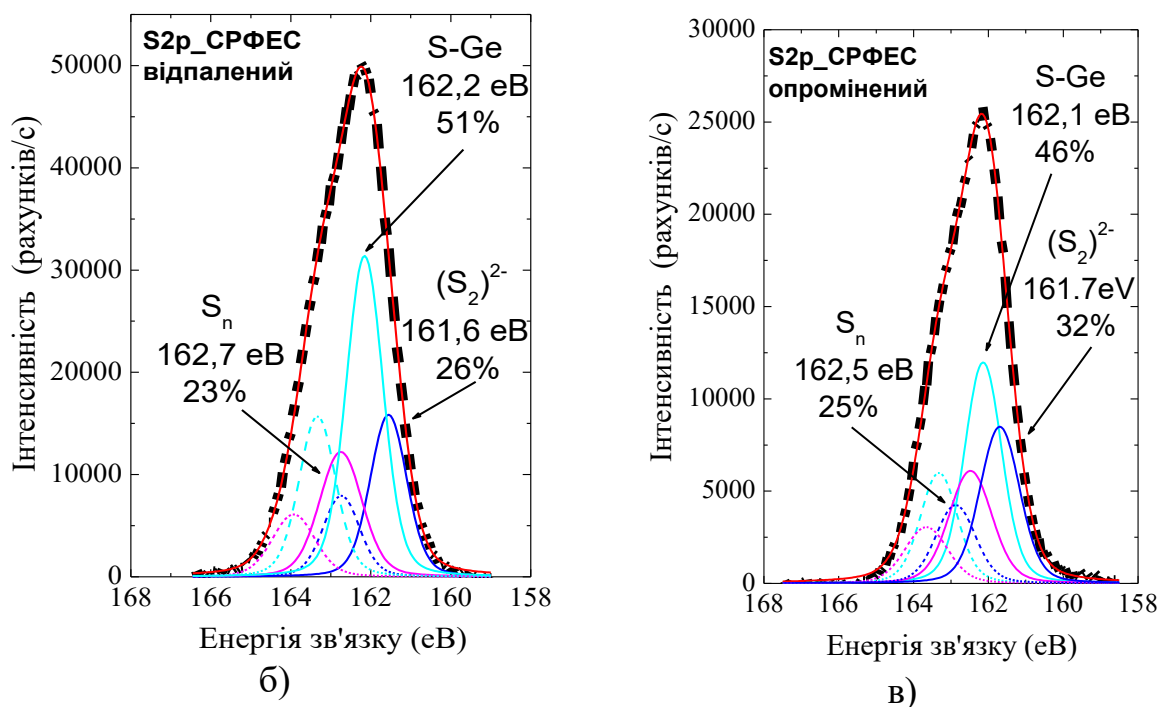


Рис. 4.15. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри сірки (S2p):  
 б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка.  
 (Глибина дослідження 10 Å)

В аморфному зразку вміст S-Ge становить 48%. Поверхнева сірка з двома обірваними зв'язками займає 44%. Найменший відсоток вмісту складають ланцюги  $S_n$  – 8%. У результаті відпалу зразка спостерігається втрата поверхневої сірки  $(S_2)^{2-}$  до 26%, натомість цей процес сприяє утворенню ланцюгів  $S_n$  – їх вміст зростає від 8 до 23%. Також збільшується вміст об'ємних структурних одиниць S-Ge (51%), а саме  $GeS_{4/2}$ , що дуже добре проявляється на Ge3d спектрах. Процес опромінення не сильно впливає на об'ємні структурні одиниці, які зв'язані з S, вміст S-Ge зменшується до 46%. Проте процес опромінення сильно впливає на  $(S_2)^{2-}$  – кількість поверхневої сірки зменшується до 32%, а також сприяє розвитку ланцюгів – їх вміст зріс до 25% (табл. 4.4) [116]. Аналіз РФЕС показав, що в глибших шарах плівки також наявні фрагменти поверхневої сірки  $(S_2)^{2-}$  з двома обірваними зв'язками, проте її відсоток вмісту значно менший ніж у приповерхневих шарах і становить 12%. Відсоток вмісту ланцюгів  $S_n$  зростає разом з глибиною дослідження та сягає 13%. Об'ємна частина структурних одиниць, в яких сірка зв'язана з германієм (S-Ge) є

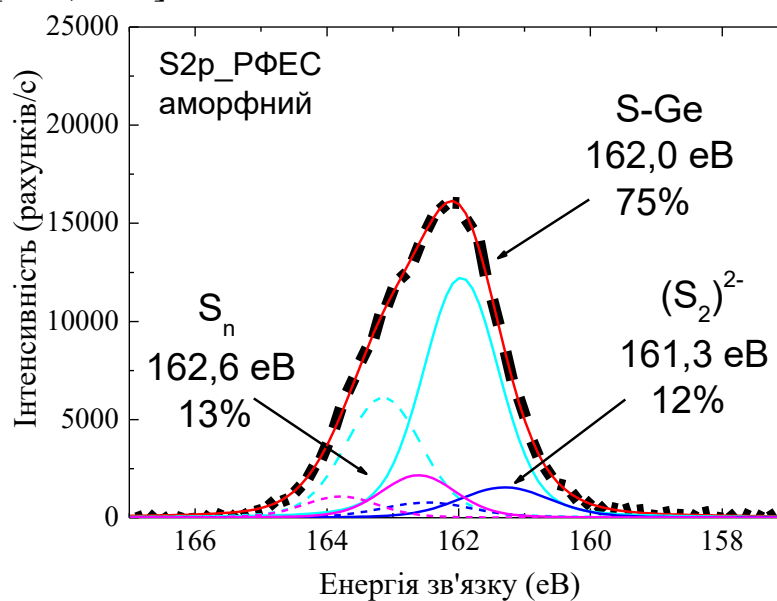
більшою ніж у приповерхневих шарах та сягає 75%. Відпал приводить до повної руйнації зв'язків  $(S_2)^{2-}$  та ланцюгів  $S_n$ .

Таблиця 4.4.

**Відсотковий вміст структурних одиниць,  
що виявлені в S2p спектрах.**

Плівка	Енергія , (eV)	S-Ge (%)	$(S_2)^{2-}$ (%)	$S_n$ (%)
аморфна	615	48	44	8
відпалена	615	51	26	23
опромінена	615	46	32	25
аморфна	1486.6	75	12	13
відпалена	1486.6	100	-	-
опромінена	1486.6	88	12	-

Після відпалу весь S2p спектр описується однією компонентою S-Ge (рис. 4.16). Це, як і попередньому випадку, підтверджується Ge3d спектрами, де зростає інтенсивність лінії, яка відповідає за енергію зв'язку  $GeS_{4/2}$  [130, 131].



а)

Рис. 4.16. Рентгенофотоелектронні спектри сірки (S2p): а) аморфного зразка

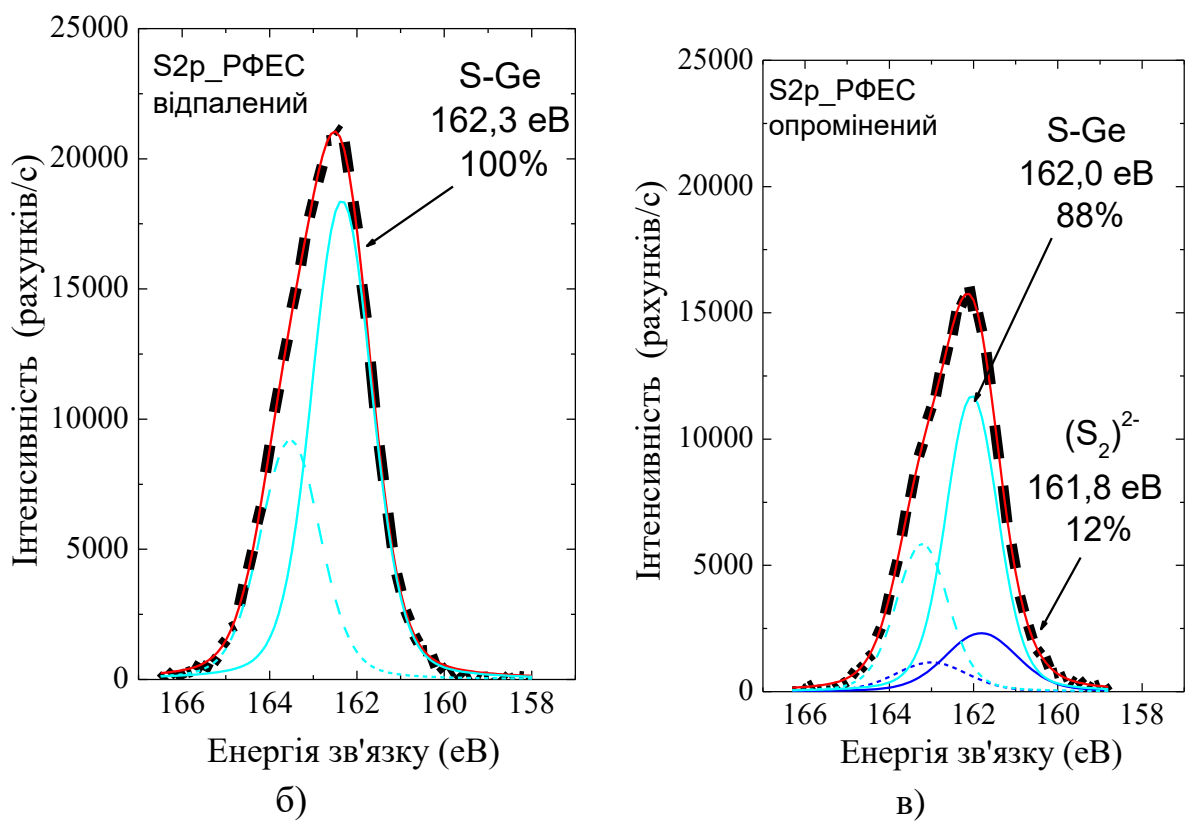


Рис. 4.16. Рентгенофотоелектронні спектри сірки (S<sub>2p</sub>):  
 б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å).

#### 4.6. Ge3d спектри та локальне оточення германію

При дослідженні поверхні аморфної плівки методом РФЕС з енергією збудження 100 eV було встановлено, що на поверхні в аморфному зразку міститься 12% германію, який має четверну координацію по германію Ge<sub>4/4</sub> (рис 4.17) [116-120]. Структурні одиниці SGe<sub>3/3</sub>, які мають потрійну координацію по сірці, займають 38% поверхневих Ge3d спектрів. Відсоток структурних одиниць, про які згадувалося при описі S<sub>2p</sub> спектрів (тобто GeS<sub>4/2</sub>), становить 29%. Також зафіксовано 21% оксиду GeO<sub>2</sub>.

Після відпалу компонента SGe<sub>3/3</sub> повністю зникає. Наполовину зменшується концентрація структурних одиниць GeS<sub>4/2</sub>, які є основним структурним компонентом скла [50], проте збільшується вміст четверно

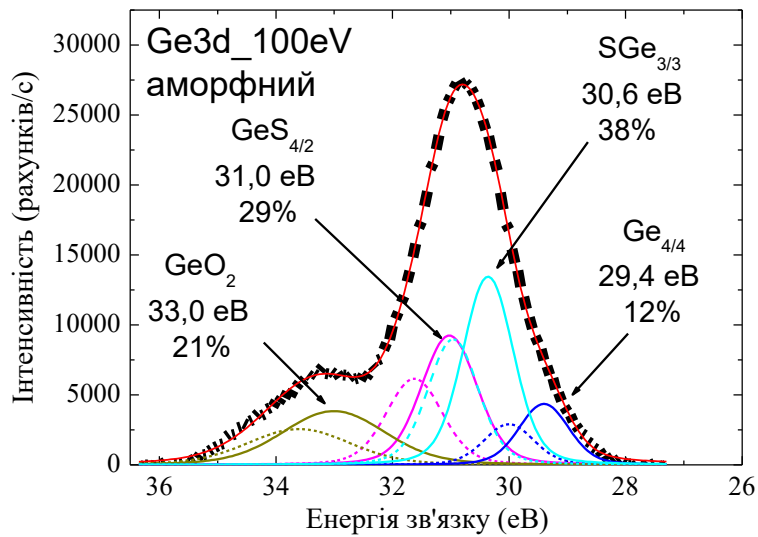
координаційного германію  $Ge_{4/4}$  до 69%. Відпал майже повністю видаляє  $GeO_2$ , якого залишається 2%, натомість в кількості 14% компонента ідентифікується як  $GeO_x$  або, більш імовірно,  $GeO_xS_y$ . Опромінення аморфного зразка руйнує структурні одиниці  $GeS_{4/2}$ , які були розташовані на поверхні плівки. Також зменшується вміст  $Ge_{4/4}$  до 10%. Однак значною мірою збільшується вміст  $SGe_{3/3}$  – 72%. Зменшується кількість оксиду  $GeO_2$  до 9%, натомість виникає 9%  $GeO_x$  і/або  $GeO_xS_y$  (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

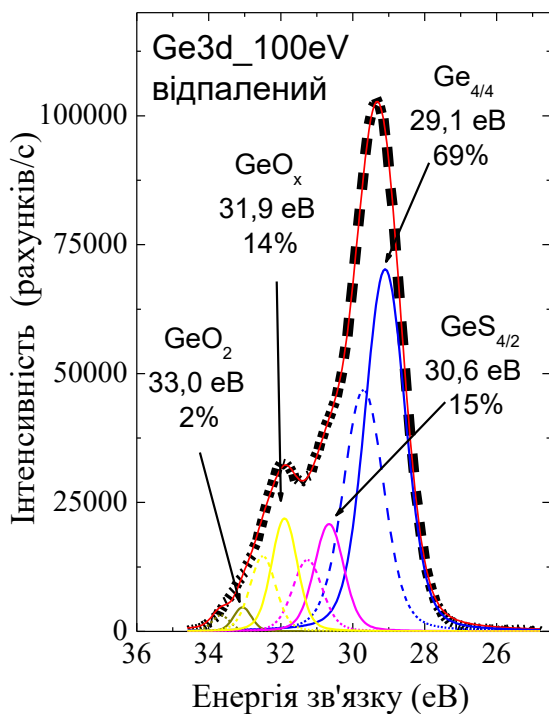
**Відсотковий вміст структурних одиниць, що виявлені в  $Ge3d$  спектрах.**

Плівка	Енергія, (eV)	$Ge_{4/4}$ (%)	$SGe_{3/3}$ (%)	$GeS_{4/2}$ (%)	$GeO_2$ (%)	$GeO_x$ (%)
аморфна	100	12	38	29	21	-
відпалена	100	69	-	15	2	14
опромінена	100	10	72	-	9	9
аморфна	615	-	33	62	5	-
відпалена	615	-	47	44	9	-
опромінена	615	-	41	52	7	-
аморфна	1486,6	-	-	63	37	-
відпалена	1486,6	-	-	69	31	-
опромінена	1486,6	-	-	59	41	-

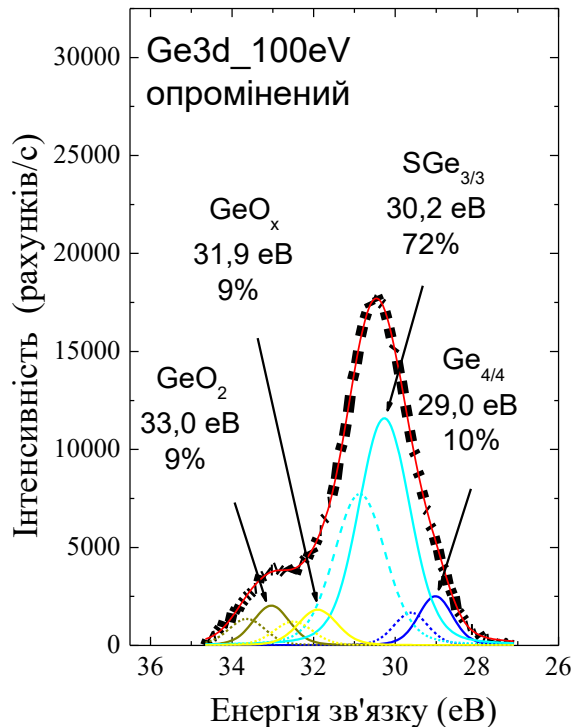
При дослідженні фотолюмінесценції у роботах [132-135] припускають, що виявлений пік в спектрах фотолюмінесценції при 2,2-2,3 eV, у *c*- $GeS_2$ , може виникати внаслідок домішки  $GeO_x$ . Локальна координація атомів германію в досліджених плівках значною мірою відрізняється від об'ємного скла. Плівка може містити велику кількість окислених видів Ge, а термічний відпал не приводить до утворення локальної координації типової для скла [116].



а)



б)



в)

Рис. 4.17. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри германію (Ge2d):  
а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка.  
(Поверхня досліджуваного зразка)

Досліджуючи шари глибиною до 10Å (рис. 4.18) за допомогою СРФЕС аналізу, встановлено, що в аморфному зразку відсутня компонента Ge<sub>4/4</sub>, натомість SGe<sub>3/3</sub> наявні в кількості 33% та GeS<sub>4/2</sub> – 62%, зафіксовано GeO<sub>2</sub> у кількості 5%. Після відпалу GeO<sub>2</sub> збільшується до 9%, різко проходить перерозподіл інтенсивностей GeS<sub>4/2</sub> та SGe<sub>3/3</sub>. У



результаті відпалу відбувається розпад структурних одиниць  $\text{GeS}_{4/2}$  – до 44% та формування  $\text{SGe}_{3/3}$  – 47%.

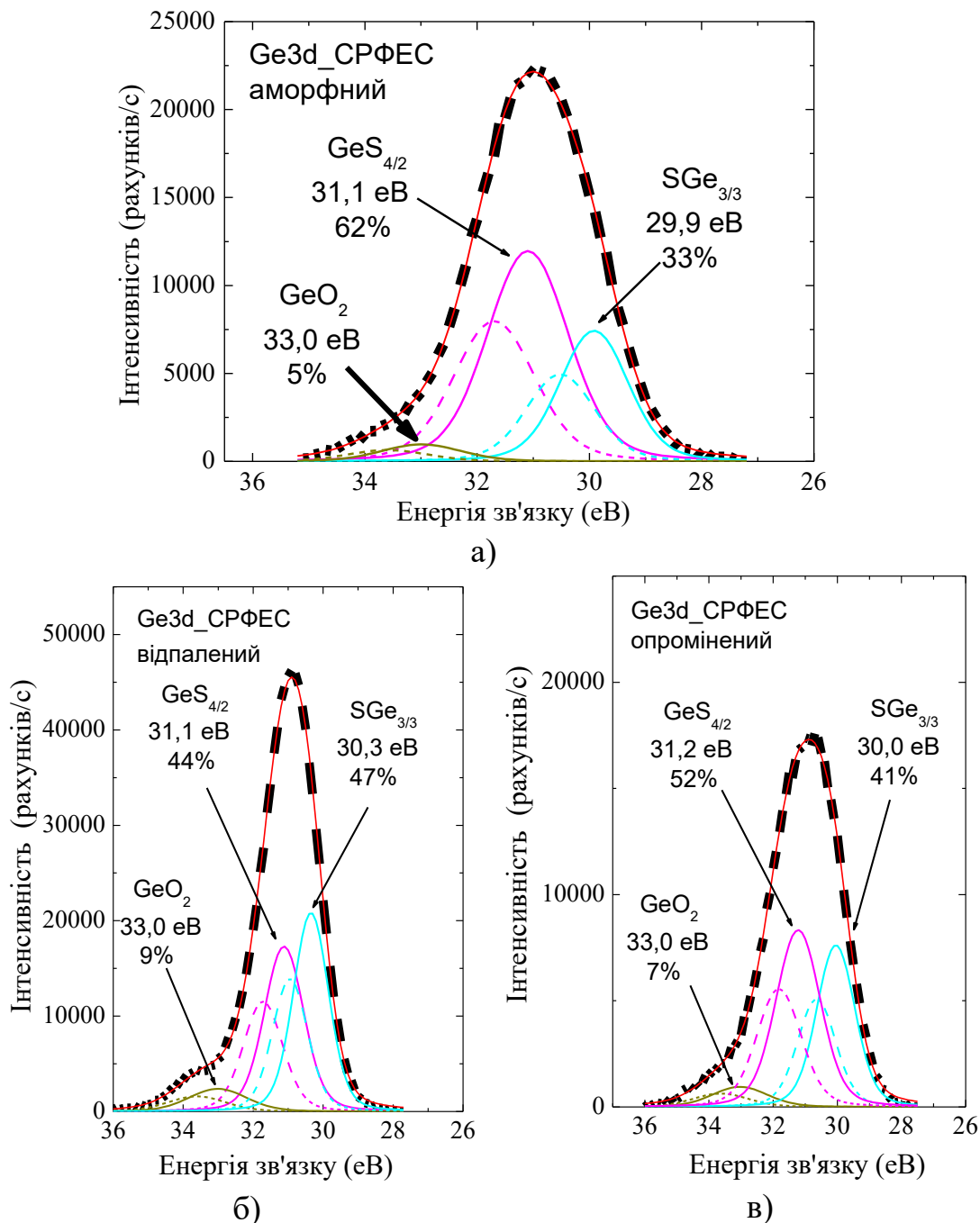


Рис. 4.18. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри германію ( $\text{Ge}2d$ ): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 10 Å).

Порівнюючи раніше проаналізовані  $\text{S}2p$  спектри даними  $\text{Ge}3d$  після відпалу, можна припустити, що в результаті розпаду  $\text{GeS}_{4/2}$  частина S доповнює ланцюги  $\text{S}_n$ , інтенсивність Ge-S ( $\text{S}2p$  спектри) зростає та

формує нові структурні одиниці  $S\text{Ge}_{3/3}$ , частина Ge оксидується збільшуючи відсоток  $\text{GeO}_2$ . Опромінення аморфного зразка сприяє збільшенню вмісту  $S\text{Ge}_{3/3}$  до 41%, зменшенню до 52%  $\text{GeS}_{4/2}$  та збільшенню  $\text{GeO}_2$  до 7% (табл. 4.5).

РФС аналіз показав, що на глибині до 30 Å (рис. 4.19) в аморфному, відпаленому та опроміненому зразках повністю відсутні компоненти  $\text{Ge}_{4/4}$  та  $S\text{Ge}_{3/3}$ .

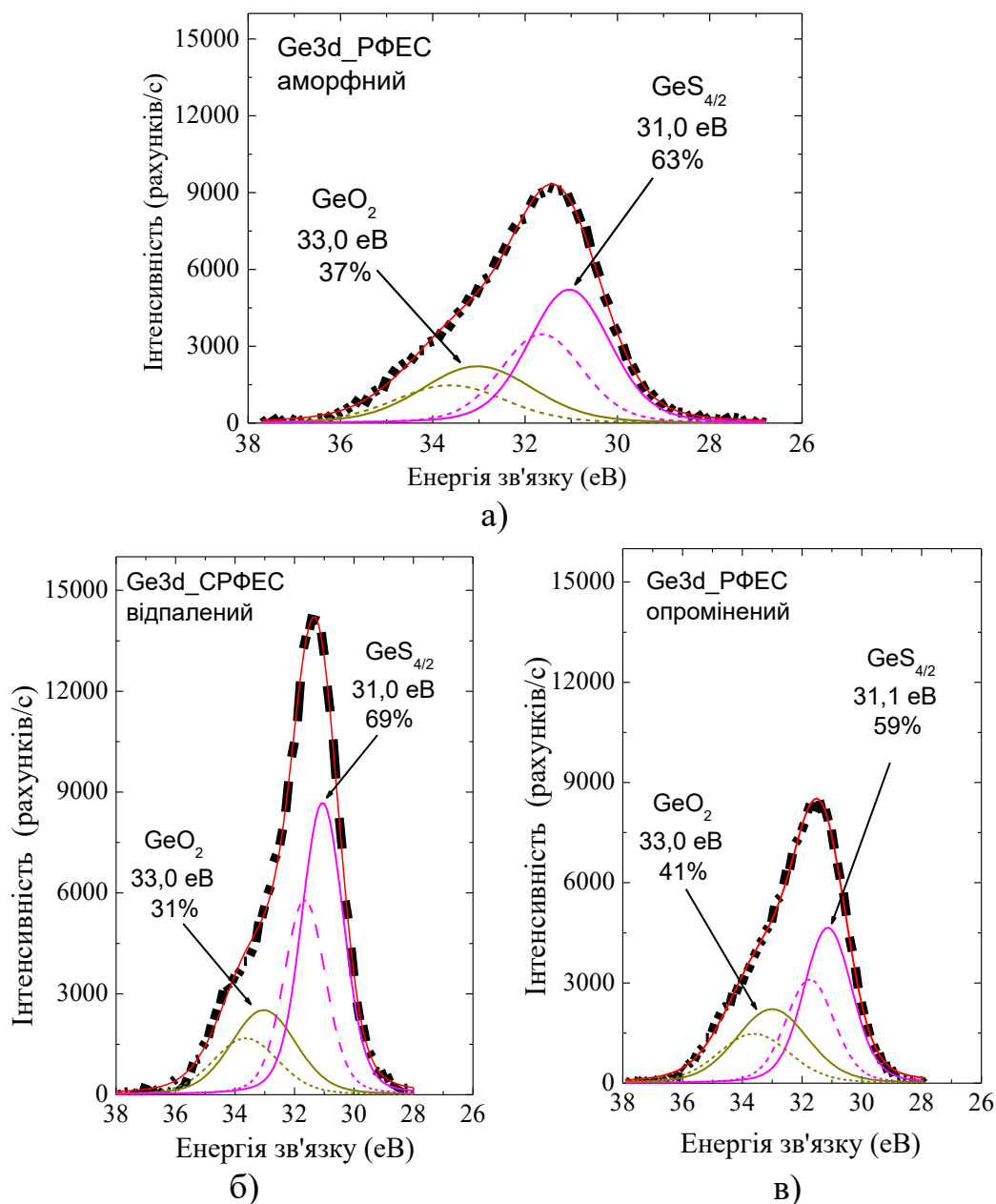


Рис. 4.19. Рентгенофотоелектронні спектри германію ( $\text{Ge}2d$ ):  
 а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка;  
 в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å)

Увесь об'єм складається зі структурних одиниць  $\text{GeS}_{4/2}$  та оксиду  $\text{GeO}_2$ .  $\text{GeS}_{4/2}$  в аморфному зразку міститься у кількості 63%, після відпалу його вміст збільшується до 69%, а в результаті опромінення – зменшується до 59%.  $\text{GeO}_2$  в аморфному зразку займає 37%, у відпаленому – 31%, а в опроміненому – 41% [116-119]. На рис. 4.20 наведено зміну інтенсивності та форми спектрів при різних енергіях збудження.

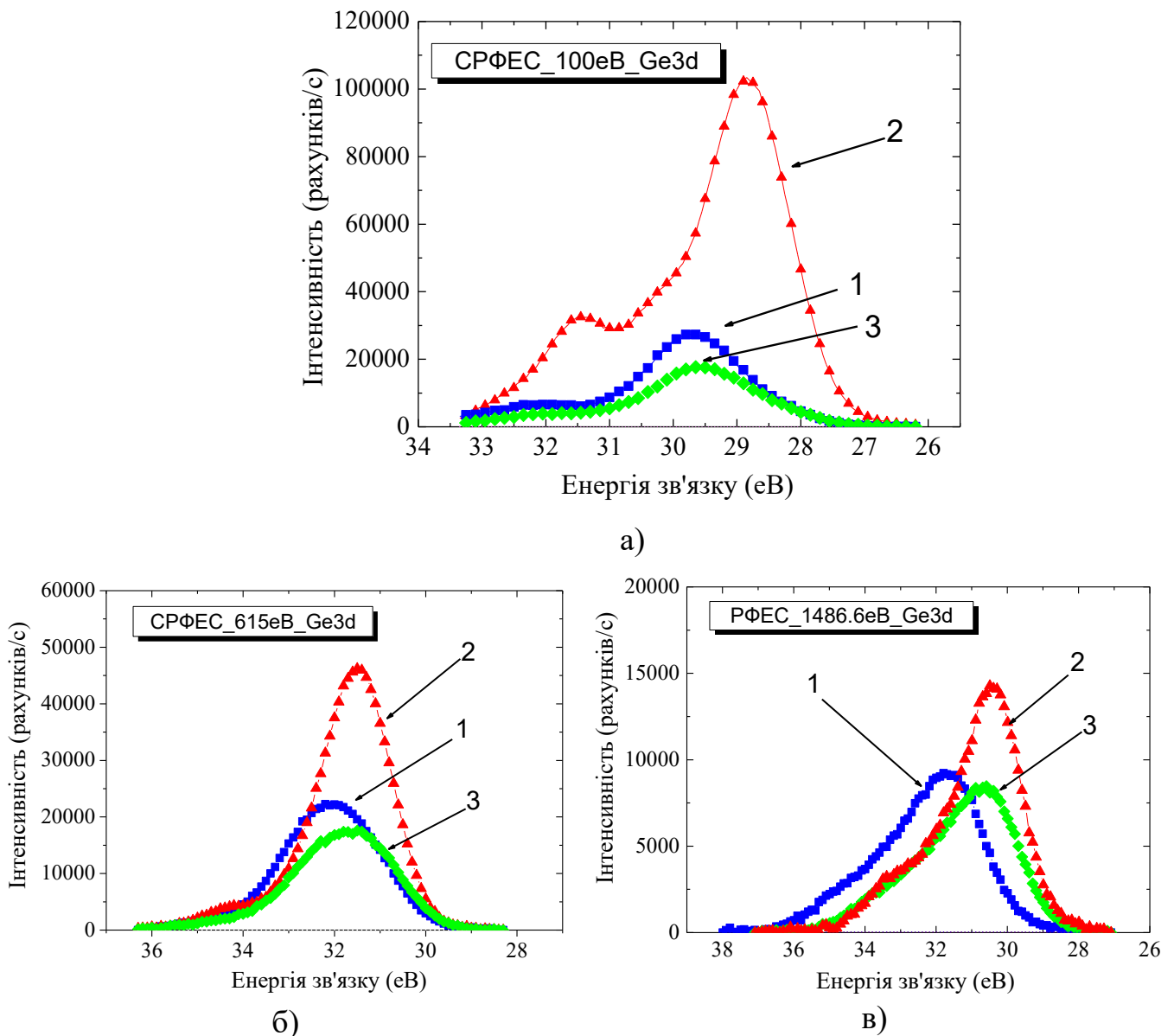


Рис. 4.20. Зміна інтенсивності та форми  $\text{Ge3d}$  спектрів при різних енергіях збудження: 100 еВ (поверхня), 615 еВ (глибина дослідження до 10 Å) та 1486,6 еВ (глибина дослідження до 30 Å). Криві: 1 – аморфний, 2 – відпалений, 3 – опромінений зразки.

Рентгенофотоелектронний пік, що відповідає оксиду  $\text{GeO}_2$ , який розташований на енергетичній шкалі при енергії 33 еВ, може формуватися накладанням двох компонент -  $\text{GeO}_2$  та  $\text{GeO}_x$  (або  $\text{GeO}_x\text{S}_y$ ), оскільки його напівширина є значною. Подібний випадок був зафіксований у роботі [111] при дослідженні  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$  стекол, досліджених методами РФЕС та рентгенівська абсорбційна спектроскопія (РАС). У роботі [135] опубліковані результати дослідження РФЕС, які вказують на те, що нанокристали  $\text{GeO}_2$  і Ge з радіусом від 25 до 1,5 нм формується в матриці оксиду після відпалу.

У табл. 4.5 наведено відсотковий вміст структурних одиниць, що виявлені в Ge3d спектрах.

Слід зазначити, що отримані СРФЕС з енергією збудження 100 еВ [116-119], за допомогою яких проводилося дослідження поверхневої композиції досліджуваного зразка, дали змогу тільки встановити наявність Ge та його локального оточення.

## МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СПЕКТРІВ ПРОПУСКАННЯ ЧАСТКОВО НЕОДНОРІДНИХ ПЛІВОК

### 5.1. Побудова математичної моделі профілю показника заломлення для частково неоднорідних плівок.

При синтезі оптичних короткоперіодних структур вважають, що межі на границях плівка-підкладка і плівка-плівка є різкими [1-2]. Тому неоднорідності на межах розділу є небажаними, так як затруднюють контроль геометричної товщини плівок при їх виготовленні [126–136]. Необхідність в нових матеріалах для оптичних покриттів стимулювала дослідження профілю показника заломлення і концентраційного профілю

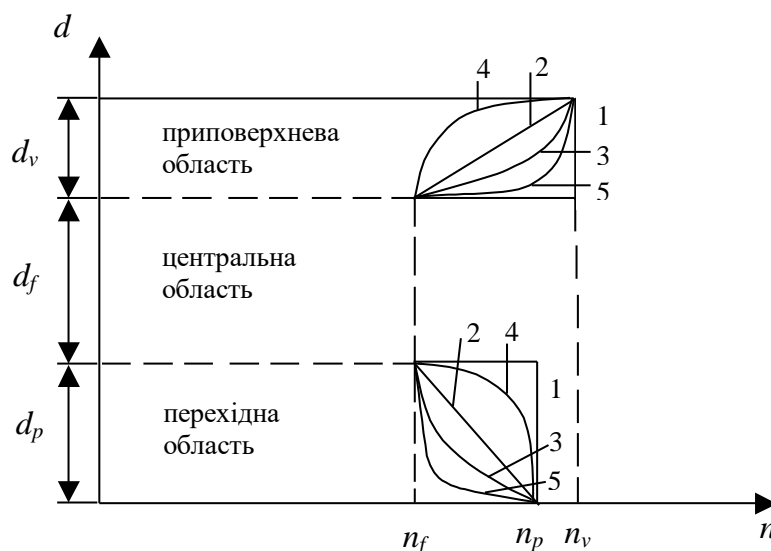


Рис. 5.1. Модель частково неоднорідної плівки (розподіли показника заломлення: 1 – ступінчастий; 2 – лінійний; 3 – квадратичний; 4 – логарифмічний; 5 – експоненційний).

компонент плівок безкисневих некристалічних матеріалів (див. розділ 4). Показники заломлення некристалічних плівок на основі некристалічних напівпровідників можуть неперервно змінюватися від 2.1 до 5. Такі плівки в залежності від складу є прозорими як у видимій, так і в інфрачервоній ділянках спектру [2]. Межі зміни показників заломлення некристалічних плівок є привабливими для доповнення існуючих стандартів новими високозаломлюючими матеріалами для оптичних покриттів. Експериментально виявлено (розділ 4), що на межах розділу високозаломлююча некристалічна плівка-підкладка і плівка-вакуум виникають неоднорідності складу і відповідно показника заломлення (рис.5.1). Особливості характеристик оптичних короткоперіодних структур з частково неоднорідними плівками практично не досліджені. Тому метою роботи в даному розділі було моделювання спектральних характеристик короткоперіодних структур з частково неоднорідною високозаломлюючою компонентою.

Структури моно- та багат шарових інтерференційних систем визначаються значенням робочої довжини хвилі  $\lambda_0$ , на якій має функціонувати даний оптичний елемент. Відносно значення цієї величини вибираються оптичні товщини для різних фільтрів. Так, поняття “четвертьхвильовий шар” означає, що даний шар має оптичну товщину  $nd = \frac{\lambda_0}{4}$ . Для даного шару коефіцієнт пропускання сягає екстремуму при довжині хвилі  $\lambda_0$  (мінімуму при  $n_{\text{плівки}} > n_{\text{підкладки}}$ , максимуму при  $n_{\text{плівки}} < n_{\text{підкладки}}$ ). В напівхвильовому шарі оптична товщина  $nd = \frac{\lambda_0}{2}$ . І для нього особливим є те, що при робочій довжині хвилі  $\lambda_0$  коефіцієнт пропускання має максимум при  $n_{\text{плівки}} > n_{\text{підкладки}}$ , мінімум, при  $n_{\text{плівки}} < n_{\text{підкладки}}$ . В даному розділі розглядається випадок, коли  $n_{\text{плівки}} > n_{\text{підкладки}}$ . Розглянемо зв’язок робочої довжини хвилі  $\lambda_0$  з найбільш розповсюдженими фільтрами. Так, для відрізаючих фільтрів типу S-ВНВ..ВНВ, де В та Н – високо- та низькозаломлюючі шари і  $n_B d_B = n_H d_H = \frac{\lambda_0}{4}$ , коефіцієнт пропускання при робочій довжині хвилі  $\lambda_0$  має

мінімум, обмежений областями високого відбивання. Для вузькосмугових фільтрів типу S-VNB..2В..ВNB отримаємо широкий діапазон відбивання, і лише окіл робочої довжини хвилі  $\lambda_0$  буде вузьким діапазоном пропускання, причому максимум пропускання буде саме при робочій довжині хвилі  $\lambda_0$ . Для широкосмугових фільтрів типу S-2ВН2В..2ВН2В отримаємо широкий діапазон пропускання з максимумом при робочій довжині хвилі  $\lambda_0$ . При розрахунках спектральних характеристик короткоперіодних структур у загальному випадку будемо враховувати перехідну і приповерхневу області у високозаломлюючій компоненті (рис.5.1) (див. Розділ 4). Позначимо їх товщини через  $d_v$  і  $d_p$  відповідно. З експерименту відомо, що геометрична товщина приповерхневої області ( $d_v$ ) може досягати до 5 нм, а перехідної ( $d_p$ ) – до 30 нм [127, 128]. Задання неоднорідності показника заломлення з розподілом  $n(z)$  по товщині в перехідному шарі здійснюється наступним чином. Перехідний шар розбивається на  $m_p$  рівних за товщиною зон, і значення показника заломлення в залежності від типу розподілу рівне значенню наведеному в таблиці 5.1. Аналогічно задається неоднорідність у приповерхневому шарі.

Таблиця 5.1.

**Значення показника заломлення  $j$ -ої зони приповерхневої і перехідної областей в залежності від розподілу.**

Розподіли	Показник заломлення $j$ -ої зони перехідної області, $n_{pj}$	Показник заломлення $j$ -ої зони приповерхневої області, $n_{vj}$
Ступінчастий	$n_p$	$n_v$
Лінійний	$n_f + \frac{(n_p - n_f)}{m_p - 1} \cdot (j - 1)$	$n_v - \frac{(n_v - n_f)}{m_v - 1} \cdot (j - 1)$
Квадратичний	$n_f + \frac{(n_p - n_f)}{(m_p - 1)^2} \cdot (j - 1)^2$	$n_v - \frac{(n_v - n_f)}{(m_v - 1)^2} \cdot (j - 1)^2$
Логарифмічний	$n_f + \frac{(n_p - n_f)}{\ln(m_p)} \cdot \ln(j)$	$n_v - \frac{(n_v - n_f)}{\ln(m_v)} \cdot \ln(j)$

Розподіли	Показник заломлення $j$ -ої зони перехідної області, $n_{pj}$	Показник заломлення $j$ -ої зони приповерхневої області, $n_{vj}$
Експоненційний	$n_f + \frac{(n_p - n_f)}{e^{mp-1} - 1} \cdot (e^{j-1} - 1)$	$n_v - \frac{(n_v - n_f)}{e^{mv-1} - 1} \cdot (e^{j-1} - 1)$

Значення показника заломлення в перехідному шарі за законом  $n(z)$  буде змінюватись від  $n_f$  до  $n_p$ , а в приповерхневому – від  $n_v$  до  $n_f$ .

Геометрична товщина центральної частини плівки ( $d_f$ ) у цьому випадку:

$$d_f(d_p, d_v) = \frac{1}{n_f} \left( \frac{\lambda_0}{k} - d_p \cdot n_{sp} - d_v \cdot n_{sv} \right), \quad (5.1)$$

де

$$n_{sp} = \frac{1}{m_p} \sum_{j=1}^{mp} n_{pj}, \quad n_{sv} = \frac{1}{m_v} \sum_{j=1}^{mv} n_{vj}. \quad (5.2)$$

Змінні  $n_{sp}$  і  $n_{sv}$  – середні значення показника заломлення в перехідному і приповерхневому шарах відповідно;  $m_p$  і  $m_v$  – кількість розбиттів перехідного і приповерхневого шару відповідно;  $k=2$  – коли розглядається напівхвильовий шар і  $k=4$  – коли розглядається четвертьхвильовий шар;  $n_f$  – показник заломлення центральної частини плівки;  $n_{pj}$  і  $n_{vj}$  – показники заломлення  $j$ -тої зони при розбитті перехідної і приповерхневої області відповідно (табл.5.1). Для того, щоб уникнути неоднозначності при посилянні на формулу (5.1) будемо вважати, що  $d_f(d_p, d_v)$  визначається для  $k=4$ .

Промодельюємо вплив перехідної і поверхневої областей високозаломлюючого шару на спектральні характеристики структур за допомогою матричного методу Абеле [126].



Вибираючи за параметри показник заломлення  $n$ , геометричну товщину шару  $d$  і довжину хвилі  $\lambda$ , можна записати характеристичну матрицю одного шару таким чином [126,127]:

$$M_s(n, d, \lambda) = \begin{vmatrix} \cos \delta(n, d, \lambda) & -\frac{i}{p} \sin \delta(n, d, \lambda) \\ -ip \sin \delta(n, d, \lambda) & \cos \delta(n, d, \lambda) \end{vmatrix}. \quad (5.3)$$

Характеристичні матриці перехідного і приповерхневого шарів будуть рівні відповідно:

$$M_p(\lambda) = \prod_{j=0}^{mp-1} M_s(n_{pj}, \frac{d_p}{m_p}, \lambda), \quad (5.4)$$

$$M_v(\lambda) = \prod_{j=0}^{mv-1} M_s(n_{vj}, \frac{d_v}{m_v}, \lambda). \quad (5.5)$$

Отже, якщо брати до уваги наявність приповерхневого і перехідного шарів, то використовуючи формули (5.1), (5.4–5.5), можна записати характеристичну матрицю даної частково неоднорідної структури []:

$$M(\lambda) = M_v(\lambda) \cdot M_s(n_f, d_f(d_p, d_v), \lambda) \cdot M_p(\lambda). \quad (5.6)$$

Як бачимо, вона рівна добутку характеристичних матриць приповерхневого шару, центральної частини і перехідного шару.

Перейдемо до розгляду багат шарових структур. Спочатку розглянемо відрізаючий фільтр конструкції S-ВНВ..ВНВ.

Будемо вважати, що високозаломлюючий шар містить перехідну і приповерхневу область. Тоді його характеристична матриця буде рівною:

$$M_B(\lambda) = M_v(\lambda) \cdot M_s(n_B, d_f(d_p, d_v), \lambda) \cdot M_p(\lambda), \quad (5.7)$$

де  $n_B$  – показник заломлення центральної частини високозаломлюючого шару.

Низькозаломлюючий шар буде мати характеристичну матрицю рівною:

$$M_H(\lambda) = M_s(n_H, d_f(d_p, d_v), \lambda), \quad (5.8)$$

де  $n_H$  – показник заломлення низькозаломлюючого шару.

Беручи це до уваги, ми можемо записати характеристичну матрицю  $(2k+1)$ -шарової структури типу S-ВНВ..ВНВ:

$$M(\lambda) = \prod_{i=1}^k (M_B(\lambda) \cdot M_H(\lambda)) \cdot M_B(\lambda). \quad (5.9)$$

Розглянемо вузькосмуговий фільтр з конструкцією S-ВНВ..2В..ВНВ. Якщо вважати, що високозаломлюючий шар містить перехідну і приповерхневу область, тоді його характеристична матриця визначається формулою (5.7), а низькозаломлюючого шару – формулою (5.8). Характеристичну матрицю  $(4k+1)$ -шарової структури типу S-ВНВ..2В..ВНВ можемо задати формулою:

$$M(\lambda) = \prod_{i=1}^k (M_B(\lambda) \cdot M_H(\lambda)) \cdot M_s \left( n_B, \frac{1}{n_B} \left( \frac{\lambda_0}{2} - d_p \cdot n_{sp} - d_v \cdot n_{sv} \right), \lambda \right) \times \\ \times \prod_{i=1}^k (M_H(\lambda) \cdot M_B(\lambda)). \quad (5.10)$$

Характеристичну матрицю для широкосмугового фільтру типу S-2ВН2В..2ВН2В, можна записати у вигляді

$$M(\lambda) = \prod_{i=1}^k \left( M_s \left( n_B, \frac{1}{n_B} \left( \frac{\lambda_0}{2} - d_p \cdot n_{sp} - d_v \cdot n_{sv} \right), \lambda \right) \cdot M_H(\lambda) \right) \times \\ \times M_s \left( n_B, \frac{1}{n_B} \left( \frac{\lambda_0}{2} - d_p \cdot n_{sp} - d_v \cdot n_{sv} \right), \lambda \right). \quad (5.11)$$

Знаючи характеристичну матрицю всієї структури, за допомогою формули (1.25) легко можна знайти коефіцієнт пропускання залежний від довжини хвилі  $\lambda$ :

$$T(\lambda) = 1 - \left[ \frac{n_0(M_{11}(\lambda) + n_s \cdot M_{12}(\lambda)) - (n_s \cdot M_{22}(\lambda) + M_{21}(\lambda))}{n_0(M_{11}(\lambda) + n_s \cdot M_{12}(\lambda)) + (n_s \cdot M_{22}(\lambda) + M_{21}(\lambda))} \right]^2, \quad (5.12)$$

де  $n_0$ ,  $n_s$  – показники заломлення зовнішнього середовища і підкладинки відповідно.

Перехідний і приповерхневий шари розглядались із максимально можливими товщинами

$$d_p=30 \text{ нм}, \quad d_v=5 \text{ нм}. \quad (5.13)$$

Значення показників заломлення в центральній частині плівки, перехідного та приповерхневого шарів при різних робочих довжинах хвиль приведено в [126].

## **5.2. Математичне моделювання спектрів пропускання частково неоднорідних четверть- і напівхвильових одиничних плівок.**

### **5.2.1. Математичне моделювання спектрів пропускання частково неоднорідних четвертьхвильових одиничних плівок.**

Розглянемо вплив на спектральні характеристики моделі частково неоднорідної плівки без приповерхневої області (рис.3.2). Геометрична товщина центральної частини плівки буде рівною

$$d_f = \frac{1}{n_f} \left( \frac{\lambda_0}{4} - n_{sp} d_p \right).$$

Характеристична матриця для такої моделі буде мати вигляд:

$$M(\lambda) = M_s(n_f, d_f, \lambda) \cdot M_p(\lambda). \quad (5.14)$$

Для моделі частково неоднорідної плівки з приповерхневою і перехідною областями геометрична товщина центральної частини задається формулою (5.1) при  $k=4$ , а характеристична матриця – формулою (5.6).

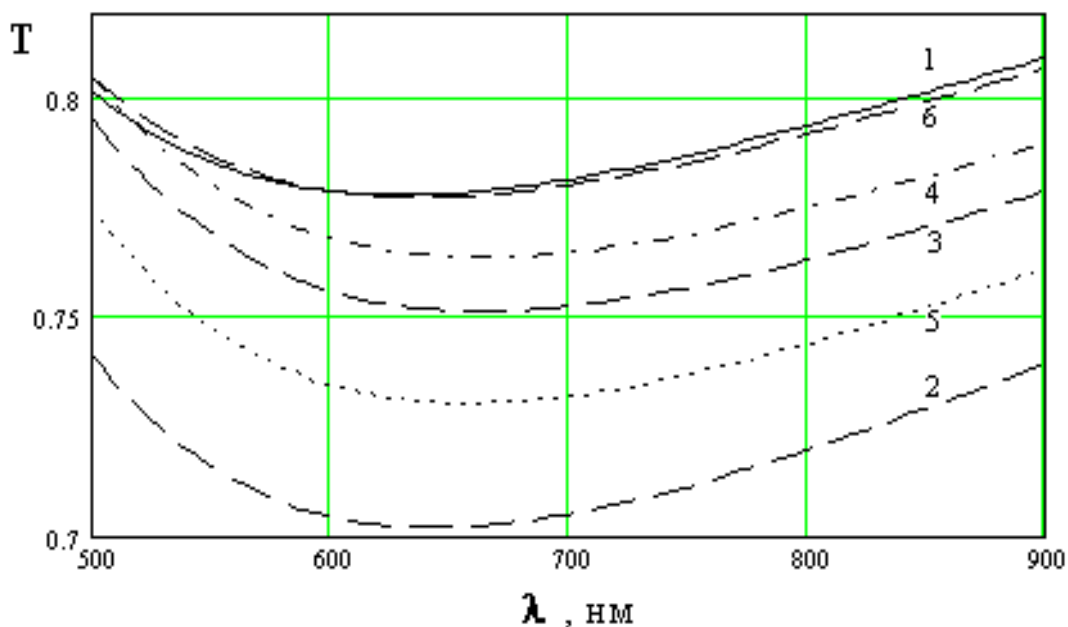


Рис. 5.2. Спектральні характеристики одиночного четвертьхвильового шару ( $\lambda_0=630$  нм) в ідеальному випадку та при наявності перехідної області з різними розподілами показника заломлення:

- 1 – ідеальний випадок;
- 2 – зі ступінчастим розподілом показника заломлення;
- 3 – з лінійним розподілом показника заломлення;
- 4 – з квадратичним розподілом показника заломлення;
- 5 – з логарифмічним розподілом показника заломлення;
- 6 – з експоненціальним розподілом показника заломлення.

Результати впливу різного типу неоднорідності для розглядуваних робочих довжин хвиль на значення коефіцієнта пропускання  $T_{\min}$  і довжини хвилі  $\lambda_{\min}$  наведено в таблиці 5.3.

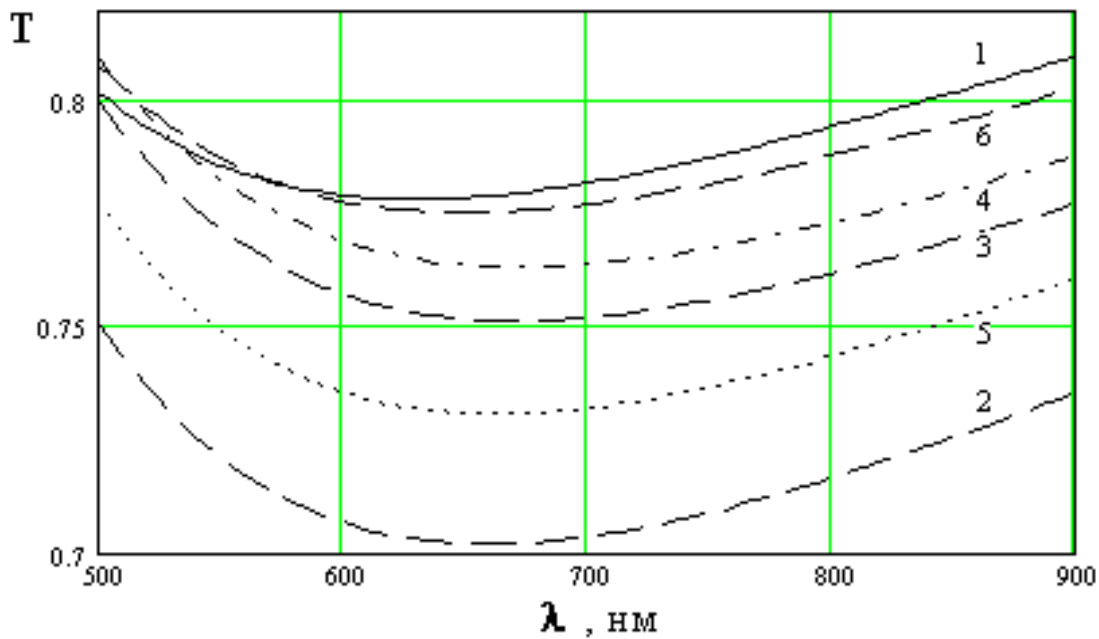


Рис. 5.3. Спектральні характеристики одиночного чвертьхвильового шару ( $\lambda_0=630$  нм) в ідеальному випадку та при наявності приповерхневої та перехідної області з різними розподілами показника заломлення:

- 1 – ідеальний випадок;
- 2 – зі ступінчастим розподілом показника заломлення;
- 3 – з лінійним розподілом показника заломлення;
- 4 – з квадратичним розподілом показника заломлення;
- 5 – з логарифмічним розподілом показника заломлення;
- 6 – з експоненціальним розподілом показника заломлення.

**Вплив на спектральні характеристики четвертьхвильового одиничного шару перехідної та перехідної з приповерхневою областей**

Розподіли	При наявності перехідної області		При наявності перехідної та приповерхневої областей	
	$\lambda_{min}$ , нм	$T_{min}$	$\lambda_{min}$ , нм	$T_{min}$
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=480$ нм				
Ідеальний	480	0.760	480	0.760
Ступінчастий	471	0.636	486	0.635
Лінійний	500	0.713	508	0.712
Квадратичний	505	0.734	515	0.732
Логарифмічний	487	0.678	492	0.679
Експоненціальний	490	0.759	501	0.754
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=630$ нм				
Ідеальний	630	0.778	630	0.778
Ступінчастий	644	0.702	660	0.702
Лінійний	664	0.751	672	0.751
Квадратичний	664	0.764	673	0.763
Логарифмічний	659	0.730	663	0.730
Експоненціальний	640	0.777	651	0.775
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=750$ нм				
Ідеальний	750	0.778	750	0.778
Ступінчастий	782	0.727	795	0.727
Лінійний	789	0.761	796	0.761
Квадратичний	785	0.769	793	0.768
Логарифмічний	790	0.747	793	0.747
Експоненціальний	759	0.778	770	0.776
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=1000$ нм				
Ідеальний	1000	0.796	1000	0.796
Ступінчастий	1064	0.765	1079	0.765
Лінійний	1055	0.786	1062	0.786
Квадратичний	1044	0.791	1053	0.790
Логарифмічний	1064	0.777	1067	0.777
Експоненціальний	1010	0.796	1022	0.795

Робоча довжина хвилі $\lambda_0=3000$ нм				
Ідеальний	3000	0.796	3000	0.796
Ступінчастий	3148	0.791	3163	0.791
Лінійний	3082	0.794	3067	0.795
Квадратичний	3058	0.795	3058	0.795
Логарифмічний	3114	0.793	3118	0.793
Експоненціальний	3010	0.796	3024	0.796

Розглянемо вплив приповерхневої області на спектральні характеристики. Найбільше впливає на зміщення значення довжини хвилі  $\lambda_{\min}$  ступінчастий розподіл показника заломлення, а на зміщення значення коефіцієнта пропускання  $T_{\min}$  – експоненціальний розподіл. При наявності приповерхневої області при робочій довжині хвилі  $\lambda_0=480$  нм відносний зсув довжини хвилі  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\min}}$  може досягати значення 0.03125 і відносно зміщення коефіцієнта пропускання  $\frac{\Delta T}{T_{\min}}$  може становити до 0.00658, при  $\lambda_0=630$  нм – 0.02540 і 0.00257, при  $\lambda_0=750$  нм – 0.01733 і 0.00257, при  $\lambda_0=1000$  нм – 0.015 і 0.00126 та при  $\lambda_0=3000$  нм – 0.005 і 0.00056 відповідно. Значення  $\frac{d_v}{d}$  ( $d$  – геометрична товщина плівки) при робочій довжині хвилі  $\lambda_0=480$  нм рівне 0.04167, при  $\lambda_0=630$  нм – 0.03175, при  $\lambda_0=750$  нм – 0.02667, при  $\lambda_0=1000$  нм – 0.02 та при  $\lambda_0=3000$  нм – 0.00667.

Отже, при наявності приповерхневої області з геометричною товщиною  $d_v$  і з будь-яким типом розподілу показника заломлення, відносно значення зсуву довжини хвилі  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\min}}$  не перевищує  $\frac{d_v}{d}$ , а відносно значення зсуву коефіцієнта пропускання  $\frac{\Delta T}{T_{\min}}$  не більше  $\frac{d_v}{5 \cdot d}$ .

Модельний експеримент показав, що в одиночному четвертьхвильовому шарі, коефіцієнт пропускання при наявності перехідної чи приповерхневої областей зменшується (рис. 5.2–5.3). Найбільше впливає на відхилення спектральних характеристик від ідеального випадку ступінчастий розподіл показника заломлення. Далі йдуть логарифмічний, лінійний, квадратичний та експоненціальний. Це поширюється на всі розглядувані довжини хвилі як при наявності перехідної області, так і при наявності перехідної та приповерхневої областей. Можна довести, що розподіли показника заломлення впливають на спектральні характеристики четвертьхвильового шару в порядку величини середнього значення показника заломлення по області, яку вони задають. Справедливим є твердження:

**Твердження 5.1.** Із збільшенням середнього значення показника заломлення перехідної чи приповерхневої з перехідною областю зростає відхилення від ідеального випадку в задачі (5.1), (5.6–5.7), (5.14).

*Доведення.* Розглянемо спочатку модель при наявності лише перехідної області. Середнє значення показника заломлення перехідної області з розподілом показника заломлення  $n_p(z)$  буде рівним

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} n_p(z) dz. \quad (5.15)$$

Знайдемо числові значення середнього значення показника заломлення  $n_{sp}$  для задачі (5.1), (5.6–5.7), (5.14) при різних типах розподілу показника заломлення:

а) ступінчастий –  $n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} n_p dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} 2.6 dz = 2.6;$

б) лінійний –

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left( n_f + \frac{z}{d_p} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left( 2.1 + \frac{z}{30} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.35;$$



в) квадратичний –

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left( n_f + \frac{z^2}{d_p^2} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left( 2.1 + \frac{z^2}{30^2} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.27;$$

г) логарифмічний –

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left( n_f + \frac{\ln(z)}{\ln(30)} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left( 2.1 + \frac{\ln(z)}{\ln(30)} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.45;$$

д) експоненціальний –

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left( n_f + \frac{e^z}{e^{d_p}} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left( 2.1 + \frac{e^z}{e^{30}} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.12.$$

Отже, за величиною середнього значення показника заломлення перехідної області типи розподілів показника заломлення розміщуються в такому порядку: ступінчастий, логарифмічний, лінійний, квадратичний та експоненціальний. Тобто в тому порядку, в якому вони впливають на відхилення спектральних характеристик від ідеального випадку (рис. 5.2).

Розглянемо модель при наявності перехідної і приповерхневої області. Середнє значення показника заломлення цих областей при різних розподілах показника заломлення буде наступним: при ступінчастому – 2.6, при логарифмічному – 2.46, при лінійному – 2.38, при квадратичному – 2.31 та при експоненціальному – 2.19. Тобто порядок їх величин не змінюється і на рисунку 5.3 видно, що в цьому порядку вони і впливають на відхилення спектральних характеристик від ідеального випадку. Твердження доведено. Це твердження поширюється і на напівхвильові шари та відрізаючі і вузькосмугові інтерференційні фільтри, але не поширюється на широкосмугові фільтри.

При наявності перехідної і приповерхневої областей зі ступінчастим розподілом показника заломлення, коефіцієнт пропускання при робочій довжині хвилі  $\lambda_0=480$  нм зменшується на  $\Delta T=0.125$ , при  $\lambda_0=630$  нм – на  $\Delta T=0.076$ , при  $\lambda_0=750$  нм – на  $\Delta T=0.051$ , при  $\lambda_0=1000$  нм – на  $\Delta T=0.031$  і при  $\lambda_0=3000$  нм – на  $\Delta T=0.005$ . Отже, із збільшенням

робочої довжини хвилі, значення коефіцієнта пропускання в точці мінімуму менше відрізняється від ідеального випадку.

Розглянемо найбільші можливі зсуви точки мінімуму для четвертьхвильового одиничного шару при різних робочих довжинах хвиль. При робочій довжині хвилі  $\lambda_0=480$  нм найбільший зсув здійснює квадратичний розподіл – на  $\Delta\lambda=35$  нм, при  $\lambda_0=630$  нм – квадратичний на  $\Delta\lambda=43$  нм, при  $\lambda_0=750$  нм – лінійний на  $\Delta\lambda=46$  нм, при  $\lambda_0=1000$  нм – ступінчастий на  $\Delta\lambda=79$  нм і при  $\lambda_0=3000$  нм – ступінчастий на  $\Delta\lambda=163$  нм. Отже, при збільшенні робочої довжини хвилі, при наявності перехідної та приповерхневої областей, зростає зсув точки мінімуму в область довгих хвиль.

Розглянемо зміну значення коефіцієнта пропускання в залежності від зміни величини геометричної товщини перехідної області. Так як найбільш суттєво впливає на спектральні характеристики ступінчастий розподіл показника заломлення, то будемо його розглядати при моделюванні. Геометрична товщина в перехідному шарі  $d_p$  буде змінюватись від 0 до 30 нм з кроком 3 нм.

Таблиця 5.5

**Вплив величини геометричної товщини перехідної області на значення коефіцієнта пропускання  $T_{\min}$  та довжину хвилі  $\lambda_{\min}$  для четвертьхвильового шару при робочій довжині хвилі  $\lambda_0=630$  нм**

Значення геометричної товщини $d_p$ , нм	Коефіцієнт пропускання $T_{\min}$	Довжина хвилі $\lambda_{\min}$
0	0.778	630
3	0.777	648.239
6	0.773	661.182
9	0.768	669.158
12	0.761	672.847
15	0.753	673.013
18	0.744	670.382
21	0.734	665.624

Значення геометричної товщини $d_p$ , нм	Коефіцієнт пропускання $T_{\min}$	Довжина хвилі $\lambda_{\min}$
24	0.723	659.348
27	0.713	652.110
30	0.702	644.429

Як бачимо, коефіцієнт пропускання  $T_{\min}$  зменшується при збільшенні значення геометричної товщини перехідної області  $d_p$

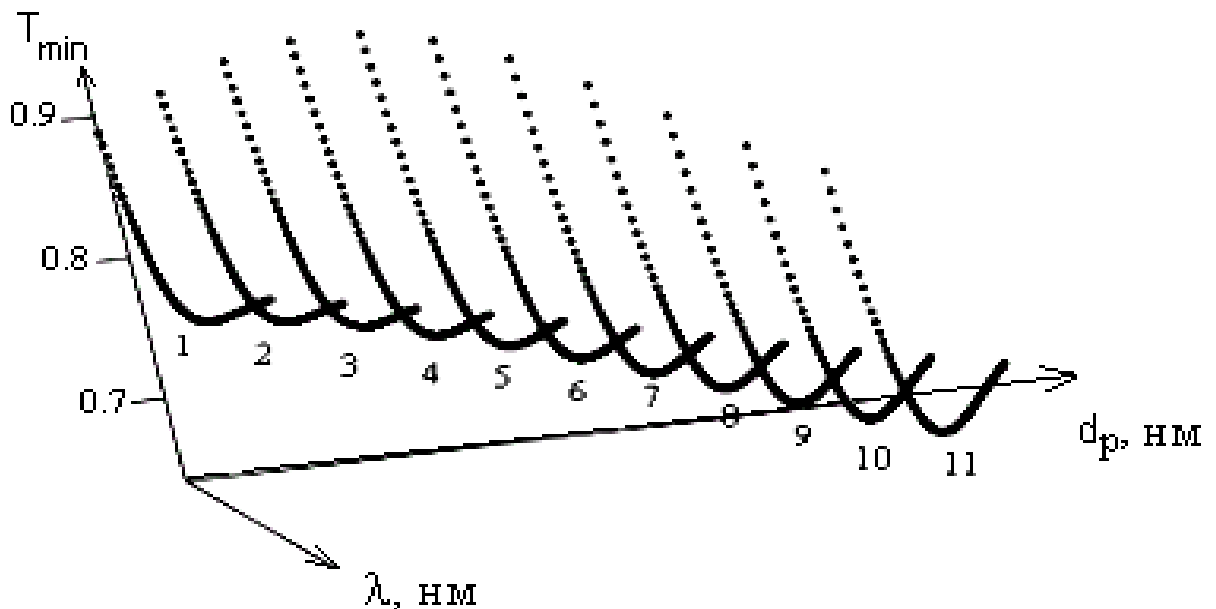


Рис. 5.4. Зміна спектральних кривих четвертьхвильового шару при збільшенні геометричної товщини від 0 до 30 нм з кроком 3 нм.

(рис.5.4). Це спостерігається до значення геометричної товщини  $d_p=68$  нм, далі знову значення коефіцієнта пропускання  $T_{\min}$  змінюється в напрямку ідеального випадку. Але такої значної товщини перехідна область становити не може ( $d_p \leq 30$  нм), тому справедливим є твердження:

**Твердження 5.2.** Із зростанням геометричної товщини перехідної області  $d_p$  для задачі (5.1), (5.6–5.7) зменшується значення коефіцієнта пропускання  $T_{\min}$ , а крива залежності довжини хвилі  $\lambda_{\min}$  від геометричної товщини  $d_p$  описує параболу з вітками опущеними вниз.

Розглянемо модель подану на рисунку 5.1 для великих за товщиною плівок, а саме, коли їх оптична товщина становить  $\frac{\lambda_0}{4}k$ , де  $k=1, 3, 5, \dots$  (рис.5.5). Легко довести, що мінімальне значення коефіцієнта пропускання  $T_{\min}$  при ідеальному випадку досягається при довжинах хвилі  $\lambda_{\min} = \frac{k}{2(m+0.5)}\lambda_0$ , де  $m=1, 2, 3, \dots$ , і саме значення  $T_{\min}$  є сталим у всіх точках мінімуму (рис.5.5, крива 1).

При наявності перехідної області з різним типом розподілу коефіцієнта заломлення, крива коефіцієнта пропускання осцилює, тобто значення  $T_{\min}$  стає меншим при більших значеннях довжини хвилі  $\lambda_{\min}$  (рис. 5.5, крива 2). Значення довжини хвилі  $\lambda_{\min}$  можна визначити за допомогою одновимірної мінімізації  $\lambda_{\min} = \min T(\lambda)$ , де  $\lambda$  міститься в околі  $\pm 2$  нм довжини хвилі  $\lambda_{\min}$ , взятої з ідеального випадку.

За отриманими під час експерименту спектральними характеристиками товстої плівки можна пропонувати модель для даної плівки. Тобто, якщо вона нагадує осцилюючу криву, максимум якої не співпадає зі спектром пропускання чистої підкладинки, то перехідна область існує. За даними з експериментальної кривої пропускання можна визначити найбільш можливий характер зміни показника заломлення перехідної області та її геометричну товщину.

Промодельюємо стійкість спектральних характеристик системи плівка-підкладинка відносно невеликих змін параметрів шару для різних типів розподілу показника заломлення методом Монте-Карло.

При невеликих варіаціях показника заломлення найбільш нестійкі спектральні характеристики при квадратичному розподілі показника заломлення перехідної і приповерхневої області. Далі йдуть лінійний, ідеальний випадок, експоненціальний, логарифмічний та ступінчастий розподіли.

Щодо варіацій геометричної товщини, то спектральні характеристики проявляють нестійкість у порядку величини середнього значення показника заломлення розподілів. Тобто найбільше впливає на стійкість спектральних характеристик ступінчастий розподіл показника заломлення. Далі йдуть логарифмічний, лінійний, квадратичний та експоненціальний. При ідеальному випадку стійкість практично така ж, як і при експоненційному розподілі показника заломлення.

При невеликих значеннях робочої довжини хвилі чутливість спектральних характеристик до можливих коливань геометричної товщини більша, ніж до можливих значень показника заломлення. Із збільшенням робочої довжини хвилі стійкість спектральних характеристик четвертьхвильового шару зростає.

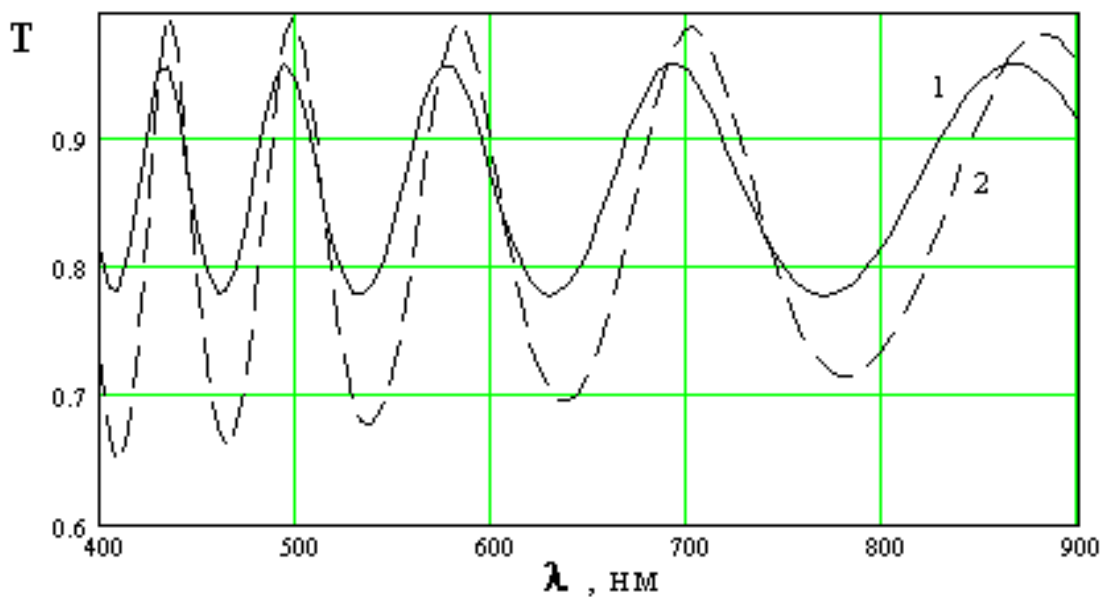


Рис. 5.5. Спектральні характеристики одиничного шару з оптичною

товщиною  $\frac{11}{4}\lambda_0$  ( $\lambda_0=630$  нм):

- 1 – при ідеальному випадку;
- 2 – при наявності перехідного шару.

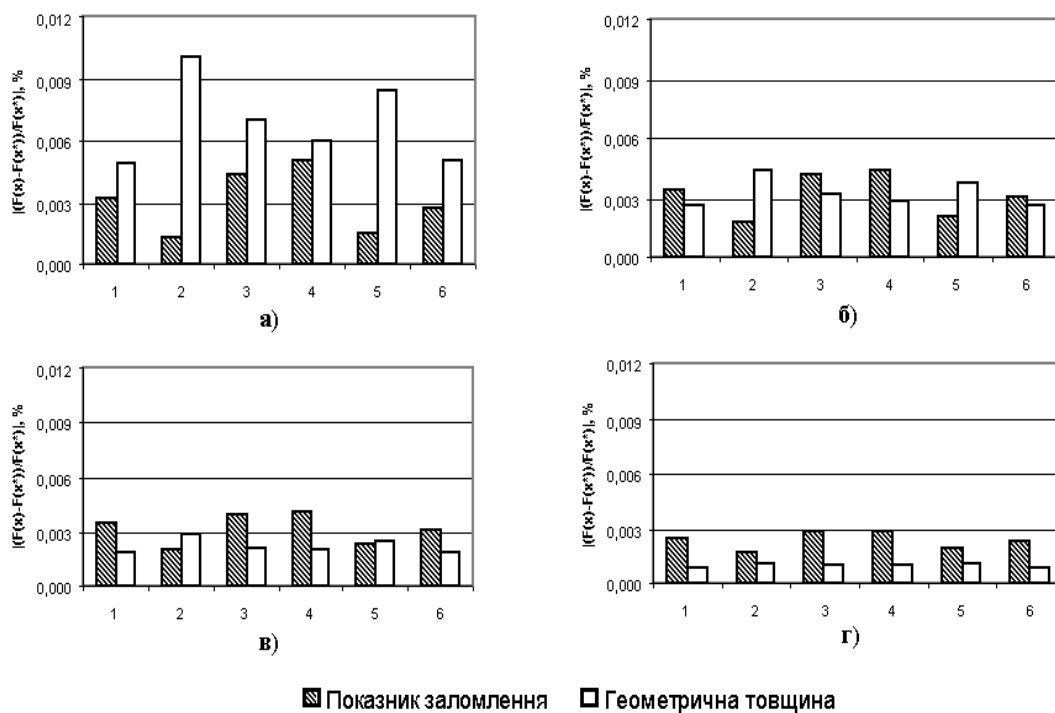


Рис. 5.6. Діаграми розсіювання цільової функції для четвертьхвильового шару при робочих довжинах хвилі а) 480 нм, б) 630 нм, в) 750 нм, г) 1000 нм, побудовані за результатами аналізу методом Монте-Карло:

- 1 – ідеальний випадок;
- 2 – зі ступінчастим розподілом показника заломлення;
- 3 – з лінійним розподілом показника заломлення;
- 4 – з квадратичним розподілом показника заломлення;
- 5 – з логарифмічним розподілом показника заломлення;
- 6 – з експоненціальним розподілом показника заломлення.

Причому стійкість до варіацій геометричної товщини при збільшенні робочої довжини хвилі від 480 нм до 1000 нм збільшується більш, ніж у 10 разів, а для показника заломлення – не більше 1.5 рази. Тобто при збільшенні робочої довжини хвилі стійкість до варіацій геометричної товщини зростає швидше, ніж до варіацій показника заломлення.

### 5.2.2. Математичне моделювання спектрів пропускання частково неоднорідних напівхвильових одиничних плівок.

Спектральні характеристики, які отримаємо для напівхвильового шару при наявності лише перехідної області, наведено на рисунку 5.7. Геометрична товщина центральної частини плівки для даної моделі становить  $d_f = \frac{1}{n_f} \left( \frac{\lambda_0}{2} - n_{sp} d_p \right)$ . Характеристична матриця буде задаватись формулою (5.14).

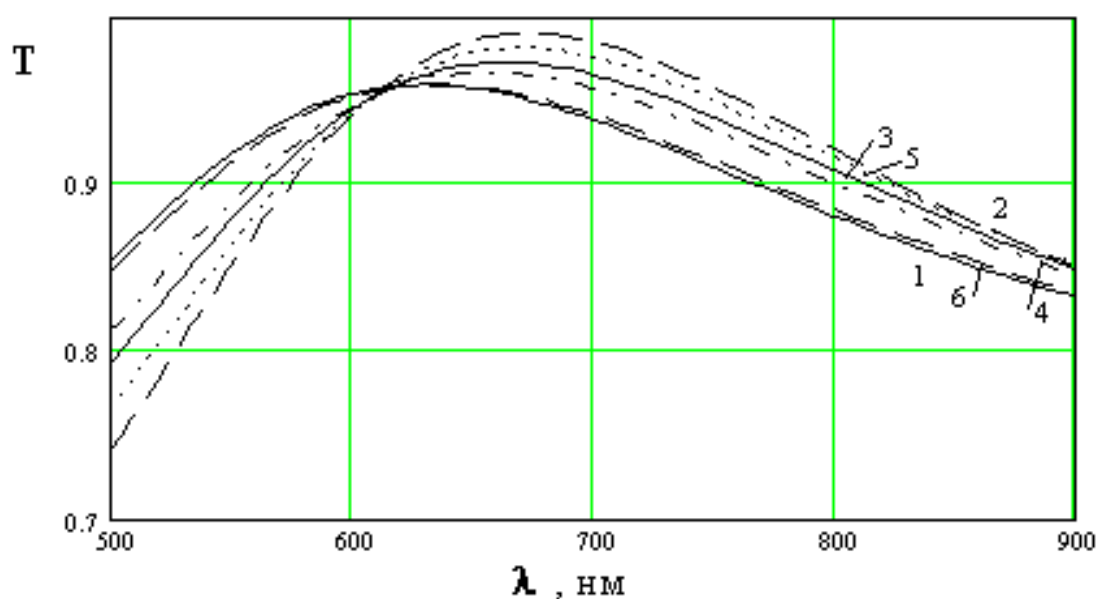


Рис.5.7. Спектральні характеристики одиничного напівхвильового шару ( $\lambda_0=630$  нм) в ідеальному випадку та при наявності перехідної області з різними розподілами показника заломлення:

- 1 – ідеальний випадок;
- 2 – зі ступінчастим розподілом показника заломлення;
- 3 – з лінійним розподілом показника заломлення;
- 4 – з квадратичним розподілом показника заломлення;
- 5 – з логарифмічним розподілом показника заломлення;

При наявності перехідної і приповерхневої областей геометричну товщину центральної частини напівхвильового шару вираховуємо за

допомогою формули (5.1), де  $k$  вибирається рівним 2, а характеристичну матрицю – за допомогою формули (5.6) (рис. 5.8). Як впливає перехідна область та перехідна з приповерхневою області з різним типом розподілу показника заломлення на спектральні характеристики напівхвильового шару показано в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

**Вплив на спектральні характеристики напівхвильового одиничного шару перехідної області та перехідної з приповерхневою областями.**

Розподіли	При наявності перехідної області		При наявності перехідної та приповерхневої областей	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$T_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$T_{\max}$
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=480$ нм				
Ідеальний	480	0.959	480	0.959
Ступінчастий	507	0.998	517	0.997
Лінійний	507	0.980	512	0.979
Квадратичний	504	0.972	510	0.970
Логарифмічний	510	0.991	512	0.990
Експоненційний	485	0.959	495	0.956
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=630$ нм				
Ідеальний	630	0.959	630	0.959
Ступінчастий	673	0.989	682	0.988
Лінійний	663	0.972	667	0.972
Квадратичний	656	0.966	662	0.966
Логарифмічний	670	0.981	672	0.980
Експоненційни	635	0.959	644	0.958



Розподіли	При наявності перехідної області		При наявності перехідної та приповерхневої областей	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$T_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$T_{\max}$
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=750$ нм				
Ідеальний	750	0.959	750	0.959
Ступінчастий	798	0.982	806	0.981
Лінійний	783	0.968	786	0.967
Квадратичний	775	0.964	780	0.963
Логарифмічний	791	0.974	793	0.974
Експоненційний	755	0.959	762	0.958
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=1000$ нм				
Ідеальний	1000	0.959	1000	0.959
Ступінчастий	1063	0.974	1072	0.974
Лінійний	1039	0.964	1043	0.964
Квадратичний	1028	0.962	1033	0.961
Логарифмічний	1052	0.969	1054	0.969
Експоненційний	1005	0.959	1013	0.958
Робоча довжина хвилі $\lambda_0=3000$ нм				
Ідеальний	3000	0.959	3000	0.959
Ступінчастий	3090	0.961	3098	0.961
Лінійний	3046	0.959	3049	0.959
Квадратичний	3031	0.959	3036	0.959
Логарифмічний	3065	0.960	3068	0.960
Експоненційний	3005	0.959	3012	0.959

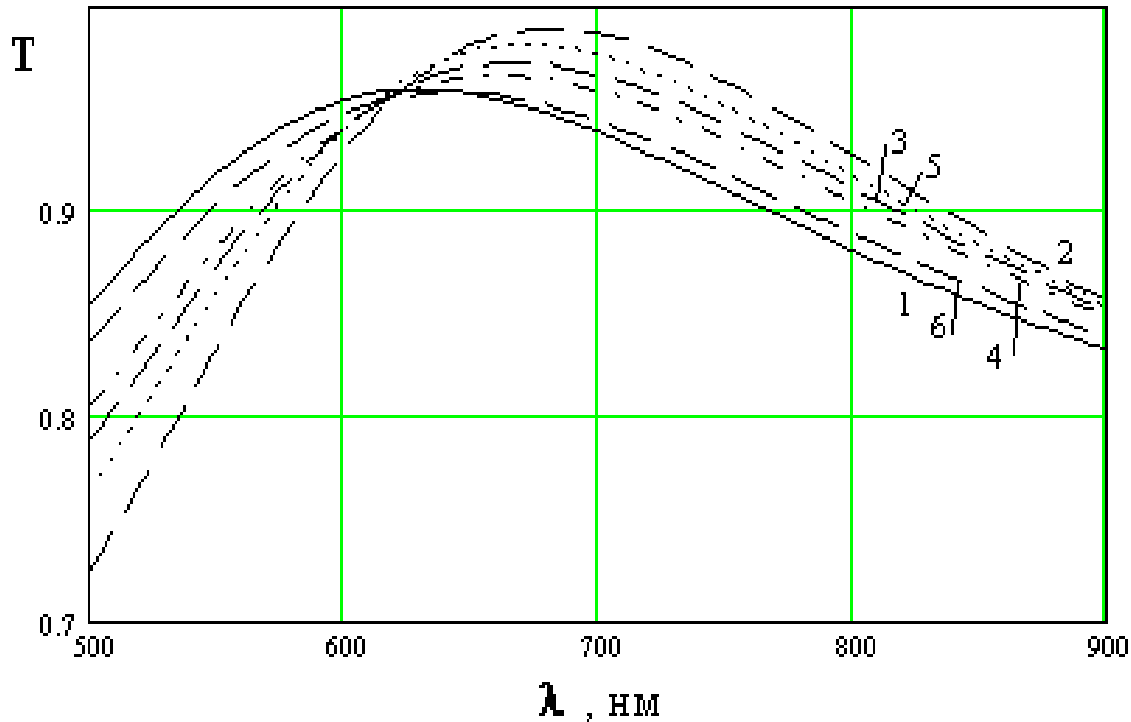


Рис.5.8. Спектральні характеристики одиничного напівхвильового шару ( $\lambda_0=630$  нм) в ідеальному випадку та при наявності приповерхневої та перехідної області з різними розподілами показника заломлення:

- 1 – ідеальний випадок;
- 2 – зі ступінчастим розподілом показника заломлення;
- 3 – з лінійним розподілом показника заломлення;
- 4 – з квадратичним розподілом показника заломлення;
- 5 – з логарифмічним розподілом показника заломлення;
- 6 – з експоненціальним розподілом показника заломлення.

Проаналізувавши експериментальні дані, можна говорити, що при наявності приповерхневої області з геометричною товщиною  $d_v$  і з будь-яким типом розподілу показника заломлення, відносне значення зсуву довжини хвилі  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\min}}$  не перевищує  $\frac{2 \cdot d_v}{d}$ , а відносне значення зсуву коефіцієнта пропускання  $\frac{\Delta T}{T_{\min}}$  не більше  $\frac{3 \cdot d_v}{5 \cdot d}$ .

Знову, як і у випадку із четвертьхвильовим шаром, розподіли показника заломлення впливають на відхилення спектральних харак-

теристик від ідеального випадку в порядку величини їх середнього значення показника заломлення, тобто спочатку йде ступінчастий, далі йдуть логарифмічний, лінійний, квадратичний та експоненціальний. Отже, твердження 5.1 є справедливим і для напівхвильових шарів.

Для напівхвильового шару при наявності перехідної і приповерхневої областей зі ступінчастим розподілом показника заломлення, коефіцієнт пропускання при робочій довжині хвилі  $\lambda_0=480$  нм зменшується на  $\Delta T=0.038$ , при  $\lambda_0=630$  нм – на  $\Delta T=0.029$ , при  $\lambda_0=750$  нм – на  $\Delta T=0.022$ , при  $\lambda_0=1000$  нм – на  $\Delta T=0.015$  і при  $\lambda_0=3000$  нм – на  $\Delta T=0.002$ . Отже, із збільшенням робочої довжини хвилі, значення коефіцієнта пропускання в точці мінімуму менше відрізняється від ідеального випадку. Слід відмітити, що приповерхнева область у напівхвильовому шарі не підсилює відхилення від ідеального випадку, як для четвертьхвильового шару, а зменшує його. Розглянемо найбільші можливі зсуви довжини хвилі в точці мінімуму для напівхвильового одиничного шару при різних робочих довжинах хвилі. Найбільше зсувається точка мінімуму при ступінчастому розподілі показника заломлення. При робочій довжині хвилі  $\lambda_0=480$  нм довжина хвилі в точці мінімуму зсувається на  $\Delta\lambda=37$  нм, при  $\lambda_0=630$  нм – на  $\Delta\lambda=52$  нм, при  $\lambda_0=750$  нм – на  $\Delta\lambda=56$  нм, при  $\lambda_0=1000$  нм – на  $\Delta\lambda=72$  нм і при  $\lambda_0=3000$  нм – на  $\Delta\lambda=98$  нм. Отже, із збільшенням робочої довжини хвилі, при наявності перехідної та приповерхневої областей, збільшується зсув точки мінімуму в область довгих хвиль. Дослідимо вплив величини перехідної області на спектральні характеристики напівхвильового шару при ступінчастому розподілі показника заломлення. Значення геометричної товщини перехідної області буде змінюватись від 0 до 30 нм з кроком 3 нм. Результати даного експерименту наведено в таблиці 5.5.

**Вплив величини геометричної товщини перехідної області на значення коефіцієнта пропускання  $T_{\max}$  та довжину хвилі  $\lambda_{\max}$  для напівхвильового шару при робочій довжині хвилі  $\lambda_0=630$  нм**

Значення геометричної товщини $d_p$ , нм	Коефіцієнт пропускання $T_{\max}$	Довжина хвилі $\lambda_{\max}$
0	0.959	630.000
3	0.959	640.060
6	0.961	649.040
9	0.964	656.598
12	0.968	662.646
15	0.972	667.246
18	0.976	670.519
21	0.979	672.607
24	0.983	673.642
27	0.986	673.746
30	0.989	673.020

За чисельними даними, отриманими в ході експерименту (рис. 5.9), можна висловити наступне твердження:

**Твердження 5.3.** Із зростанням геометричної товщини перехідної області  $d_p$  для задачі (5.1–5.6), (5.13) збільшується значення коефіцієнта пропускання  $T_{\max}$ , а крива залежності довжини хвилі  $\lambda_{\max}$  від геометричної товщини  $d_p$  описує параболу з вітками опущеними вниз (рис. 5.9).

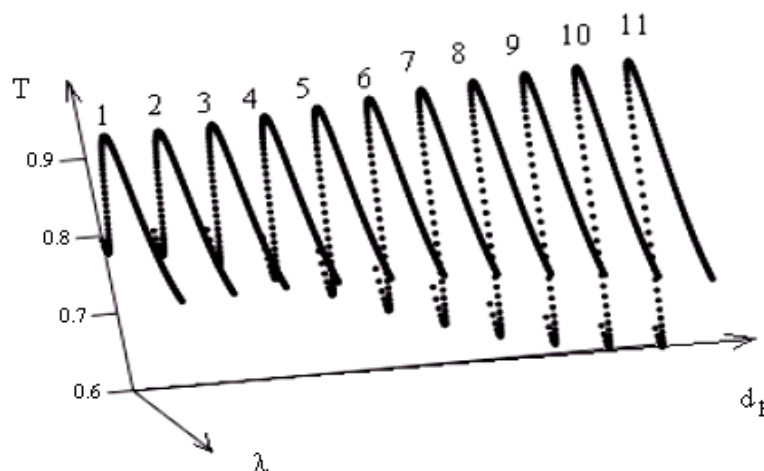


Рис.5.9. Зміна спектральних кривих напівхвильового шару при збільшенні геометричної товщини від 0 до 30 нм з кроком 3 нм.

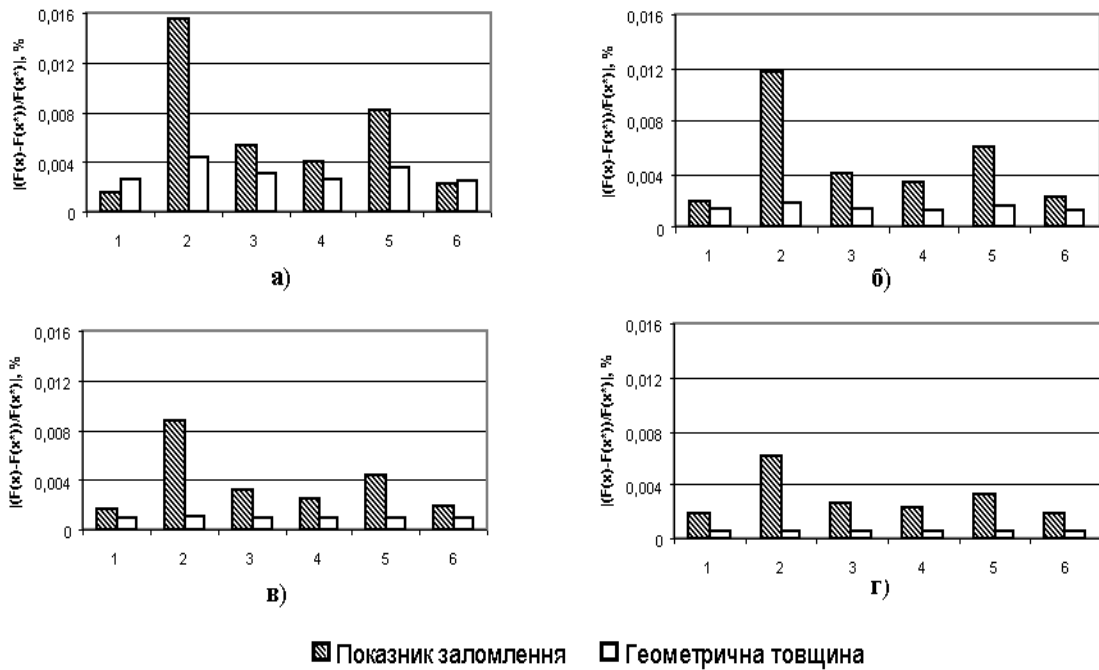


Рис. 5.10. Діаграми розсіювання цільової функції для напівхвильового шару при робочих довжинах хвилі а) 480 нм, б) 630 нм, в) 750 нм, г) 1000 нм, побудовані за результатами аналізу методом Монте-Карло:

- 1 – ідеальний випадок;
- 2 – зі ступінчастим розподілом показника заломлення;
- 3 – з лінійним розподілом показника заломлення;
- 4 – з квадратичним розподілом показника заломлення;
- 5 – з логарифмічним розподілом показника заломлення;
- 6 – з експоненціальним розподілом показника заломлення.

Дослідимо стійкість спектральних характеристик до змін параметрів напівхвильового шару. Як бачимо із рисунку 5.10, варіації показника заломлення і геометричної товщини впливають на стійкість спектральних характеристик у порядку величини їх середнього значення показника заломлення. Спектральні характеристики набагато чутливіші до варіацій показника заломлення, ніж до варіацій геометричної товщини. Особливо це стосується ступінчастого розподілу показника заломлення, для якого діапазон розсіювання практично у два рази більший, ніж у другого за величиною – логарифмічного. Починаючи від робочої довжини хвилі  $\lambda_0=750$  нм, значення діапазону розсіювання для геометричної товщини досить незначне. Стійкість спектральних характеристик щодо варіацій показника заломлення для напівхвильового шару менша, ніж для чвертьхвильового шару (див. рис. 5.6).

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при зростанні  $z=3y+2(100-y)$  в стеклах  $As_yS_{100-y}$  при переході від пружно-м'яких композицій (1D) до складу  $As_{40}S_{60}$ ,  $z=2,4$  положення бозонівського максимуму зсувається у високочастотну область спектра. Із зростанням  $z$  зменшується інтенсивність НЧ максимуму і зростає швидкість поширення ультразвуку у стеклах, що узгоджується з положеннями топологічно-кластерної концепції про зростання зв'язності структури стекел внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одномірних кластерів у шарувато-ланцюгові.

2. У процесі нагрівання зі швидкістю  $v_2=6,9 \times 10^{-3}$  К/с після охолодження з  $v_1=6,4 \times 10^{-3}$  К/с в  $c-As_2S_3$  виявлено явище гістерезису теплопровідності, що полягає у відмінностях ходу  $k(T)$  в температурній області від 11 до 60 К. На різницевих спектрах  $\Delta k(T)$  (крива  $k(T)$  при нагріванні мінус крива  $k(T)$  при охолодженні в одному циклі вимірювань) енергетичне положення максимуму  $\Delta k(T)$  добре узгоджується з положенням максимуму «бозонного піку» в  $c-As_2S_3$  у шкалі  $g(\omega)/\omega^2$ , що демонструє надлишок над тепловими коливаннями фононів в моделі Дебая.

3. Для некристалічних матеріалів, відомі із теоретичних робіт «пом'якшені області» («softened region», що проявляють НЧ квазілокалізовані коливання і викликають резонансне розсіювання фононів в області низькотемпературного «плато»), можуть бути представлені для  $c-As_2S_3$  як структурна група у вигляді кільцевого кластеру  $As_6S_{12}$ , який є спільним структурним мотивом скла і його кристалічного аналога. Поступова точкова фіксація кільця  $As_6S_{12}$  з основною жорсткою матрицею структури  $c-As_2S_3$ , при чотирьох фіксаціях призводить до появи в коливному спектрі наднизькочастотних квазілокалізованих

коливань, які енергетично розміщені в області «плато»  $k(T)$  в інтервалі від 3,6 К до 10,7 К :

7,7  $\text{см}^{-1}$  (1 фіксація); 4,8  $\text{см}^{-1}$  (2 фіксації); 2,0  $\text{см}^{-1}$  (3 фіксації); 3,7  $\text{см}^{-1}$  (4 фіксації).

4. При охолодженні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  вище «плато», в межах температур від 10,7 до 111 К, для двох незалежних циклів охолодження з  $v_1$ ,  $k(T)$  проявляє лінійну залежність з нахилом  $\text{tg}\alpha=0,0004$ , що було теоретично передбачено для халькогенідних стекел в моделі «перескокового механізму» теплопровідності некристалічних твердих тіл.

5. Квантово-механічними розрахунками показано, що вклад в бозонний пік і у теплопровідність вище «плато» вносять торсійні коливання кільцевих і розгалужених кластерів  $\text{As}_n\text{S}_m$ , починаючи з енергій (частот) 1 меВ (8  $\text{см}^{-1}$ ).

6. Виявлено, що при охолодженні бінарного  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  з  $v_3=8,3\times 10^{-3}$  К/с залежність теплопровідності від температури  $k(T)$  в області «плато» вже не є характеристикою, універсальною для бінарних стекел і близькою до  $k(T)\approx\text{const}$ , а демонструє від'ємний «N-подібний» характер, відомий в цій області для залежності  $k(T)$  потрійних халькогенідних стекел, із структурою на основі с.о.  $\text{GeS}_4$ . Від'ємна «N-подібна» область займає температурний інтервал від 10 до 40 К і зсунута в область високих температур, порівняно з областю «плато» в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  (3,6 К до 10,7 К).

7. У  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$   $k(T)$  проявляється гістерезис при нагріванні зразка з  $v_3=8,3\times 10^{-3}$  К/с, відносно  $k(T)$  при охолодженні з цією ж швидкістю, подібно до того як це спостерігалось при нагріванні і охолодженні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$ . Положення різницевого спектра  $\Delta k(T)$  і  $g(\omega)/\omega^2$  в  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  добре узгоджуються щодо  $\Delta k(T)$  і  $g(\omega)/\omega^2$  в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  і зсунуті в область більших енергій, що корелює із високочастотним зміщенням бозонівського максимуму  $\nu_B(c\text{-Ge}_2\text{S}_3) = 33 \text{ см}^{-1}$  порівняно з  $\nu_B(c\text{-As}_2\text{S}_3) = 26 \text{ см}^{-1}$ .

8. Виявлено відсутність гістерезису в  $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$  при зменшенні швидкості охолодження і нагрівання в 2,5 рази від  $v_3=8,3\times 10^{-3}$  до  $v_4=3,3\times 10^{-3}$  К/с. Залежності  $k(T)$  при нагріванні і охолодженні з  $v_4$ , в межах похибки, співпадають як за формою, так і за числовими

значеннями. В області від 10 до 40 К залежність  $k(T)$  як при нагріванні так і при охолодженні з  $v_4$  прояв від'ємного «N-подібного» характеру залежності  $k(T)$   $c$ - $\text{Ge}_2\text{S}_3$  зменшується.

9. Виявлено, що збільшення числових значень теплопровідності  $k(T)$  у стеклах As-S,  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{GeS}_2$ , Ge-S корелює із збільшенням швидкості поширення ультразвуку, ростом пружних сталей і супроводжується зсувом максимуму бозонного піку у високочастотну область спектра.

10. Проведено порівняння розподілу елементів та охарактеризовано поверхню плівок для силової оптики на основі стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ge}_2\text{S}_3$ .

11. Розроблено математичну модель профілю показника заломлення  $n = n(z)$  по товщині частково неоднорідних плівок. Проведено розрахунки спектральних характеристик інтерференційних структур при зміні виду розподілу  $n(z)$  і розмірів приповерхневої та перехідної областей.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sparks M. Material for high–power window and mirror coatings and multilayers dielectric reflectors / M. Sparks // U.S. Dep. Commer. NBS Publ. – 1976. – №462. – P. 203–213.
2. А.с. 596070. СССР (Patent former USSR N596070). Защитное покрытие для гигроскопических оптических элементов инфракрасной области: / Н. И. Довгошей, Ю. Ю. Фирцак, Н. Ю. Баран, В. М. Мица. – № 2401291; Заявлено 13.09.76.
3. Hayes D. J. Thermal Conductivity of Infrared Transparent Chalcogenide Glasses / D. J. Hayes, S. N. Rea, A. R. Hilton. // Journal of the American Ceramic Society. – 1975. – Vol. 58, N3-4. – P. 135–137.
4. Mitsa V. Non-linear optical properties and structure of wide band gap non-crystalline semiconductors / V. Mitsa, R. Holomb, M. Veres, A. Marton, I. Rosola, I. Fekeshgazi, M. Koós // Physica Status Solidi C. – 2011. – Vol. 8. – No. 9. – P. 2696–2670.
5. Алешин И. В. Связь оптического пробоя стекол с их структурой / И. В. Алешин, Г. Д. Дворников, Я. А. Имас, В. И. Прошин, В. С. Солядинов, А. В. Шатилов // Оптико–механическая промышленность. – 1975. – № 3. – С. 17–20.
6. Zeller R. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids / R. Zeller, R. Pohl // Physical Review B. –1971. – Vol. 4. – No. 6. – P. 2029–2041.
7. Stephens R. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids / R. Stephens // Physical Review B. – 1973. – Vol. 8. – No. 6. – P. 2029–2940.

8. Leadbetter A. Conduction thermique des verres aux basses temperatures / A. Leadbetter, C. Jeapes, R. Watereld, A. Maynard // *Journal de Physique*. – 1977. – Vol. 38. – P. 95–99.
9. Phillips W. Tunnelling states in amorphous solids / W. Phillips // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1972. – Vol. 7. – No. 3. – P. 351–360.
10. Anderson P. W. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses / P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma // *Philosophical Magazine*. – 1972. – Vol. 25. – No. 1. – P. 1–9.
11. Leggett A. J. Low temperature properties of amorphous materials: through a glass darkly / A. J. Leggett // *Comments on Condensed Matter Physics*. – 1988. – Vol. 14. – P. 231–251.
12. Bergmann R. Thermal conduction in solids / Robert Bergmann // – Clarendon Press, Oxford, – 1976.
13. Karpov V. G. On the thermal conductivity of glasses at temperatures below the Debye temperature / V. G. Karpov, D. A. Parshin // *Journal of Experimental and Theoretical Physics (Russia)*. – 1985. – Vol. 88. – P. 2212–2227.
14. Jaganathan A. Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau / A. Jagannathan, R. Orbach, O. Entin-Wohlman // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 39. – No. 18. – P. 13465–13477.
15. Jäckle J. "Low-frequency Raman scattering in glasses" in "Amorphous Solids: Low Temperature Properties", edited by W.A. Phillips / J. Jäckle // Springer. – 1981. – P. 135 – 160.
16. Malinovsky V. Universal form of the low-energy (2-10 meV) vibrational spectrum of glasses / V. Malinovsky, V. Novikov, P. Parshin, A. Sokolov, M. Zemlyanov // *Europhysics Letters*. – 1990. – Vol. 11. – P. 43 – 47.
17. Sokolov A. Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra / A. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, E. Duval // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – No. 10. – P. 7692 – 8002.

18. Nakayama T. On the increase of thermal conductivity in glasses above the plateau region / T. Nakayama, R. Orbach // *Physica Review B*. – 1999; – Vol. 263-264. – P. 261–263.
19. Feher A. The comparative analysis of some low-frequency vibrational state density models of the amorphous materials — applied to the  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass / A. Feher, I. M. Yurkin, L. I. Deich, M. Orendach, I. D. Turyanitsa // *Physica B*. – 1994. – Vol. 194–196. – P. 395–396.
20. Vateva E. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of ternary chalcogenide glasses / E.Vateva, B. Terziyska, D. Arsova // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 9. – No.7. – P. 1965–1973.
21. Schrimacher W. Harmonic vibrational excitations in disordered solids and “boson peak” / W. Schrimacher, G. Diezemann, C. Ganter // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 81. – No. 1. – P. 136-140.
22. Feldman J. L. Thermal conductivity and localization in glasses: numerical study of a model of amorphous silicon / J. L. Feldman, M. D. Kluge, P.B. Allen and F. Wooten // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – No.17. – P. 12589–12602.
23. Denisov Yu. V. The role of vibrations of medium-range order clusters in thermal conduction of materials with a disordered structure glass / Yu.V. Denisov, A. A. Zubovich // *Journal Physics and Chemistry*. – 2003. – Vol. 29. – P. 237–242.
24. Kedar S. Temperature dependence of effective thermal conductivity and effective thermal diffusivity of  $\text{Se}_{90}\text{In}_{10}$  bulk chalcogenide glass / S. Kedar, K. S. Abhay, N. S. Saxena // *Current Applied Physics*. – 2008. – Vol. 8. – P. 159–164.
25. Thorpe M. Mechanical and vibrational properties of network structure / M. Thorpe, J. Cai // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1989. –Vol. 114, –No. 1. – P. 19–24.
26. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses / K. Tanaka // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 39, – No. 2. – P. 1270–1278.
27. Inamura Y. Peculiar suppression of the specific heat and boson peak intensity of densified  $\text{SiO}_2$  glass / Y. Inamura, M. Arai, O. Yamamuro, A. Inaba, N. Kitamura,

- T. Otomo, T. Matsuo, S. M. Bennington, A. C. Hannon. // *Physica B*. – 1999. – Vol. 263–264, P. 299 – 302.
28. Liu Yaping. Phonon-glass dynamics in thermoelectric clathrates / Yaping Liu, Qing Xi, Jun Zhou, Tsuneyoshi Nakayama, Baowen Li. // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – P. 214 – 305.
29. Карпов Г. Теория низкотемпературных аномалий тепловых свойств аморфных структур / Г.Карпов, М. И. Клиnger, Ф. Н. Игнатьев // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1983. – т. 84, – № 2. – С. 760 – 775.
30. Паршин Д. А. Модель мягких потенциалов и универсальные свойства стекол / Д. А. Паршин // *Физика твердого тела*. – 1994. – Т. 36, № 7. – С. 1809–1880.
31. Nemanich R. J. First evidence for vibrational excitations of large atomic clusters in amorphous semiconductors / R. J. Nemanich, S. A. Solin, G. Lucovsky // *Solid State Communications*. – 1977. – V.21. – P. 273 – 276.
32. Малиновский В. К. О наноструктуре неупорядоченных тел / В. К. Малиновский, В. Н. Новиков, А. П. Соколов. // *Успехи физических наук*. – 1993. – Т.163, №5. – С. 119 – 124.
33. Billes F. Calculation of the vibrational spectra of arsenic sulfide clusters / F. Billes, V. Mitsa, I. Fejes, N. Mateleshko, I. Fejsa. // *Journal of Molecular Structure*. – 1999. – Vol. 513. – P. 109 – 115.
34. Naumis G. G. The problem of glass formation and the low frequency vibrational modes anomalies / G. G. Naumis, J. R. Romero-Arias // *Revista Mexicana de Fisica*. – 2010. – Vol.56 (2). – P. 97 – 105.
35. Holomb R. Ring-, branchy-, and cage-like  $As_nS_m$  nanoclusters in the structure of amorphous semiconductors: *ab initio* and Raman study / R. Holomb, M. Veres, V. Mitsa // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 11. – P. 917-923.

36. Holomb R. M. Simulation of Raman spectra of  $As_xS_{100-x}$  glasses by the results of ab initio calculations of  $As_nS_m$  clusters vibrations / R. M. Holomb, V. M. Mitsa // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2004. – Vol. 6. – P. 1177 – 1184.
37. Naumis Gerardo G. Contribution of floppy modes to the heat capacity jump and fragility in chalcogenide glasses / Gerardo G. Naumis // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61, N 14. – P. 9205 – 9208.
38. Laib Jonathan P. Terahertz vibrational modes induced by heterogeneous nucleation in n-alkanes / Jonathan P. Laib, Daniel V. Nickel, Daniel M. Mittleman // Chemical Physics Letters. – 2010. – Vol. 493. – P. 279 – 282.
39. Nemanich R. J. Low-frequency inelastic light scattering from chalcogenide glasses and alloys / R. J. Nemanich // Physical Review B. – 1977. – Vol. 16, №4. – P. 1655 – 1674.
40. Malinovsky V. K. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses / V. K. Malinovsky, A. P. Sokolov // Solid State Communications. – 1986. – Vol. 57, №9. – P. 757 – 761.
41. Tikhomirov V. K. On the origin of the Boson peak in the Raman scattering spectrum of  $As_2S_3$  glass / V. K. Tikhomirov, L. F. Santos, R. M. Almeida, A. Jha, J. Kobelke, M. Scheffler // Journal of Non-Crystalline Solids, – 2001. – Vol. 284. – P. 198 – 202.
42. Neov I. Neutron diffraction study on the medium and short-range order of ternary chalcogenide glasses / I. Neov, M. Gerasimova, E. Skordeva, D. Arsova, V. Pamukchieva, P. Mikula, P. Lukas and R. Sonntag // Journal of Materials Science. – 1999. Vol. 34. – P. 3669 – 3676.
43. Mateleshko N. Spectral dimensions and free volume in  $As_xS_{1-x}$  glasses / N. Mateleshko, M. Veres, V. Mitsa, T. Melnichenko, I. Rosola // Physics and Chemistry of Solid State (Ukraine). – 2000. – Vol. 1, №2. – P. 241 – 244.
44. Арсова Д. Бозонный пик в спектрах комбинационного рассеяния стекол  $As_xS_{1-x}$  / Д. Арсова, Я. Булметис, К. Раптис, В. Памукчиева, Е. Скордева // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, В. 8. – С. 995 – 997.

45. Chen Ping. Intermediate phase, network demixing, boson and floppy modes, and compositional trends in glass transition temperatures of binary  $As_xS_{1-x}$  system/ Ping Chen, Chad Holbrook, P. Boolchand, D. G. Georgiev, K. A. Jackson, M. Micoulaut // *Physical Review*. – 2008. – Vol. B 78. – Pp. 224208.
46. Wang Yong. Raman-spectroscopy studies on rigidity percolation and fragility in Ge-(S,Se) glasses / Yong Wang, Mitsutaka Nakamura, Osamu Matsuda, Kazuo Murase // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 266 – 269. – P. 872–875.
47. Shuker R. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials / R. Shuker, R. W. Gammon // *Physical Review Letters*. – 1970. – Vol. 25. – No. 4. – P. 222–225.
48. Surovtsev N. V. On the relation between Stokes and anti-Stokes light scattering in liquids / N.V. Surovtsev // *Chemical Physics Letters*., – 2003. – Vol. 375, № 5-6. – P. 495-498.
49. Yannopoulos S. N. Spectral features of the quasielastic line in amorphous solids and supercooled liquids: A detailed low-frequency Raman scattering study / S. N. Yannopoulos, D. Th. Kastrissios // *Physical Review E*. – 2002. – Vol. 65, – №1. 021510 (8 pages).
50. Holomb R. Boson peak in low-frequency Raman spectra of  $As_xS_{100-x}$  glasses: Nanocluster contribution / R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson, M. Veres // *Physica Status Solidi C*. – 2010. – Vol. 7. – No. 3–4. – P. 885-888.
51. Jakse N. Structural and dynamic origin of the boson peak in a Cu-Zr metallic glass / N. Jakse, A. Nassour, A. Pasturel // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 174 – 201.
52. Schrimacher W. Harmonic vibrational excitations in disordered solids and “boson peak” / W. Schrimacher, G. Diezemann, C. Ganter // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 81. – P. 136 – 140.
53. Міца В.М. Кореляції структури, динамічної та променевої стійкості широкозонних некристалічних напівпровідників: Дис. док. фіз.-мат. наук: 01.04.10 / Міца Володимир Михайлович. – Ужгород, 2002. – 356 с.

54. Crupi Vincenza. Vibrational density of states and elastic properties of cross-linked polymers: combining inelastic light and neutron scattering / Vincenza Crupi, Aldo Fontana, Marco Giarola, Stéphane Longeville, Domenico Majolino, Gino Mariotto, Andrea Mele, Alessandro Paciaroni, Barbara Rossi, Francesco Trotta, Valentina Venuti // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2014. – Vol. 118. – P. 624–633.
55. Gamulin Ozren. Spectroscopy studies of structural phase transitions of chalcogenide glass thin films  $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  at coordination number 2.67 / Ozren Gamulin, Mile Ivanda, Vladimir Mitsa, Selim Pasic', Maja Balarina / *Solid State Communications* // 2005. – Vol. 135. – P. 753–758
56. Спектрометр ДФС–24. Техническое описание и инструкции по эксплуатации. – Л.: ЛОМО. – 1974.
57. Steward E. G. *Fourier Optics: An Introduction*, 2nd Edition / E. G. Steward // – L.: Dover Publications, – 2004. – 269 p.
58. <https://www.renishaw.com/en/1030.aspx>.
59. Хартри Д. Расчеты атомных структур. / Хартри Д. – М.: ИЛ. – 1960. – 165 с.
60. Ratner Mark A. *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry*, 1<sup>st</sup> Edition. / Mark A. Ratner and Schatz George C. – N.J.: Prentice Hall, Upper Saddle River, – 2001. – 305 p.
61. Atkins P. W. *Molecular Quantum Mechanics*, 3<sup>rd</sup> Edition. / P. W. Atkins and R. S. Friedman – New York: Oxford University Press, – 1997. – 545 p.
62. McWeeny R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2<sup>nd</sup> Ed. / R. McWeeny – London: Academic Press, – 1992. – 573 pp.
63. Schmidt M.W. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System* / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // *Journal of Computational Chemistry*. – 1993. – Vol.14. – P. 1347 – 1363.

64. Schmider H. L. Optimized density functionals from the extended G2 test set / H. L. Schmider and A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 108. – P. 9624 – 9631.
65. Mitsa V. Hysteresis of low temperature thermal conductivity and Boson peak in glassy (g)  $As_2S_3$ : nanocluster contribution / V. Mitsa, S. Petretskyi, A. Feher, R. Holomb, V. Tkach, // *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials»*, Lviv, Ukraine. – 24-27 August, 2016.– P. 550.
66. Міца В.М. Концентраційний профіль елементів і структура ближнього порядку в плівках нових напівпровідникових сплавів для електронної техніки на основі  $a-Si:H$  // *Науковий вісник УжДІЕП*. – 1997 – № 1. – С. 76–84.
67. Осьмушко И. С. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: Учебное пособие/ И. С. Осьмушко, В. И. Вовна, В. В. Короценцев // Владивосток, Изд-во Дальневост. Ун-та. – 2010. – 42с.
68. Современные методы исследования конденсированных материалов. / Белорусский Государственный Университет. Физический факультет. Кафедра физики полупроводников и нанoeлектроники // Минск. – 78с.
69. Николичев Д. Е. Анализ твёрдотельных гетеронаносистем методом РФЭС: Учебно-методическое пособие/ Д. Е. Николичев, А. В. Боряков, С. И. Суродин, Р. Н. Крюков // Н.Новгород: изд-во Нижегородского госуниверситета. – 2013. – 50с.
70. Mitsa V. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated  $a-Ge_2S_3$  films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Oleksandr Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimír Matolín, Kevin C. Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskiy, Sára Tóth // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – Vol. 401 – P. 258 – 262.
71. Petreckiy S. Structural studies of flash evaporated  $a-Ge_2S_3$  thin film nanolayers by high resolution X-ray- and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy / S. Petreckiy, R. Holomb, V. Mitsa, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, V. Loja. // *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*. – Issue 35. – 201. – P. 80 – 85.



72. Михайлин В. В. Синхротронное излучение в исследовании свойств вещества. / В. В. Михайлин// Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №9. – С. 100-106.
73. Ведринский Р.В. EXAFS – спектроскопия – новый метод структурного анализа. / Р.В. Ведринский // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №5. – С. 79 – 84.
74. Зыкин М. А. EXAFS- и XANES- спектроскопия: методическая разработка./ М. А. Зыкин, Я. В. Зубавичус // Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Факультет наук о материалах. – Москва. – 2011. – С. 51.
75. Зубавичус Я. В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях./ Я. В. Зубавичус, Ю. Л. Соловохотов// Успехи химии. – 2001. – №70(5). – С. 429 – 463.
76. Михайлин В. В. Синхротронное излучение в спектроскопии./ В. В. Михайлин// - Москва, – 2007. – С. 160.
77. Physical Property Measurement System: Heat Capacity Option User's Manual / Quantum Design. 11578 Sorrento Valley Rd.San Diego, CA 92121-1311. 11th edition of manual completed January, 2004.
78. Physical Property Measurement System AC Measurement System (ACMS) Option User's Manual / Quantum Design. 11578 Sorrento Valley Rd.San Diego, CA 92121-1311. Fourth edition of manual completed, June, 2003.
79. Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Кардоны. – М.: Мир, – 1979. – С. 392.
80. Mott N. F.States in the gap and recombination in amorphous semiconductors / N. F. Mott, E. A. Davis, R. A. Street // Philosophical Magazine. – 1975. – Vol.32, №5. – P. 961 – 996.
81. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах – 2-е изд., перераб. и доп. / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, – 1982. – 662 с.
82. Holomb R. New evidence of light-induced structural changes detected in As-S glasses by photon energy dependent Raman spectroscopy / R. Holomb,

- N. Mateleshko, V. Mitsa, P. Johansson, A. Matic, M. Veres // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol.352. – P. 1607 – 1611.
83. Голомб Р. М. Раман спектри, першопринципні розрахунки і структура середнього порядку модифікованих оптичних стекел сульфідів германію / Р. М. Голомб, Г. Й. Ловас, В. М. Міца, С. В. Петрецький, З. З. Балог // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», «СЕМСТ-5», Україна, Одеса. – 4-8 червня 2012.
84. Holomb R. Local structure of technologically modified g-GeS<sub>2</sub>: resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations / R. Holomb, P. Johansson, V. Mitsa, I. Rosola // *Philosophical Magazine*. – 2005. – Vol. 85. – P. 2947 – 2960.
85. Fejesh I. Investigation of the structural units of germanium sulfide and selenide by quantum chemical methods / I. Fejesh, F. Billesh // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2001, – Vol. 85. – P. 85 – 91.
86. Mitsa V. Spectroscopic evidence of coexistence of Clusters based on Low ( $\alpha$ ) and High Temperature ( $\beta$ ) GeS<sub>2</sub> Crystalline Phases in Glassy Germanium Disulfide Matrix / V. Mitsa, R. Holomb, G. Lovas, M. Veres, M. Ivanda, T. Kovach // *Proceedings of the 37th International convention on information and communication technology. Electronics and microelectronics*. – 2014. – P. 13-16.
87. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе: Монография / Д.И. Блецкан // – Ужгород: ВАТ Видавництво “Закарпаття”, – 2004. – 292 с
88. Petretskyi S. Low temperature thermal conductivity in nanostructured Ge-As-S glasses above the plateau / S. Petretskyi, A. Feher, V. Mitsa, R. Holomb, I. Rigo, V. Tkach // *International meeting: «Clusters and nanostructured materials (CNM-4)»*, Vodohraj, Ukraine. – 12-16 October, 2015. – P. 49.
89. Міца В. Низькотемпературна теплопровідність і бозонний пік в склоподібному с-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / В. Міца, О. Фегер, С. Петрецький, Р. Голомб, В. Ткач // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 2016. – № 39. С. 26 – 31.

90. Mitsa V. Hysteresis of low temperature thermal conductivity, Boson peak in glassy  $As_2S_3$  and low frequency  $As_nS_m$  nanocluster vibrations / V. Mitsa, A. Feher, S. Petretskyi, R. Holomb, V. Tkach // Тези доповідей: «7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників». Дніпро, Україна. – 26-30 вересня, 2016. – С. 82 – 83.
91. Mitsa V. Hysteresis of low temperature thermal conductivity and Boson peak in glassy (g)  $As_2S_3$ : nano cluster contribution / V. Mitsa, A. Feher, S. Petretskyi, R. Holomb, V. Tkach, P. Ihnatolia and A. Laver // *Nanoscale Research Letters* / Published: 10 May 2017 (online). DOI 10.1186/s11671-017-2125-6.
92. Mitsa V. Influence nanophase realgar inclusion on photoaging and thermoconductivity of g- $As_2S_3$  prepared in different technological regime / V. Mitsa, R. Holomb, S. Petretskyi, Ju. Katuna, A. Feher, M. Veres // Міжнародна науково-практична конференція: «Актуальні проблеми наукового й освітнього простору в умовах поглиблення євроінтеграційних процесів». Збірник тез доповідей. Том 1. Україна, Мукачєво.– 14-15 травня 2015р. – С. 348-350.
93. Mitsa V. Photo-degradation processes and thermo conductivity in technologically modified g- $As_2S_3$  with nanosize inclusions / V. Mitsa, R. Holomb, S. Petretskyi, A. Feher // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials», Lviv, Ukraine. – 26-29 August 2015. – P.295.
94. Свечников С.В., Химинец В.В., Довгошей Н.И. Некристаллические халькогениды и халькогалогениды в опто – и микроэлектронике. – К.: Наукова думка, 1992. – 292 с.
95. Міца В. Пружні модулі, Раманівські спектри та теплопровідність в халькогенідних стеклах системи Ge-As-S / В. Міца, С. Петрецький, О. Фегер, Р. Голомб, В. Ткач // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Фізика. – 2015.– № 37. – С.98-103.
96. Міца В. Пружні модулі, Раман спектри та теплопровідність в халькогенідних стеклах системи Ge-As-S / В. Міца, С. Петрецький, Р. Голомб, І. Кучак, О. Фегер, В. Ткач // Міжнародна науково-практична конференція: «Актуальні

- проблеми наукового й освітнього простору в умовах поглиблення євроінтеграційних процесів». Збірник тез доповідей. Том1. Україна, Мукачєво. – 14-15 травня 2015р. – С. 346 – 348.
97. Феґер О. Взаємозв'язок пружних модулів, Раман спектрів та теплопровідності в широкозонних халькогенідних стеклах / О. Феґер, С. Петрецький, В. Ткач, В. Міца, Р. Голомб // Conference of Young Scientist and Post-graduate Student «IEP-2015», Institute of Electron Physics of Ukrainian Academy of Sciences, Uzhgorod, Ukraine. – 18-22 May, 2015. – P.187 – 188.
98. Mitsa V. Low- frequency vibrational mode and thermal anomalies in glassy g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: contribution of AsnSm nanoclusters vibrations influenced by different level connections with surrounding glassy matrix V. Mitsa, A. Feher, V. Tkáč, R. Holomb, M. Veres VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-8), Abstracts October 2-4, 2018, Uzhhorod, Ukraine, p. 29-32. (Oral, plenary section).
99. Міца В. Порівняльний аналіз низькотемпературної теплопровідності та положення бозонного піку в c-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та c-Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / В. Міца, О. Феґер, С. Петрецький, Р. Голомб, А. Мартон, В. Ткач // International conference of young scientist and post-graduate «IEP-2017», Institute of Electron Physics of Ukrainian Academy of Sciences, Uzhgorod, Ukraine. – 23-26 May, 2017. – P. 129 – 130.
100. Fairman R. and Ushkov B. Semiconducting Chalcogenide Glass. P.I–III. Elsevier, 2004. P.I. Glass formation, structure, and simulated transformations in chalcogenide glass – Vol.78. – 300 p.; P. II. Properties of chalcogenide glasses – Vol.79. – 182 p.; P.III. Applications of chalcogenide glasses – Vol.80. – 144 p.
101. Popescu M. Non-Crystalline Chalcogenides. New York: Kluwer Academic Publishers, – 2000. – 378 p.
102. K. Tanaka. Nanostructured chalcogenide glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol.21. – P. 326–327.
103. Kolobov A.V. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors. – Weinheim: Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, 2003. – 436 p.
104. Власенко Ю. В. Толщинная зависимость КР спектров и лучевой прочности в

- широкозонных халькогенидных полупроводниках / Ю. Ю. Бабинец, Ю. В. Власенко, В. М. Мица, И. В. Фекешгази // Украинский физический журнал. – 1992. – Т.37, №5. – С. 357–360.
105. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние // Химия твердого тела. – Л.: Изд. ЛГУ, 1965. – С. 9–63.
106. Минаев В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. – М.: Metallurgia, 1991. – 407с.
107. Петрецький С. Синхротронні фотоелектронні спектри, склад та локальна координація атомів в плівках  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  при введенні миш'яку. / С. Петрецький, В. Міца, Р. Голомб, О. Кондрат, Н. Попович, Є. Боркач, А. Мартон, М. Вереш, О. Чік. // Science and Educationa New Dimension. Naturaland Technical Sciences, III(5). – 2015. – Issue. 41. - P. 73 – 76.
108. Петрецький С. В. Синхротронні та рентгенофотоелектронні спектри, вміст та локальне оточення атомів в плівках  $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$  для ширококутної телекомунікації / С. В. Петрецький, В. М. Міца // Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених «Нові перспективи: економіка, транспорт, інформаційні технології, екологія, редакторська та журналістська майстерність», Україна, Кременчук. – 12-14 грудня 2012 р.– С. 95.
109. Petretskyi S. Structural studies on nanolevel of flash evaporated  $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$  films by high resolution synchrotron XPS / S. Petretskyi, R. Holomb, V. Mitsa, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, V. Loja// Conference of Young Scientist and Post-graduate Student «IEP-2013», Institute of Electron Physics of Ukrainian Academy of Sciences, Uzhgorod, Ukraine.– 20-23 May 2013. – P. 240–241.
110. Mitsa Vladimir. Surface characterization of flash evaporated  $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$  films by high resolution synchrotron XPS /Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Olexander Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolin, Kavin Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskyi and Miklos Veres // 6<sup>th</sup> International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania.– 24-28 June, 2013.
111. Mitsa Vladimir. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash

- evaporated a-Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Olexander Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolin, Kavin Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskyi, Sara Toth // 12<sup>th</sup> International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda, Trento, Italy. – 7-12 Jule,–2013.
112. Mitsa V. Surface characterization of wide non-crystalline semiconductors with high resolution synchrotron photoelectron spectroscopy (SRPES) and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) / V.Mitsa, R.Holomb, O. Kondrat, N. Popovych, G.Lovas, S.Petretskyi, N.Tsud // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-6, Чернівці, Україна. -2013. – С. 226.
113. Pamukchieva V. Changes in the electronic structure of Ge-As-S thin films after illumination / V. Pamukchieva, E. Skordeva, D. Arsova, M. F. Guimona, D. Gonbeau // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. – Vol. 7. – P. 1265–1270.
114. Mitkova M. Thermal and photodiffusion of Ag in S-rich Ge–S amorphous films./ M. Mitkova, M. N. Kozicki, H. C. Kim, T. L. Alford.// - Report of Centre for Solid State Electronics Research, Arizona State University, Tempe, AZ 85287-6206, USA.
115. Mitkova M. Effect of photo-oxidation on the photodiffusion of silver in germanium chalcogenide glasses / M. Mitkova, A. Kovalskiy, H. Jain, Y. Sakaguchi // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2009. – Vol. 11. No. 12. – P. 1899 – 1906.
116. Lisboa-Filhoa P. N. Photo-induced effects in Ge<sub>25</sub>Ga<sub>10</sub>S<sub>65</sub> glasses studied by XPS and XAS / P. N. Lisboa-Filhoa, V. R. Mastelarob, W. H. Schreiner, S. H. Messaddeq, M. Siu Lib, Y. Messaddeq, P. Hammerc, S. J. L. Ribeiroc, P. Parentd, C. Laffond// Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – P. 1403–1409.
117. Shchurova T. N. Depth profiling of the near-surface layer for Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub> thin films / T. N. Shchurova, N. D. Savchenko, K. O. Popovic, N. Yu. Baran // Chemistry, physics and technology of surface (Ukraine). – 2010. – Vo 1.1. – P. 343– 347.
118. Nesbitt Wayne H. Properties of As and S at NiAs, NiS, and Fe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> surfaces, and reactivity of niccolite in air and water./ H. Wayne Nesbitt and M. Reinke// American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84. – P. 639–649.
119. Broqvist Peter. Formation of substoichiometric GeO<sub>x</sub> at the Ge–HfO<sub>2</sub> interface /

- Peter Broqvist, Jan Felix Binder, Alfredo Pasquarello // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – P.202908–202911.
120. Hua C. Q. Chemical bonding of a-Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>: H films grown by RF reactive sputtering / C. Q. Hua, W. T. Zhenga, B. Zhenga, J. J. Lia, Z. S. Jina, X. M. Baia, H. W. Tiana, Q. Jianga, X. Y. Wanga, J. Q. Zhub, S. H. Mengb, X. D. Heb, J. C. Han // *Vacuum*. – 2004. – Vol. 77. – P. 63–68.
121. Mirabella F. Photoemission investigations of manganese thin films deposited on GeS(001) surfaces / F. Mirabella, R. L. Johnson, J. Ghijsen // *Surface Science*. – 2002. – Vol. 506. – P. 172–182.
122. Hiromichi Takebe. Compositional variation in the structure of Ge-S glasses / Takebe Hiromichi, Maeda Hiroki, Morinaga Kenji // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol.291. – P. 14 – 24.
123. Mitsa V. Visible luminescence and synchrotron XPS spectra of amorphous Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> based films / V. Mitsa, M. Ivanda, O. Gamulin, R. Holomb, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, S. Petrecky, N. Tsud, V. Matolín, K. C. Prince // *MIPRO Proceedings of the 36th International Convention*. – 2013. – P. 21– 22.
124. Mitsa V. Room temperature visible luminescence in wide band gap chalcogenide glasses / V. Mitsa, R. Holomb, G. Lovas, M. Ivanda, G. Rudyko, E. Gule, I. Fekeshgazi // *MIPRO Proceedings of the 35<sup>th</sup> International Convention*. – 2012. – P. 21 – 22.
125. Liu X. Spectroscopic evidence for oxide dopant sites in GeS<sub>2</sub>- based glasses using visible photoluminescence from Pr<sup>3+</sup> probe ions / X. Liu, M. Naftaly, A. Iha // *Journal of Luminescence*. – 2002. – Vol.96. – P. 227 – 238.
126. Міца О. Вплив неоднорідностей показника заломлення на спектральні характеристики вузько смугових оптичних фільтрів при зміні робочої довжини / О. Міца, В. Пецко, Є. Боркач, С. Петрецький // *Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences*. – 2015. – Issue. 54, III(6). – P. 31 – 34.
127. Пецко В. І. Моделювання впливу неоднорідностей на спектральні характеристики вузькосмугових оптичних фільтрів / В. І. Пецко, О. В. Міца // *Східно-*

- Європейський журнал передових технологій. – 2014. – 4/5(70). – С. 15–20.
128. Міца О. В. Математичне моделювання характеристик ширококутових фільтрів з частково неоднорідним вискозаломлюючим шаром // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія математика і інформатика. – 2002. – Вип. 7. – С. 76–81.
129. Tikhonravov A.V. Effects of interface roughness on the spectral properties of thin films and multilayers / A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, A. A. Tikhonravov, A. Duparre // *Applied optics*. – 2003. – Vol. 42. – P. 5140 – 5148.
130. Tikhonravov A. V. Spectroscopic ellipsometry of slightly inhomogeneous nonabsorbing thin films with arbitrary refractive-index profiles: theoretical study / A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, A. V. Krasilnikova // *Applied Optics*. – 1998. – Vol. 37. – P. 5902 – 5911.
131. Tikhonravov A. Optical characterization and reverse engineering based on multiangle spectroscopy / A. Tikhonravov, T. Amotchkina, M. K. Trubetskov, R. J. Francis, V. Janicki, J. Sancho-Parramon, H. Zorc, V. Pervak // *Applied optics*. – 2012. – Vol. 51. – P. 245 – 254.
132. Harris M. The relationship between optical inhomogeneity and film structure / M. Harris, H. A. Macleod, S. Ogura, E. Pelletier and B. Vidal // *Thin Solid Films*. – 1979. – Vol. 57. – P. 173 – 178.
133. Dobrowolski J. A. Numerical methods for optical thin films / J. A. Dobrowolski // *Optics and Photonics News*. – 1997. – Vol. 6. – P. 25 – 33.
134. Tikhonravov A. V. Influence of small inhomogeneities on the spectral characteristics of single thin films / A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, B. T. Sullivan and J. A. Dobrowolski // *Applied Optics*. – 1997. – Vol. 36. – P. 7188 – 7199.
135. Holomb R. /Super-bandgap light stimulated reversible transformation and laser-driven mass transport at the surface of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide nanolayers studied in-situ. R. Holomb, O. Kondrat, V. Mitsa, M. Veres, A. Czitrovsky, A. Feher, N. Tsud, M. Vondráček, K. Veltruská, V. Matolín, K.C. Prince // *The Journal of Chemical Physics* -2018- Vol.14. –P.214702; <https://doi.org/10.1063/1.5053228>





Наукове видання

В. Міца, О. Фегер, Р. Голомб, В. Ткач,  
М. Іванда, О. Міца, С. Петрецький

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ АНОМАЛІЙ  
ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ТА НИЗЬКОЧАСТОТНИХ РАМАН СПЕКТРІВ  
ШИРОКОЗОННИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ  
ДЛЯ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ СИЛОВОЇ ОПТИКИ**

**Монографія**

В авторській редакції

Підписано до друку 06.02.2019 р. Гарнітура Times New Roman.  
Ум.друк.арк. 8,84. Формат 60x84/16. Тираж 300 прим.

В 40 В. Міца, О. Фегер, Р. Голомб, В. Ткач, М. Іванда, О. Міца, С. Петрецький  
Взаємозв'язок низькотемпературних аномалій теплопровідності та  
низькочастотних раман спектрів широкозонних халькогенідних стекел  
для оптичних покриттів силової оптики. Монографія – Ужгород: Вид-во  
ТОВ «РІК-У», 2019. – 152 с.

ISBN 978-617-7692-27-9

Монографія присвячена комплексному дослідженню концентраційних (координаційних) особливостей температурної залежності теплопровідності  $k(T)$ , у широкозонних халькогенідних стеклах в температурному інтервалі від 2,5 до 100 К, для пошуку складів стекел з високою теплопровідністю і суцільно ув'язаною матрицею структури для силової оптики.

УДК 536.21-033.5(0.064)