

УДК 535.327
 PACS 78.20.Ci
 DOI 10.24144/2415-8038.2020.47.32-43

І.Й. Росола¹, О.І. Чобаль¹, Л.І. Макар², В.М. Рубіш², В.М. Різак¹

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54,
 e-mail: vrizak@uzhnu.edu.ua

²Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4

СПЕКТРАЛЬНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИРОСТУ ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ СТЕКОЛ СИСТЕМИ As–S

Досліджено дисперсію показника заломлення $n(\lambda)$ стекол As_XS_{1-X} в області концентрацій від $X = 0.20$ до $X = 0.40$ п'яти складів у температурному інтервалі від 80 до 370 К. Експериментальні результати $n(\lambda)$ стекол As_XS_{1-X} описано за допомогою моделі Вемпле і Ді-Доменіко, досліджено вплив температури на параметри цієї моделі. Одержано вираз, по якому було розраховано спектральну залежність dn/dT . Показано, що в області прозорості цей коефіцієнт має від'ємне значення для досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: склоподібний, синтез, рефракція, показник заломлення, одноосциляторна модель, енергія електронного осцилятора, дисперсійна енергія, температура.

Вступ

У зв'язку з широким застосуванням склоподібних матеріалів в якості вікон, лінз, середовищ для волоконно-оптичних ліній зв'язку і датчиків температури на їх основі, що працюють в різних температурних режимах, доцільно провести температурні дослідження показника заломлення n і зміну оптичної ширини забороненої зони E_g , яка зв'язана з енергією електронного осцилятора E_0 . Важливу, з прикладної точки зору, інформацію можна отримати досліджуючи дисперсію і температурну залежність n , що дає можливість визначати склади стекол з додатними, від'ємними і нульовими температурними приростами n . Одержання таких матеріалів дає можливість узгоджувати різного роду елементи оптичних систем, що запобігає тепловому спотворенню світла, яке проходить через різні оптичні елементи. Критерієм цього являється рівність термохвильових абераций, яка в більшості випадків пропорційна температурному приросту показника заломлення. У зв'язку з цим представляє інтерес

як абсолютна величина dn/dT , так і її частотна залежність [1–3]. Тому інтерес до вивчення фізико-хімічних і оптичних властивостей стекол системи $As - S$ можна пояснити існуванням на її основі ряду більш складних халькогенідних склоподібних напівпровідників, які мають практичне значення для оптоелектроніки, радіотехніки, акустооптики та інших областей приладобудування [4–7].

Методика експерименту

Синтез досліджуваних матеріалів проводили по методиці, описаній у [4, 6]. З метою видалення залишкових напруг, які виникають внаслідок загартування, всі зразки відпалювали.

Дисперсію показника заломлення досліджували по методиці, описаній в [8]. Заломлюючий кут призми визначали гоніометром ГС-1,5 з точністю до 2". Величину показника заломлення розраховували за фор-

мулою [9]:

$$n = \frac{\sin(\phi + \delta)}{\sin(\phi)}, \quad (1)$$

де δ — кут відхилення променя, який пройшов через призму, ϕ — кут призми. Оскільки використовувався метод нормального падіння променя, то величина кута призми не перевищувала $\arcsin(0.8/n)$ [10]. Точність визначення показника заломлення була не гірше 0.001. Крім того, для інтерпретації одержаних експериментальних результатів використано значення густини і коефіцієнта теплового розширення матеріалів [1, 6].

Рефрактометричні дослідження стекел

Відомо, що якщо швидкість нагрівання скла співпадає зі швидкістю структурних процесів, які відбуваються у склі, то існує можливість спостерігати за змінами фізичних властивостей, зв'язаних зі структурними змінами. Ще в роботах А.А. Лебедева і Н.А. Тудоровської (див. бібл. в [11]), які проводили дослідження залежності n від температури було вказано, що $n = f(T)$ визначається не тільки зміною густини при нагріванні. Опіраючись на експериментальні дослідження, Рамачандран (див. бібл. в [11]) дав напівемпіричну теорію теплових ефектів у кристалах, у яких dn/dT виступає як функція дисперсійної частоти, тобто поляризованості із за зміни характеру хімічного зв'язку, так і зміни самого об'єму з температурою:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\partial n}{\partial \nu} \frac{\partial \nu}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial n}{\partial \nu} \frac{\partial \nu}{\partial T}, \quad (2)$$

де перший доданок показує зміну числа дисперсійних центрів в об'ємі із-за зміни самого об'єму з температурою, а другий доданок характеризує зміну дисперсійної частоти, тобто самої поляризованості із-за зміни характеру хімічного зв'язку. Таким чином, при нагріванні відбувається конкуренція двох факторів: розширення тіла з температурою і внаслідок цього зменшення n , а також зміна природи міжатомного зв'язку, наприклад збільшення ковалентності зв'язку при нагріванні, що приводить до збільшення n .

А.И. Шилейка і П.П. Бразджюнас [12] продиференціювавши рівняння Мосса $n^4 E_g = const$, встановили зв'язок температурної зміни n і ширини забороненої зони E_g :

$$\frac{dn}{dT} = \frac{n}{4E_g} \frac{dE_g}{dT}. \quad (3)$$

Було зроблено висновок, що у напівпровідниках, в яких ширина забороненої зони при нагріванні зменшується, показник заломлення буде збільшуватися.

Більш точний вираз для температурної зміни показника заломлення одержано авторами [13]. Вони, продиференціювавши формулу Лорентц-Лоренца і враховуючи, що з температурою змінюється і n , і густина, і рефракція, одержали вираз:

$$\frac{1}{n^3} \frac{dn}{dT} = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} - 3\alpha_L \right), \quad (4)$$

де α_L — коефіцієнт лінійного розширення, R — рефракція. Цей вираз означає, що для речовин з великим α_L знак dn/dT буде від'ємним, а при значному збільшенні поляризованості dn/dT може бути додатнім.

Авторами [14], проведено теоретичний синтез розглянутих вище ідей. Вони зуміли зв'язати dn/dT зі всіма основними фізичними параметрами твердого тіла (як електронними, так і решітчастими) і запропонували двоосциляторну модель для dn/dT кристалу:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{dn}{dT} \right)_e + \left(\frac{dn}{dT} \right)_{\text{реш.}}, \quad (5)$$

де $(dn/dT)_e$ і $(dn/dT)_{\text{реш.}}$ — електронний і решітчастий вклади в dn/dT .

В роботі [1, 3] приведено експериментальні результати дисперсії dn/dT стекел розрізу $As_X S_{1-X}$. Показано, що в досліджуваній спектральній області ця залежність найбільш сильно виражена для діапазону $\lambda < 1.5$ мкм. У стехіометричного $As_2 S_3$ параметр dn/dT в області $\lambda \sim 1$ мкм змінює знак, а для решти складів ($0.20 < X < 0.40$) стекел характерним є його від'ємне значення. Для опису дисперсії dn/dT було використано одноосциляторну модель (6), яка враховує тільки електронний вклад, у вигляді двох складових [3]:

$$\left(\frac{dn}{dT}\right)_e = -\frac{6\pi\chi_e}{n}\alpha_L - \frac{4\pi\chi_e}{n}\frac{1}{E_g}\frac{dE_g}{dT}\frac{1}{1-E^2/E_g^2} \quad (6)$$

де χ_e — електронна поляризованість, α_L — коефіцієнт лінійного розширення, E_g — оптична ширина забороненої зони.

Перша складова (6) виникає за рахунок зміни густини скла (фотопружний ефект), друга — за рахунок зміни з температурою енергетичної структури скла, тобто величини E_g . Враховуючи, що dE_g/dT приймає від'ємне значення, складові (6) мають протилежні знаки. У видимій області спектру для стеклок As-S переважає перша складова. По мірі наближення до E_g друга складова зростає і при певній довжині хвилі вказані складові стають рівними, тобто dn/dT приймає нульове значення. Дана модель добре пояснює експериментальні результати з якісної сторони, а з кількісної сторони дає задовільні результати тільки для $\lambda > 1.5$ мкм, тобто вказана модель непридатна для кількісної оцінки dn/dT в спектральній області, яка близька до смуги власного поглинання.

При дослідженні композиційної зміни показника заломлення n і його температурної залежності в стеклах As_xS_{1-x} нами було показано, що температурна зміна n залежить від співвідношення вкладів двох протилежних механізмів: температурної зміни коефіцієнта поляризованості і об'ємного розширення матеріалу [15]. Виявлено, що основний вклад у зменшення показника заломлення з ростом температури дає теплове розширення матеріалу.

Для визначення ймовірної атомної конфігурації стеклок As_xS_{1-x} коротко зупинимося на результатах комбінаційного розсіювання світла (КРС). Аналізуючи редуковані (приведені) спектри КРС стеклок, які характеризують густину коливних станів, було виявлено чотири інтенсивні смуги. Вони нормовані відносно смуги з частотою 340 см^{-1} , яку вибирали в якості реперної та приписували інтенсивність, пропорційну концентрації миш'яку, оскільки вона відповідає за валентні коливання зв'язків As-S в тригональних пірамідах AsS_3 і існує у спектрах усіх досліджуваних стеклах [1]. Таке нормування забезпечує співставлення інтенсивностей трьох ліній при $150, 218$ і 474 см^{-1} від

складу. Вказані смуги відносно слабкі в спектрах зразків, близьких до стехіометричного As_2S_3 . Крім смуги, яка знаходиться при частоті $\sim 470\text{ см}^{-1}$, починаючи з $X = 0.30$ спостерігається смуга з частотою біля 494 см^{-1} . Її інтенсивність зі збільшенням концентрації сірки, по відношенню до інтенсивності лінії біля 470 см^{-1} , поступово зменшується і в спектрі $As_{0.10}S_{0.90}$ — зникає. Вона відповідає за коливання сірки в ланцюжках S_n . Лінії КРС біля $150, 218, 474\text{ см}^{-1}$ обумовлені коливаннями молекул S_8 і положення їх максимумів зі зміною складу стеклок не змінюється.

Мета даної роботи — розширити дослідження впливу температури на оптичні властивості вказаних матеріалів і порівняти експериментальні дані $dn/dT = f(\lambda)$ з розрахованими, використовуючи одноосциляторну модель Вемпле і Ді-Доменіко [16, 17], яка враховує лише вклад електронного осцилятора, зробивши відповідні перетворення моделі.

Результати та їх обговорення

Халькогенідні стекла, що використовуються у наших дослідженнях, займають чільне місце серед матеріалів, що задовольняють жорсткі вимоги сучасної техніки. Особливе значення мають дослідження впливу зовнішніх факторів на оптичні властивості ХСН, їх обов'язково потрібно передбачувати, прогнозувати та враховувати кількісно, якщо йдеться про практичне застосування ХСН у функціональній електроніці.

На рис. 1 приведено результати дослідження дисперсії показника заломлення склоподібного As_2S_3 при $80, 300$ та 370 К . Типічні залежності спостерігаються і для інших досліджуваних стеклок. Одержано, що показник заломлення n на фіксованій довжині хвилі λ зі зростанням температури зменшується. У досліджуваній області спектру дисперсія показника заломлення має нормальний хід. У короткохвильовій області спектру різке зростання n зв'язано з краєм власного поглинання. Оскільки температурні вимірювання дисперсії n проводили у

кріостаті [8] в діапазоні довжин хвиль 0.8–4.0 мкм, то для описання $n = f(\lambda)$ замість двоосциляторної моделі Вемпле і Ді-Доменіко, що добре описує цю залежність в області прозорості матеріалів та враховує енергії електронного і фононного осциляторів, використано одноосциляторну модель, що добре описує дисперсію n в області фундаментального поглинання і враховує лише вклад електронного осцилятора [16, 17]:

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d \cdot E_0} \quad (7)$$

де E_0 — енергія власних коливань електронного осцилятора, яка приблизно відповідає піку в дисперсії уявної частини діелектричної проникності $\varepsilon_2(h\nu)$ і може бути ідентифікована зі середньою енергією переходів із валентної зони в стани зони провідності;

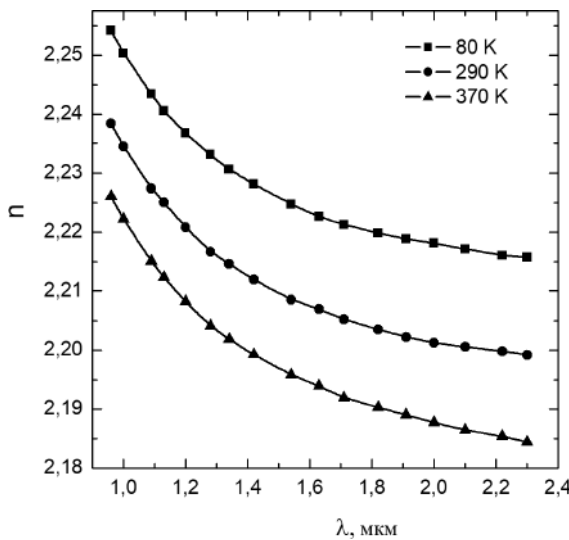


Рис. 1: Дисперсія показника заломлення склоподібного As_2S_5 .

На відміну від результатів досліджень [18], які були проведені на тонких шарах $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$, де концентраційні зміни вказаних параметрів мали лінійну залежність, ми спостерігаємо нелінійну їх залежність зі зміною складу стекол (рис. 3), а в області $x = 0.28$ — екстремум. В області стехіометричного складу As_2S_3 E_d має максимальне значення, а E_0 — мінімальне.

З точки зору розподілу зв'язків, гетерополярним зв'язкам As-S надається перевага, в принципі, при всіх складах. Необ-

E_d — дисперсійна енергія, що відображає структуру і хімічний склад речовини; $F = E_d \cdot E_0$ — сила електронного осцилятора; E — енергія, що відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення.

Побудувавши залежність $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$ для досліджуваних матеріалів (рис. 2), одержано параметри даної моделі при різних температурах (табл. 1, рис. 3). Із аналізу експериментальних даних випливає, що зі збільшенням сірки в стеклах $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ відносно стехіометричного As_2S_3 енергія електронного осцилятора E_0 збільшується, а статичний показник заломлення n_∞ , дисперсійна енергія E_d — зменшуються, що зв'язано зі зміною структури стекол. Температурну зміну E_0 можна порівняти зі зміщенням краю власного поглинання. Для наших матеріалів $E_0 \approx 2E_g$ [1].

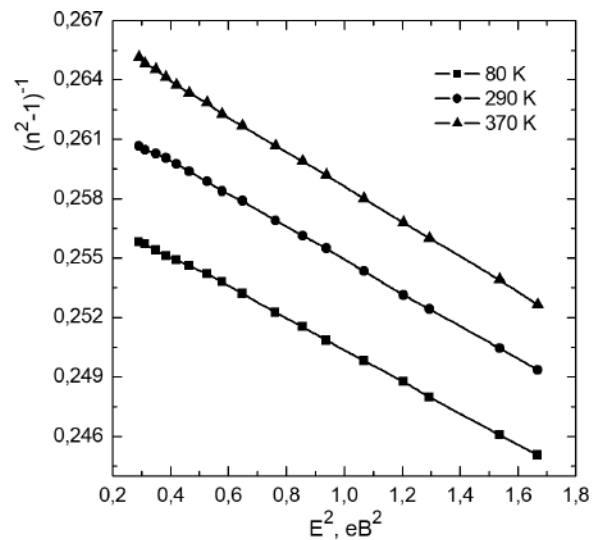


Рис. 2: Залежність $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$ для склоподібного As_2S_5 .

хідно відмітити, що структура і властивості цих матеріалів чутливі до методів одержання. Відомо, що властивості тонких плівок, одержаних методом випаровування, помітно відрізняються від властивостей відповідних стекол [1, 15, 18]. Існування структурних різниць, обумовлених методами одержання зразків або їх обробки після виготовлення, фактично являється наслідком внутрішньо присутньої природи аморфних матеріалів, а саме, квазірівноважності і метастабільності станів в аморфних матеріалах.

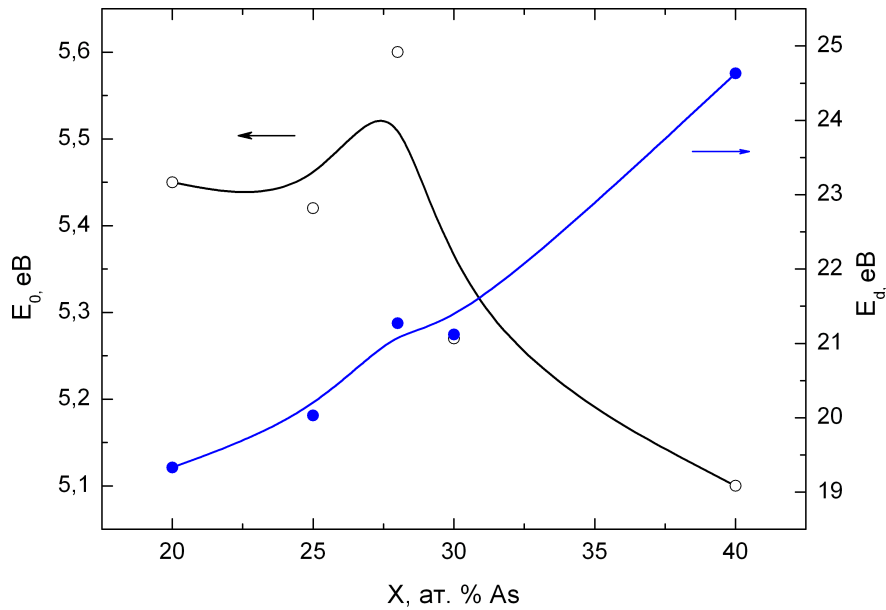


Рис. 3: Концентраційні залежності енергії власних коливань електронного осцилятора E_0 і дисперсійної енергії E_d стекел As_xS_{1-x} .

Вемпле [17] відмічає, що E_d визначається простим емпіричним співвідношенням:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e, \quad (8)$$

де β — константа, N_c — середнє координаційне число катіона, Z_a — формальна хімічна валентність аніона, N_e — загальне число валентних електронів на аніон. В аморфній системі As-S доцільно припустити пропорційність $E_d \sim N_c$, де $N_c \approx 3$ для мишяка в As_2S_3 і $Z_a \approx 2$ для сірки. Зроблено висновок, що зміна E_d від складу в системі As-S зумовлена зміною атомної конфігурації найближчих сусідів [18].

Наявність областей з екстремальною зміною деяких фізико-хімічних, оптичних властивостей стекел обумовлено структурними змінами, які відбуваються у склі, що не впливають суттєво на характер міжатомної взаємодії, але викликають значні зміни симетрії області перекриття валентних орбіталей. Перегин на концентраційній залежності показника заломлення, атомної рефракції, максимум температурного приросту показника заломлення, коефіцієнта температурного розширення та інші фізико-хімічні параметри стекел As_xS_{1-x} при зміні складу підтверджують, крім As_2S_3 , існування скла As_2S_5 , яке являється індивідуальною хімічною сполукою [1].

Частотні залежності $n(h\nu)$, n_∞ зв'язані з електронною частиною атомної поляризо-

ваності. При дослідженні спектральної залежності рефракцій стекел As_xS_{1-x} було одержано, що найкраще співпадають з експериментальними рефракціями — адитивні ковалентні рефракції [19]. Проста сума адитивних ковалентних рефракцій правильно дає значення n_∞ , якщо застосувати локальну поправку Клаузіуса – Мусотті:

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} = \frac{4\pi \rho}{3wA} \alpha, \quad (9)$$

де ρ — густина речовини, α — коефіцієнт поляризованості, A — атомна маса, $w = 1.66 \cdot 10^{-24}$ г одиниці атомної маси.

Виходячи з експериментальних значень показника заломлення n і густини ρ для якогось складу халькогенідного скла можна по формулі Лоренц-Лорентца:

$$R = \frac{A n^2 - 1}{\rho n^2 + 2} \quad (10)$$

знайти значення експериментальних атомних рефракцій R і співставити їх з розрахованими рефракціями при різних схемах хімічного зв'язку. Як було вище сказано, найбільш близькими до R є адитивні значення ковалентних рефракцій елементів. Одержано, що з ростом температури R збільшується. Крім того, рефракція змінюється від $9.5 \text{ см}^3 \text{ ат}^{-1}$ (для As_2S_3) до $8.5 \text{ см}^3 \text{ ат}^{-1}$ (для $As_{0.20}S_{0.80}$) (табл. 1).

Табл. 1: Температурні прирости значення статичного показника заломлення n_∞ , енергії електронного осцилятора E_0 , дисперсійної енергії E_d , експериментальна атомна рефракція R , температурний приріст R стекол As_XS_{1-X} .

Склад ХСН	$\frac{dn_\infty}{dT}, K^{-1}$ [15]	$\frac{dE_0}{dT}, \frac{eB}{K}$	$\frac{dE_d}{dT}, \frac{eB}{K}$	$R \frac{cm^3}{ar}$ [15]	$\frac{dR}{dT} \frac{cm^3}{ar \cdot K}$ [15]
$X = 0.40$	$-1.2 \cdot 10^{-5}$	$-5.0 \cdot 10^{-4}$	$-27.5 \cdot 10^{-4}$	9.5	$6.2 \cdot 10^{-4}$
$X = 0.30$	$-6.2 \cdot 10^{-5}$	$-2.9 \cdot 10^{-4}$	$-26.2 \cdot 10^{-4}$	8.9	$4.8 \cdot 10^{-4}$
$X = 0.28$	$-8.1 \cdot 10^{-5}$	$-3.9 \cdot 10^{-4}$	$-34.3 \cdot 10^{-4}$	8.7	$4.8 \cdot 10^{-4}$
$X = 0.25$	$-8.8 \cdot 10^{-5}$	$-0.5 \cdot 10^{-4}$	$-23.3 \cdot 10^{-4}$	8.6	$4.7 \cdot 10^{-4}$
$X = 0.20$	$-10.5 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$-12.2 \cdot 10^{-4}$	8.5	$5.7 \cdot 10^{-4}$

В роботі [18] показано, що фотоструктурні зміни в тонких шарах As-S не можуть бути приписані тільки зв'язкам As-S, а ці зміни відбуваються із перетворення обох зв'язків As-S і S-S, тобто конфігураційні зміни зв'язків сірки являються одним із механізмів фотоструктурних перетворень у збагачених сіркою тонких шарах As-S. Відбуваються перетворення зв'язків сірки, наприклад, між кільчатою і ланцюжковою конфігураціями. Не дивлячись на те, що абсолютні значення E_g , E_0 і E_d змінюються від зразка до зразка, фотоіндуковані зміни ΔE_g , ΔE_0 і ΔE_d не зв'язані зі змінами E_g , E_0 і E_d . Більше того, зміна ΔE_g і ΔE_0 не завжди зв'язані один з одним, на відміну від тісного зв'язку E_g і E_0 [18].

Для аналізу спектральної залежності температурного приросту показника заломлення dn/dT було продиференційовано формулу (7). Зробивши відповідні перетворення, одержано наступний вираз:

$$\frac{dn}{dT} \frac{2n}{n^2 - 1} = \frac{1}{E_d} \frac{\partial E_d}{\partial T} - \frac{1}{E_0} \frac{\partial E_0}{\partial T} \frac{E_0^2 + E^2}{E_0^2 - E^2}, \quad (11)$$

згідно якого розраховано dn/dT від довжини хвилі в області від 0.5 до 4.0 мкм (див. рис. 4). Ця залежність сильно виражена в області $\lambda < 1.5$ мкм. Для стехіометричного As_2S_3 параметр dn/dT в залежності від довжини

хвилі змінює знак в області ~ 1 мкм. Для всіх досліджуваних матеріалів при $\lambda > 1$ мкм характерним являється його від'ємне значення, причому з ростом концентрації сірки відносно As_2S_3 величина dn/dT зростає.

Перший доданок в (11) виникає за рахунок зміни з температурою дисперсійної енергії E_d , другий — за рахунок зміни з температурою енергетичної структури скла, тобто величини енергії електронного осцилятора E_0 . Враховуючи, що dE_d/dT і dE_0/dT мають від'ємні значення, а також знак «мінус» перед другим доданком, складові в (11) мають протилежні знаки, тобто відбувається їх взаємна компенсація. У видимій області спектра для стекол As-S переважає перший доданок. По мірі наближення до краю власного поглинання другий доданок зростає і при певній довжині хвилі для As_2S_3 вони стають рівними, тобто $dn/dT = 0$.

Оскільки для склоподібного As_2S_3 значення $dn/dT = f(\lambda)$ змінює знак [1–3], то за допомогою формули (12) можна знайти довжину хвилі, при якій $dn/dT = 0$. Прирівнявши праву частину (11) до нуля, одержимо вираз, який дає можливість обчислити значення цієї довжини хвилі ($\lambda = 1.24/E$):

$$E^2 = \frac{E_0^2 \left(\frac{1}{E_d} \frac{\partial E_d}{\partial T} - \frac{1}{E_0} \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)}{\frac{1}{E_d} \frac{\partial E_d}{\partial T} + \frac{1}{E_0} \frac{\partial E_0}{\partial T}}. \quad (12)$$

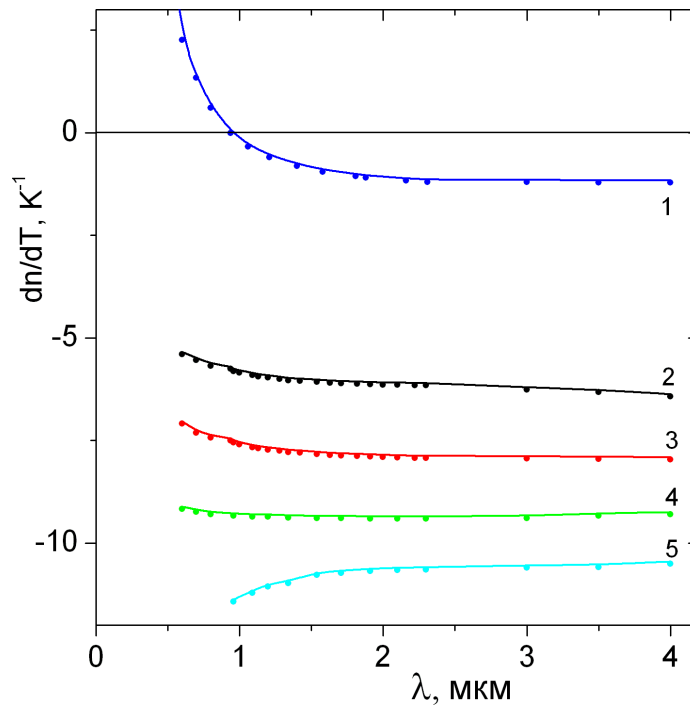


Рис. 4: Спектральна залежність коефіцієнта dn/dT склоподібних сплавів As_xS_{1-x} : 1) — As_2S_3 , 2) — $As_{0.30}S_{0.70}$, 3) — As_2S_5 , 4) — $As_{0.25}S_{0.75}$, 5) — $As_{0.20}S_{0.80}$.

Якщо скористатися експериментальними даними зміни E_d і E_0 (табл. 1, рис. 3), то для склоподібного As_2S_3 одержано значення $dn/dT = 0$ на довжині хвилі $\lambda = 0.95$ мкм, що співпадає з експериментальними даними [1, 3]. Dodatne значення dn/dT для склоподібного As_2S_3 , відповідно до формули Лорентц-Лоренца (4), вказує на переважання рефракції над коефіцієнтом температурного розширення матеріалу, а при $\lambda > 0.95$ мкм — переважає коефіцієнт температурного розширення. В області прозорості досліджених матеріалів dn/dT має від'ємне значення, що згідно (4) в цих матеріалах переважає температурне розширення.

Зростання температури для досліджуваних матеріалів приводить до зменшення n , а тиску — до збільшення n . Відповідні коефіцієнти зв'язані між собою термодинамічним співвідношенням [20]:

$$\left(\frac{\partial n_\infty}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial n_\infty}{\partial T}\right)_V - \frac{\beta}{K} \left(\frac{\partial n_\infty}{\partial P}\right)_T \quad (13)$$

Вимірний температурний коефіцієнт (ліва частина (13)) являється результатом двох протилежних механізмів: електрон-фононної взаємодії і розширення матеріалу β (K — стисливість). Із врахуванням зна-

ку «мінус» і додатного знаку $(\partial n_\infty/\partial P)_T$, цей вклад являється від'ємним. Оскільки експериментальне значення $(\partial n_\infty/\partial T)_P$ має від'ємний знак, то доданок $(\partial n_\infty/\partial T)_V$ повинен давати значний додатний вклад. Використавши літературні дані β [1], K [22], $(\partial n_\infty/\partial P)_T$ [21], електрон-фононний доданок $(\partial n_\infty/\partial T)_V$ для As_2S_3 оцінено як $14.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що знаходиться в хорошому узгодженні з результатами роботи [21]. Порівнюючи експериментальні результати температурної залежності n зі значеннями доданку об'ємного розширення (13) можна зробити висновок, що температурна залежність n в склоподібному As_2S_3 виникає від явного фононного доданку (електрон-фононна взаємодія складає $\sim 92\%$).

Висновки

Експериментальні результати $n(\lambda)$ стекел As_xS_{1-x} описано за допомогою моделі Вемпле і Ді-Доменіко. Концентраційні залежності показника заломлення пояснено за допомогою формули Лоренц-Лорентца з врахуванням локальної польової поправки Клаузіса-Мусотті. Одержано вираз спектральної залежності температурного приросту показника

заломлення dn/dT , по якому було розраховано спектральну залежність цього параметру. Показано, що dn/dT змінює знак в області $\lambda \sim 0.95$ мкм, що співпадає з експериментальними даними. В області прозорості досліджених матеріалів dn/dT має від'ємне значення. Враховуючи концентраційні залежності β , K стекол As_xS_{1-x} можна припустити, що температурна зміна показника заломлення досліджених матеріалів залежить, в основному, від електрон-фононої взаємодії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Росола И.И. Исследование структуры стеклообразных полупроводников системы Ge-As-S-I методами ИК- и КР- спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Кишинев, 1985. — 20 с.
- [2] Puga P.P., Maslyuk V.T., Rosola I.J. et all. Peculiarities of refractive index temperature dispersion of Ge-As-S-I glasses system// Opto-Electr. Rev.—1997. —V.5, №1. —P.43–46.
- [3] Шпак И.И., Росола И.И., Шпак О.И. Температурная зависимость показателя преломления стеклообразных сплавов системы As_xS_{100-x} // Журнал прикладной спектроскопии. —2017.—Т.84, №1 —С.158-161.
- [4] Росола И.И., Пуга П.П., Чепур Д.В. Приведенная плотность колебательных состояний и структурные особенности в стеклах системы As-S. —В кн.: Сложные полупроводники (получение, свойства, применение). —Ужгород: Изд-во Ужгородского университета, 1981. —С.83-92.
- [5] Химинец В.В., Пинзеник В.П., Химинец О.В. и др. Новые стеклообразные полупроводники для оптоэлектроники //Перспект ВДНХ СССР.—Ужгород, 1982. —7 с.
- [6] Химинец В.В., Пинзеник В.П., Химинец О.В., Росола И.И., Чепур Д.В. Халькогенидные стекла в системе Ge-As-S-I //Информационный листок о научно-техническом достижении. —Львов: Изд-во Львовского ИНТИ.—1983, №59. —4 с.
- [7] Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники: Монографія. —Ужгород: Закарпаття, 2001. —152 с.
- [8] Пуга П.П., Ковач Д.Ш., Зубань В.А., Борец А.Н. Температурная рефрактометрическая установка на базе оптической делительной головки ОДГ-10 //Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника. —Ужгород, 1984. —С.43-47.
- [9] Иоффе Б.Т. Рефрактометрические методы химии. —2-е изд. перераб. и доп. —Л.: Химия, 1974. —400 с.
- [10] Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. —М.: Изд-во Иностран. литерат., 1961. —304 с.
- [11] Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. —М.: Высшая школа, 1979. —302 с.
- [12] Шилейка А.Ю., Браздьюнас П.П. Температурная зависимость показателя преломления слоев Sb_2Se_3 . -Труды АН Лит. ССР, Серия Б, 1 (21), 1960. — С.99-105.
- [13] Hilton A.R., Jones C.E. The thermal change in the nondispersive index of optical materials. // Appl. Optics. —1967. —V.6, № 9. —P.1513-1517.

- [14] Tsay Y.F., Bendow B., Mitra S.S. Theory of the temperature derivative of the refractive index in transparent crystals // Phys. Rev. B. –1973. –V.8, No.6. –P.2688-2696.
- [15] Росола І.Й., Чобаль О.І., Різак В.М. Вплив температури на дисперсію показника заломлення стекол As_xS_{1-x} . // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. –2019, Вип. 46.– С. 30-36.
- [16] Wemple S.H., Di Domenico M. Behavior of the dielectric constant in covalent and ionic materials. //Phys. Rev. B. –1971. –V.3, No.4. –P.1338-1352.
- [17] Wemple S.H. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glass //Phys. Rev. B. –1973. –V.7, No.8. –P.3767-3777.
- [18] Tanaka K. Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films //Thin Solid films. –1980. –V.66, № 3. –P.271-279.
- [19] Росола. І.Й., Левко І.В. Дисперсійні властивості стекол As_xS_{1-x} // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. –2013, Вип. 33.– С. 110-116.
- [20] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. -2-е изд., перераб. и доп. –М. :Мир, 1982. -662 с.
- [21] Závětová M., Velický B., Vorlíček V. Index of refraction of the As_xTe_{100-x} system //Solar Energy Materials. –1982. –V.8, No.1. –P.33-39.
- [22] Туряница И.Д., Юркин И.М., Феделеш В.И. Размер дисклинаций вблизи температуры стеклования сплавов систем As-S(Se) //Журнал неорганические материалы. –1989.- Т.25, №7. –С.1199-1201.

Стаття надійшла до редакції 24.03.2020

И.И. Росола¹, А.И. Чобаль¹, Л.И. Макара², В.М. Рубиш², В.М. Ризак¹

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54,
e-mail: vrizak@uzhnu.edu.ua

²Институт проблем регистрации информации НАН Украины, 88000, Ужгород, ул. Замковые сходы, 4

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИРОСТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As–S

Исследовано дисперсию показателя преломления $n(\lambda)$ стекол As_xS_{1-x} в области концентраций от $X = 0.20$ до $X = 0.40$ пяти складов в температурном интервале от 80 до 370 К. Экспериментальные результаты $n(\lambda)$ стекол As_xS_{1-x} описано с помощью одноосцилляторной модели Вемпле и Ди-Доменико. Получено формулу, согласно которой рассчитано спектральную зависимость dn/dT . Показано, что в области прозрачности этот коэффициент имеет отрицательное значение для исследуемых материалов.

Ключевые слова: стекловидный, синтез, рефракция, показатель преломления, одноосцилляторная модель, энергия электронного осциллятора, дисперсионная энергия, температура.

I. Rosola¹, O. Chobal¹, L. Makar², V. Rubish², V. Rizak¹

¹Uzhhorod National University, 54, Voloshina st., 88000, Uzhhorod, Ukraine,
e-mail: vrizak@uzhnu.edu.ua

²Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, 4, Zamkovi Skhody st., 88000 Uzhhorod, Ukraine

SPECTRAL DEPENDENCE OF TEMPERATURE INCREMENT OF REFRACTIVE INDEX OF As–S GLASSES

Purpose. The purpose of this research was to expand the study of the effect of temperature on the optical properties of As_XS_{1-x} glasses and to compare the experimental data $dn/dT = f(\lambda)$ with those calculated using Wemple and Di-Domenico single effective oscillator model.

Methods. The refractive index was measured by a prism method. Plane parallel slabs with thicknesses of ~ 1 mm were cut from synthesized bulk samples. The sample prisms had refracting faces with areas of 5×10 mm and angles between them of $\sim 10^\circ - 15^\circ$. The refracting angles of the prisms were determined on a LOMO G-1.5 goniometer. The temperature was measured with a copper-constantan thermocouple to within ± 0.5 K. The error in the refractive index n over the entire observed spectral range was $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Results. The dispersion of the refractive index $n(\lambda)$ of As_XS_{1-x} glasses was studied in the concentration range from $X = 0.20$ to $X = 0.40$ of five samples in the temperature range from 80 to 370 K at wavelengths from 1.0 μm to 2.3 μm . The experimental results of $n(\lambda)$ of As_XS_{1-x} glasses were described in terms of the Wemple–DiDomenico single effective oscillator model. The expression of the spectral dependence of the temperature increment of the refractive index (dn/dT) is obtained, according to which the spectral dependence of this parameter was calculated.

Conclusions. Based on the experimental results, the concentration dependence of the refractive index are explained using the Lorentz-Lorentz formula. It is shown that dn/dT changes the sign in the region $\lambda \sim 0.96 \mu\text{m}$, which agrees with the experimental data. In the area of transparency of the studied materials, dn/dT is negative. It was concluded that temperature change of the refractive index for As-S glasses depends mainly on the electron-phonon interaction, the magnitude of which decreases with increasing sulfur concentration.

Keywords: glassy, synthesis, refraction, refractive index, single-oscillator model, energy of electronic oscillator, dispersion energy, temperature.

REFERENCES

- [1] Rosola, I.Y. (1985), Investigation of the structure of glassy semiconductors of the Ge-As-S-I system using IR and Raman spectroscopy: Author's thesis [Issledovaniye struktury stekloobraznykh poluprovodnikov sistemy Ge-As-S-I metodami IK- i KR- spektroskopii: avtoref. dis. ... Kand. fiz.-mat. Nauk], Kishinev, 20 p.
- [2] Puga, P. P., Maslyuk, V. T., Rosola, et al. (1997), "Peculiarities of refractive index temperature dispersion of Ge-As-S-J glasses system", Opto-electronics Review, 1997(1), 43-46.
- [3] Shpak, I.I., Rosola, I.I., & Shpak, O.I. (2017), "Temperature Dependence of the Refractive Index of Glassy Alloys of the As_xS_{100-x} System", Journal of Applied Spectroscopy, 84(1), 140-143.
- [4] Rosola, I.I., Puga, P.P., Chepur, D.V. (1981), "The reduced density of vibrational states and structural features in glasses of the As-S system" [Privedennaya plotnost' kolebatel'nykh sostoyaniy i strukturnyye osobennosti v steklakh sistemy As-S], Complex semiconductors (pro-

duction, properties, application) [Slozhnyye poluprovodniki (polucheniye, svoystva, primeneniye)], Uzhgorod

- [5] Khiminets, V.V., Pynzenyk, V.P., Khiminets, O.V. (1982), New glassy semiconductors for optoelectronics [Novyye stekloobraznyye poluprovodniki dlya optoelektroniki], Prospect of the Exhibition of Economic Achievements of the USSR [Prospekt VDNKH SSSR], Uzhgorod, 7 p.
- [6] Khiminets, V.V., Pynzenyk, V.P., et.al (1983), “Chalcogenide glasses in the Ge-As-S-J system” [Khal’kogenidnyye stekla v sisteme Ge-As-S-J], Information leaflet on scientific and technological achievement [Informatsionnyy listok o nauchno-tekhnicheskom dostizhenii], Publishing house of Lviv INTI, Lviv, 4 p.
- [7] Rizak, V. M., Rizak, I.M., Semak, D.G. (2001) Functional Chalcogenide Semiconductors [Funktsional’ni khal’kohenidni napivprovodnyky], Transcarpathia, Uzhhorod, 152 p.
- [8] Puga, P.P., Kovach, D.Sh., Zuban, V.A., Borets A.N. (1984), “Temperature refractometric unit based on the optical dividing head ODG-10” [Temperaturnaya refraktometricheskaya ustanovka na baze opticheskoy delitel’noy golovki ODG-10], Metrological support of production and instrumentation [Metrologicheskoye obespecheniye proizvodstva i kontrol’no-izmeritel’naya tekhnika], Uzhgorod, P.43-47
- [9] Ioffe, B.T. (1974), Refractometric chemistry methods. 2nd ed. [Refraktometricheskiye metody khimii. 2-ye izd.], Chemistry, Leningrad, 400 p.
- [10] Moss, T. (1961), Optical properties of semiconductors [Opticheskiye svoystva poluprovodnikov], Foreign Literature Publishing House, Moskow, 304 p.
- [11] Batsanov, S.S. (1979), Structural refractometry [Strukturnaya refraktometriya], Vysshaya shkola, Moscow, 302 p.
- [12] Shileyka A.Yu., Brazjunas P.P (1960), “Temperature dependence of the refractive index of Sb₂Se₃ layers”, [Temperaturnaya zavisimost’ pokazatelya prelomleniya sloyev Sb₂Se₃], Proceedings of the Academy of Sciences Lit. SSR, Series B, 1 (21), 1960, 99-105.
- [13] Hilton, A. R., & Jones, C. E. (1967), “The thermal change in the nondispersive infrared refractive index of optical materials”, Applied optics, 6(9), 1513-1517.
- [14] Tsay, Y. F., Bendow, B., & Mitra, S. S. (1973), “Theory of the temperature derivative of the refractive index in transparent crystals”, Physical Review B, 8(6), 2688.
- [15] Rosola, I., Chobal, O., Rizak, V. (2019), “Effect of temperature on the reflective index dispersion of As_xS_{1-x} glasses” [Vplyv temperatury na dyspersiyu pokaznyka zalomlennya stekol As_xS_{1-x}], Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], Iss. 46, pp. 30–39
- [16] Wemple, S.H., Di Domenico, M. (1971), “Behavior of the dielectric constant in covalent and ionic materials”, Phys. Rev. B., V. 3, No. 4, pp.1338-1352.
- [17] Wemple, S.H. (1973), “Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glass”, Phys. Rev. B., V. 7, No. 8, pp. 3767-3777.
- [18] Tanaka, K. (1980), “Optical properties and photoinduced changes in amorphous As–S films”, Thin solid films, 66(3), 271-279.

- [19] Rosola, I.Y., Levko, I.V (2013), “The dispersion properties of glasses As_xS_{1-x} ” [Dyspersiyni vlastyvoli stekol As_xS_{1-x}], Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], Iss. 33, pp. 110–116
- [20] Mott, N. F., & Davis, E. A. (2012). Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford university press.
- [21] Závětová, M., Velický, B., & Vorlíček, V. (1982), “Index of refraction of the glassy As_xTe_{100-x} system”, Solar Energy Materials, 8(1-3), 33-39.
- [22] Turyanitsa, I.D., Yurkin, I.M., and Fedelelesh, V.I. (1989), “Size of Disclinations in the Vicinity of the Glass Transition Temperature of Alloys and Glasses in the As-S(Se) System” [Razmer diskliina vblizi temperatury steklovaniya splavov sistem As-S (Se)], Inorganic Materials [Ne-org. Mater.], Vol. 29, 1199–1201.

©Ужгородський національний університет