

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
Ужгородський національний університет

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
Ужгородський національний університет

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Петрецький Степан Віталійович

УДК 621.315.592:539.213

ДИСЕРТАЦІЯ
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ШИРОКОЗОННИХ
ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ ПРИ ЗМІНІ ЛОКАЛЬНОЇ КООРДИНАЦІЇ ТА
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ВИСОКОЗВ'ЯЗНИХ ПЛІВОК ДЛЯ ПРОМЕНЕВОЇ
ОПТИКИ

01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків.

10 Природничі науки.

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

Науковий керівник **Міца Володимир Михайлович**,
доктор фізико-математичних наук, професор.

Ужгород – 2017

АНОТАЦІЯ

Петрецький С. В. Низькотемпературна теплопровідність широкозонних халькогенідних стекол при зміні локальної координації та характеристика високозв'язних плівок для променевої оптики. – *Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.*

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Ужгородський національний університет, Ужгород, 2017.

Дисертація 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 променевої оптики.

В оглядовій частині роботи 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». Наведено відомості про виникнення надлишкових низькочастотних коливань та піку густини коливних станів у некристалічних матеріалах. Також розглянуто питання, що стосується координаційної залежності пружних модулів, фізичних властивостей і зв'язності матриці структури стекол у рамках топологічно-кластерної концепції Торпа–Філіпса.

Дисертаційна робота виконана на основі комплексу передових методик з дослідження структури, складу та властивостей халькогенідних некристалічних напівпровідників. 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 пробою плівок. Коефіцієнт теплопровідності та залежність $k(T)$ у діапазоні гелієвих температур вимірювалися динамічним методом.

Виявлено, що із зростанням середнього координаційного числа $z=3y+2(100-y)$ зростає рівень теплопровідності в стеклах As_yS_{100-y} . При фіксованій температурі, зростання z супроводжується зсувом низькочастотного (бозонного) максимуму в стеклах As_yS_{100-y} у високочастотну область спектра від 19 см^{-1} ($z=2,1$) до 26 см^{-1} ($z=2,4$) зі зниженням інтенсивності низькочастотного максимуму. Збільшення значення коефіцієнта теплопровідності корелює зі зростанням швидкості ультразвуку і узгоджується з положеннями топологічно-кластерної концепції – про зростання зв'язності структури стекол внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одномірних кластерів у шарувато-ланцюгові при наближенні до складу $As_{40}S_{60}$, $z=2,4$, (перехід $1D-2D$). Дослідження $k(T)$ стекол розрізу $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$ показало, що при 100 К найбільше значення $k=0,084\text{ (Вт/К}\times\text{м)}$ має склад $(As_2S_3)_{20}-(GeS_2)_{80}$ у порівнянні з $c\text{-}GeS_2$ – $k=0,080\text{ (Вт/К}\times\text{м)}$. Для $c\text{-}Ge_2S_3$ – $k=0,098\text{ (Вт/К}\times\text{м)}$. Дослідження координаційної залежності імпульсної променевої стійкості стекол розрізу $(As_2S_3)-(GeS_2)$ показали, що найкращі значення притаманні для складу $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$ при значенні $x=10-20\%$. Таким чином, при введенні невеликої кількості $c\text{-}As_2S_3$ у матрицю структури $c\text{-}GeS_2$ вона зшиває структуру, а при $x>20\%$ починають виникати нанокристалічні включення реальгару та парареальгару, які розрихляють матрицю структури одночасно, понижуючи пружні модулі, теплопровідність і променеву стійкість.

У роботі описується явище гістерезису низькотемпературної залежності $k(T)$, вперше виявлене в стеклах. Гістерезис проявляється у процесі дослідження залежності $k(T)$ $c\text{-}As_2S_3$ при охолодженні зразка з подальшим нагріванням у температурній області від 11 до 60 К зі швидкістю $v_2=6,9\times 10^{-3}\text{ К/с}$ після охолодження з $v_1=6,4\times 10^{-3}\text{ К/с}$. На різницевих спектрах ($k(T)$ -нагрівання мінус $k(T)$ -охолодження) енергетичне положення максимуму $\Delta k(T)$ добре узгоджується з положенням максимуму «бозонного піку» в $c\text{-}As_2S_3$ у шкалі $g(\omega)/\omega^2$. При

дослідженні $\Delta k(T)$ у процесі охолодження було зафіксоване і раніше відоме для стекол «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 $k(T) \approx \text{const}$: 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 $c\text{-}As_2S_3$ 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 см^{-1}).

Також зафіксовано гістерезис $k(T)$ при охолодженні та нагріванні бінарного $c\text{-}Ge_2S_3$ зі швидкістю $v_3 = 8,3 \times 10^{-3}$ 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 $c\text{-}As_2S_3$ (3,6-10,7 К). Різницевий спектр $\Delta k(T)$ в $c\text{-}Ge_2S_3$ відносно $\Delta k(T)$ $c\text{-}As_2S_3$ також зсунутий в область більших енергій. Таке зміщення корелює із високочастотним зміщенням бозонного максимуму ν_B ($c\text{-}Ge_2S_3$), ν_B ($c\text{-}Ge_2S_3$) = 33 см^{-1} порівняно з ν_B ($c\text{-}As_2S_3$) = 26 см^{-1} . Дослідження залежності $k(T)$ $c\text{-}Ge_2S_3$ при зменшенні швидкості нагрівання і охолодження в 2,5 рази від $v_3 = 8,3 \times 10^{-3}$ до $v_4 = 3,3 \times 10^{-3}$ К/с показали, що гістерезис $k(T)$ в області гелієвих температур в $c\text{-}Ge_2S_3$ 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, As₂S₃-GeS₂, Ge-S корелює із збільшенням швидкості ультразвуку і пружних сталих 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 As₂S₃-GeS₂-Ge₂S₃, As-Ge₂S₃.

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

ANNOTATION

Petreckii S.V. Low-temperature thermal conductivity of wide-bandgap chalcogenide glasses at changing the local coordination and characterization of films with a high connectivity for ray optics. – *Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.*

Thesis for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences on the specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – Uzhhorod National University, Uzhhorod, 2017.

The dissertation is devoted to the complex study of the concentration (coordination) characteristics of the temperature dependence of the thermal conductivity $k(T)$ in wide-bandgap chalcogenide glasses at a temperature interval of 2.5 to 100 K, for finding composition of glasses with high thermal conductivity and a high connectivity of structural matrixes for ray optics.

In the part of review is the brief information about the low-temperature thermal conductivity of non-crystalline materials, containing so-called universal anomalies of dependences of $k(T)$ in the region of helium temperatures. Examples of deviations from the universal anomalies of $k(T)$ of some chalcogenide glasses in the area of “plateau” are considered. Information is given about the occurrence of excessive low-frequency vibration and the peak density of state in non-crystalline materials. Also, the some question concerning the coordination dependence of elastic modules, physical properties and connectivity of the matrix of the 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 studying the structure, composition and properties of chalcogenide glassy semiconductors. In particular, the study of the structure of chalcogenide non-crystalline semiconductors was carried out using Raman spectroscopy. The study of the percentage atomic composition 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 μm and duration of impulse, $\tau = 40$ ns. The coefficient of thermal conductivity and the dependence $k(T)$ in the range of helium temperatures were measured by the stationary method.

It was found that the growing of the mean coordinating number $z = 3y + 2 (100-y)$ leads to increasing of the thermal conductivity in $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$ glasses. At a fixed temperature, the growing of z is accompanied by a shift of the low-frequency (boson) maximum in $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$ glasses in the high-frequency region of the spectrum from 19 cm^{-1} ($z = 2.1$) to 26 cm^{-1} ($z = 2.4$) with the lowering of the low-frequency maximum intensity. The increase in the value of the coefficient of thermal conductivity correlates with the increasing of the ultrasound velocities and is in frame of the topological-cluster concept. The increase in the connectivity of the structural matrixes of glasses $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$ with increasing z and adding arsenic is a result of increasing of cross-linking of one-dimensional 1D clusters (chains) to the 2D layered-chain clusters when composition is approaching to the $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $z = 2.4$ (1D-2D transitions). The study of $k(T)$ glasses along line $(\text{As}_2\text{S}_3)_x (\text{GeS}_2)_{100-x}$ has showed that at 100 K the greatest value $k=0.084$ (W/K $\times$ m) has the composition $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20} (\text{GeS}_2)_{80}$ compared to glass $g\text{-GeS}_2$ - $k=0.084$ (W/K $\times$ m). For $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$ at same temperature - $k=0.098$ (W/K $\times$ m). Investigation of the coordination dependence of the laser threshold damage along sections (line) As_2S_3 - GeS_2 has shown that the highest values is for composition $(\text{As}_2\text{S}_3)_x (\text{GeS}_2)_{100-x}$ at $x = 10\text{-}20\%$. Thus, with the adding of a small fraction ($x = 10\text{-}20\%$) of $g\text{-As}_2\text{S}_3$ (in mol. %) into the the $g\text{-GeS}_2$ in such ternary glass is appears a cross-links structure. At $x > 20\%$ in ternary glasses $(\text{As}_2\text{S}_3)_x (\text{GeS}_2)_{100-x}$ nanocrystalline inclusions of reagar and parareaggar appears that breaks 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 $g\text{-As}_2\text{S}_3$ $k(T)$ 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. On 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 $g\text{-As}_2\text{S}_3$ on the scale

$g(\omega)/\omega^2$. During studying of $k(T)$ dependence of $g\text{-As}_2\text{S}_3$ was confirmed the existents of “plateau” whose length ranges from 3.6 to 10.7 K. The quantum-mechanical theoretical calculations of low-frequency of the As_nS_m clusters vibrations showed that the quasi-localized vibrations arise with the gradual rigid fixation of the $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}$ ring and placed in the “plateau” region, where $k(T) \approx \text{const}$: 7.7 cm^{-1} (1 fixation); 4.8 cm^{-1} (2 fixings); 2.0 cm^{-1} (3 fixings); 3.7 cm^{-1} (4 fixings). Such vibrations can serve as a source of resonant scattering of phonons and cause a known universal weak dependence $k(T)$ in the area of the “plateau”.

The dependence $k(T)$ in $g\text{-As}_2\text{S}_3$ above “plateau” from 10.7 to 111 K shows a linear 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 show that the contribution to the dependence $k(T)$ above the “plateau” and “boson peak” are made torsional type vibrations of ring, closed and branched As_nS_m clusters, starting from energies (frequencies) of 1 meV (8 cm^{-1}).

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

The jumps of the numerical values of the thermal conductivity $k(T)$ at a fixed temperature value in the glasses of As-S, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge-S systems correlates with mean

coordination number (z) increasing of the ultrasound velocities and elastic constants and 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: $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Ge}_2\text{S}_3$, $\text{As-Ge}_2\text{S}_3$.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Petretskyi S. Structural studies of flash evaporated a-Ge₂S₃ thin films nano layers by high resolution X-ray- and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy / S. Petretskyi, R. Holomb, V. Mitsa, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, V. Loja // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. – 2013.–Issue 34. – P. 80-85.
2. Vladimir Mitsa. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated a-Ge₂S₃ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Oleksandr Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimír Matolín, Kevin C. Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskyi, Sára Tóth // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 401. – P. 258-262. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.020
3. Петрецький С. Синхротронні фотоелектронні спектри, склад та локальна координація атомів в плівках Ge₂S₃ при введенні миш`яку / С.Петрецький, В. Міца, Р. Голомб, О. Кондрат, Н. Попович, Є. Боркач, А. Мартон, М. Вереш, О. Чік // Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences. – 2015. – Issue. 41, III (5). – P. 73-76.
4. 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.
5. Міца В. Пружні модулі, Раманівські спектри та теплопровідність в халькогенідних стеклах системи Ge-As-S / В. Міца, С. Петрецький, О. Феєр, Р. Голомб, В. Ткач // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2015. – № 37. – С.98-103.
6. Міца В. Низькотемпературна теплопровідність і бозонний пік в склоподібному c-As₂S₃ / В. Міца, О. Феєр, С. Петрецький, Р. Голомб, В. Ткач // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2016. – № 39. – С. 26-31.
7. Mitsa V. Luminescence, Raman and synchrotron XPS study of amorphous Ge₂S₃ based films / V. Mitsa, M. Ivanda, O. Gamulin, R. Holomb, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, S. Petretskyi, N. Tsud, V. Matolin, K. C. Prince // Proceedings of the 36th International Convention on Information and Communication

- Technology, Electronics and Microelectronics(MIPRO-2013), Opatija, Croatia.– 20-24 May2013. – P. 34 – 39.
8. MitsaV. 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. Tkac, P. Ihnatolia and A. Laver // *Nanoscale Researhc Letters* / **Published:** 10 May 2017 (online). DOI 10.1186/s11671-017-2125-6.
 9. Голомб Р. М. Раман спектри, першопринципні розрахунки і структура середнього порядку модифікованих оптичних стекл 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 р.
 10. Петрецький С. В. Синхротронні та рентгенофотоелектронні спектри, вміст та локальне оточення атомів в плівках $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ для широкосмугової 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.
 11. 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.
 12. Mitsa Vladimir. Surface characterization of flah 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 // 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania. – 24-28 June, 2013.
 13. Mitsa Vladimir. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Olexander Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolin, Kavin Prince, Gabor Lovas,

Stepan Petretskyi, Sara Toth // 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda, Trento, Italy. – 7-12 Jule, 2013.

14. 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. – 30.09-04.10.2013р. – С. 23 – 24.
15. 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, Мукачево. – 14-15 травня 2015р. – С. 346 – 348.
16. Mitsa V. Influence nanphase realgar inclusion on photoaging and thermoconductivity of g-As₂S₃ 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 Том1. Україна, Мукачево. – 14-15 травня 2015р. – С. 348 – 350.
17. Фегер О. Взаємозв'язок пружніхмодулів, Раман спектрів та теплопровідності в широкозонних халькогенідних стеклах / О. Фегер, 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.
18. Mitsa V. Photo-degradation processes and thermoconductivity in technologically modifiedg-As₂S₃ 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.

19. 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.
20. 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.
21. 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 // Тезидоповідей: «7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників». Дніпро, Україна. – 26-30 вересня, 2016. – С. 82 – 83.
22. Petretskyi S. Low temperature thermal conductivity of glassy g- As_2S_3 and g- Ge_2S_3 / S. Petretskyi // The 6th Seminar «Properties of ferroelectric and super ionic systems». Uzhhorod, Ukraine. – 17-18 November, 2016. – P. 42 – 43.
23. Міца В. Порівняльний аналіз низькотемпературної теплопровідності та і положення бозонного піку в c- As_2S_3 та c- Ge_2S_3 / В. Міца, О. Фегер, С. Петрецький, Р. Голомб, А. Мартон, В. Ткач // International conference of young scientis tand post-graduate «IEP-2017», Institute of Electron Physics of Ukrainian Academy of Sciences, Uzhgorod, Ukraine. – 23-26 May, 2017. – P. 129 – 130.

Зміст

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1 Теплові властивості твердих тіл	26
1.1 Теплопровідність в упорядкованих і неупорядкованих твердих тілах	26
1.2 Низькочастотні коливання у некристалічних твердих тілах	35
1.3 Механістична модель координаційної залежності пружних модулів і зв'язності матриці структури стекол	39
Висновки до розділу 1	39
РОЗДІЛ 2 Методика експериментальних і теоретичних досліджень	40
2.1 Особливості синтезу стекол та підготовка зразків для спектральних досліджень	40
2.2 Методика вимірювання раманівських спектрів	40
2.2.1 Низькочастотна раманівська спектроскопія	40
2.2.2 Мікрораманівська спектроскопія	42
2.3 Методика досліджень лазерного пробою плівок	42
2.4 Особливості теоретичних розрахунків низькочастотних коливних спектрів кластерів $As(Ge)_nS_m$	44
2.5 Особливості дослідження концентраційного профілю елементів плівок методом вторинної іонної мас-спектроскопії	46
2.6 Методика досліджень рентгенофотоелектронних спектрів	47
2.7 Методика дослідження синхротронних рентгенофотоелектронних спектрів	49
2.8 Методика дослідження теплопровідності	50
Висновки до розділу 2	53
РОЗДІЛ 3 Низькотемпературна теплопровідність, ближній	54

порядок та бозонний пік у широкозонних стеклах системи As-Ge-S

3.1 Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол бінарної системи As-S вище «плато»	54
3.2 Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол «стехіометричного» розрізу As_2S_3 - GeS_3 вище «плато»	59
3.3 Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол системи Ge-S вище «плато»	63
3.4 Гістерезис низькотемпературної теплопровідності і бозонний пік в склоподібному c - As_2S_3	69
3.4.1 Розрахунки низькочастотних раманівських спектрів кластерів As_nS_m , точково зв'язаних з матрицею структури	75
3.5 Гістерезис низькотемпературної теплопровідності і бозонний пік у склоподібному c - Ge_2S_3	79
Висновки до розділу 3	85
РОЗДІЛ 4 Профіль розподілу елементів, склад і ближній порядок у поверхневих і приповерхневих шарах високозв'язних плівок системи Ge-As-S для променевої оптики	86
4.1 Вступні зауваження	86
4.2 Теплопровідність стекол системи Ge-As-S при кімнатній температурі, товщинна залежність променевої стійкості і профіль розподілу елементів плівок на їх основі	87
4.3 Визначення атомарного складу плівок $\text{As}_5(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{95}$ за допомогою синхротронних та ретгенофотоелектронних спектрів	89
4.4 C1s та O1s спектри та локальна координація атомів вуглецю і кисню у плівках $\text{As}_5(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{95}$	94
4.5 S2p спектри та локальна координація атомів сірки у плівках $\text{As}_5(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{95}$	100
4.6 Ge3d спектри та локальна координація атомів германію у плівках $\text{As}_5(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{95}$	102
Висновки до розділу 4	109

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ	110
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	113
Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	129
ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ	
ДИСЕРТАЦІЇ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НТТ – некристалічні тверді тіла;

ГКС – густина коливальних станів;

НЧ – низькочастотна;

ІЧ – інфрачервоній;

ХС – халькогенідні стекла;

СТМ – стандартна тунельна модель.

ВСТУП

Обґрунтування теми дослідження. 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 енергій 2-10 меВ (3-30 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 стекол у масштабах середнього порядку [16, 19, 21, 23]. Топологічно-кластерна концепція [25] дає можливість розглядати еволюцію фізичних властивостей стекол 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 дисертаційної роботи.

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

Дисертаційна робота виконана згідно з програмами науково-дослідницьких робіт 2012–2016 років на кафедрі твердотільної електроніки та інформаційної безпеки та в Науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету відповідно з плановими завданнями:

1. Проект МОН України ДБ-821 «Нелінійно-оптична абсорбція світла та

енергетична структура фотонних стекел при зміні локального оточення атомів», № 0113U002364.

2. Проект МОН України ДБ-842 «Процеси формування моношарів та нанофазне структурування в склоподібній матриці графеноподібних двохвимірних халькогенідів миш'яку та германію», № 0115U001094.

3. Проект МОН України ДБ-843 «Емісійна спектроскопія стимульованих поліморфних перетворень і приповерхневого окиснення в матеріалах халькогенідної фотоніки», № 0115U001095.

Метою дисертаційної роботи є вивчення впливу перебудови структури ближнього порядку при зміні складу на низькотемпературну теплопровідність $k(T)$ і положення «бозонного піку» в ХС системи Ge-As-S та 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 -As₂S₃ і c -Ge₂S₃ та в стеклах систем As-S, As₂S₃-GeS₂, Ge-S.
- 2) Узагальнити концентраційну (координаційну) залежність та дослідити положення «бозонного піку» в залежності від топологічної зв'язності структури, середнього координаційного числа стекел системи As-S, As₂S₃-GeS₂ та Ge-S.
- 3) Розрахувати низькочастотний коливальний спектр кільцевих 12-членних кластерів зі с.о. AsS_{3/2}, 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_nS_m, Ge_nS_m.
- 5) Дослідити концентраційну (координаційну) залежність теплопровідності стекел As-S, As₂S₃-GeS₂ та Ge-S. На основі цих даних вибрати високозв'язні композиції

халькогенідних стекол з максимальною теплопровідністю, що перспективні для силової оптики.

- б) 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 загальновизнаних експериментальних і теоретичних методик досліджень. Зокрема:

- на даних дослідження теплопровідності на установці «Система вимірювання фізичних властивостей» (PhysicalPropertyMeasurementSystem (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 K) теплопровідності халькогенідних стекол As_2S_3 для режимів охолодження $v_1=6,4 \times 10^{-3}$ K/с, нагріву $v_2=6,9 \times 10^{-3}$ K/с.
3. На прикладі халькогенідних стекол Ge_2S_3 встановлено вплив релаксації структури на явище гістерезису теплопровідності. Явище гістерезису $k(T)$ при охолодженні / нагріванні зі швидкостями $v_3=8,3 \times 10^{-3}$ K/с зникає при швидкості охолодження / нагрівання $v_4=3,3 \times 10^{-3}$ K/с. Зменшення швидкості охолодження / нагрівання забезпечує релаксацію метастабільних станів у $c-Ge_2S_3$.
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 розпорошення і склади на основі високозв'язних стекол з високою теплопровідністю для формування променевостійких оптичних покриттів з малою перехідною областю «плівка–підкладка».

Обґрунтованість і достовірність результатів, викладених у дисертаційній роботі, забезпечена використанням комплексу сучасної апробованої експериментальної техніки, взаємодоповнюючих методик та методів вимірювання, підтверджується багаторазовим повторенням експериментів і відтворюваністю результатів на багатьох зразках та на аналогічних установках в інших наукових установах, а також узгодженням експериментальних результатів з теоретичними, порівнянням з даними інших авторів, де це було можливо.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав участь у виборі теми та постановці задач, які були вирішені в дисертації. Він провів пошук, аналіз та систематизацію літературних даних по стану вивчення низькотемпературної теплопровідності в стеклах, природи низькочастотного максимуму, сучасних топологічно-кластерних концепцій опису координаційних залежностей структури стекол. Особисто здійснив вимірювання теплопровідності зі зміною потужності нагрівника та фіксованим часом охолодження/нагрівання зразків. Безпосередньо ним підготовлено (шліфовка, поліровка) зразки до вимірювань теплопровідності та низькочастотних спектрів. У роботах [1-4, 7], які опубліковані у фахових виданнях та матеріалах конференцій [9-14] автору належить переважна частина проведених досліджень спектрів та розрахунків відсоткового атомарного складу напилених плівок, експериментальний розрахунок структурних одиниць, що входять до складу плівки, інтерпретація отриманих результатів вимірювань та обговорення висновків. У роботах, опублікованих у фахових виданнях [5, 6, 8] та матеріалах конференцій

[15-21], дисертантом проведено основну частину математичної обробки результатів, йому належить провідна роль в інтерпретації проведених ним досліджень низькотемпературної теплопровідності халькогенідних стекол системи Ge-As-S. У [8] спільно з доц. Голомб Р.М. здійснено квантово-механічні розрахунки коливного спектра кільцевих кластерів. Рентгенофотоелектронні та синхротронні рентгенофотоелектронні спектри наведені у роботах [1-14], знімалися доц. Голомбом Р.М. та доц. Кондратом О.Б на синхротроні Elettra, Трієстр, Італія. Дисертант брав участь в обговоренні, інтерпретації одержаних результатів, оформленні матеріалів для публікацій та їх написанні. Робота [22] виконана автором одноосібно. Принципові положення, що захищаються, та висновки сформульовані дисертантом самостійно.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали роботи доповідались і обговорювались на таких конференціях і семінарах: 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», «СЕМСТ-5», Україна, Одеса, 4-8 червня 2012р. Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених «Нові перспективи: економіка, транспорт, інформаційні технології, екологія, редакторська та журналістська майстерність», Україна, Кременчук, 12-14 грудня 2012 р. Proceedings of the 36th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO-2013), Opatija, Croatia, 20-24 May, 2013, MIPRO 2013/MEET (Microelectronics, Electronics and Electronic Technology). Conference of Young Scientist and Post-graduate Student «IEP-2013», Institute of Electron Physics of Ukrainian Academy of Sciences, 21 Universitetska str., Uzhgorod, Ukraine, 20-23 of May 2013. Surface characterization of flash evaporated a-Ge₂S₃ films by high resolution synchrotron XPS // 6th international Conference On Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania, 24-28 of June, 2013. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated a-Ge₂S₃ films // 12th international Conference On the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda-Trento, Italy 7-12 June 2013. VI українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-6, Чернівці, Україна, 30.09-04.10.2013р. Міжнародна

науково-практична конференція: «актуальні проблеми наукового й освітнього простору в умовах поглиблення євроінтеграційних процесів». Збірник тез доповідей Том1. Україна, Мукачево, 14-15 травня 2015р. с.346-348. Міжнародна науково-практична конференція: «актуальні проблеми наукового й освітнього простору в умовах поглиблення євроінтеграційних процесів». Збірник тез доповідей Том1. Україна, Мукачево, 14-15 травня 2015р. с. 348-350. Conference of Young Scientist and Post-graduate Student «IEP-2015», Institute of Electron Physics of Ukrainian Academy of Sciences, 21 Universitetska str., Uzhgorod, Ukraine, 18-22 Of May 2015. International research and practice conference «NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS», Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015. International meeting: «Clusters and nanostructured materials(CNM-4)», Uzhhorod, Vodohraj, Ukraine, 12-16 October 2015. International research and practice conference «NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS», Lviv, Ukraine, 24-27 August 2016. Тези доповідей: «7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників». Дніпро, Україна, 26-30 вересня, 2016. The 6th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». Uzhhorod, Ukraine, 17 – 18 November, 2016; та на щорічних семінарах кафедри і на підсумкових конференціях професорсько-викладацького складу Ужгородського національного університету.

Публікації. Основні результати роботи опубліковані в 23 роботах, серед яких 7 наукових статей у фахових виданнях; 2 статті в матеріалах конференцій, що входять до наукометричних баз даних (Scopus), 13 робіт у збірниках тез доповідей конференцій, 1 – одноосібна.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, містить 75 рисунків, 13 таблиць та перелік цитованої літератури у кількості 133 найменування. Загальний обсяг дисертації становить 135 сторінок.

РОЗДІЛ 1

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 ΔQ – 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 α -кварцу [6], можна проілюструвати (рис. 1.1), що у кристалах теплопровідність в області криогенних температур зростає пропорційно T^3 , а досягши максимуму, зменшується по експоненті, а при $T \geq \Theta_D$ (Θ_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 SiO_2 відносно щодо 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 в стеклах для класу халькогенідних стекол (ХС) була необхідна очистка зразка від гідроксилу (рис. 1.2) [7].

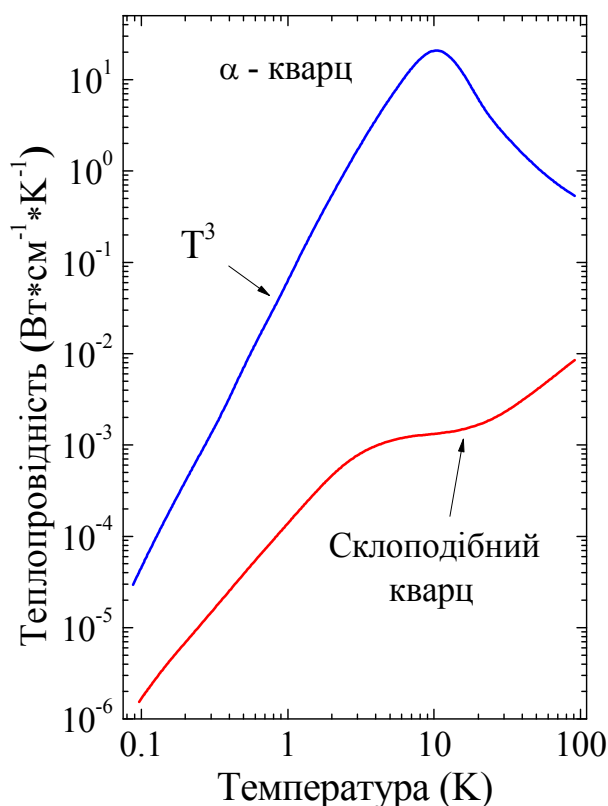


Рис. 1.1. Низькотемпературна теплопровідність кристалічного α -кварцу і некристалічного кварцу [18].

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). Такий надлишок над тепловими коливаннями в моделі 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 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_3$ було виявлено, що положення максимуму C_p/T^3 з ростом вмісту $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ 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 $c\text{-As}_2\text{S}_3$ демонструє широкий максимум [19]. Ця залежність має місце приблизно у тому ж

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 приблизно у тому ж температурному інтервалі, де і в

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).

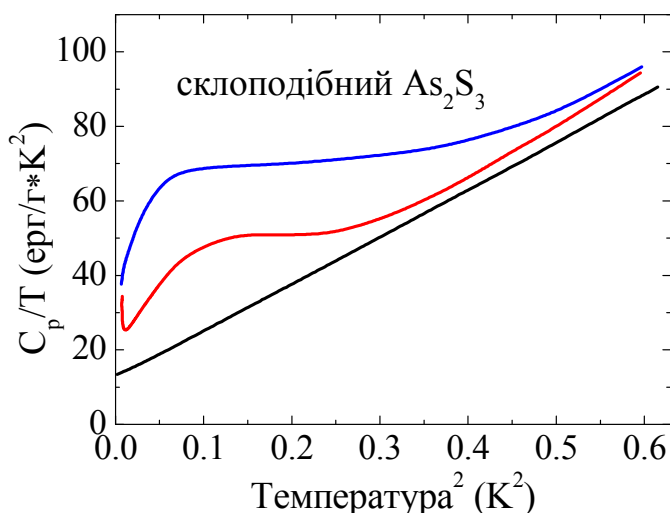


Рис. 1.2. Теплоємність нижче 1 К очищеного від гідроксилу склоподібного $c\text{-As}_2\text{S}_3$ (нижня крива) і залежно від ступеня очистки (дві верхні криві)[23].

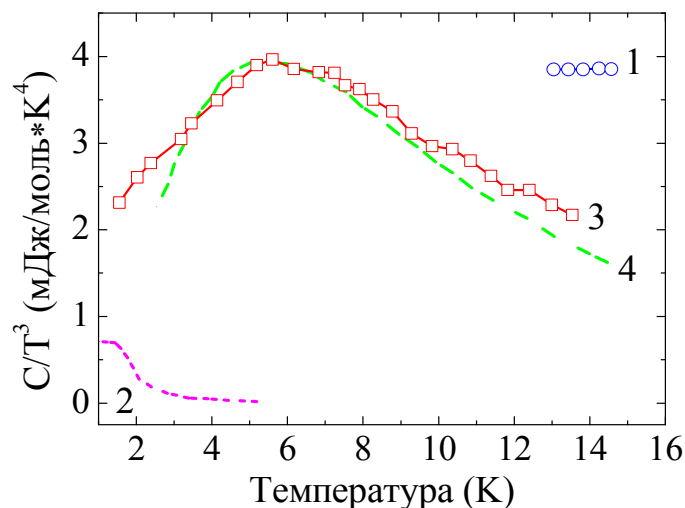


Рис. 1.3. Теплоємність $c\text{-As}_2\text{S}_3$ у шкалі $C_p/T^3 \sim T$: 1 – експериментальні дані; 2 – Дебаївська поведінка C_p/T^3 у кристалах; 3 – розрахунки у фоновно-фрактонній моделі; 4 – розрахунки при логнормальному розподілі частот у бозонному максимумі [27].

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 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_3$ було виявлено, що положення максимуму C_p/T^3 з ростом вмісту $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ зсувається в область вищих температур, а величина теплопровідності обернено пропорційна величині C_p (рис. 1.4) [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 стекол [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].

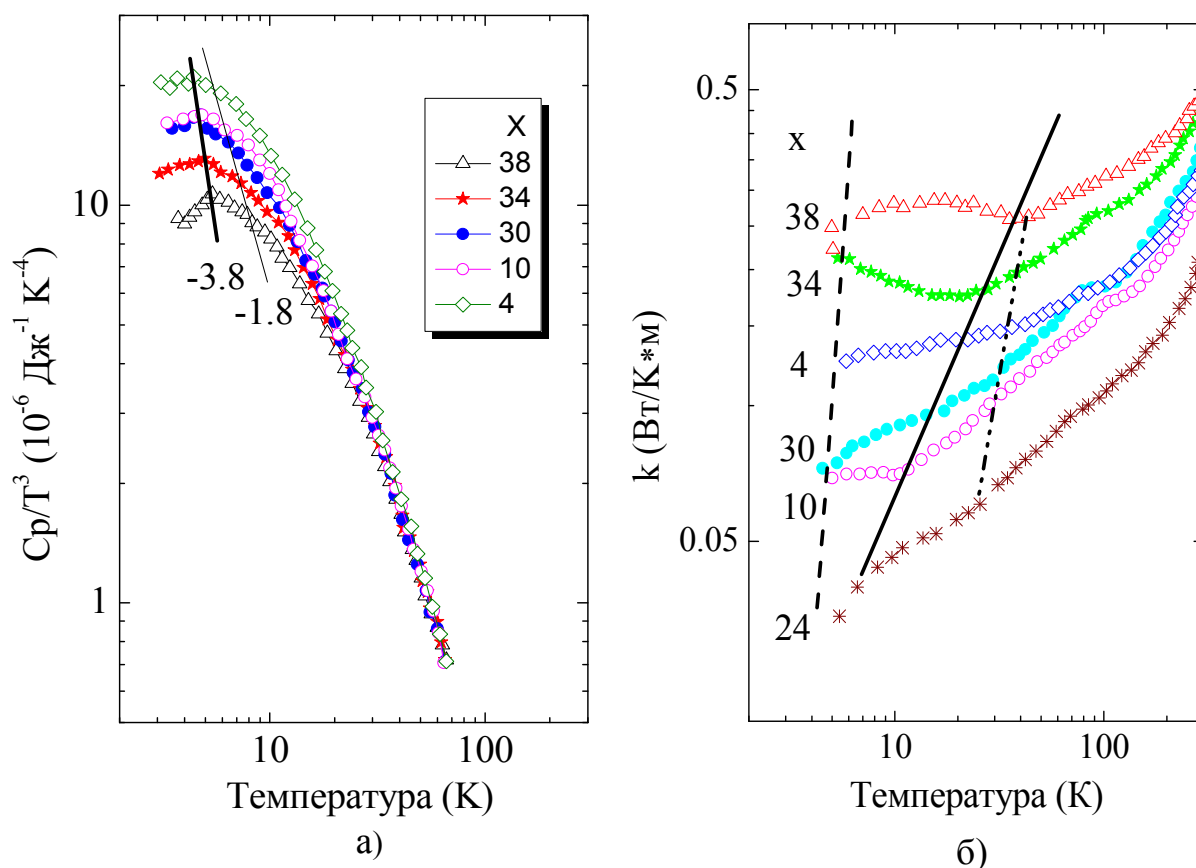


Рис. 1.4. Теплоємність стекл розрізу $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{100-x}$ в шкалі $C_p/T^3 \sim T$ (а) та теплопровідність (б), вміст Ge в стеклах представлений на вставці (а) та біля кривих (б) [20].

Ширина області «плато» в потрійних стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{100-x}$ виявилася композиційно чутливою (рис. 1.6) та з ростом вмісту Ge ця область розширювалася, а для складів з 34 та 38 ат.% Ge ця область трансформувалася у область з від'ємною «N-подібною» залежністю (рис. 1.4 (б) [20]. Розширення області «плато» спостерігалось і в оксидному склі $c\text{-SiO}_2$ при ущільненні (денситифікації) зразка і

причиню цього явища вважалось розвал кілець в матриці структури $c\text{-SiO}_2$ 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 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$, т.з термоелектричних класратах «clathrates» [28].

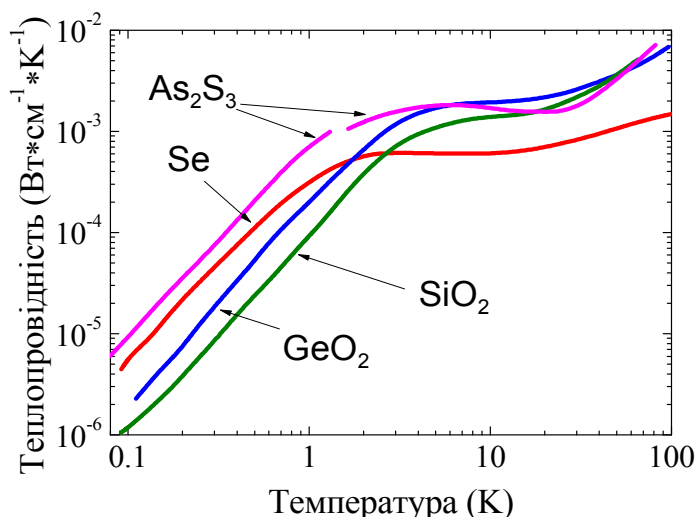


Рис. 1.5. Теплопровідність некристалічних матеріалів при температурі нижче 1 К і в області «плато»[8].

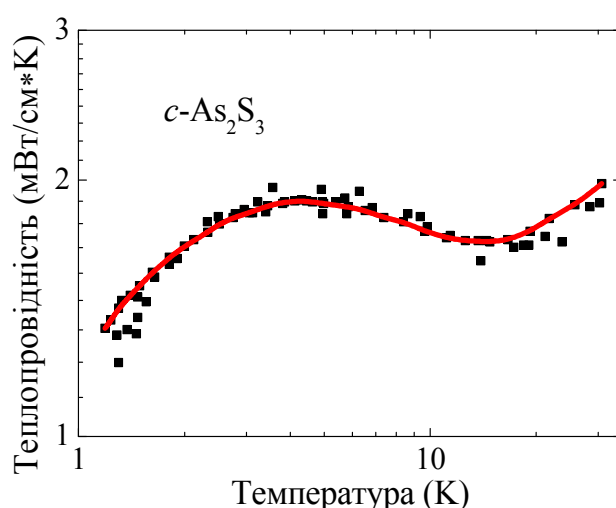


Рис. 1.6. Низькотемпературна теплопровідність $c\text{-As}_2\text{S}_3$ в області «плато»[7].

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 височастотних мод [28], а також резонансне розсіювання фононів на квазілокальних коливаннях [13, 29, 30]. Зупинимось детальніше на останній моделі [30, 31]. Автори вважають, що окремі атоми або група атомів точково зв'язані з основною жорсткою матрицею структури ХС і утворюють т.зв. «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 наближенні швидкості звуку до частоти квазілокальної моди переріз розсіювання в резонансі зростає. Природа утворення груп атомів і відповідно НЧ квазілокальних коливань є предметом

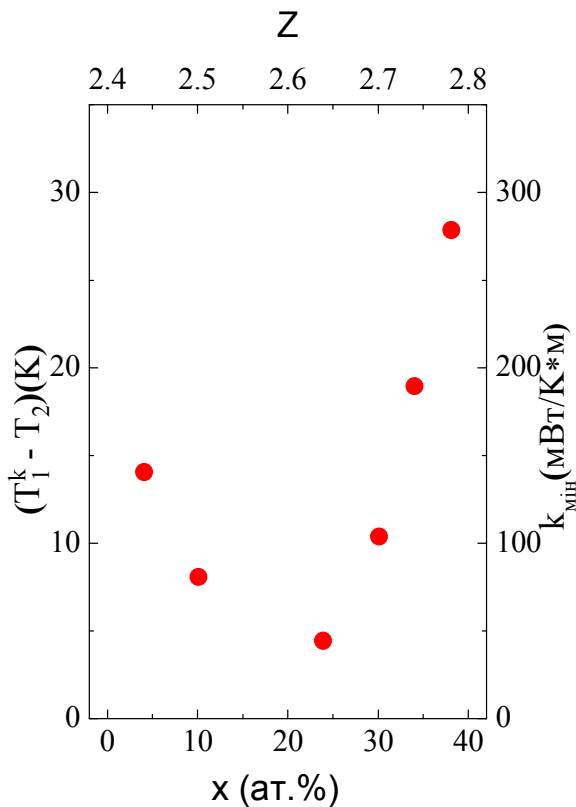


Рис. 1.7. Ширина області «плато» в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{100-x}$ залежно від вмісту Ge (T_1^k – температура при якій з'являється «плато», T_2 – при якій зникає) [24].

Вважається, що в області температур вище «плато» коливальні збудження у некристалічних матеріалах слабо локалізовані і такі «делокалізовані» коливання

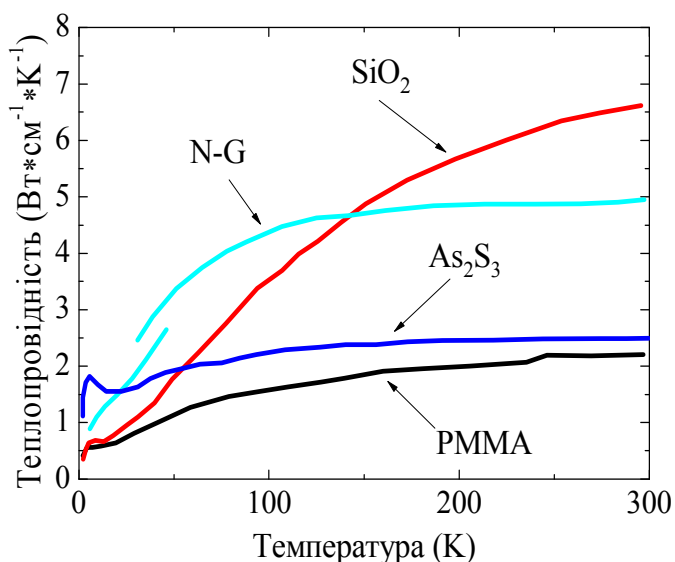


Рис. 1.8. Теплопровідність вище «плато» у некристалічних матеріалах (назву матеріалів наведено на рисунку) [19].

досліджень і може бути пов'язана з формуванням у матриці структури стеклокластерів [23, 31-36]. Частоти коливань різного типу ізолюваних кластерів, що можуть формувати середній порядок і роблять внесок у низькочастотні коливання $c\text{-As}_2\text{S}_3$, а також кластерів, кінцеві атоми яких насичені воднем, розглянуті у [35, 36].

В області ($T > 30$ K) вище «плато» теплопровідність в $c\text{-As}_2\text{S}_3$ і в інших матеріалах (рис. 1.5) близька до лінійної або монотонно зростає. При значеннях $T > 100$ K теплопровідність виходить на «насичення» (рис. 1.8).

були названі дифузонами (diffusons) [22]. На віддалі, близькій до довжини вільного пробігу, вони можуть мігрувати по сусідніх вузлах шляхом дифузії [22]. В іншій моделі [38, 39] вважають, що тепло-провідність вище «плато» може бути зумовлена шляхом термічно активованих стрибків і повинна збільшуватися про-порційно температурі ($k \propto T$).

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, 39], підтверджено спектроскопічними дослідженнями: інфрачервоним поглинанням [40], Раманівським розсіюванням [41-43], а також не пружним розсіюванням нейтронів [44]. Виявлений скачок ГКС стекол отримав назву «бозонний пік». У раманівських спектрах стекол у НЧ максимумі (бозонному піку (БП) зосереджено від 30 до 90% інтегрованої інтенсивності раманівського спектра (рис. 1.9) [45].

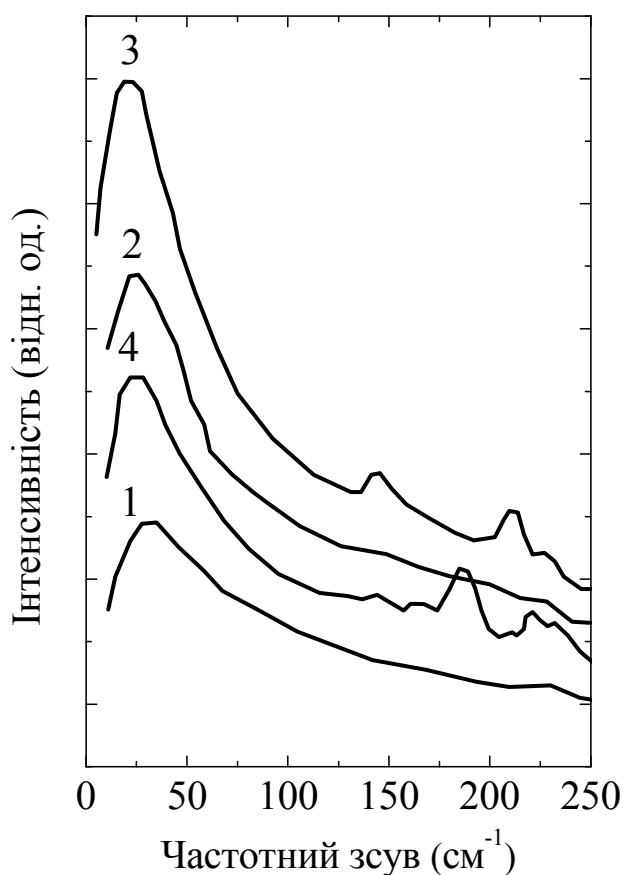


Рис. 1.9. Раманівські спектри чалькогенідних стекол: 1 – $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$; 2 – $\text{As}_{29,4}\text{S}_{70,6}$; 3 – $\text{As}_{22,1}\text{S}_{78,9}$; 4 – $\text{Hg}_7\text{As}_{40}\text{S}_{53}$ [45].

збільшенні вмісту германію (x) максимум НЧ піка зсувається у область більших частот (рис. 1.10) [48].

На першому етапі спектроскопічних досліджень стекол в моделі неперервної довільної сітки вважали, що спектральна форма бозонного піку є однаковою для різних стекол і не залежить від хімічного складу [9]. Пізніше в ХС системи $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ 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 $c\text{-As}_2\text{S}_3$, що має кристалічний аналог–кристал аури-пігмент [47]. Подібна ситуація відбувається і у стеклах системи $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$, при

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

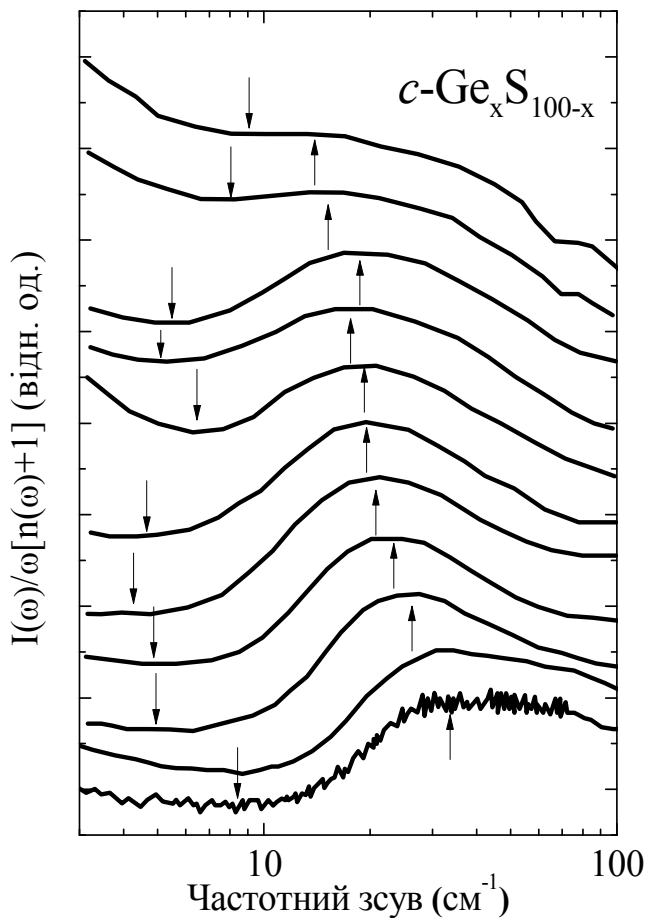


Рис.1.10. Нормалізований раманівський спектр стекол $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ різного складу. Максимум вказано стрілкою. Зверху вниз склад такий: $x=7$; 10; 15; 20; 25; 30; 33; 35; 37; 40; 42 [48].

Стоксівська інтенсивність раманівського розсіювання у невпорядкованих твердих тілах може бути записана як [49, 55]:

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

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

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].

теплоємності з даними частотної залежності $C(\omega)$ по нейтронному розсіюванню [17] дозволило визначити густину 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; 2σ – 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]:

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

де δf_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; δP_{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 розміром 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]:

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

де $\omega_{\max}^{HH}$ – частотний зсув БП у HH конфігурації; $\bar{V}$ – середнє значення поперечної v_t і повздовжньої 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, 39]. Так, в [39] 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, 50] 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]:

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

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 одновірних кластерів, матриця структури скла проходить через фазовий перехід і утворена двовірна сітка зв'язків стає перколяційною. Такий поріг перколяції, коли середнє значення координаційного 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).

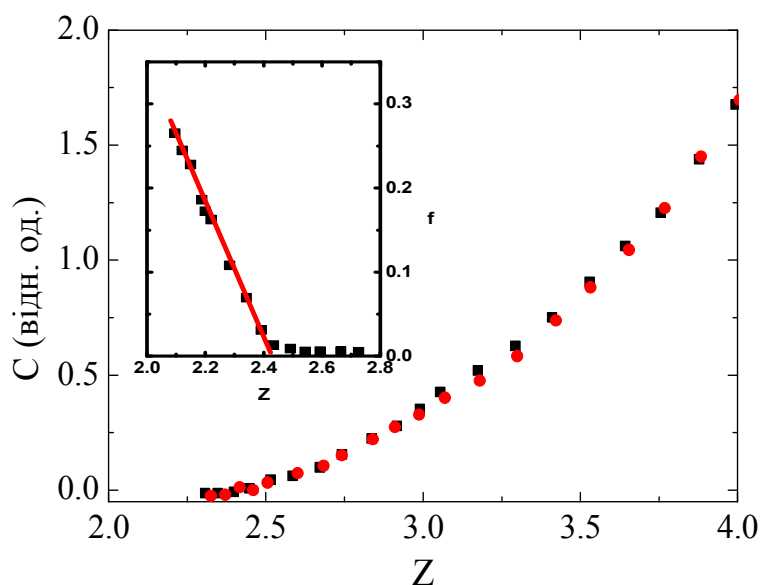


Рис. 1.11. Залежність пружних модулів у халькогенідних стеклах у моделі Торпа – Філіпса [25, 50]; на вставці показано залежність від частки гнучких (floppy) коливних мод.

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 одновірна матриця структури ($D=1$, де D – розмірність матриці структури). При введенні As або Ge одновірні ланцюжки стають перехресно пов'язаними, відбувається трансформація структури від $D=1$ до $D=2$ [50]. При $z=2,67$, $D=2$ і шаруваті двовірні елементи структури скла типу $c\text{-GeS}_2$, стають стабільними в тривірному просторі [26, 50]. Кількість атомів, які містяться в одиницю площі, стає максимальною.



Рис. 1.12. Моделі жорсткості структури [34].

При подальшому зростанні z матриця структури стекел 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 стекел перший гострий дифракційний пік 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].

Висновки до розділу 1

1. Проведено короткий огляд стану проблеми опису процесів теплопереносу в некристалічних твердих тілах.
2. Окреслена проблема взаємозв'язку бозонного максимуму і кріогенних аномалій в некристалічних твердих тілах.
3. Наведено короткий аналіз моделі динамічної стійкості в некристалічних напівпровідниках залежно від середньої координації.
4. Наведені теоретичні підходи, а також моделі для аналізу аномалій теплопровідності в некристалічних твердих тілах.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І 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 насипалися 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_2 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 стекол 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 M10 і M5.

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.

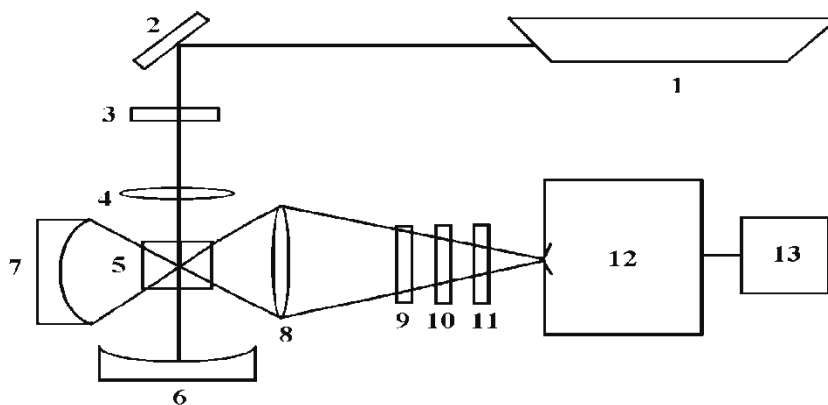


Рис. 2.1. Схематичне представлення ДФС-24 для дослідження низькочастотних раманівських спектрів [58]:

- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| 1 – джерело збудження; | 8 – фокусуючий об’єктив; |
| 2 – поворотне дзеркало; | 9 – світлофільтр послаблення |
| 3 – інтерференційний | лазерної лінії; |
| світлофільтр; | 10 – поляризатор; |
| 4 – фокусуюча лінза; | 11 – деполаризуючий 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 $\lambda_{30}=632,8$ 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 одноґратковому режимі у комбінації з голографічним відрізаючим фільтром, для вимірювання широкого енергетичного інтервалу, так і у різницевого подвійно- або потрійноґратковому режимах для вимірювань спектра, що прилягає до лазерної лінії (рис. 2.2).

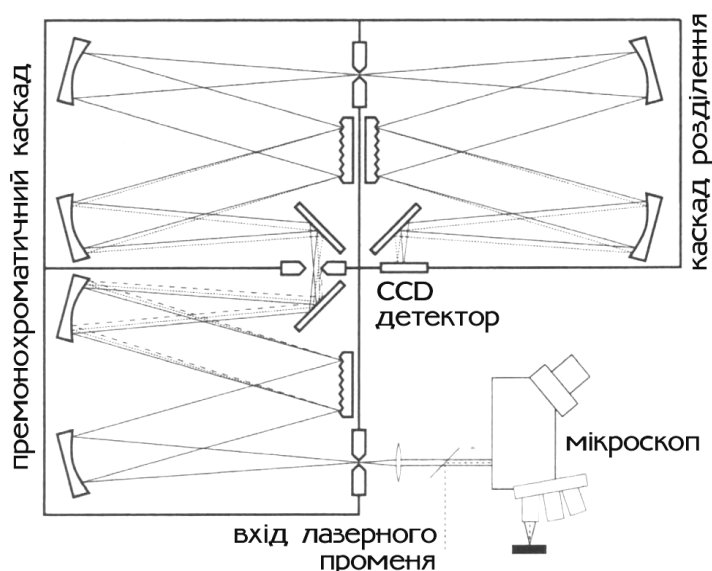


Рис. 2.2. Схема триграткового спектрометра DILOR-XY800 [59].

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'єтивів (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 [60].

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 розпорошення 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].

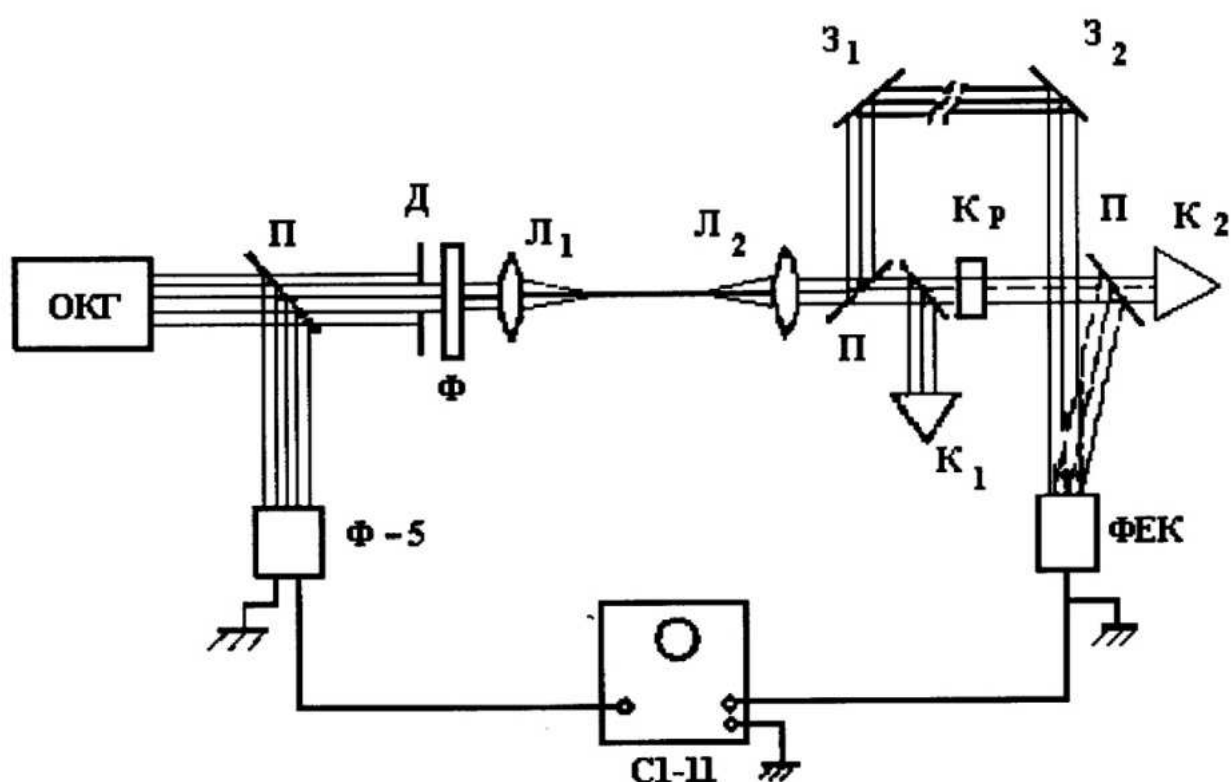


Рис. 2.4. Блок-схема установки для вимірювання порогів імпульсного лазерного пробою плівок [50]:

- П – відвідна пластинка;
- Д – діафрагма;
- Ф – нейтральні світوفільтри;
- Ф-5 – вакуумний фотоелемент для запуски розгортки осцилографа;
- К₁, К₂ – калориметри;
- Кр. – досліджуваний зразок (кристал, скло або плівка);
- З₁, З₂ – дзеркала оптичної затримки;
- Л₁, Л₂ – лінзи;
- С₁₋₁₁ – швидкісний осцилограф;
- ФЕК – коаксіальний фотоелемент.

2.4 Особливості теоретичних розрахунків низькочастотних коливних спектрів кластерів $\text{As}(\text{Ge})_n\text{S}_m$

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 стекл. 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 [66]. 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 $c\text{-As}_2\text{S}_3$ проводилось з використанням кластерного наближення [35]. При моделюванні вихідної структури кластерів для проведення квантово-механічних розрахунків проводився аналіз структури As_2S_3 у кристалічному стані. Відомо, що базовим структурним елементом цього матеріалу є пірамідальні структурні одиниці (с. о.) – AsS_3 . Також в [35] показано, що коливний спектр одиничної пірамідальної с. о. не містить низькочастотних складових в розрахованому спектрі. Подальше збільшення розміру фрагментів структури As_2S_3 приводить до зростання різноманітності

кластерів типу As_nS_m (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_4S_3 та As_4S_4 [35].

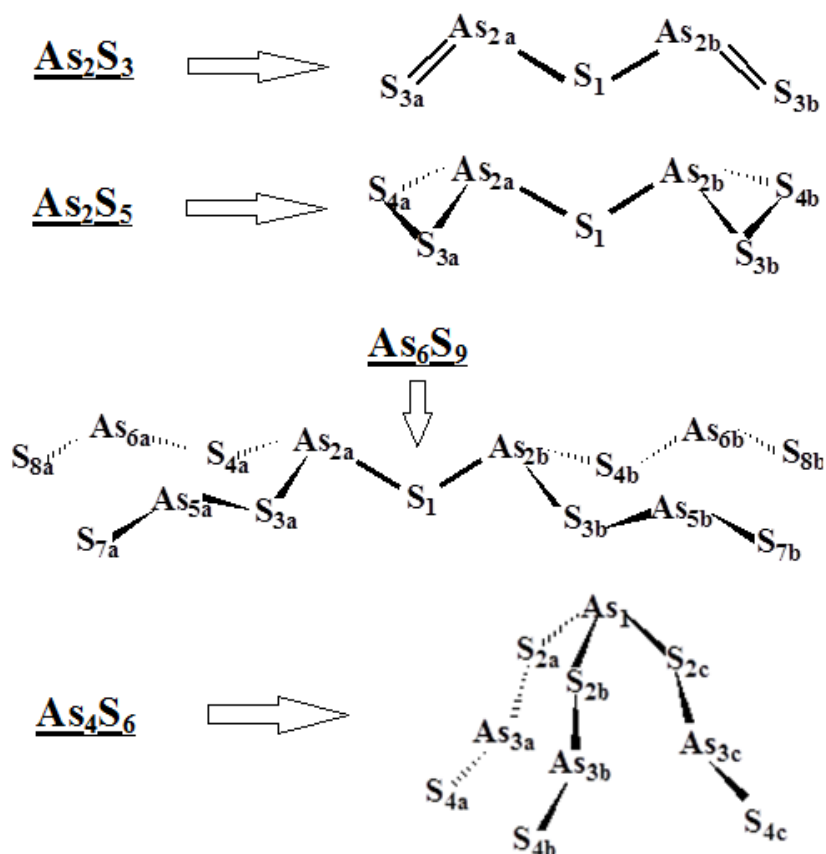


Рис. 2.5. Оптимізована структура ланцюжкових та розгалужених халькогенідних кластерів As_nS_m (позначення на рисунку) [33].

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].

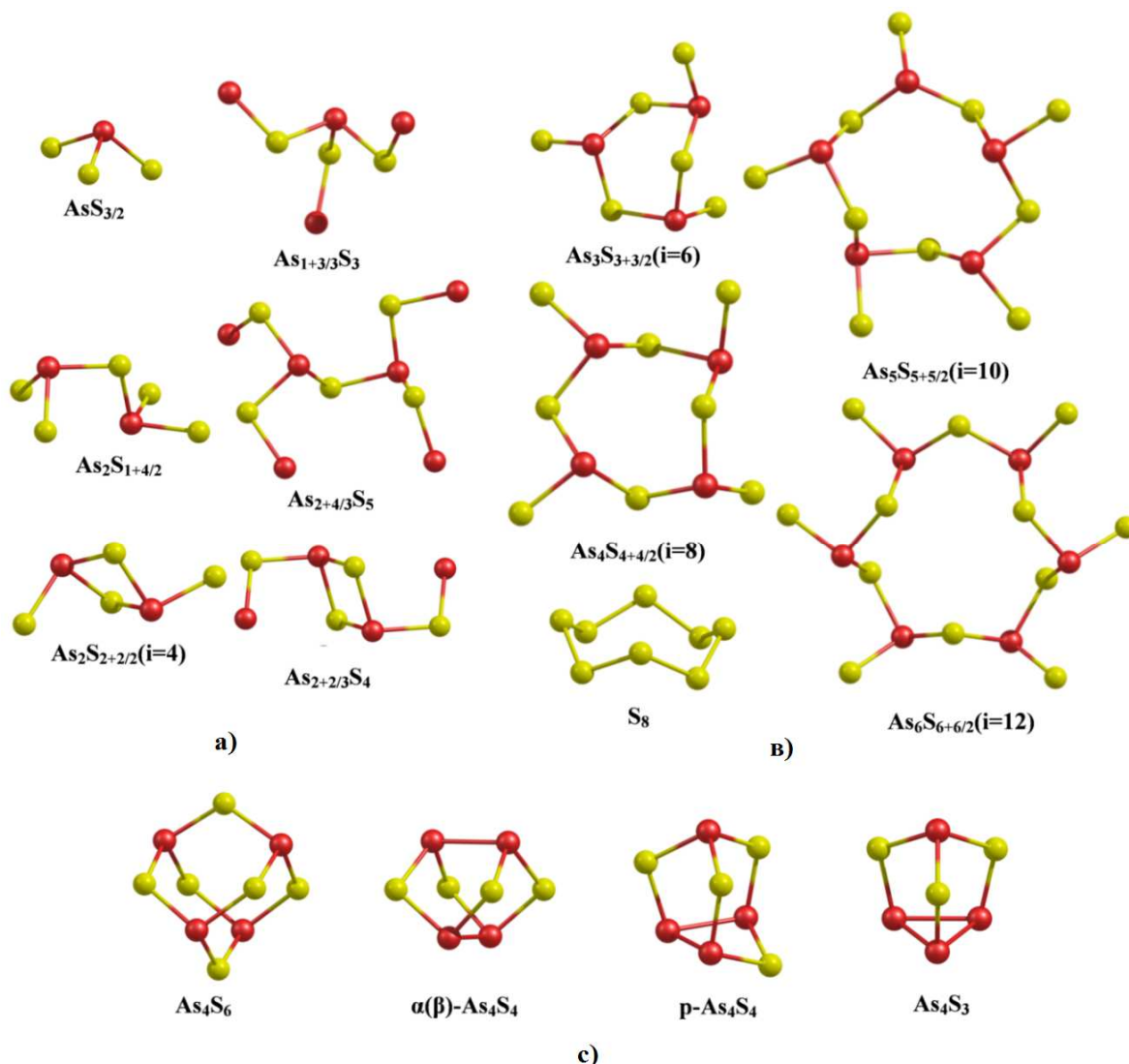


Рис. 2.6. Оптимізована структура ланцюжкових (а), кільцеподібних (б) та замкнутих (с) халькогенідних кластерів As_nS_m (позначення на рисунку) [67].

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

Для досліджень методом ВІМС профілів плівок широкозонних некристалічних напівпровідників використовувалась установка CAMECA IMS 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/см² ($d_0=50$ мкм, O_2^+), 5 мА/см² ($d_0=50$ мкм, O_2^-), 8 мА/см² ($d_0=0.2$ мкм, Cs^+);
- максимальна площа сканування – 500х500 мкм²;
- діапазон масових чисел, що аналізуються – 1-280 а.о.м.;
- максимальна роздільна здатність за масою – 10000;
- максимальна досліджувана площа – 20×20 мм²;
- динамічний діапазон вимірів – 10⁹;
- 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).

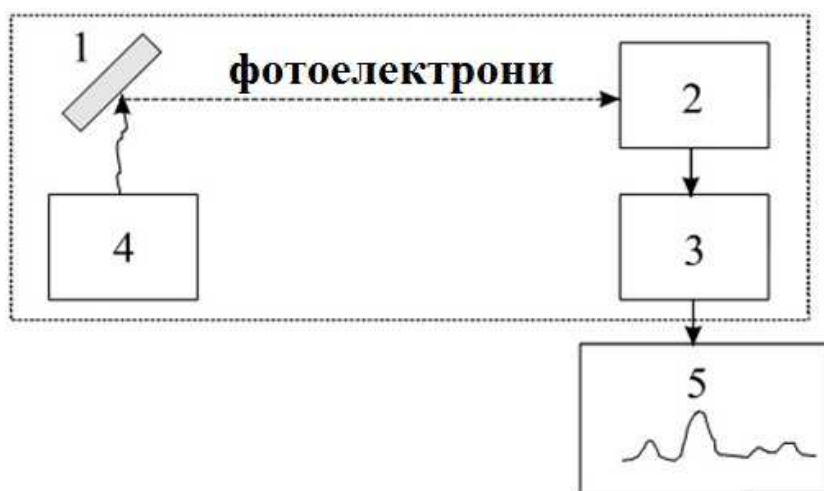


Рис. 2.7 Блок-схема рентгенівського фотоелектронного спектрометра: 1 – досліджуваний зразок; 2 – енергоаналізатор; 3 – детектор; 4 – джерело рентгенівського випромінювання; 5 – реєструючий пристрій [69].

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 $h\nu$. Та для зв'язаного атома твердого тіла необхідно врахувати роботу виходу спектрометра ϕ_s . Таким чином основне рівняння рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) набуде такого вигляду [69 - 71]:

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

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



Рис. 2.8. Загальний вигляд установки (SpecsGmbH, Берлін, Німеччина) для вимірювання рентгенофотоелектронних спектрів.

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_α ($h\nu=1253.6 \text{ eV}$) джерела рентгенівського випромінювання. Рентгенофотоелектронні спектри основних рівнів Ge 3d, S 2s, C 1s та O 1s виміряні із роздільною здатністю 1 eV 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 ($E_s \sim 20 \div h\nu$ eV), валентних рівнів ($E_s \sim 0 \div 10$ eV) 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 розщеплення рівнів;
- мультиплетне розщеплення рівнів;
- сателіти плазмонних втрат [69].

Під час вимірювань спостерігався ефект зарядження поверхні. Для зняття впливу заряду з поверхні використовувалася низькоенергетична 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 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 ультрарелятивіських 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.

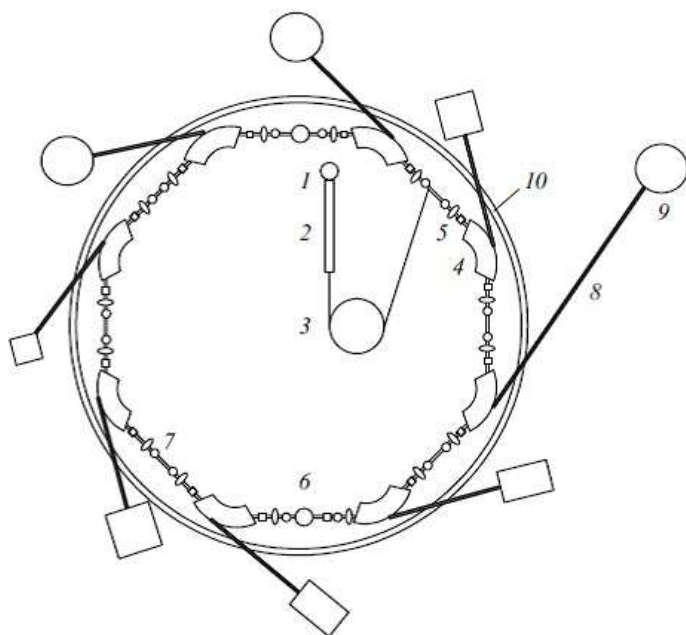


Рис. 2.9. Принципова схема джерела синхротронного випромінювання [76].

Електронна пушка (1), що працює на явищі термоелектронної емісії, зазвичай використовується як джерело електронів. Електрони потрапляють на лінійний (2) або коловий (3) прискорювач, з якого інжектуються 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» (PhysicalPropertyMeasurementSystem (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» (ThermalTransportOption (ТТО) було проведено вимірювання теплопровідності матеріалу. Програмне забезпечення «термічний транспорт» дає змогу проводити як одиничні виміри, так і безперервний 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 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 ΔT та розраховує коефіцієнт теплопровідності за формулою:

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

де k – коефіцієнт теплопровідності; P – потужність, яка подається для нагрівання зразка; ΔT – різниця температур між холодним та гарячим кінцями зразка; l –



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

відстань між термометрами, які вимірюють температуру на кінцях зразка; S – площа поперечного перерізу досліджуваного зразка [12].

Для вимірювання температури використовувалися плівкові термометри марки Cernox 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.

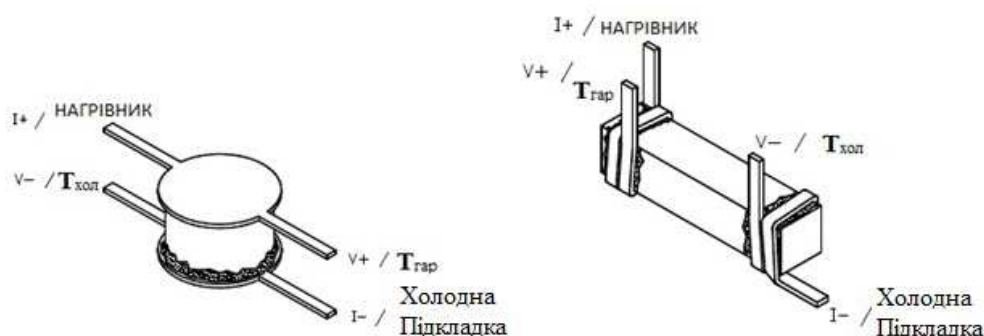


Рис.2.11 Приклади різних форм та методів кріплення зразків [77].

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 1×1 до 2×2 мм. На рис. 2.12 показано як зразок кріпиться при підготовці до вимірювання. Зверху кріпиться нагрівник, під ним термометр, який міряє температуру на гарячому кінці. Знизу-термометр, який міряє температуру на холодному кінці. Холодний кінець прикріплено до підкладки для відводу тепла і уникнення перенагрівання зразка[77, 78].

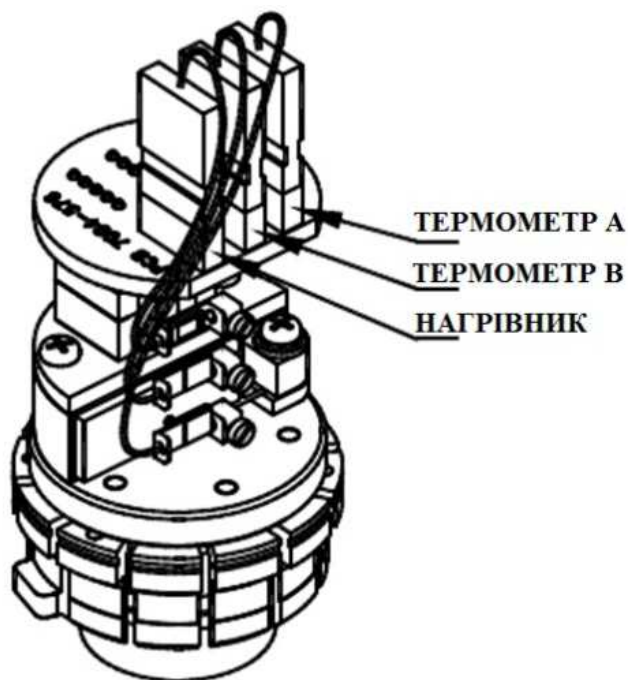


Рис. 2.12. Кріплення зразка та приєднання термометрів [78].

Висновки до розділу 2

1. Представлено опис експериментальних методик одержання стекол та вимоги до зразків для спектральних досліджень.
2. Описано експериментальні установки, використані для дослідження спектрів фотолюмінесценції та рентгенофотоелектронних спектрів, краю власного поглинання, вимірювання мікрораманівських та синхротронних спектрів.
3. Наведено основні принципи вимірювання низькотемпературної теплопровідності.
4. Наведені реперні РФ спектри стекол та кристалів, відомих у системах Ge-S(O).
5. Описані особливості теоретичних розрахунків коливних спектрів кластерів. Оптимізована структура ланцюжкових та кільцеподібних кластерів As_nS_m .

РОЗДІЛ 3

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»

Для $c\text{-As}_2\text{S}_3$ та $c\text{-As}_2\text{S}_5$ 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,

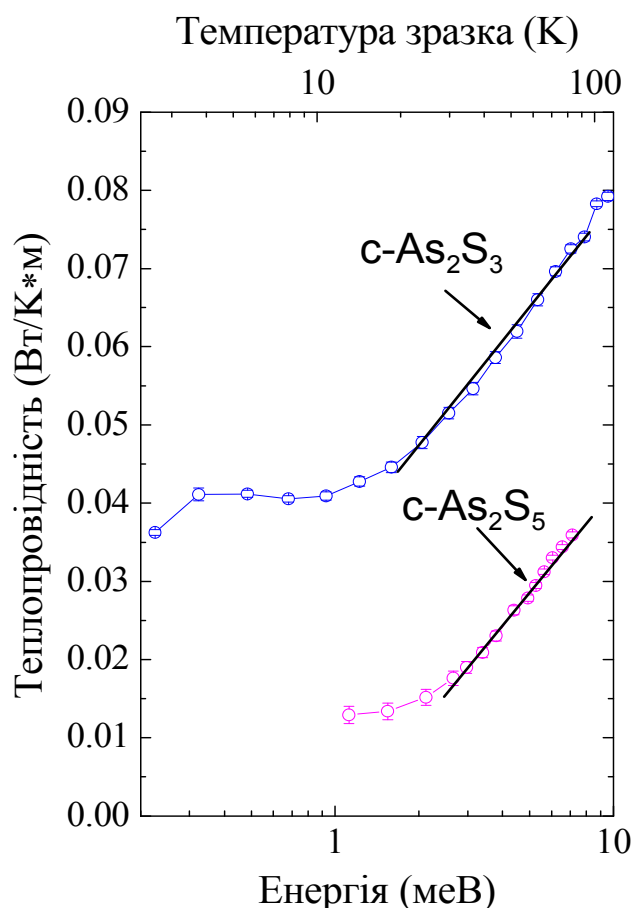


Рис. 3.1. Залежність $k(T)$ у процесі охолодження зі швидкістю $v_1=6,4 \times 10^{-3}$ K/c вище плато для $c\text{-As}_2\text{S}_3$ та $c\text{-As}_2\text{S}_5$.

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

За числовими значеннями теплопровідність в $c\text{-As}_2\text{S}_5$ наближається до значень, відомих для склоподібного селену (див. рис. 1.5),

структура якого побудована із кілець Se_8 та ланцюгів Se_n [79]. Із збільшенням вмісту арсену в раманівських спектрах стекел $\text{As}_{22}\text{S}_{78}$ і As_2S_5 (рис. 3.2) спостерігаються трансформації, пов'язані із появою широкої смуги в області близько 340 cm^{-1} та зменшенням інтенсивності смуг, характерних для кільцеподібних молекул S_8 [35, 36].

Поява інтенсивного широкого піку з максимумом при 340 cm^{-1} вказує на зростання кількості розгалужених структур на основі структурних одиниць (с.о.) $\text{AsS}_{3/2}$ [35]. Крім того, у раманівських спектрах обох складів виникає нова смуга при 495 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 $c\text{-As}_2\text{S}_5$ складається з ланцюгів $-\text{S}-\text{As}-\text{S}-\text{S}-\text{As}-\text{S}-$ (495 cm^{-1}), кільцеподібної сірки S_8 (475 cm^{-1}) та коливань в 12-членних кільцях на основі пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ (340 cm^{-1}) [67].

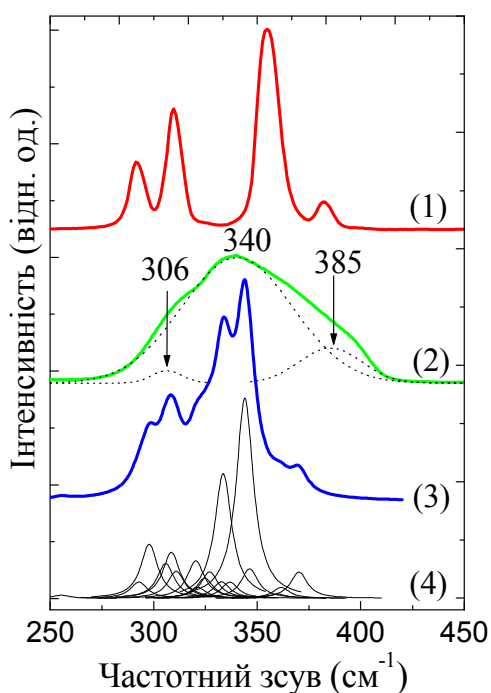


Рис. 3.2. Раманівський спектр полікристалічного (1) та склоподібного (2) As_2S_3 та розрахований спектр кластеру As_6S_{12} : (3) інтегральний спектр; (4) спектр з окремих гаусіан [36]

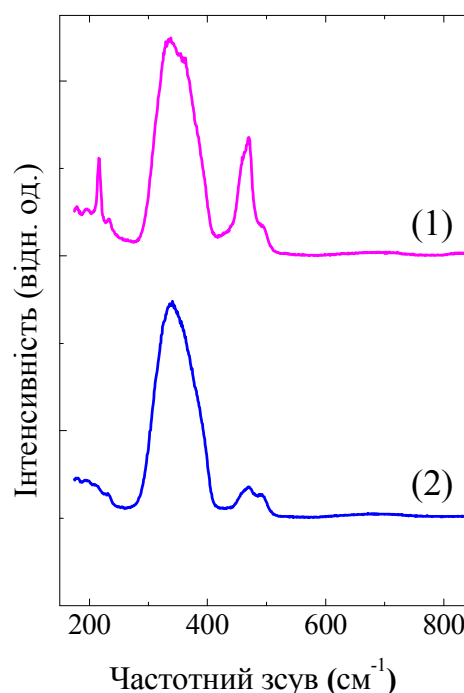


Рис. 3.3. Раманівський спектр $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ (1) та $c\text{-As}_2\text{S}_5$ (2) при $\lambda_{36.3}=632,8\text{ нм}$ [35].

Основною в раманівському спектрі стехіометричного складу ($c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$) є складна смуга валентних коливань As-S з максимумом при 340 см^{-1} та перегином при 311 см^{-1} , які відповідають за симетричні та асиметричні коливання структур на основі AsS_3 . Виявлено також слабоінтенсивні смуги при 187 , 222 і 233 см^{-1} та перегин при 360 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 (ν_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 $\text{Se}(\text{S})$ 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 $\text{Se}(\text{S})$ 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 $z=2,4$. Густина 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.

Про ріст зв'язності матриці структури стекол $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$ свідчать розрахунки пружних модулів на основі даних про швидкість ультразвуку в стеклах (рис. 3.5, 3.6).

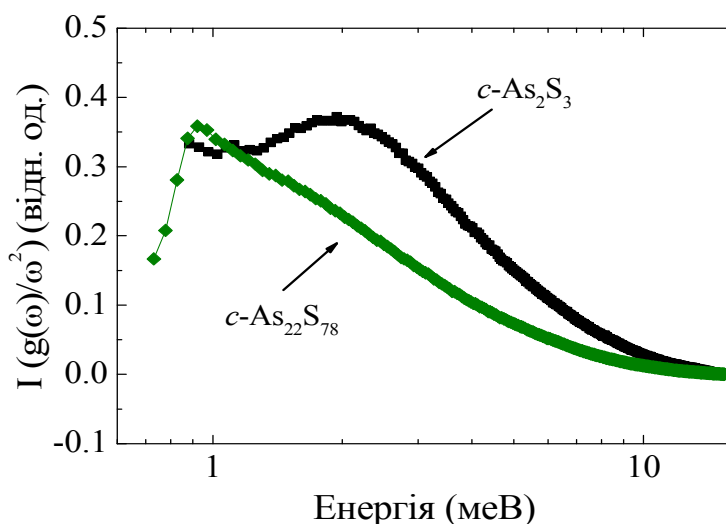


Рис. 3.4. Густина коливних станів бозонного піку у представленні $g(\omega)/\omega^2$ для склоподібних $c\text{-As}_2\text{S}_3$ та $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$.

В області малих значень $z = 2,15-2,25$ для пружно-м'яких стекл 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.

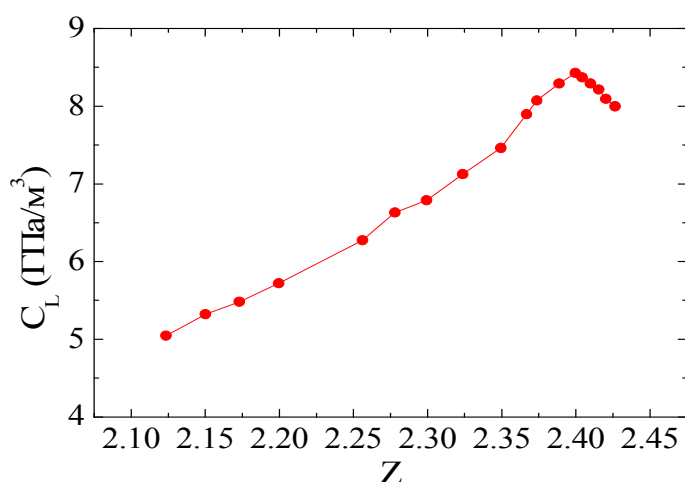


Рис. 3.5. Координаційна залежність поперечного пружного модуля (C_L) у стеклах системи As_yS_{100-y} [50].

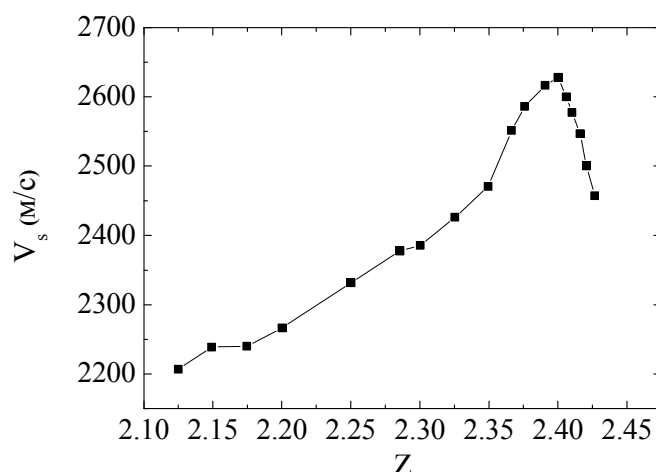


Рис. 3.6. Залежність поперечної швидкості ультразвуку v від середнього координаційного числа z у стеклах системи $As-S$ [50].

Розраховані частоти коливань замкнутих кластерів As_nS_m (рис. 2.6) наведено в табл. 3.1. Коливання кластера- As_2S_3 при 62 см^{-1} (A_1) можна віднести до деформаційних коливань. Останні дві коливні моди при 41 см^{-1} (B_1) і 35 см^{-1} (A_2) – відповідно до симетричних і антисиметричних торсійних коливань кластеру. Торсійну природу мають коливання інших розгалужених кластерів. Число коливань вище 30 см^{-1} ($1 \text{ меВ} \approx 8 \text{ см}^{-1}$) по енергетичному положенню попадають на лінійну ділянку теплопровідності стекл 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_2S_3) до -124.6 Хартрі (кластер- As_6S_9) [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_nS_m (див. рис. 2.6) вище «плато».

Таблиця 3.1.

Частоти коливань (cm^{-1}) кластерів As_nS_m [50].

Кластер As_2S_3	Кластер As_2S_5	Кластер As_4S_6	Кластер As_6S_9
	117,16 113,13	124,06	100,35 97,03 90,60 78,24 76,03 70,54 69,44
$\nu_3(A_1) = 61,96$	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 $1 \text{ меВ} = 8 \text{ см}^{-1}$ (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 $9,0 \text{ см}^{-1}$, відповідно) і крутильних коливань $As_{2+4/3}S_5$ розгалужених кластерів As_nS_m ($12,8 \text{ см}^{-1}$), що можуть внести свій вклад $k(T)$ вище «плато» в склоподібному As_2S_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.

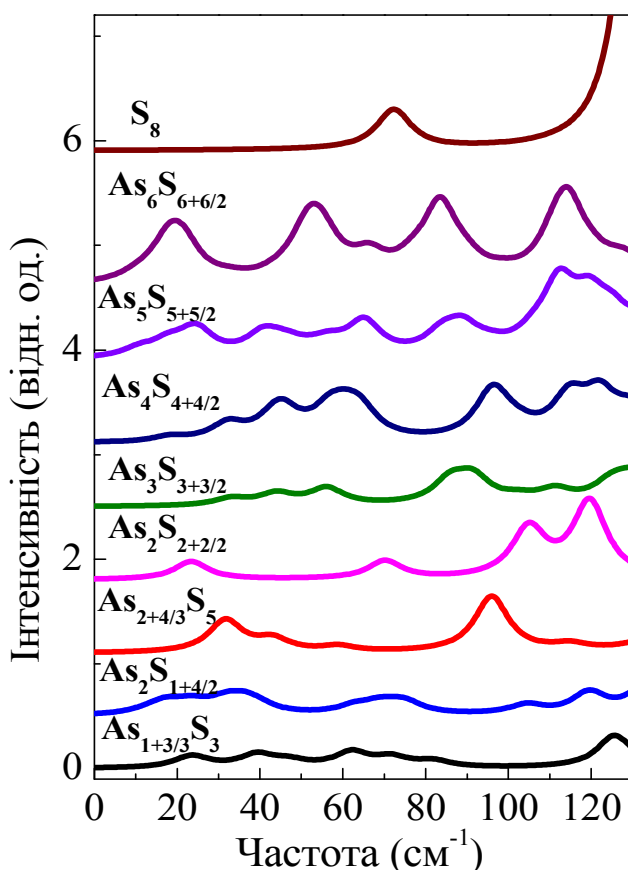


Рис. 3.7. Симульовані низькочастотні коливання кластерів As_nS_m .

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

Результати аналізу раманівських спектрів вказують, що для стекол розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ максимуми, характерні для $c\text{-GeS}_2$ [84], починають проявлятися в раманівських спектрах стекол, що містять не менше 40 мол.% 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 cm^{-1} , спостерігається перегин при 375 cm^{-1} і виникає новий максимум при 435 cm^{-1} . У рамках кластерної моделі будови стекол максимуми при 375 та 435 cm^{-1} можна віднести до коливань чотиричленних кілець із тетраедрів $\text{GeS}_{4/2}$, зв'язаних ребрами [86]. Дійсно, смуги при 375 і 435 cm^{-1} однаково підсилюються в резонансних раманівських спектрах при використанні як джерела збудження аргонного лазера з $\lambda=488\text{ nm}$ [86]. Для стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ при $60 \leq x \leq 100$ низька інтенсивність

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 см^{-1} і парареальгару $p\text{-As}_4\text{S}_4$ біля 200 та 230 см^{-1} . Із зростанням відношення 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 см^{-1} , характерна для коливань кластерів $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ з Ge-Ge зв'язками [85, 86].

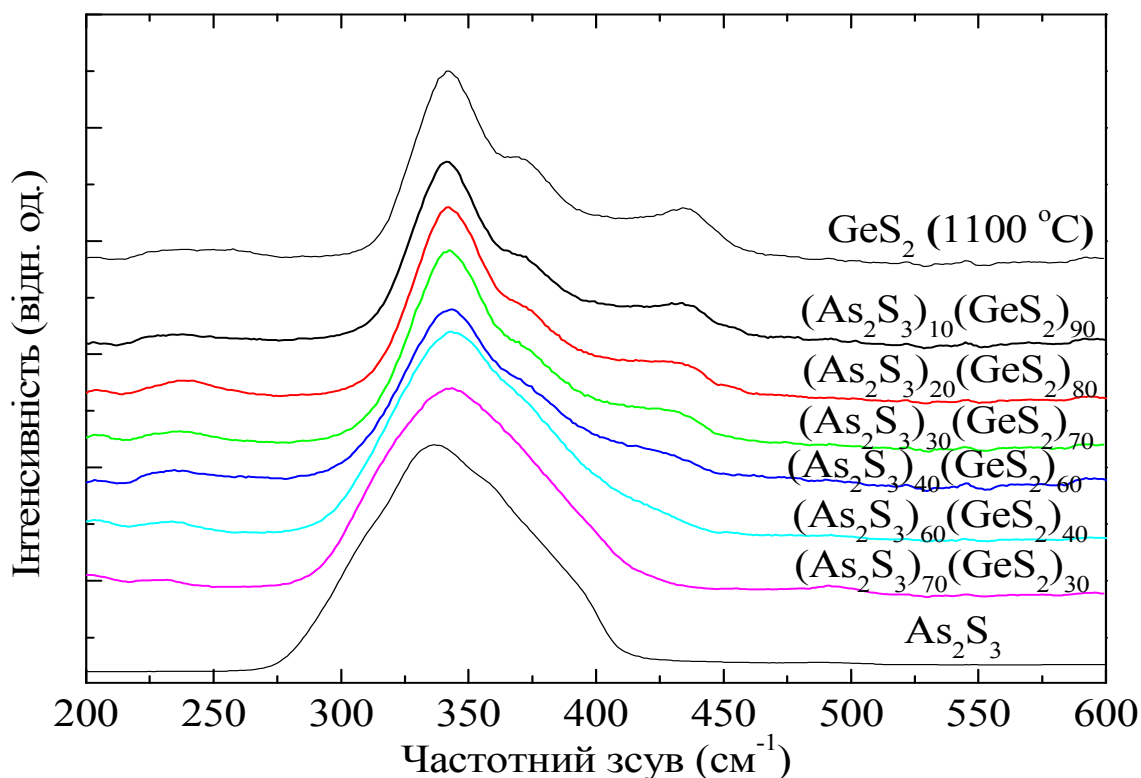


Рис. 3.8. Раманівські спектри стекел розрізу $(\text{As}_2\text{S}_3)_x\text{-(GeS}_2)_{100-x}$ ($\lambda_{36}=785\text{ нм}$).

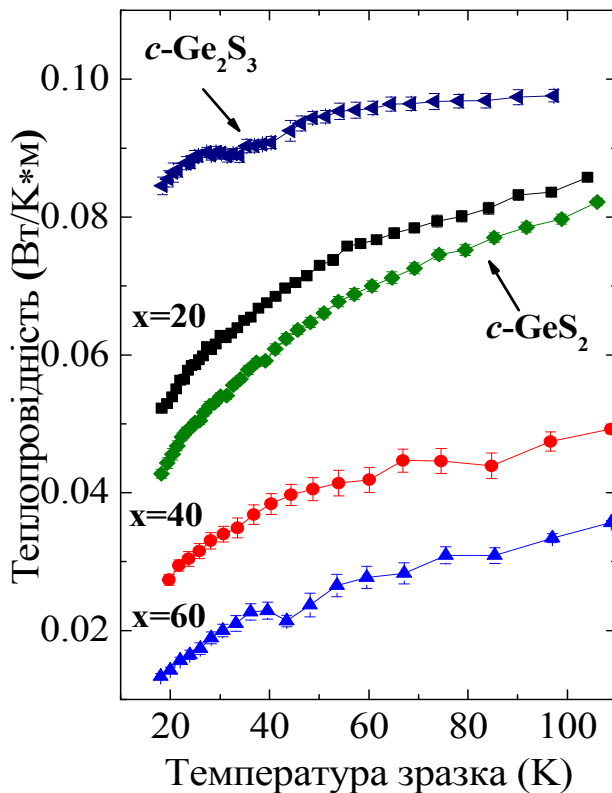
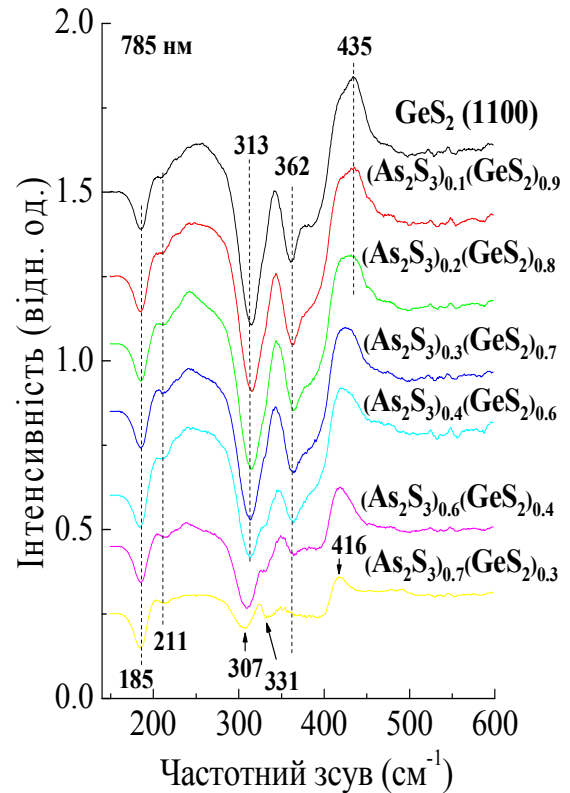
Результати дослідження теплопровідності стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ при $T=100\text{ К}$ наведені в табл. 3.2 та на рис. 3.9.

З табл. 3.2 можна бачити, що теплопровідність $c\text{-GeS}_2$ становить $0,08\text{ Вт/К}\times\text{м}$, змінюючи склад додаванням 20% $c\text{-As}_2\text{S}_3$, теплопровідність зростає до $0,084\text{ Вт/К}\times\text{м}$. 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 стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_x\text{-(GeS}_2)_{100-x}$ в області проміжних складів зменшує їх зв'язність, що приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності (k) при $T=100\text{ К}$ від $0,08$ ($x=0$) до $0,033\text{ Вт/К}\times\text{м}$ ($x=60$).

Таблиця 3.2

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

Склад	z	k(Вт/К×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
As_2S_5	2,28	0,037

Рис. 3.9. Зміна залежності $k(T)$ при зміні складу стекол розрізу $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$.Рис. 3.10. Різницевий раманівський спектр стекол 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×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 стекол [50].

Таблиця 3.3.
Теплопровідність та механічні властивості стекол розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ залежно від складу, вираженого через ат.% як $\text{Ge}_{x/100}\text{As}_{y/100}\text{S}_{100-x-y/100}$, середня координація $z=4x+3y+2(100-x-y)$, та радіус області структурної кореляції (R_c) [50].

Склад, ат. %	z	$k(\text{Вт/К}\times\text{м})$ (100 К)	$V_l(\times 10^3 \text{ м/с})$	$V_s(\times 10^3 \text{ м/с})$	$E(\times 10^{10} \text{ Па})$	$\rho(\times 10^3 \text{ кг/м})$	$R_c(\times 10^{-10} \text{ м})$	$C_l(\times 10^{10} \text{ Па})$
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}$	2,4	0,075	2,57		1,67	3,19		2,11
$\text{Ge}_3\text{As}_{36}\text{S}_{61}$	2,42		2,61	1,43		3,17		2,16
$\text{Ge}_7\text{As}_{32}\text{S}_{61}$	2,46		2,62	1,45	1,71	3,15	7,68	2,16
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{28}\text{S}_{62}$	2,48	0,033	2,64	1,48		3,06		2,13
$\text{Ge}_{13}\text{As}_{25}\text{S}_{62}$	2,5		2,65	1,53	1,82	3,03	8,51	2,13
$\text{Ge}_{17}\text{As}_{20}\text{S}_{63}$	2,52	0,047	2,67	1,57	1,89	3,0	8,91	2,14
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{16}\text{S}_{64}$	2,56		2,71	1,6	1,99	2,98	9,12	2,18
$\text{Ge}_{23}\text{As}_{12}\text{S}_{65}$	2,58	0,084	2,73	1,65		2,92		2,17
$\text{Ge}_{26}\text{As}_8\text{S}_{66}$	2,6		2,74	1,72	2,09	2,82		2,12
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	2,66	0,08	2,71		1,97	2,72	10,24	2,0

Експериментально виявлено, що для стекол розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ залежність поздовжніх пружних модулів ($C_l=v^2\rho$) 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).

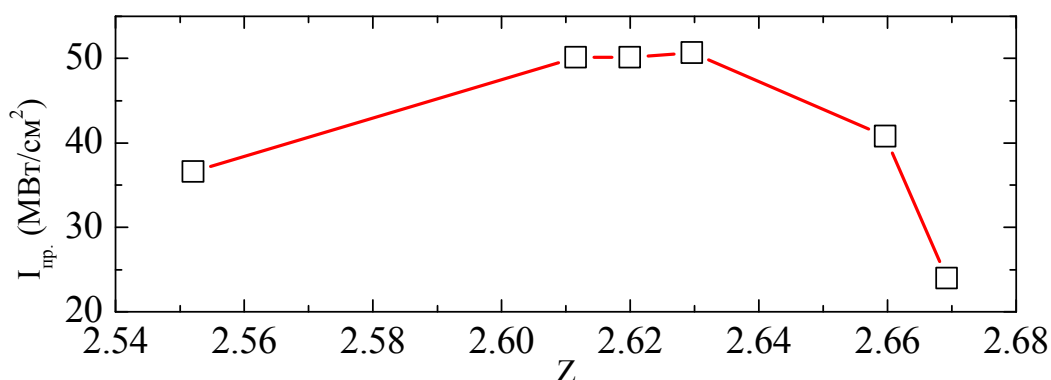


Рис. 3.11. Координаційна залежність імпульсної променевої стійкості ($I_{\text{пр.}}$) при $\lambda=690$ нм, $\tau=40$ нс для стекол розрізу – $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$; [50]

Променева міцність плівок $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$, напилених на підкладку NaCl, при $\lambda=0,69$ мкм, $\tau=40$ нс, має на ступні пороги руйнування. Поріг руйнування плівки складу $(\text{As}_2\text{S}_3)_{67}(\text{GeS}_2)_{33}$ складає $P_{\text{гран.}} = 67,9$ МВт/см². Змінюючи склад плівки до значення $x=50$, $(\text{As}_2\text{S}_3)_{50}(\text{GeS}_2)_{50}$, поріг руйнування зменшується до $P_{\text{гран.}} = 60,0$ МВт/см². Найбільше значення порогу руйнування має склад $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$ – $P_{\text{гран.}} = 226,2$ МВт/см².

3.3 Раманівські спектри, ближній порядок та низькотемпературна теплопровідність стекол 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 [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 потрійних стеклах може відбуватися за рахунок кільцевої корекції, спричиненої утворенням кільцевих кластерів [26]. Дійсно, розрахунки показали, що смугу при 360 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 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 см^{-1} , характерних для «дефектних» 5-членних кластерів з гомополярними зв'язками Ge-Ge.

На рис. 3.13 представлено залежність $k(T)$ для c -GeS₂, синтезованого загартовуванням розплаву при температурі від 1100°C. Як видно з рис. 3.13, вище «плато» $k(T)$ монотонно зростає. Екстраполюючи цю залежність прямою лінією, було одержано залежність коефіцієнта нахилу $tg\alpha=0.0007$. 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.

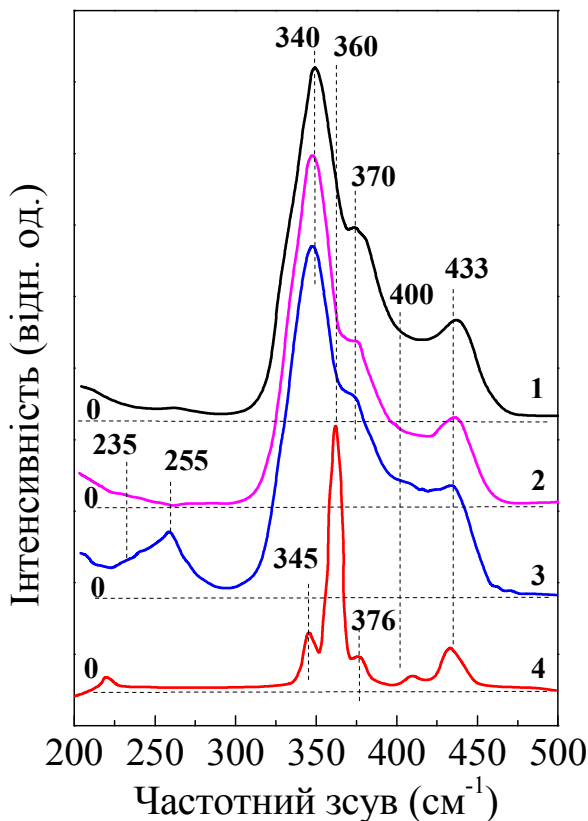


Рис. 3.12. Раманівські спектри c -GeS₂(TiV_j), при $\lambda_{36,1}=1064$ нм: 1 – T₁V₁; 2 – T₂V₂; 3 – T₃V₂; 4 – β -GeS₂ [88]

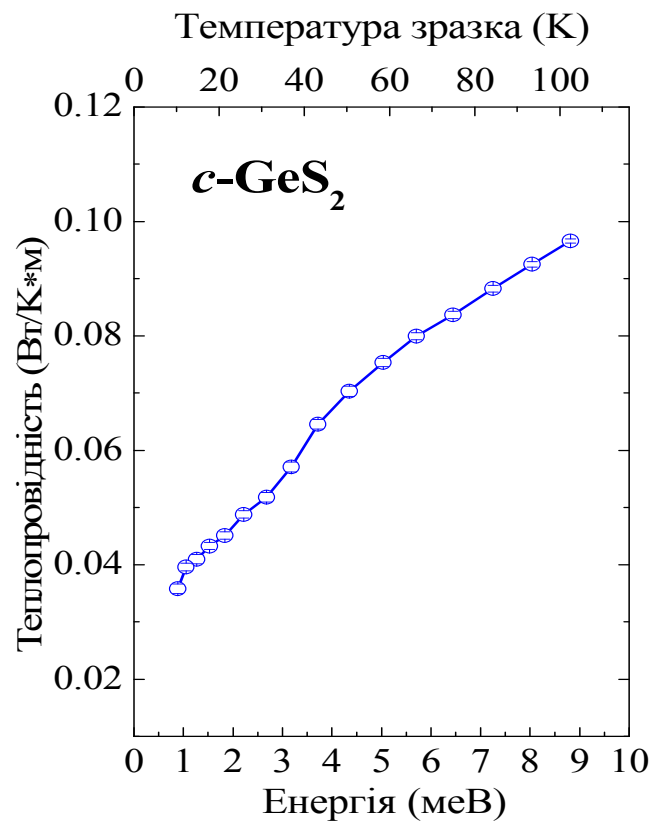


Рис. 3.13. Залежності $k(T)$ c -GeS₂ при охолодженні зразка зі швидкістю $\nu_1=8,3 \times 10^{-3}$ K/с.

У різницевих спектрах $\{I_R \text{GeS}_2(T_i V_1) - I_R \beta\text{-GeS}_2\}$ було виявлено коливну смугу при 340 см⁻¹, характерну для α -GeS₂ [86]. Відомо, що структура кристалу α -GeS₂ 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_1V_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].

Розраховані HF/LANL2DZ методом частоти валентних коливань 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 см^{-1} . Зі збільшенням довжини кластеру (Ge_5S_{10}) максимум коливань зсувається у низькочастотну область до 340 см^{-1} (табл. 3.5) [85]. Тому наявність інтенсивної смуги в раманівському спектрі $c\text{-GeS}_2$ з максимумом при 340 см^{-1} можна також зв'язати з формуванням у матриці структури поряд з $3D$ кластерами низькотемпературної фази і довгих замкнутих кластерів Ge_5S_{10} (табл. 3.5). З ростом вмісту Ge в стеклах системи Ge-S при $z = 2,8$ (Ge_2S_3) спостерігається ріст пружних модулів (рис. 3.16).

У раманівському спектрі $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ спостерігається зсув максимуму від 340 см^{-1} ($c\text{-GeS}_2$, рис. 3.15) до 348 см^{-1} . Аналізуючи положення найбільш інтенсивних коливань мод коротких кластерів Ge_nS_m (табл. 3.4) легко можна побачити, що максимумами коливань кластерів Ge_3S_6 і Ge_4S_8 розміщені при 350 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 см^{-1} (рис. 3.15).

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 см^{-1} і «дефектні» п'ятичленні кільця з гомополярними зв'язками Ge-Ge (248 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 см^{-1}). Причому частка шестичленних кілець $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$ (359 см^{-1}) у матриці

структури $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ зростає, оскільки інтенсивність смуги при 359 см^{-1} у різницевому спектрі зростає порівняно з її інтенсивністю в $c\text{-GeS}_2$ (рис. 3.14).

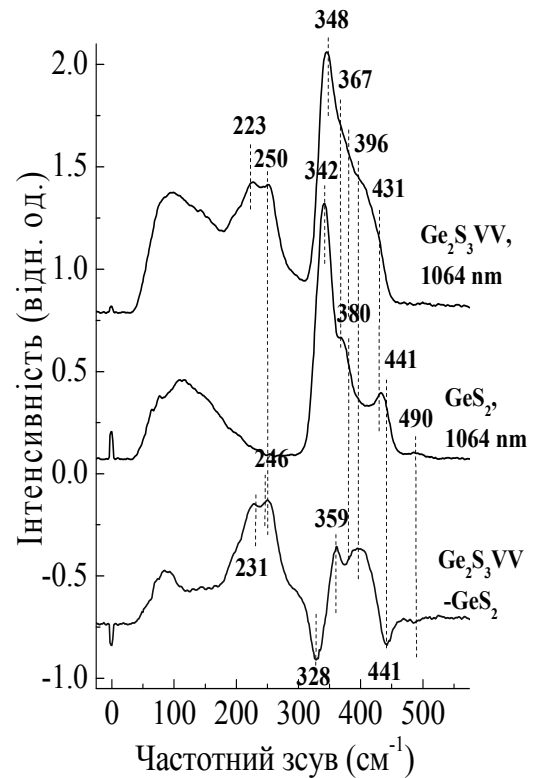
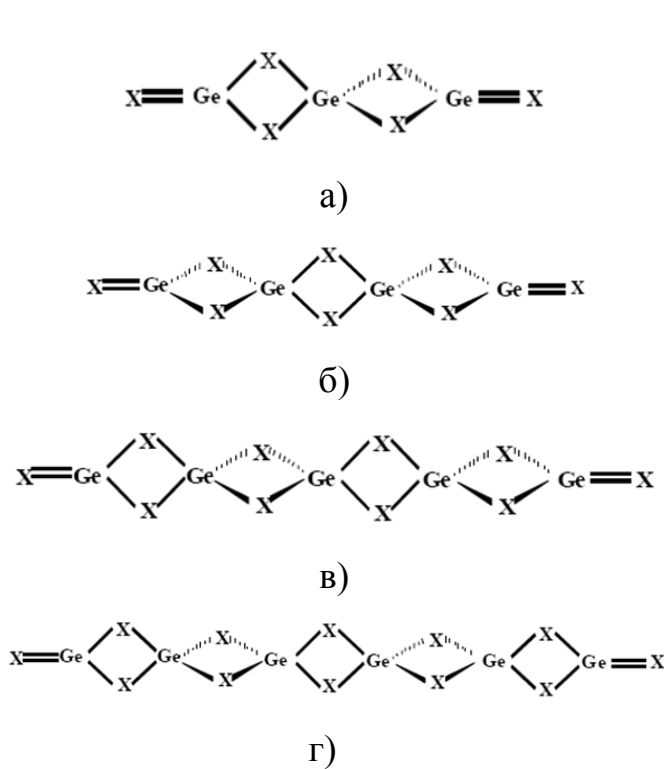


Рис. 3.14. Структура кластерів сульфідів германію: а) – Ge_3S_6 ; б) – Ge_4S_8 ; в) – Ge_5S_{10} ; г) – Ge_6S_{12} , $\text{X}=\text{S}$ [87].

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

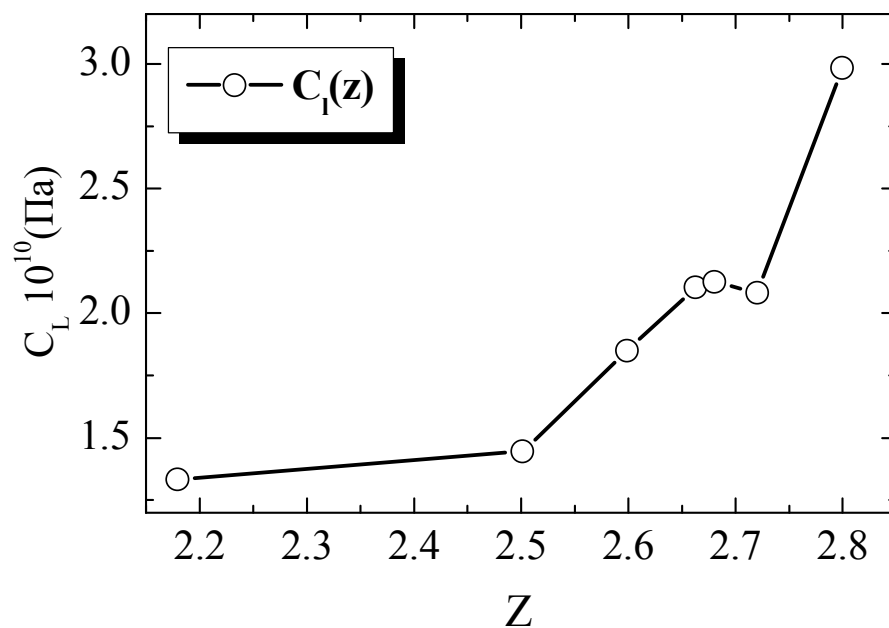


Рис. 3.16. Концентраційна залежність поздовжніх пружних модулів у системі Ge-S [87].

Таблиця 3.4.

Розраховані частоти коливань кластерів дисульфиду германію [85].

Розраховані частоти (см ⁻¹) Інтенсивність (відн. од.)		
Ge ₃ S ₆	Ge ₄ S ₈	Ge ₅ S ₁₀
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
	387,5(1,8)	406,7(0,4)
385,7(1,3)	364,9(5,9)	406,6
	350,3(3,8)	386,3(2,1)
353,1(2,4)		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
222,8(0,4)		270,7
208,2	188,5	219,2(0,7)
	169,2(2,6)	
	163,2	
164,8	162,1	168,1(2,8)
164,8		168,1
	114,9(2,8)	161,4
114,2(1,9)		154,1
114,2	111,5	113,7(3,5)
	107,5	113,7
		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)

Таблиця 3.5.

Результати нормаль-координатного аналізу кластеру Ge_5S_{10} [87]

№ п/п	Розраховані частоти(cm^{-1})	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	νG4 12
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	
31	90,2	βSG3 99		
32	79,6	νG1 11	βSG2 19	
33	79,3	βSG3 14	δGS1 70	
34	79,2	βSG3 30	βSG5 34	
35	50,4	βSG3 20	δGS1 51	
36	29,3	δGS1 83		
37	29,3	δGS1 83		
38	12,6	δGS1 88		
39	12,3	βSG5 24	δGS1 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. 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.

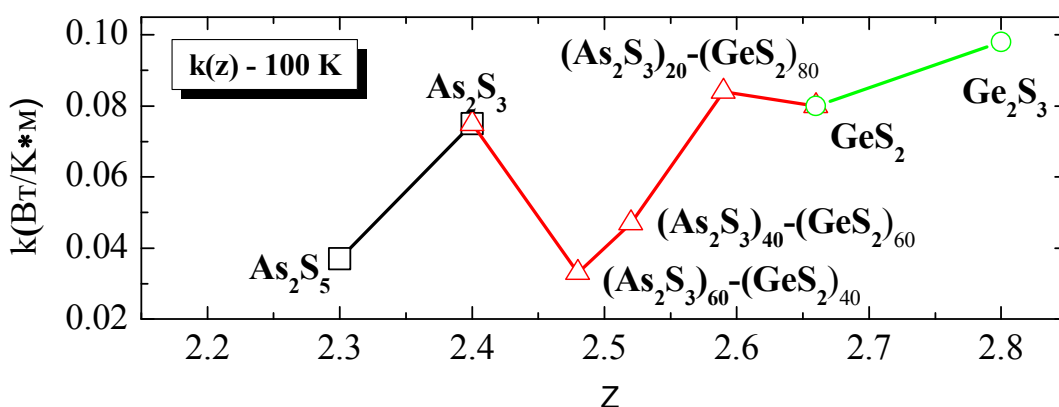


Рис. 3.17. Залежність зміни теплопровідності в процесі нагрівання від зміни середнього координаційного числа z при температурі 100 K.

3.4 Гістерезис низькотемпературної теплопровідності і бозонний пік у склоподібному c - As_2S_3

Після попереднього охолодження у процесі нагрівання в області від 1 до 10 меВ в одному циклі вимірювань низькотемпературної теплопровідності c - As_2S_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, 92].

Відомо, що в експериментах по дослідженню ГКС $g(\omega)$ склоподібного і кристалічного As_2S_3 за допомогою непружного розсіювання нейтронів, у цій області для c - As_2S_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 $c\text{-As}_2\text{S}_3$.

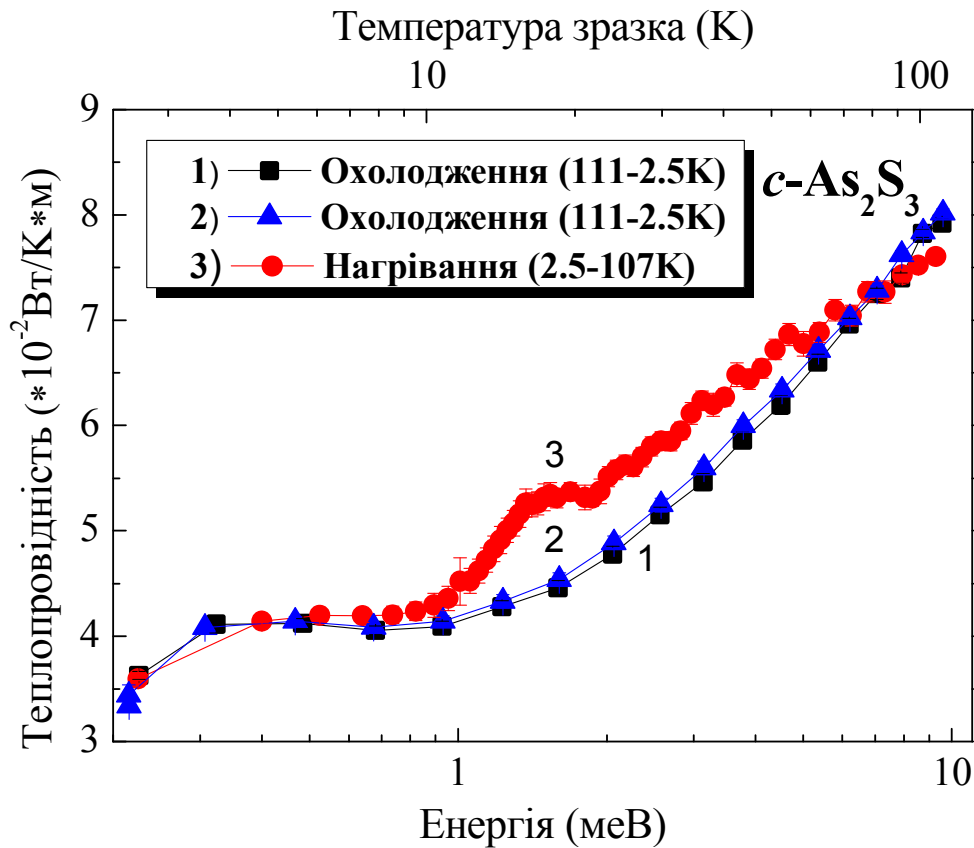


Рис. 3.18. Залежності $k(T)$ при охолодженні та нагріванні $c\text{-As}_2\text{S}_3$ в одному циклі вимірювань (криві 1, 3) та при охолодженні (крива 2).

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 [16] в $c\text{-As}_2\text{S}_3$ при нейтронографічних дослідженнях.

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 $I_{експ}$ з рис. 3.21 визначається співвідношенням [49]:

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

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:

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

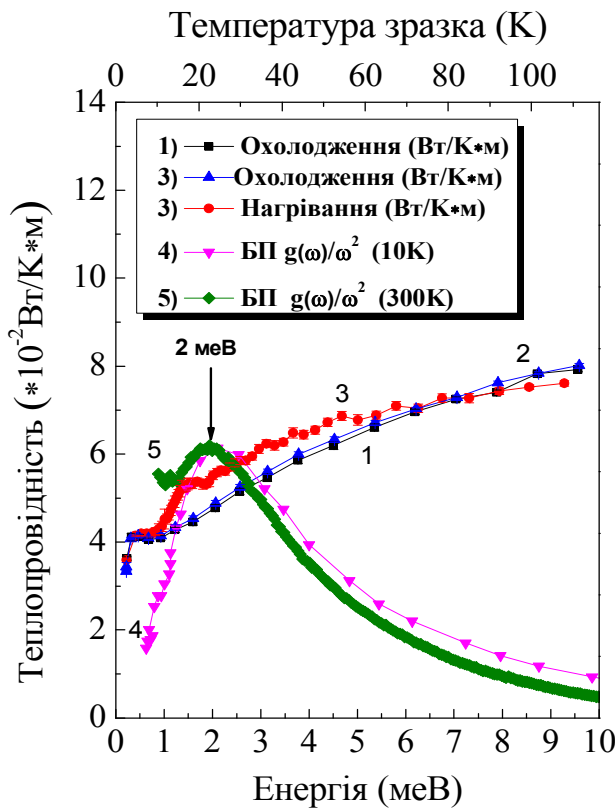


Рис. 3.19. Температурна залежність $k(T)$ при охолодженні (криві 1, 2) і нагріванні (крива 3) $c\text{-As}_2\text{S}_3$ в одному циклі вимірювань та положення густини станів бозонного піку при 10 К (крива 4) та 300 К (крива 5) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів [17].

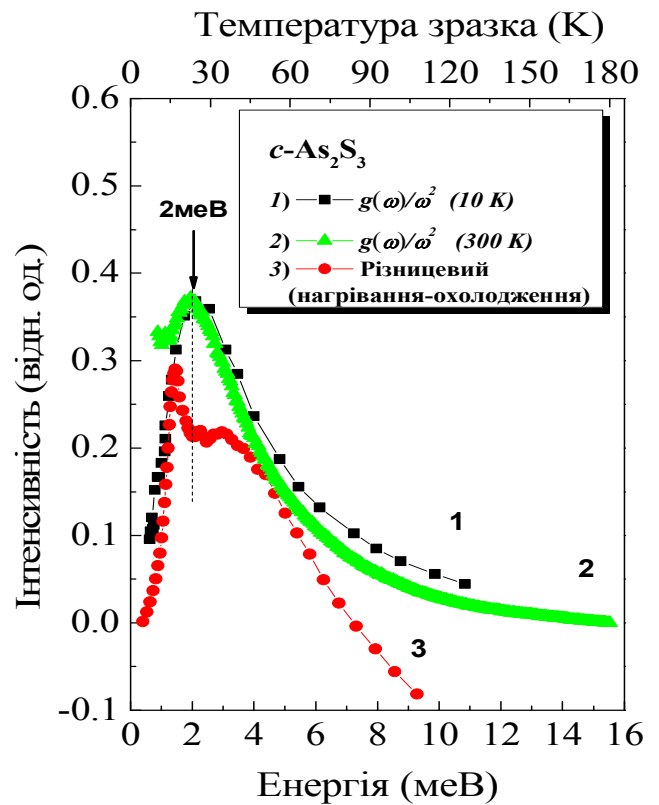


Рис. 3.20. Різницева залежність $k(T)$ при нагріванні і охолодженні $c\text{-As}_2\text{S}_3$ в одному циклі вимірювань (крива 3) та положення густини станів бозонного піку при 300 К (крива 2) та 10 К (крива 1) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів [17].

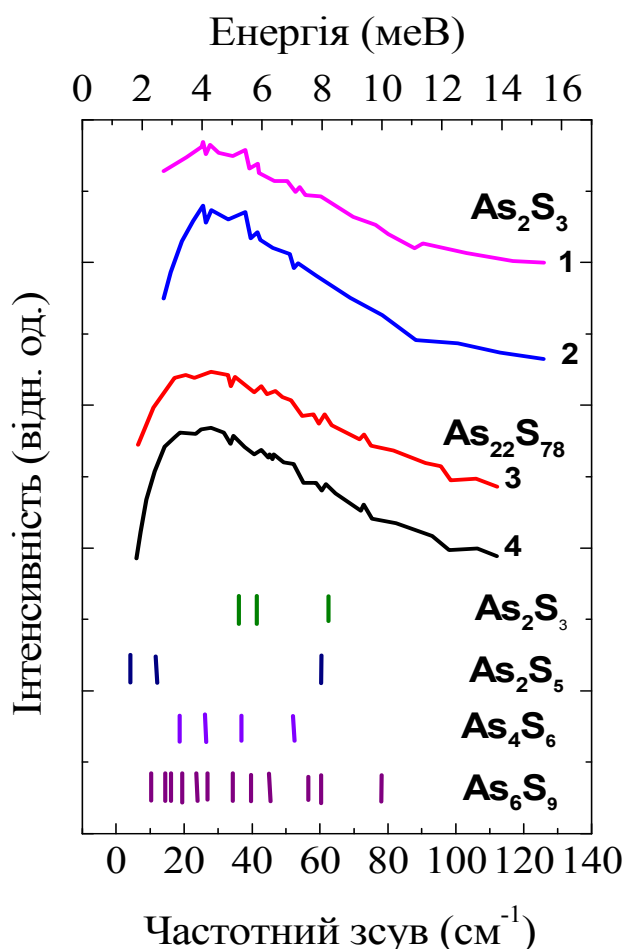


Рис. 3.21. Спостережувані $I_{\text{експ.}}$ (криві 1, 3) та приведені $I_{\text{прив.}}$ (криві 2, 4) низькочастотні раманівські спектри $c\text{-As}_2\text{S}_3$, $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ і розраховані низькочастотні коливання розгалужених кластерів As_nS_m .

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 [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 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.

За результатами нейтронографічних досліджень полімерних матеріалів залежність $C(\Delta\nu) \approx \Delta\nu$ спостерігається в обмеженій області частот, беручи відлік від положення бозонного максимуму (ν_B): від $0,5 \nu_B$ до $1,5 \nu_B$ [56]. Дійсно, суттєві відхилення $g(\omega)/\omega^2$ від експериментальних різницевого спектру починають спостерігатися при $\nu = 2\nu_B$ (рис. 3.20). Тобто і у випадку НЧ спектрів стекл 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 $T=10 \text{ К}$ [50], та НЧ спектрів,

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 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 стекол [35] дозволив розрахувати НЧ коливання в модельних ланцюгових кластерах As_nS_m [36]. Також відомо, що в кристалічному $\kappa\text{-As}_2\text{S}_3$ 12-членні кільця на основі пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ формують двовимірну (2D) шарувато-ланцюгову структуру кристалу. Імовірнісний розрахунок формування кластерів у матриці структури $c\text{-As}_2\text{S}_3$ показав [35], що спільним структурним мотивом c - і $\kappa\text{-As}_2\text{S}_3$ можуть бути 12-членні кільця (рис. 3.23).

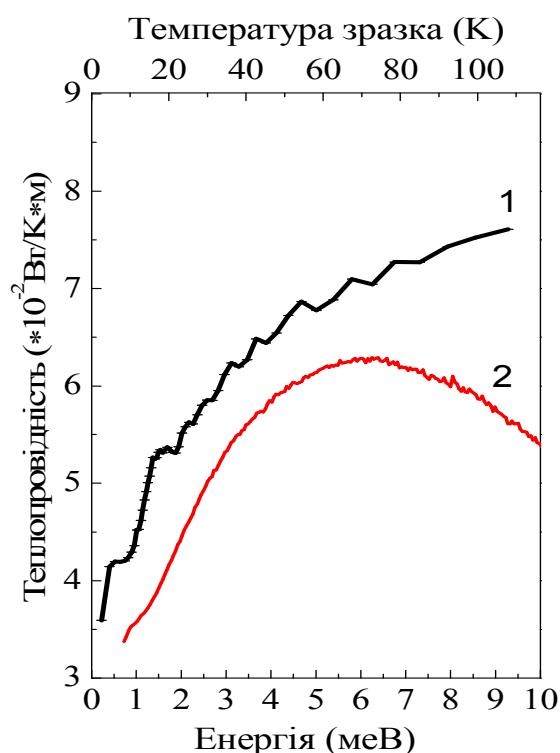


Рис. 3.22. Теплопровідність вище «плато» при нагріванні $c\text{-As}_2\text{S}_3$ (крива 1) та густина низькочастотних станів $g(\omega)$, розрахована з низькочастотного раманівського спектра (крива 2).

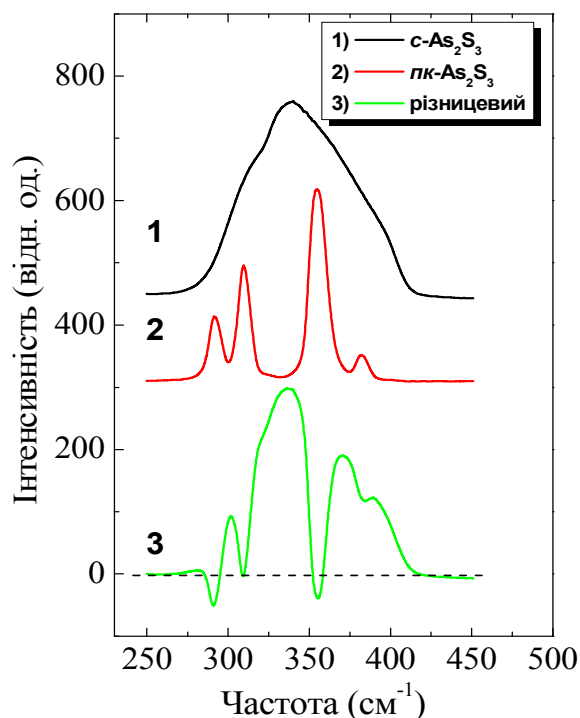


Рис. 3.23. Раманівський спектр склоподібного (c), полікристалічного (κ) As_2S_3 та їх різницевого спектра.

Однак з рис. 3.23 видно, що такі коливання займають в раманівському спектрі $c\text{-As}_2\text{S}_3$ 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 см^{-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 см^{-1} . При переході від ланцюгових $\text{As}_2\text{S}_{1+4/2}$ до розгалужених кластерів $\text{As}_{2+4/3}\text{S}_5$ спостерігається зсув НЧ коливань від 31 см^{-1} до 13 см^{-1} відповідно. Із положення цих коливань видно, що вони не попадають в область «плато» (рис. 3.7).

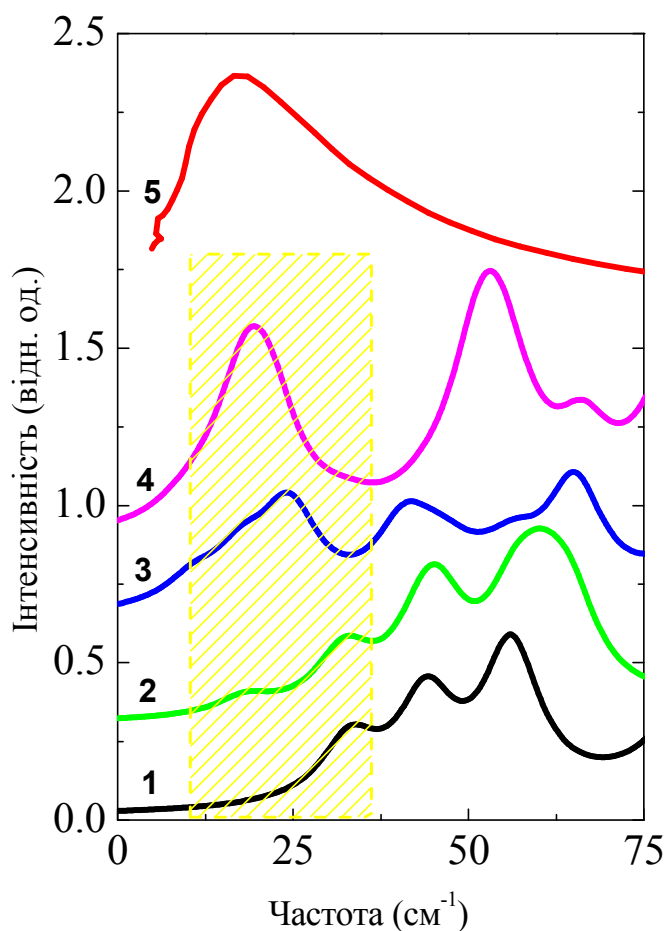


Рис. 3.24. Моделювання низькочастотних спектрів комбінаційного розсіювання As_nS_m кільцевих кластерів (1-4): $\text{As}_3\text{S}_{3+3/2}$ (1), $\text{As}_4\text{S}_{4+4/2}$ (2), $\text{As}_5\text{S}_{5+5/2}$ (3), $\text{As}_6\text{S}_{6+6/2}$ (4), а також $g(\omega)/\omega^2$ (10 K, [17]) $c\text{-As}_2\text{S}_3$ (5).

У найбільш розповсюдженій моделі [13], що пояснює появу «плато» введено абстрактні групи атомів, що формують т.зв. «пом'якшені області» («softened region»), які проявляють низькочастотні квазілокалізовані коливання, що викликають резонансне розсіювання фононів і формують низькотемпературне «плато» в стеклах. Для *c*-As₂S₃ ці групи можуть бути представлені як структурна група у вигляді кільцевого кластеру As₆S₁₂H₆, який є спільним структурним мотивом скла і його кристалічного аналога [79 ,81]. Вплив поступової точкової фіксації кільця з основною жорсткою матрицею структури *c*-As₂S₃ на частотний спектр кластеру розглядатиметься далі.

3.4.1 Розрахунки низькочастотних раманівських спектрів кластерів As_nS_m, точково зв'язаних з матрицею структури

Нижче наведені розрахунки низькочастотного коливного спектра кільцевих 12-членних кластерів зі с.о. AsS_{3/2}, 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 (As₆S₁₂H₆) 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 (10¹⁰ 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 $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ наведено в табл. 3.7, 3.8.

Таблиця 3.6.

Розраховані низькочастотні ($<120 \text{ cm}^{-1}$) раманівські спектри вільного кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$.

Частота, cm^{-1}	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$
8,9873	0,825
11,7934	1,5203
15,7937	0,9512
27,9982	1,4668
31,6927	0,743
40,823	0,8923
48,0979	0,6242
53,6114	3,3379
57,2069	4,0044
58,5842	2,9147
63,0933	2,833
68,9189	1,8141
79,0516	6,7359
81,2744	2,0033
89,7291	2,926
95,2756	4,1384
105,0146	1,9795
112,3431	3,2656

Як видно з табл. 3.8 і 3.9, поступова фіксація кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ в просторі спочатку приводить до появи нових НЧ мод у коливному спектрі: $7,6677 \text{ cm}^{-1}$ (1 атом водню фіксований); $4,7736 \text{ cm}^{-1}$ (2 атоми водню фіксовані); $2,0465 \text{ cm}^{-1}$ (3 атоми водню фіксовані); $3,7257 \text{ cm}^{-1}$ (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 $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ приводить до високоенергетичного зсуву розрахованих НЧ коливних мод порівняно з НЧ коливними модами вільного кластеру.

Таблиця 3.7.

Розраховані низькочастотні ($<120\text{ см}^{-1}$) раманівські спектри перехідного кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$.

1Н-фіксація		2Н-фіксація		3Н-фіксація	
Частота, см^{-1}	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$	Частота, см^{-1}	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$	Частота, см^{-1}	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$
7,6677	0,8406	4,7736	2,8467	2,0465	1,7494
8,3422	1,0685	6,8597	1,035	7,2167	1,9696
11,2172	0,3337	11,4224	1,1165	11,6127	0,7328
15,2289	0,8583	13,3247	0,8264	16,1889	1,0427
16,7672	1,0512	16,4166	0,5504	21,5269	0,3603
27,8123	1,9191	20,339	0,7731	24,6056	0,7891
30,5186	0,3909	23,9327	1,4133	27,6981	1,1466
41,9162	1,0392	30,6617	0,4081	36,0447	0,7602
49,4367	0,7215	41,6248	1,4026	39,0006	1,9823
52,2083	4,207	49,7009	1,5024	43,4345	1,0942
57,0131	2,6914	57,0649	2,8067	50,4283	0,9778
60,5311	2,7646	57,9136	4,0839	57,1702	3,036
64,5573	3,4752	60,9893	1,2125	61,8706	2,7817
69,7062	1,4397	66,946	2,9522	65,2126	1,3281
79,5542	4,1498	69,4322	0,9796	73,6112	1,5667
83,6022	2,7539	80,5268	3,9292	80,7898	2,3019
92,6834	1,0836	84,0459	2,7248	84,1471	2,8418
98,7829	6,9385	97,3395	2,727	102,7571	0,7928
107,884	1,1189	104,9017	3,564	105,6997	4,3862
113,7128	2,3514	109,7992	1,3827	112,4314	1,3516
		116,9893	3,1336	114,256	1,8009

Так, при фіксації в п'яти точках найбільш НЧ коливна мода була розрахована при $12,3\text{ см}^{-1}$, в той час як для вільного кластеру вона спостерігається при $9,0\text{ см}^{-1}$. При жорсткій фіксації 12-членного кільця в просторі (шість насичуючих атомів зафіксовані) спостерігається подальше збільшення частоти найбільш НЧ коливної моди до $22,1\text{ см}^{-1}$. Поведінку НЧ коливних мод кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ при його поступовій фіксації в просторі наглядно ілюструє рис. 3.25. Високоенергетичний зсув НЧ коливних мод 12-членного кільця до 26 см^{-1} узгоджується з положенням

бозонного максимуму в НЧ раманівському спектрі склоподібного As_2S_3 з суцільно зв'язаною структурою.

Таблиця 3.8.

Розраховані низькочастотні ($<120\text{ см}^{-1}$) раманівські спектри перехідного кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$.

4Н-фіксація		5Н- фіксація		6Н-фіксація	
Частота, см^{-1}	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{а.о.м.}$	Частота, см^{-1}	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{а.о.м.}$	Частота, см^{-1}	Раман активність, $\text{\AA}^4/\text{а.о.м.}$
3,7257	2,2759	12,3004	2,032	22,1498	0,1594
13,5655	1,3084	22,1548	0,5283	26,2283	1,4955
21,6312	0,3736	24,4449	0,819	28,187	0,542
24,3515	1,0122	26,4957	1,085	31,2886	2,3271
25,3001	0,6909	33,0367	2,0916	42,6434	0,608
35,0935	1,1469	41,012	0,9829	45,6046	0,7308
36,2606	2,0915	45,2106	0,9764	57,5435	0,6288
42,7569	0,9736	49,7577	0,5032	64,8999	2,3505
45,2752	0,8903	59,0708	0,8288	66,8415	0,8942
50,5477	0,7208	63,2054	2,31	70,6023	0,8485
57,1164	3,2644	66,5962	1,3609	72,1981	1,5025
65,4287	2,8863	67,5404	2,3384	73,8659	1,3719
66,8432	2,157	75,3827	1,3448	81,4963	0,6499
74,6209	1,0829	81,3448	0,6156	88,8435	1,1956
81,5186	0,9752	89,2138	1,3584	93,4008	1,102
87,6903	0,4867	97,7334	2,3235	98,1702	2,2862
97,9909	2,3129	103,0686	0,9327	110,6834	0,2772
104,8439	1,8172	106,2062	1,5759	116,3639	1,9807
107,4808	2,6734	114,417	1,2992		
114,1516	1,7188	117,4606	2,0085		
118,2227	1,9044				

Таким чином, розрахунки показують, що при переході від вільного кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ 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.

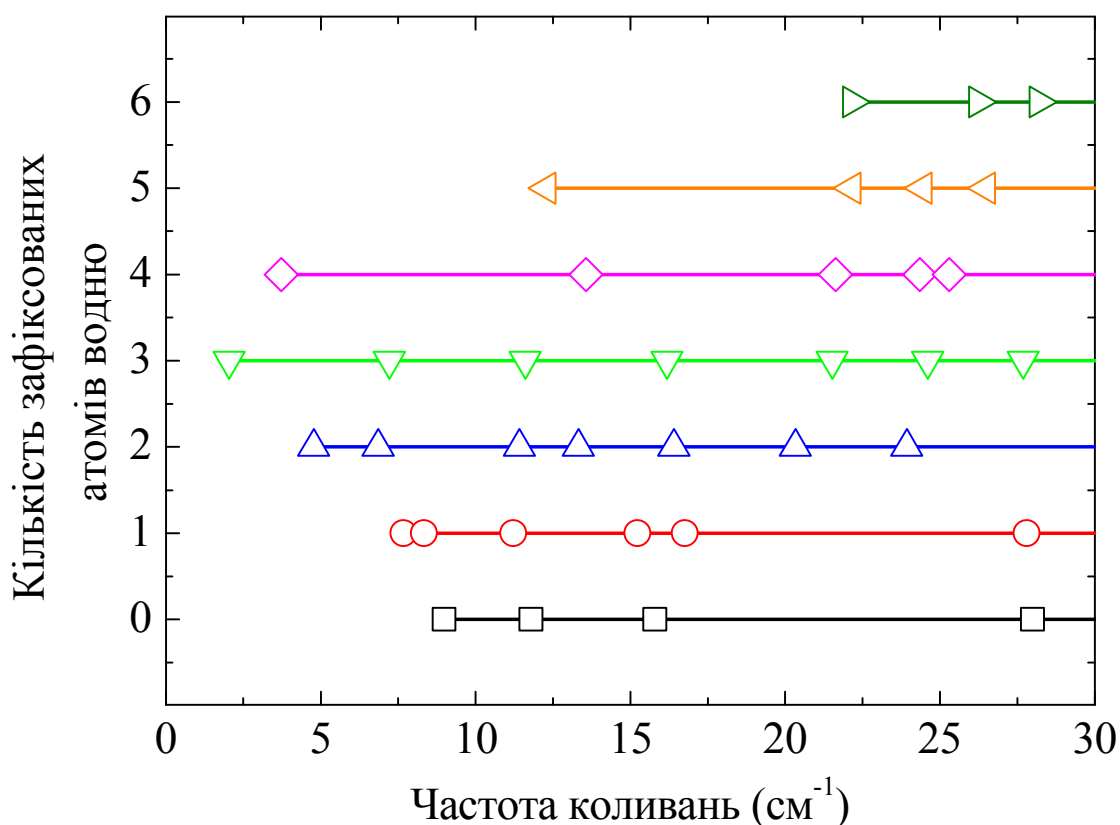


Рис. 3.25. Розподіл низькочастотних коливних мод 12-членного кільця залежно від кількості точок фіксації кластеру.

3.5 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 низько-температурної теплопровідності (рис. 3.26).

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

У результаті дослідження теплопровідності в зворотному напрямі, 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].

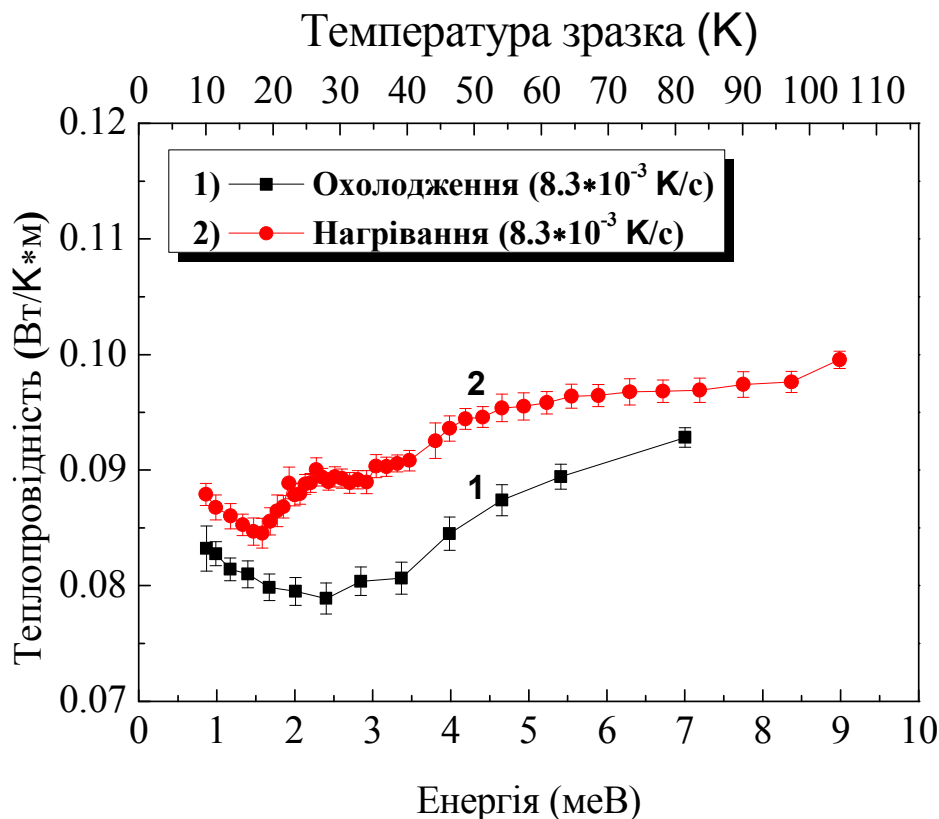


Рис. 3.26. Залежності $k(T)$ при охолодженні (крива 1) та нагріванні (крива 2) $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ в одному циклі вимірювань при швидкості охолодження/нагрівання $v_1=8,3 \times 10^{-3}$ К/с.

Наводячи дані досліджень низькочастотних раманівських спектрів $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ з роботи [97], 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 ту частину НЧ раманівського спектра, яка пов'язана з квазіпружними (релаксаційними) коливаннями, 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 K і зсунута в область високих температур порівняно з областю «плато» в $c\text{-As}_2\text{S}_3$ (від 3,6 до 10,7 K).

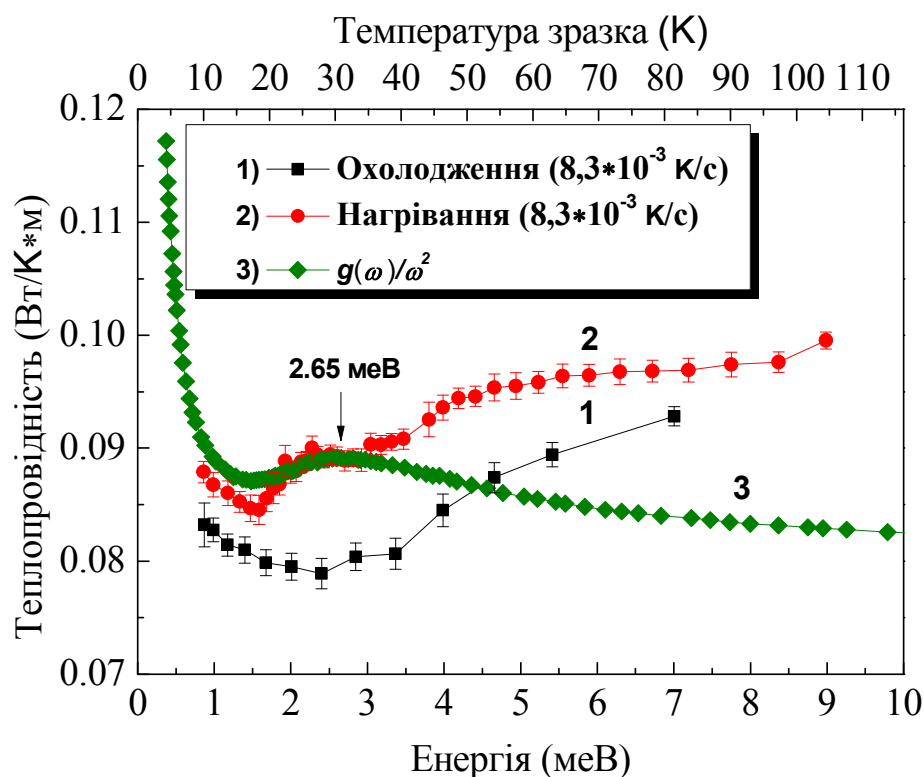


Рис. 3.27. Залежність $k(T)$ при охолодженні і нагріванні (криві 1 та 2) та пік густини коливних станів (крива 3).

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 $k(\text{Вт/К}\cdot\text{м})$ (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 K, з пониженням температури, до 10 K. Процес нагрівання проводився з тією ж швидкістю $v_2=3,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$ від 10 K до 95 K. 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 $v_1=8,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$ та $v_2=3,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$ також співпали як за формою, так і за числовим значенням (рис. 3.29).

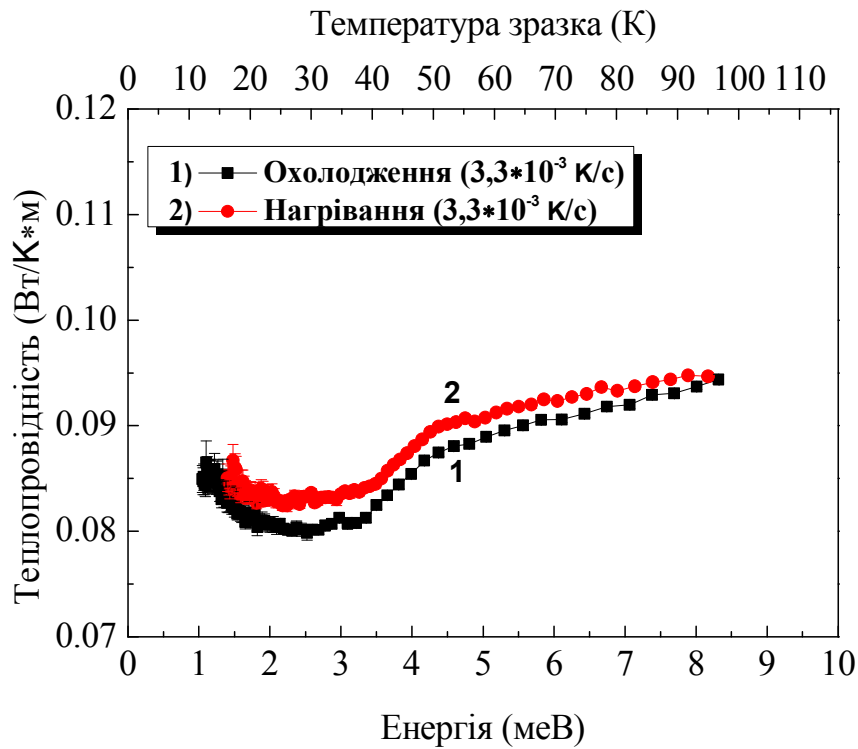


Рис. 3.28. Залежності $k(T)$ при охолодженні (крива 1) та нагріванні (крива 2) $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ в одному циклі вимірювань при швидкості охолодження/нагрівання $v_2=3,3\times 10^{-3}$ K/c.

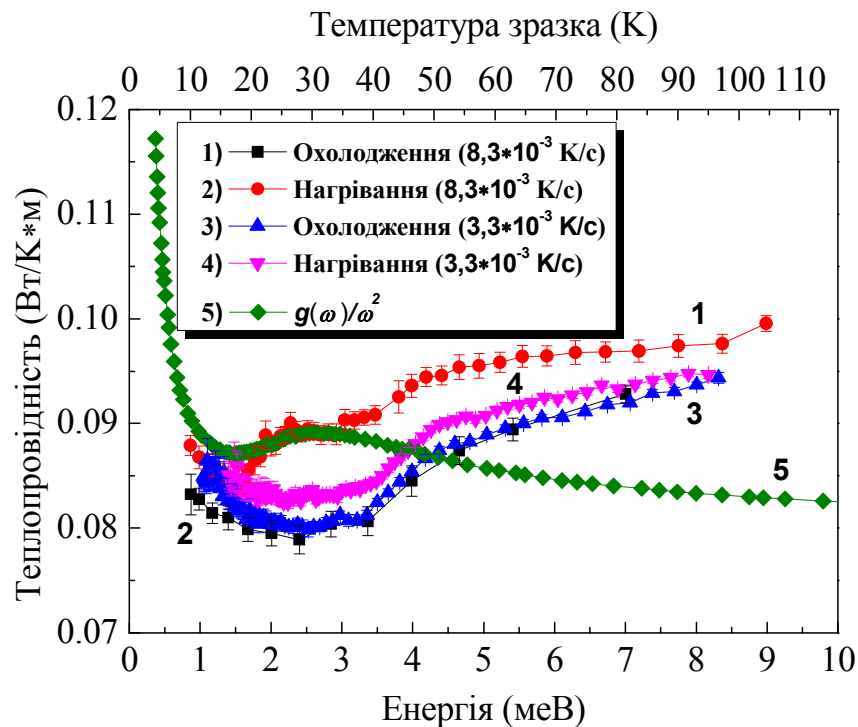


Рис. 3.29. Залежність $k(T)$ при охолодженні (крива 1) і нагріванні (крива 2) зі швидкістю $v_1=8,3\times 10^{-3}$ K/c та при охолодженні (крива 3) і нагріванні (крива 4) зі швидкістю $v_2=3,3\times 10^{-3}$ K/c, пік густини коливних станів $g(\omega)/\omega^2$ (крива 5) [46].

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].

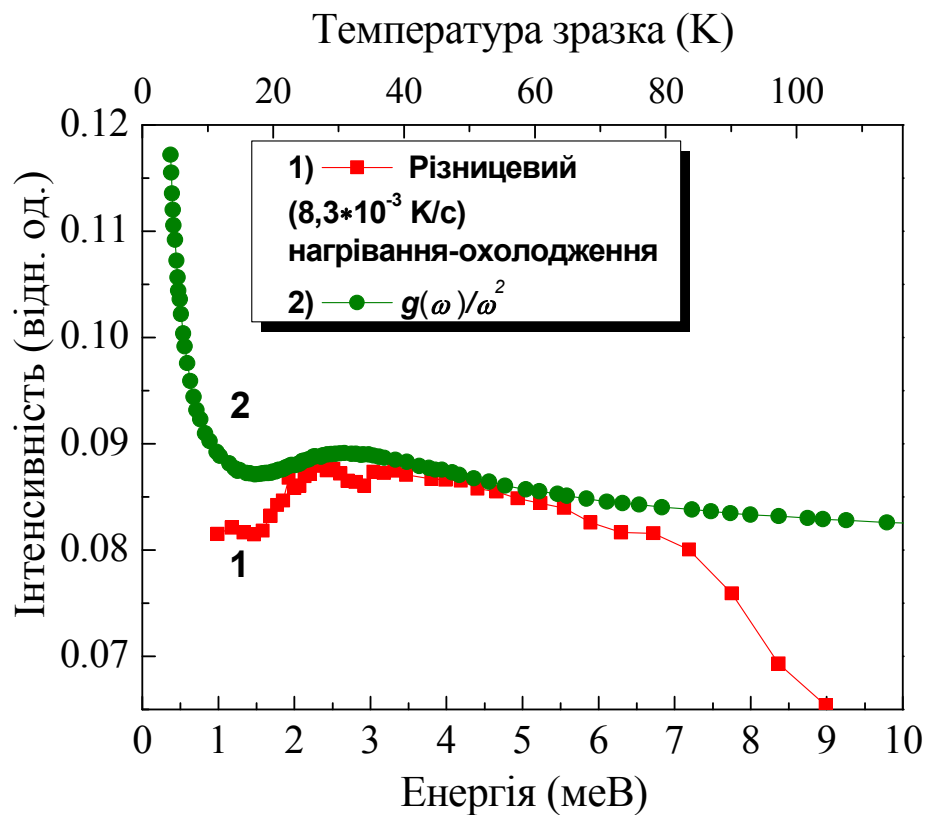


Рис. 3.30. Різницева залежність $k(T)$ при нагріванні і охолодженні зі швидкістю $v_1=8,3 \times 10^{-3}$ К/с с-Ge₂S₃ в одному циклі вимірювань (крива 1) та положення густини станів бозонного піку (крива 2) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів [46].

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 K (1,3-7,6 меВ), з невеличкою опуклістю в межах від 17 до 52 K (1,5-4,5 меВ), без чітко вираженого піку.

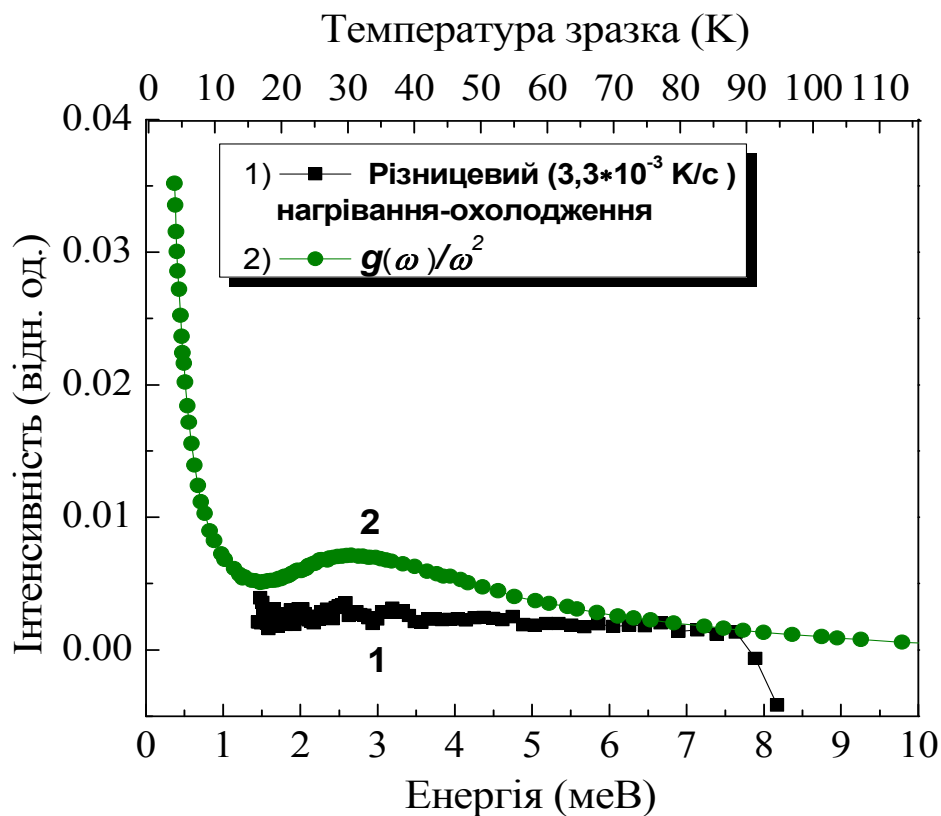


Рис. 3.31. Різницева залежність $k(T)$ при нагріванні і охолодженні, зі швидкістю $v_2 = 3,3 \times 10^{-3}$ K/c, $s\text{-Ge}_2\text{S}_3$ в одному циклі вимірювань (крива 1) та положення густини станів бозонного піку (крива 2) із досліджень низькочастотних раманівських спектрів [46].

Висновки до розділу 3

1. В області криогенних температур у $c\text{-As}_2\text{S}_3$ при нагріванні і охолодженні вперше виявлено гістерезис температурної залежності теплопровідності $k(T)$.
2. У $c\text{-As}_2\text{S}_3$ на залежності $k(T)$ в межах від 3,6 до 10,7 К (0,31-0,92 меВ,) підтверджено наявність «плато» ($\text{tg}\alpha=0$).
3. Залежності $k(T)$ з різних циклів охолодження в температурному інтервалі від 10,7 до 111 К, що знаходиться вище плато, в межах точності вимірювань, мають лінійний характер.
4. Вклад у теплопровідність і бозонний пік можуть вносити торсійні коливання кільцевих і розгалужених кластерів починаючи з енергій (частот) 1 меВ (8 см^{-1})

РОЗДІЛ 4

ПРОФІЛЬ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТІВ, СКЛАД І БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК У ПОВЕРХНЕВИХ І ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ВИСОКОЗВ'ЯЗНИХ ПЛІВОК СИСТЕМИ 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, 100, 102]. Однак вже на першій стадії досліджень ХС як променевостійких оптичних середовищ було виявлено явище самофокусування внаслідок утворення теплових лінз, що обмежувало використання ХС у вигляді об'ємних стекол 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 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 $c\text{-As}_2\text{S}_3$ глибина відводу становить 0,3 мкм. Нижче наведено товщинну залежність лазерного пробою плівок GeS_2 (рис 4.1, крива 1) $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$. Як видно з рис. 4.1, променева стійкість плівок на підкладках NaCl (що мають теплопровідність в 10 разів вищу, ніж підкладки із скла K8) 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 CO₂-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⁺.

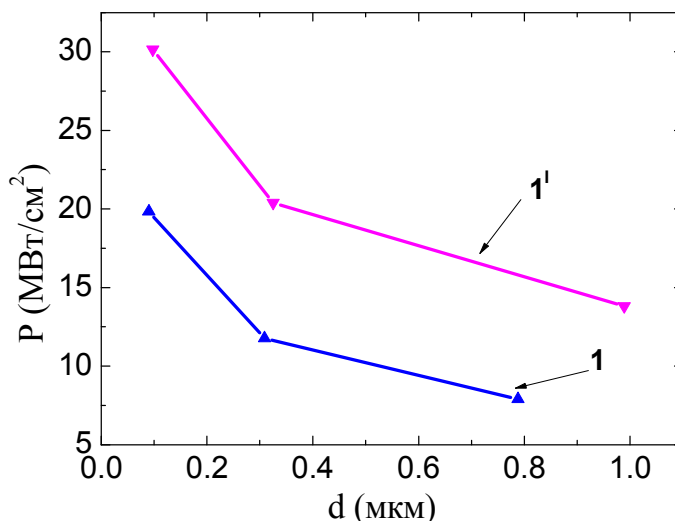


Рис. 4.1. Лазерний пробій плівок GeS₂ (крива 1), (As₂S₃)₂₀(GeS₂)₈₀ (крива 1') на підкладках NaCl [104].

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*-Ge₂S₃, *c*-As₂S₃, *c*-GeS₂ та розріз (As₂S₃)₈₀(GeS₂)₂₀. Однак стекла з високим вмістом Ge – такі як *c*-Ge₂S₃, *c*-GeS₂ – мають високе значення температури розм'якшення [105,106], що може спричинити складнощі при створенні оптичних покриттів для практичних застосувань [50].

Аналіз літературних даних по температурі розм'якшення показує, що

Таблиця 4.1.
Теплопровідності стекол системи Ge-As-S

Склад	k (Вт/К*м) (300 K)
Ge ₂ S ₃	0,32
GeS ₂	0,23
(As ₂ S ₃) ₂₀ (GeS ₂) ₈₀	0,23
(As ₂ S ₃) ₄₀ (GeS ₂) ₆₀	0,17
(As ₂ S ₃) ₆₀ (GeS ₂) ₄₀	0,18
(As ₂ S ₃) ₈₀ (GeS ₂) ₂₀	0,22
As ₂ S ₃	0,26

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 стекол 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 підкладку 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 SiO_2 при температурі випаровувача $T=670\text{ K}$ [50].

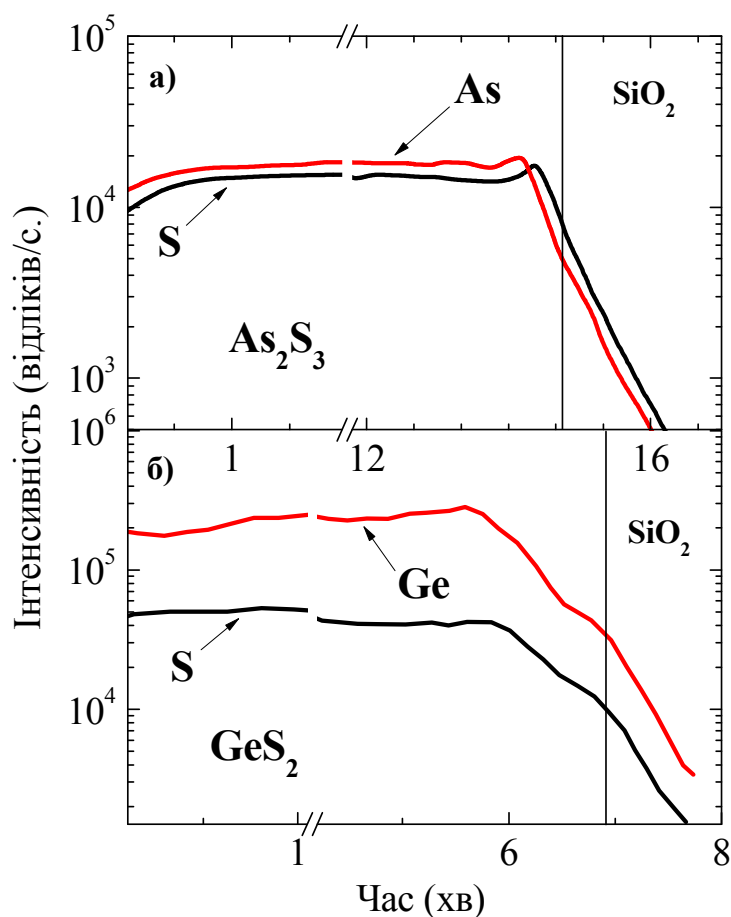


Рис. 4.2. Профілі плівок As_2S_3 (а) та GeS_2 (б) одержані методом вторинної іонної мас-спектроскопії [50].

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 SiO_2 , має однорідний характер. Зміна складу спостерігається тільки в перехідній області плівка–підкладка ($d_1 < 3,0\text{ nm}$) і не перевершує $3,0\text{ nm}$. Для

плівки на основі $c\text{-GeS}_2$ (рис. 4.2 (б)) однорідний розподіл елементів спостерігається тільки у центральній частині плівки. У ВІМС-профілі плівки на основі стеклорозрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ також спостерігається однорідний розподіл елементів починаючи з межі розділу плівка–вакуум і до центральної частина плівки (рис. 4.3). Однак з ростом вмісту GeS_2 у складі плівки спостерігається розширення перехідної області плівка–підкладка від 20 до 30 нм (рис. 4.4) [50]. Вплив перехідної області на характеристики інтерференційних структур розглянуто в [107]. Роль неоднорідності в плівках для оптичних застосувань також аналізується в [108-115].

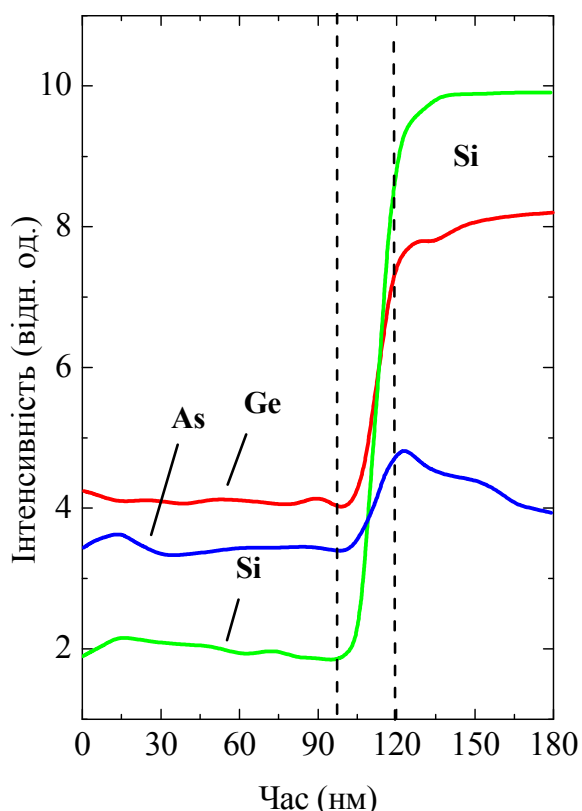


Рис. 4.3. Профіль плівки $(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}(\text{GeS}_2)_{20}$ одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії [50].

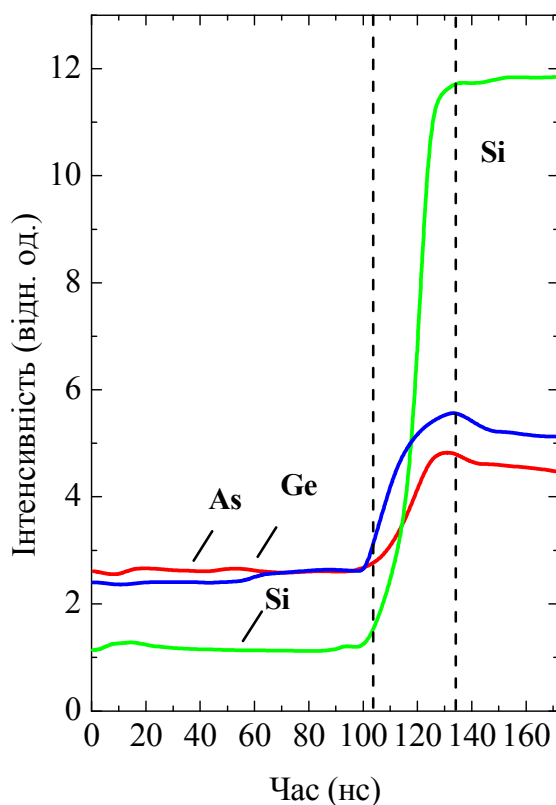


Рис. 4.4. Профіль плівки $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$ одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії [50].

Аналізуючи ВІМС-профіль плівки складу $\text{As}_{20}(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{80}$, напленої звичайним термічним випаровуванням на підшар SiO_2 при температурі випаровувача $T=1000^\circ\text{C}$ (рис. 4.5), встановлено, що вміст Ge, S та As змінюється майже синхронно. Кисню найбільше на поверхні, а при глибині дослідження понад 10 Å , 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.

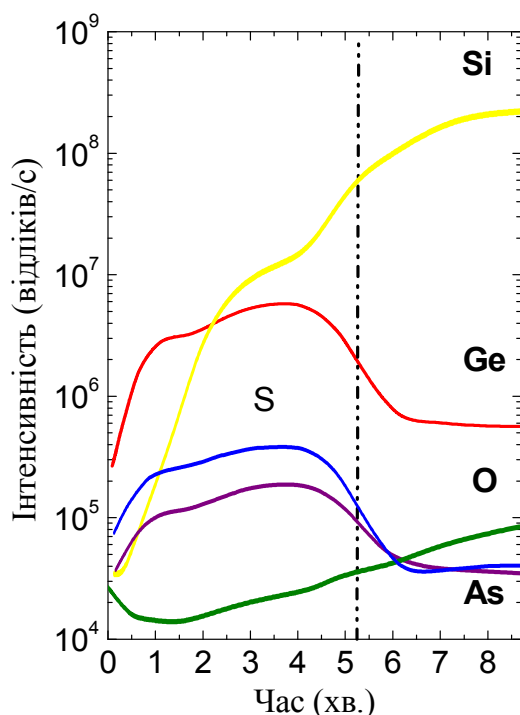


Рис.4.5. Профіль плівки $\text{As}_{20}(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{80}$ одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії.

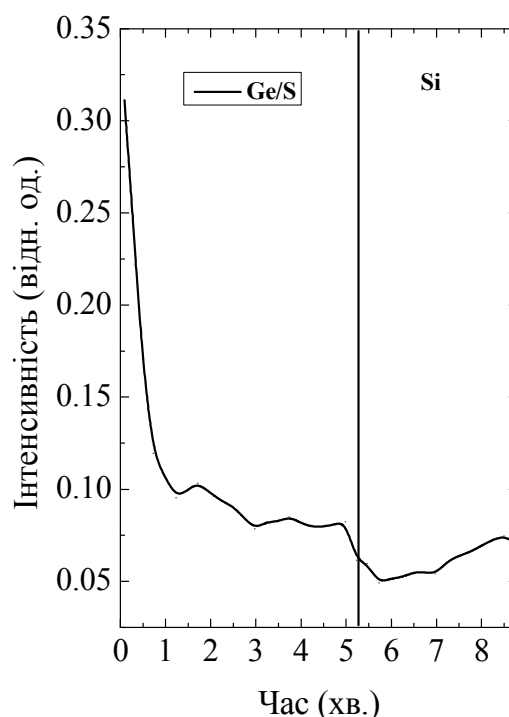


Рис.4.6. Профіль Ge/S плівки складу $\text{As}_{20}(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{80}$ одержаний методом вторинної іонної мас-спектроскопії.

4.3 Визначення атомарного складу плівок $\text{As}_5(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{95}$ за допомогою синхротронних та ретгенофотоелектронних 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 Ge_2S_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 трихкомпонентної плівки на основі ХС при тривалому терміні зберігання «хвости» 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 $\text{Ge/S}=0,9$ та $\text{O/Ge}=0,63$ [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 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

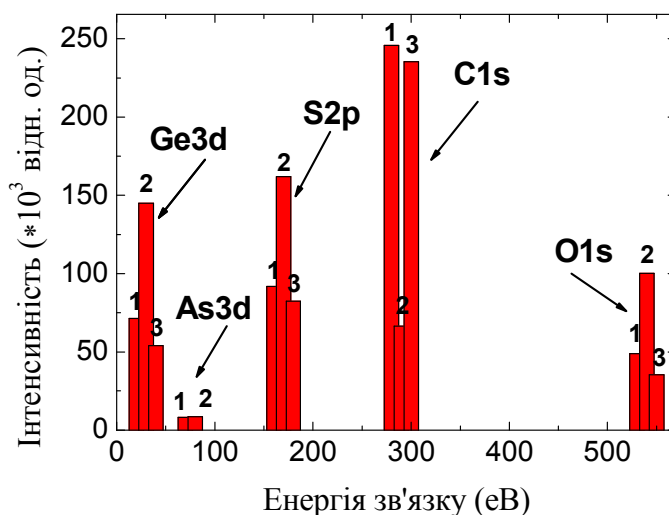


Рис. 4.7. Зміна інтенсивності рентгенофотоелектронних спектрів з глибиною проникнення променя до 30 Å: 1–аморфний зразок, 2–відпалений, 3–опромінений.

1%. Також спостерігається зменшення вмісту O 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.

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 SiO_2 . Вміст S та Ge зменшуються до 17%, а вміст As становить 1%. Відношення $\text{Ge/S}=1$, а $\text{O/Ge}=2$. 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 відзначається

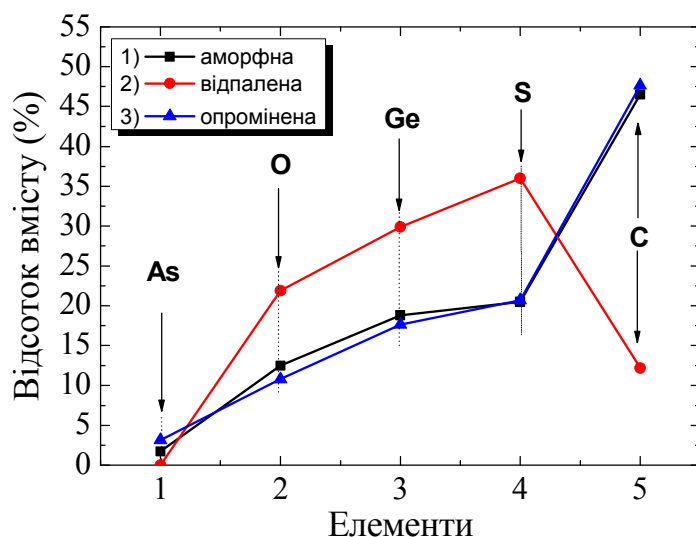


Рис. 4.8. Зміна складу плівки після відпалу та опромінення відносно аморфного зразка, на глибині до 10 Å.

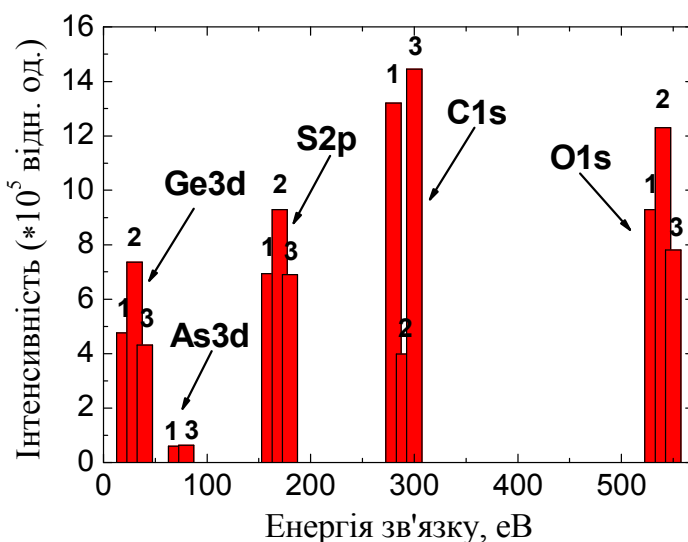


Рис. 4.9. Зміна інтенсивності рентгенофотоелектронних спектрів з глибиною проникнення до 30 Å: 1–аморфний, 2–відпалений та 3–опромінений зразки.

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 дифузією 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 $30 \text{ \AA}$, 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 $As_5\%(Ge_2S_3)_{95}\%$, її склад можна виразити наступним співвідношенням $GeS_2 \times Ge_{1-x}S_x \times GeO_2 \times GeO_y$, [116].

4.4 C1s та O1s спектри та локальна координація атомів вуглецю і кисню у плівках $As_5(Ge_2S_3)_{95}$

Дослідження C1s спектрів вуглецю показали, що на різних глибинах структура C у різному відсотковому співвідношенні складається з таких структурних одиниць як: C-C, C-O і/або C-S, $O=C-OH$. Нормування проводилось по піку C-C зсувом до енергії $284,8 \text{ eV}$ (рис. 4.11). У роботі [123] досліджено склад

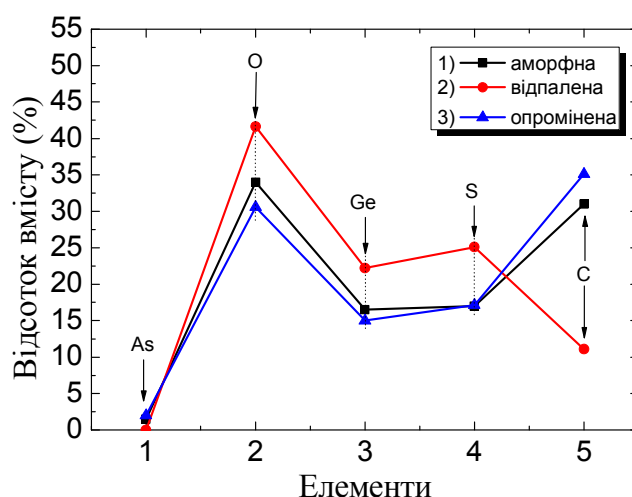


Рис. 4.10. Зміна складу плівки після відпалу та опромінення відносно аморфного зразка, на глибині до $30 \text{ \AA}$.

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 еВ 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%).

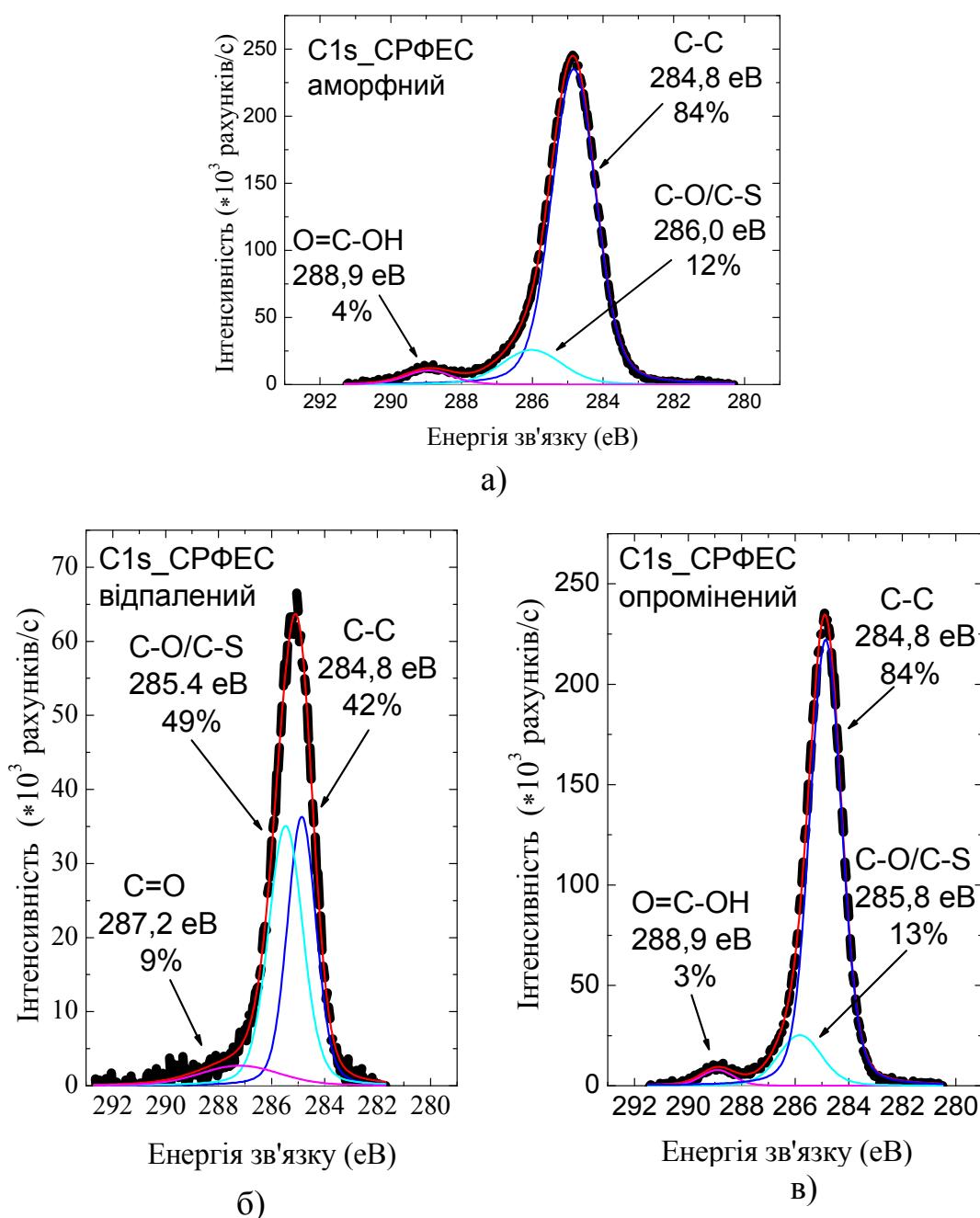


Рис. 4.11. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри вуглецю (C1s): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 10 Å).

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).

Таблиця 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 ⁻²	O ⁰	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-C та C-O/C-S. Іntenсивність 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 опромінені 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 опромінені 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).

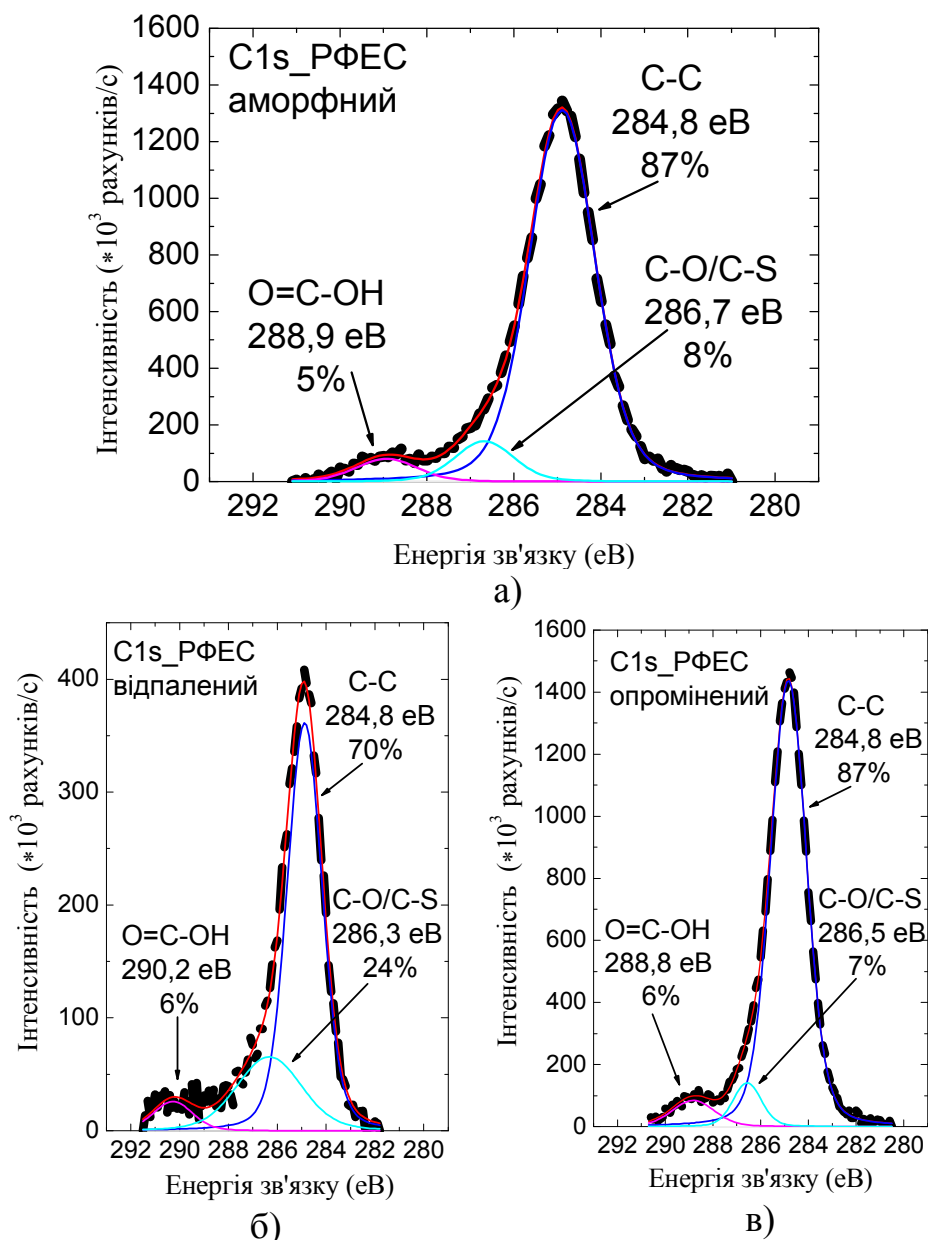


Рис. 4.12. Рентгенофотоелектронні спектри вуглецю (C1s): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å)

Сигнал РФЕС показав (рис. 4.14), що на глїбтні до 30 Å, компонента O-H займає лише 74-73%, також з'являється оксид O²⁻, який розташований в межах енергій 529,9-529,5 eV, 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} (530,1 еВ) у кількості 19% та 1% атомарного кисню O^0 (528,2 еВ) (рис. 4.13).

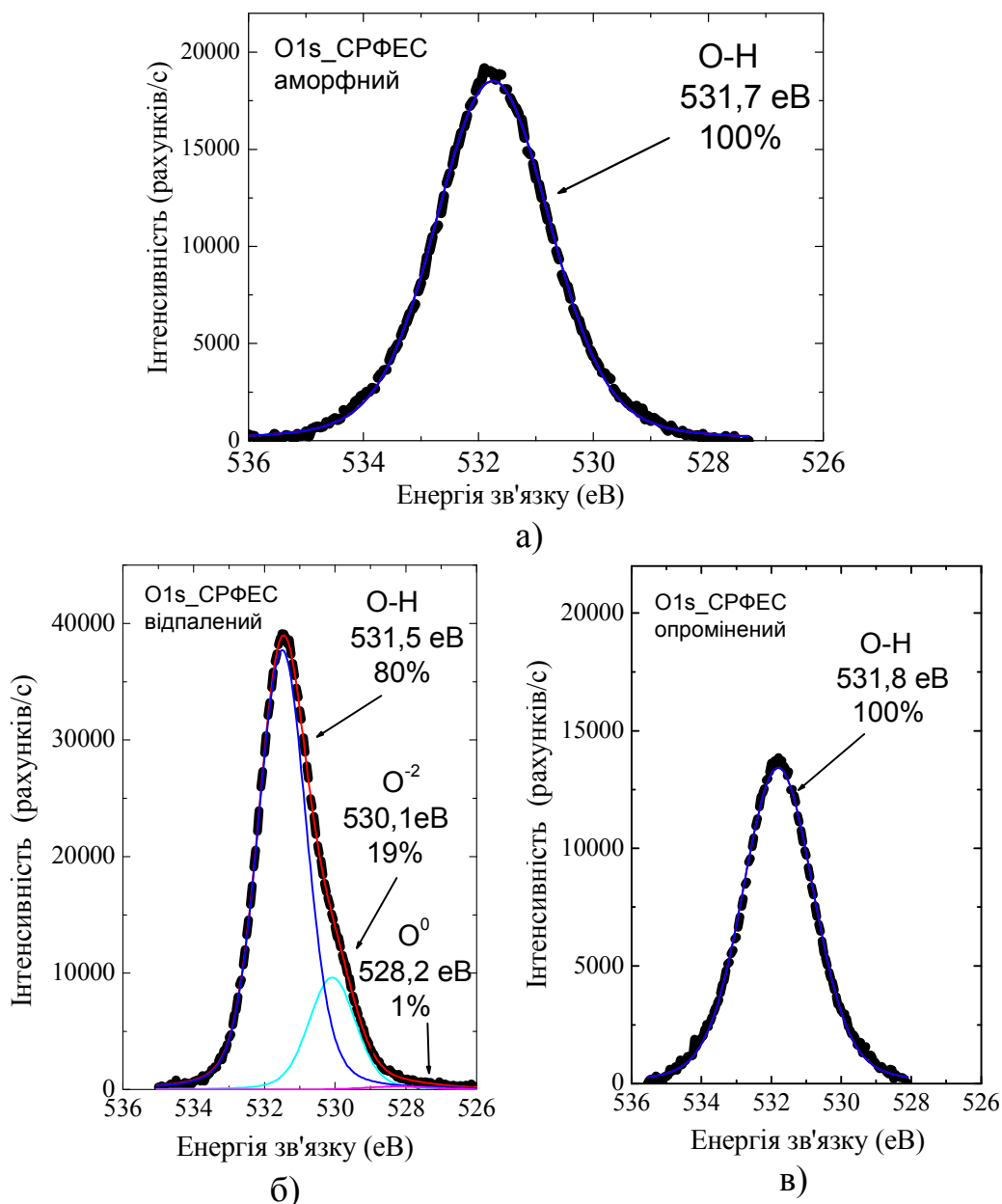


Рис. 4.13. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри кисню (O1s): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 10 Å)

Натомість в об'ємі після відпалу зникає атомарний кисень, вміст O^{-2} зростає до 49%, зменшується компонента О-Н до 38% та з енергією зв'язку 532,5 еВ 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).

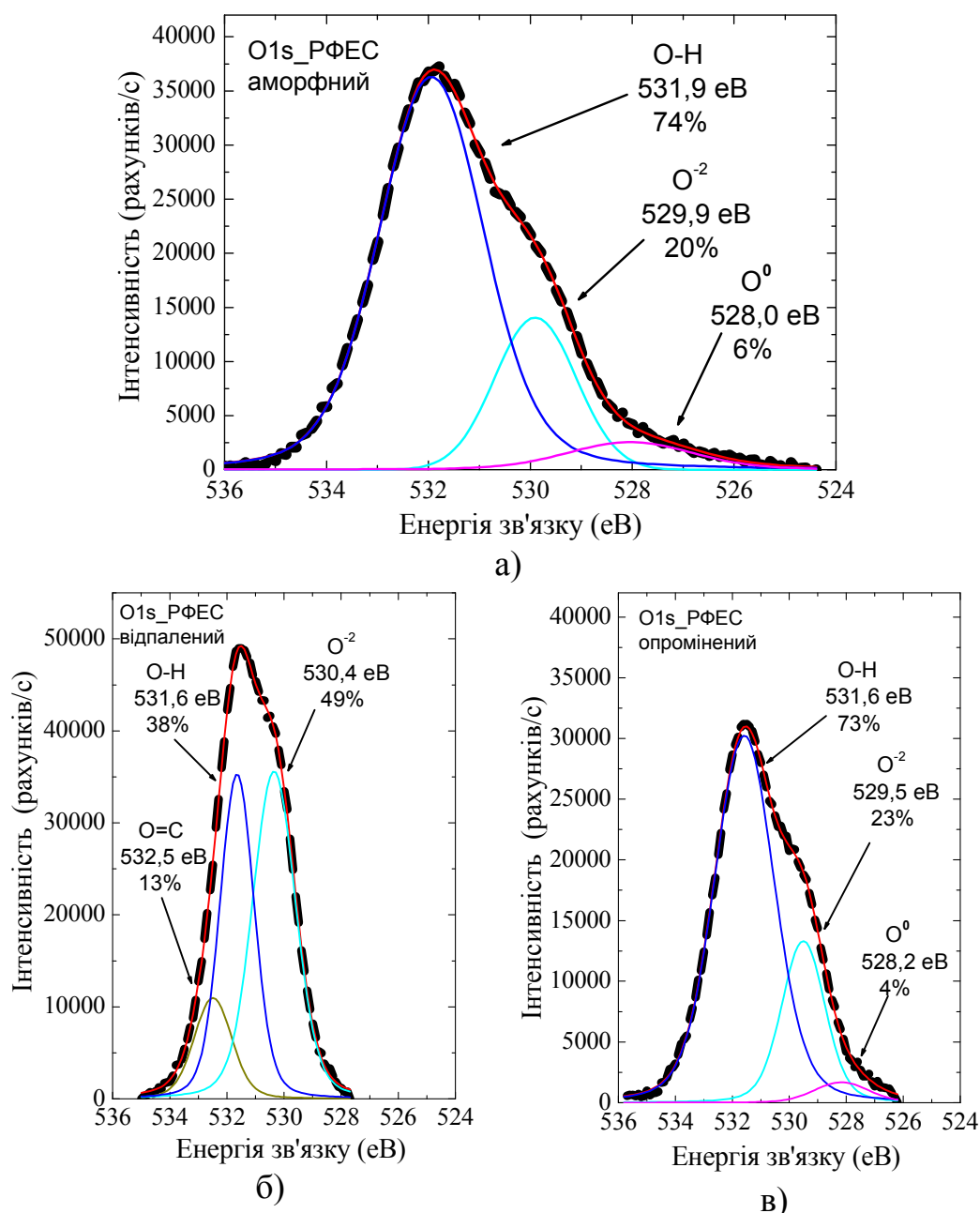


Рис. 4.14. Рентгенофотоелектронні спектри кисню (O1s): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å)

Після опромінення інтенсивність відносно аморфного зразка зменшується по всьому зразку. У глибинних шарах до 30 Å опромінення призводить до зменшення відсоткового вмісту атомарного кисню O⁰. Існування у плівці атомарного кисню викликало певні сумніви, однак у [127], при дослідженні NiAs наводять O1s спектри і відмічають, що O⁰ може міститися в значній кількості.

4.5 S2p спектри та локальна координація атомів сірки у плівках $\text{As}_5(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{95}$

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 $(\text{S}_2)^{2-}$, об'ємна S-Ge ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{SGe}_{3/3}$) та ланцюжки S_n (рис. 4.15).

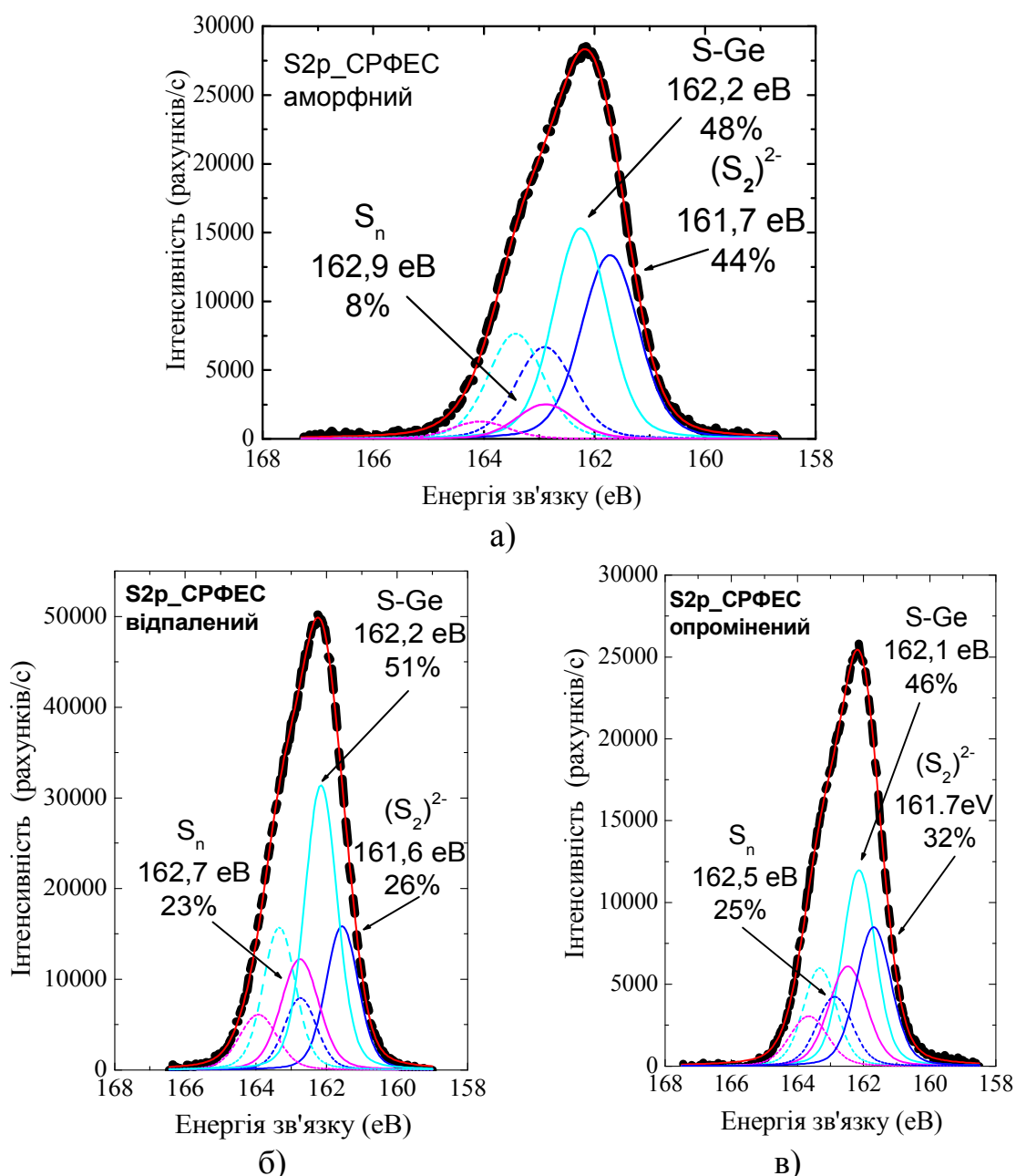


Рис. 4.15. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри сірки (S2p): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 10 Å)

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].

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	-

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 .

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].

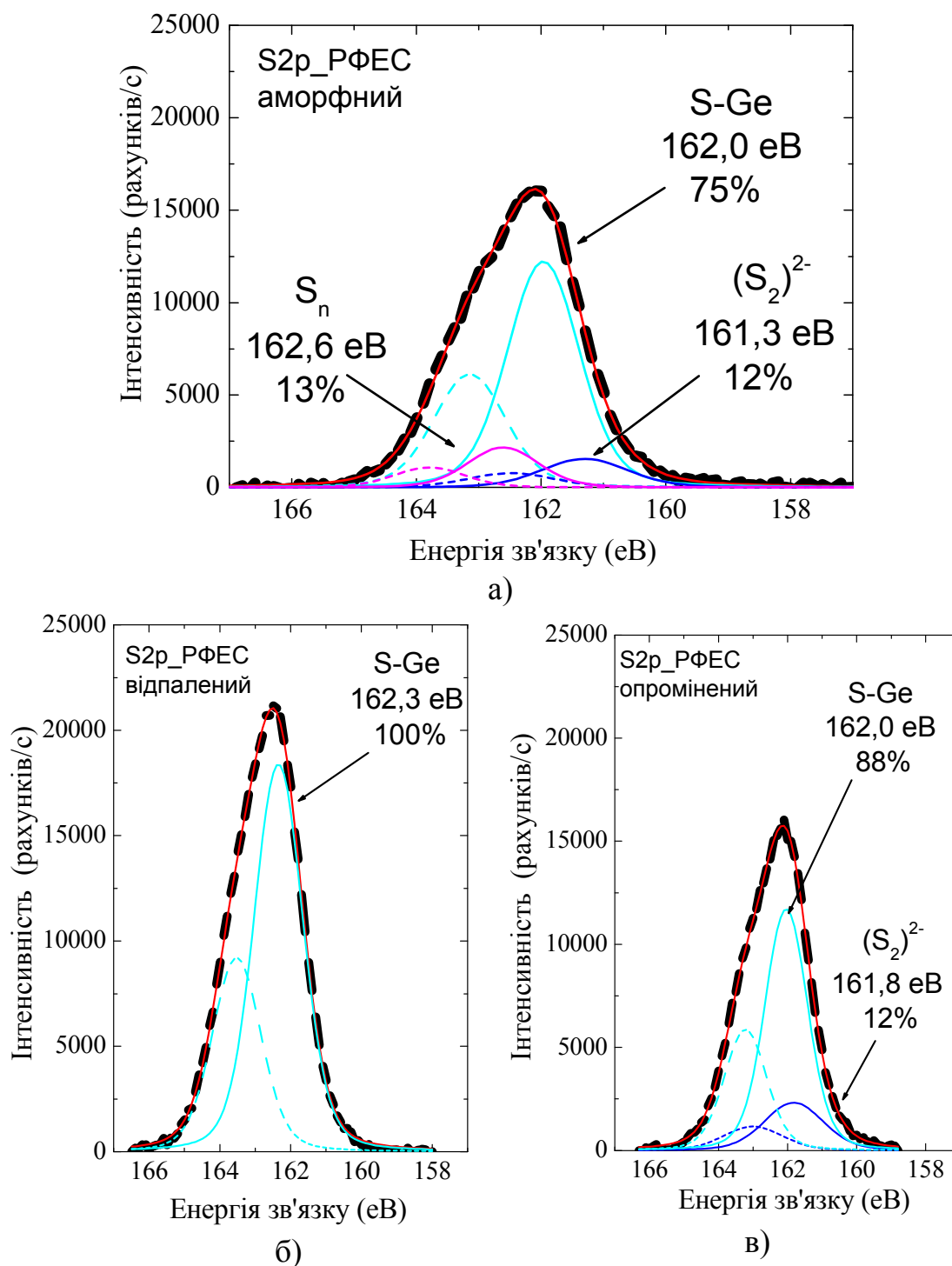


Рис. 4.16. Рентгенофотоелектронні спектри сірки (S2p): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å)

4.6 Ge3d спектри та локальна координація атомів германію у плівках $As_5(Ge_2S_3)_{95}$

При дослідженні поверхні аморфної плівки методом СРФЕС з енергією збудження 100 еВ було встановлено, що на поверхні в аморфному зразку міститься

12% германію, який має четверну координацію по германію $\text{Ge}_{4/4}$ (рис 4.17) [116-120]. Структурні одиниці $\text{SGe}_{3/3}$, які мають потрійну координацію по сірці, займають 38% поверхневих $\text{Ge}3d$ спектрів. Відсоток структурних одиниць, про які згадувалося при описі $\text{S}2p$ спектрів (тобто $\text{GeS}_{4/2}$), становить 29%. Також зафіксовано 21% оксиду GeO_2 .

Після відпалу компонента $\text{SGe}_{3/3}$ повністю зникає. Наполовину зменшується концентрація структурних одиниць $\text{GeS}_{4/2}$, які є основним структурним компонентом скла [50], проте збільшується вміст четверно координаційного германію $\text{Ge}_{4/4}$ 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 $\text{GeS}_{4/2}$, які були розташовані на поверхні плівки. Також зменшується вміст $\text{Ge}_{4/4}$ до 10%. Однак значною мірою збільшується вміст $\text{SGe}_{3/3}$ – 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 $\text{Ge}3d$ спектрах.

Плівка	Енергія, (eV)	$\text{Ge}_{4/4}$ (%)	$\text{SGe}_{3/3}$ (%)	$\text{GeS}_{4/2}$ (%)	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 $c\text{-GeS}_2$, може виникати внаслідок домішки GeO_x . Локальна координація Ge-S плівки 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].

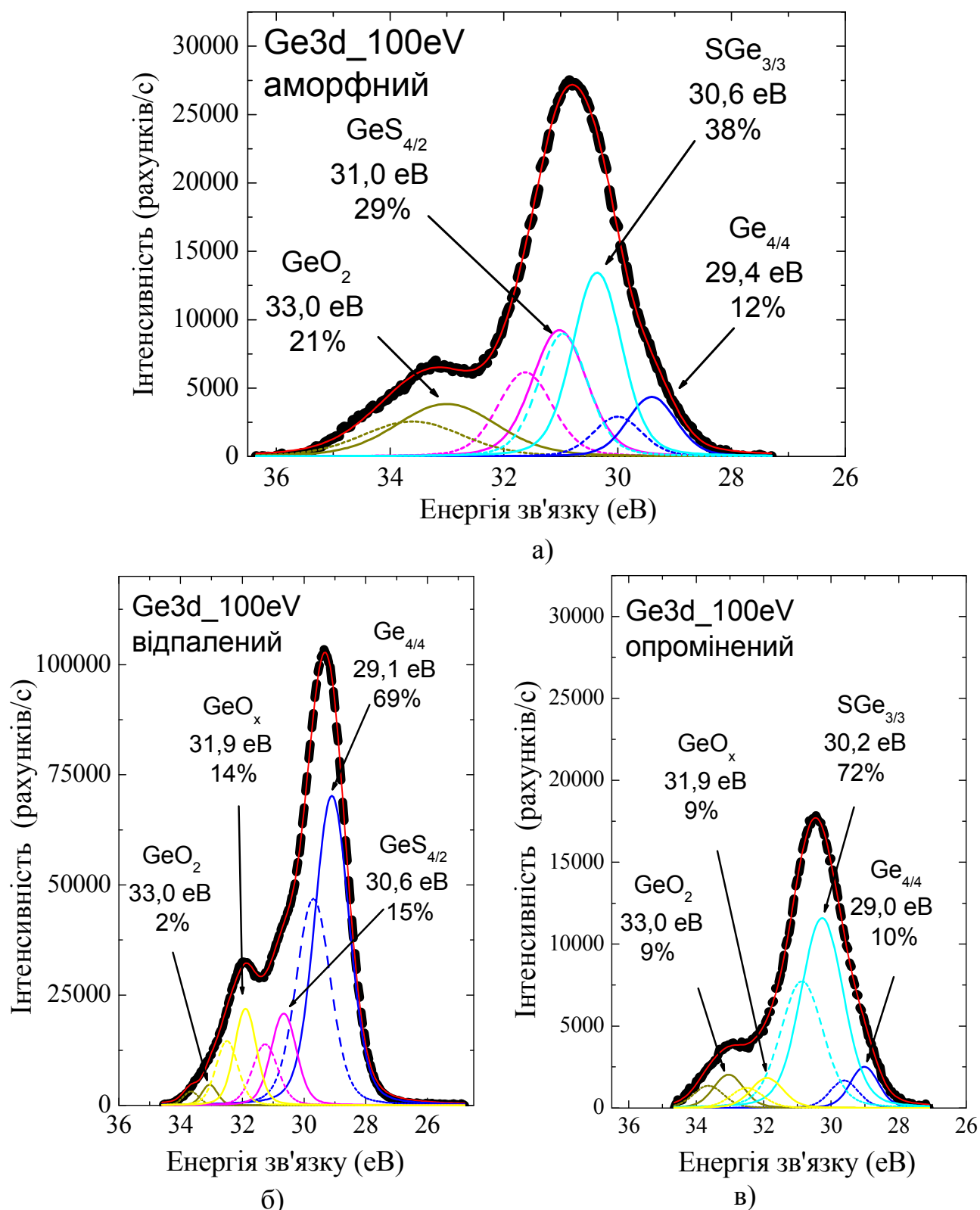


Рис. 4.17. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри германію (Ge2d): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Поверхня досліджуваного зразка)

Досліджуючи шари глибиною до 10 Å (рис. 4.18) за допомогою СРФЕС аналізу, встановлено, що в аморфному зразку відсутня компонента $\text{Ge}_{4/4}$, натомість $\text{SGe}_{3/3}$ наявні в кількості 33% та $\text{GeS}_{4/2}$ – 62%, зафіксовано GeO_2 у кількості 5%. Після відпалу GeO_2 збільшується до 9%, різко проходить перерозподіл інтенсивностей $\text{GeS}_{4/2}$ та $\text{SGe}_{3/3}$. У результаті відпалу відбувається розпад структурних одиниць $\text{GeS}_{4/2}$ – до 44% та формування $\text{SGe}_{3/3}$ – 47%.

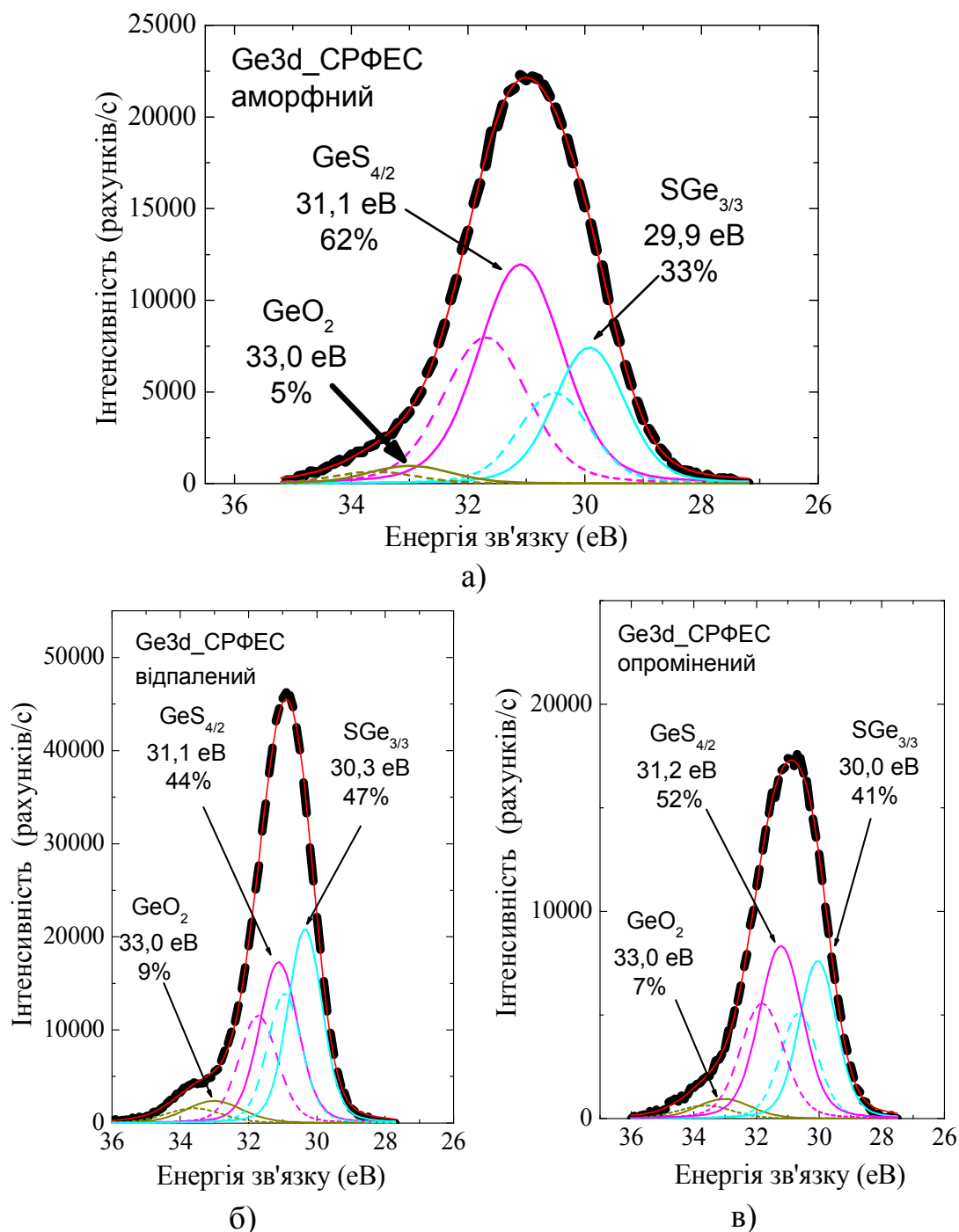


Рис. 4.18. Синхротронні рентгенофотоелектронні спектри германію ($\text{Ge}2d$): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 10 Å)

Порівнюючи раніше проаналізовані S2p спектри даними Ge3d після відпалу, можна припустити, що в результаті розпаду $\text{GeS}_{4/2}$ частина S доповнює ланцюги S_n , інтенсивність Ge-S (S2p спектри) зростає та формує нові структурні одиниці $\text{SGe}_{3/3}$, частина Ge оксидується збільшуючи відсоток GeO_2 . Опромінення аморфного зразка сприяє збільшенню вмісту $\text{SGe}_{3/3}$ до 41%, зменшенню до 52% $\text{GeS}_{4/2}$ та збільшенню 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 $\text{SGe}_{3/3}$.

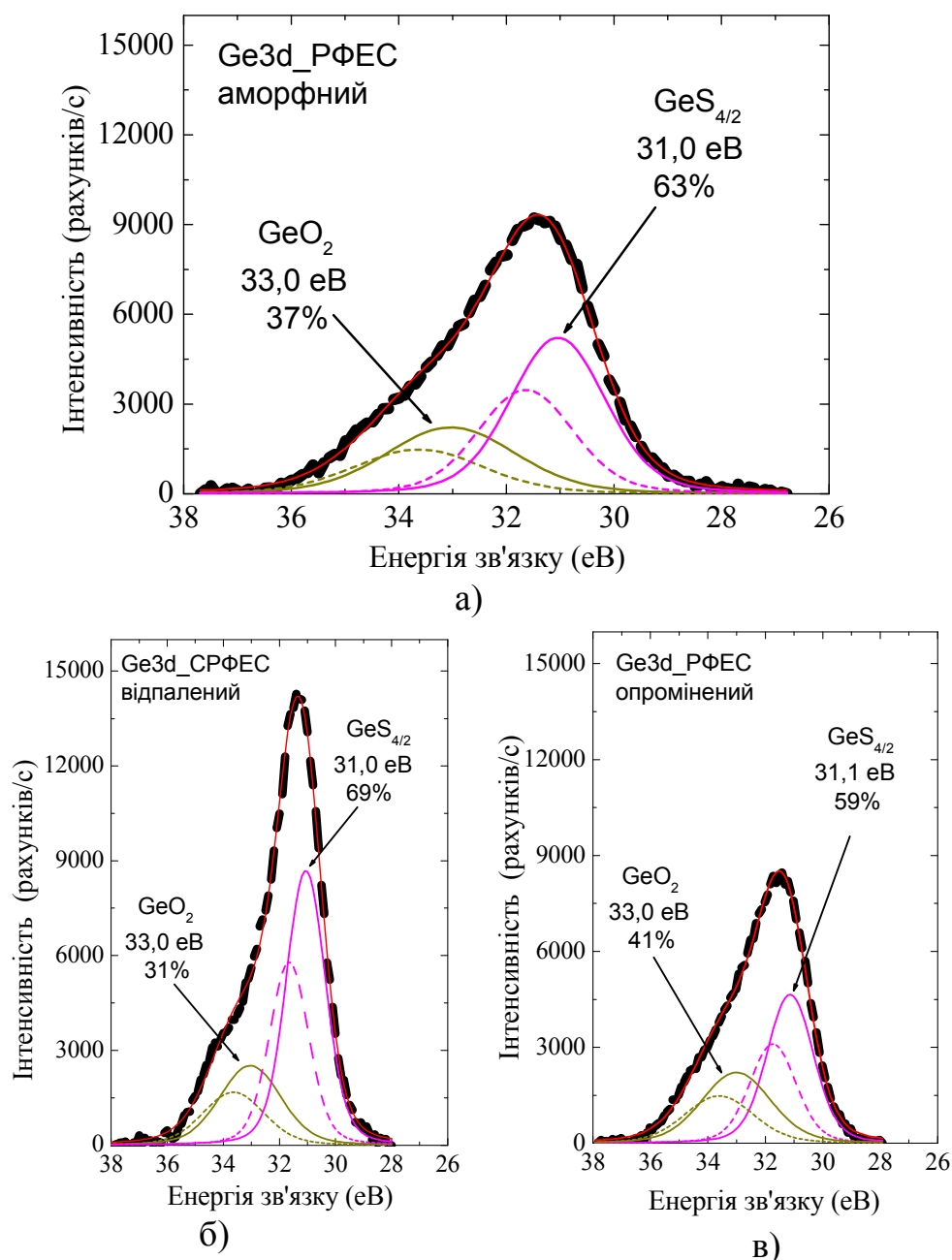


Рис. 4.19. Рентгенофотоелектронні спектри германію (Ge2d): а) аморфного зразка; б) відпаленого зразка; в) опроміненого зразка. (Глибина дослідження 30 Å)

Увесь об'єм складається зі структурних одиниць $\text{GeS}_{4/2}$ та оксиду 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%. 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.

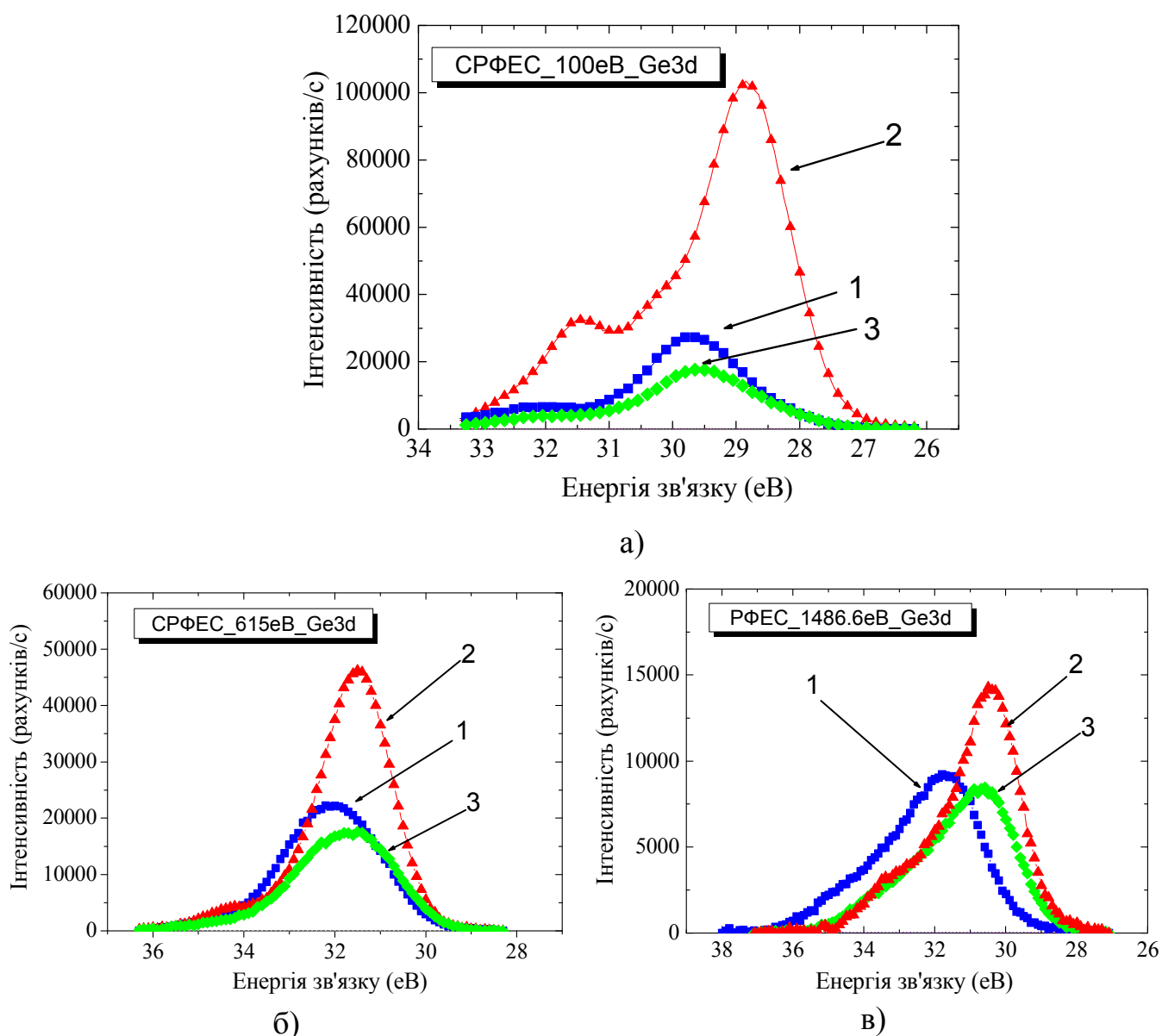


Рис. 4.20. Зміна інтенсивності та форми $\text{Ge}3d$ спектрів при різних енергіях збудження: 100 eВ (поверхня), 615 eВ (глибина дослідження до 10 Å) та 1486,6 eВ (глибина дослідження до 30 Å). Криві: 1 – аморфний, 2 – відпалений, 3 – опромінений зразки.

Під піком, що відповідає оксиду GeO_2 , який розташований на енергетичній шкалі при енергії 33 еВ, може бути зашифо два піки GeO_2 та GeO_x (або GeO_xS_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, вивчених методами РФЕС та рентгенівська абсорбційна спектроскопія (РАС). У роботі [135] опубліковані результати дослідження РФЕС, які вказують на те, що нанокристали 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 $\text{Ge}3d$ 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.

Висновки до розділу 4

1. За результати ВІМС аналізу плівок складу $(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}(\text{GeS}_2)_{20}$ та $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$ встановлено, що для Ge та As спостерігається однорідний розподіл елементів по всій товщині плівки, з ростом вмісту GeS_2 у складі плівок $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$ спостерігається розширення перехідної області плівка–підкладка.
2. Дослідженням лазерного пробою плівок GeS_2 та $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$ встановлено, що склад $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}(\text{GeS}_2)_{80}$ має більше значення променевої стійкості, а відповідно і кращий відвід тепла при товщинах 0,1-0,3 мкм.
3. Поверхневі та об'ємні шари плівки $\text{As}5\%(\text{Ge}_2\text{S}_3)95\%$ до високою степені забруднені вуглецем. Термічна обробка приводить до зменшення кількості вуглецю біля поверхні в чотири рази, а в об'ємі в три рази. Лазерне опромінення викликає не значний відсотковий ріст вуглецю, як на поверхні так і в об'ємі.
4. Германій, як і сірка, у більшій кількості міститься на поверхні плівки $\text{As}5\%(\text{Ge}_2\text{S}_3)95\%$. Опромінення зменшує кількість Ge у відсотковому вмісті та у відношенню до сірки. Однак в об'ємі O/Ge зменшується.

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 $As_{40}S_{60}$, $z=2,4$, величина теплопровідності збільшується, а 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 стекол внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одномірних кластерів у шарувато-ланцюгові.

2. У процесі нагрівання зі швидкістю $v_2=6,9 \times 10^{-3}$ K/c після охолодження з $v_1=6,4 \times 10^{-3}$ K/c в $c-As_2S_3$ виявлено явище гістерезису теплопровідності, що полягає у відмінностях ходу $k(T)$ в температурній області від 11 до 60 K. 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. Виявлено, що у розповсюдженій моделі введено абстрактні групи атомів, що формують т.зв. «пом'якшені області» («softened region») і які проявляють НЧ квазі-локалізовані коливання, що викликають резонансне розсіювання фононів в області низькотемпературного «плато» в стеклах. Для $c-As_2S_3$ ці групи можуть бути представлені як структурна група у вигляді кільцевого кластеру $As_6S_{12}H_6$, який є спільним структурним мотивом скла і його кристалічного аналога. Поступова точкова фіксація кільця з основною жорсткою матрицею структури $c-As_2S_3$ при чотирьох фіксаціях призводить до появи в коливному спектрі наднизькочастот квазілокалізованих коливань, які енергетично розміщені в області «плато» в інтервалі від 3,6 K до 10,7 K: $7,7 \text{ cm}^{-1}$ (1 фіксація); $4,8 \text{ cm}^{-1}$ (2 фіксації); $2,0 \text{ cm}^{-1}$ (3 фіксації); $3,7 \text{ cm}^{-1}$ (4 фіксації).

4. При охолодженні $c-As_2S_3$ вище «плато», в межах температур від 10,7 до 111 K, для двох незалежних циклів охолодження з v_1 , $k(T)$ проявляє лінійну

залежність з нахилом $\operatorname{tg}\alpha=0,0004$, що було теоретично передбачено для халькогенідних стекол 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 As_nS_m , починаючи з енергій (частот) 1 меВ (8 см^{-1}).

6. Виявлено, що при охолодженні бінарного $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ з $v_3=8,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$ залежність теплопровідності від температури $k(T)$ в області «плато» вже не є характеристикою, універсальною для бінарних стекол 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 стекол, із структурою на основі с.о. 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 $v_3=8,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$, 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 $v_4=3,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$. 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 As_2S_3 , GeS_2 , $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge_2S_3 .

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. 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. Bermann 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. Jagannathan 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 // *Physical 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 As_2S_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 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 $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ 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 $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ / Д. Арсова, Я. Булметис, К. Раптис, В. Памукчиева, Е. Скордева // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, В.8. – С. 995 – 997.
45. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. – М.: Мир, – 1982. – 416 с
46. Wang Yong. Raman-spectroscopy studies on rigidity percolation and fragility in $\text{Ge}\pm(\text{S},\text{Se})$ 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 $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ 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. – 191 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. Tichy L. Is the chemical threshold in certain chalcogenide glasses responsible for the threshold at the mean coordination number of approximately 2.7? / L. Tichy, H. Ticha // *Philosophical Magazine Part B*. – 1999. – Vol.79, №2. – P373-380.
 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, 1st 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, 3rd Edition. / P. W. Atkins and R. S. Friedman – New York: Oxford University Press, – 1997. – 545 p.
62. McWeeny R. Methods of Molecular Quantum Mechanics, 2nd 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. Baldridge, 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) As₂S₃: 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 УжДІЕІП. – 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-Ge₂S₃ 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-Ge₂S₃ 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-GeS₂: 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. Billesch // International Journal of Quantum Chemistry. – 2001, – Vol. 85. – P. 85 – 91.

86. Mitsa V. Spectroscopic evidence of coexistence of Clusters based on Low (α) and High Temperature (β) GeS_2 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 $\text{c-As}_2\text{S}_3$ / В. Міца, О. Фегер, **С. Петрецький**, Р. Голомб, В. Ткач // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.– 2016. – № 39. С. 26 – 31.
90. *MitsaV. 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 // Тезидоповідей: «7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників». Дніпро, Україна. – 26-30 вересня, 2016. – С. 82 – 83.
91. *MitsaV. 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 nanphase 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». ЗбірниктезидоповідейТом1. Україна, Мукачево.– 14-15 травня 2015р. – С. 348-350.

93. *Mitsa V. Photo-degradation processes and thermo conductivity in technologically modified $g\text{-As}_2\text{S}_3$ 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., Некристаллические халькогениды и халькогалогениды в опто – и микроэлектронике / С. В. Свечников, В. В. Химинец, Н. И. Довгошей. – 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, Мукачево. – 14-15 травня 2015р. – С. 346 – 348.
97. *Фегер О. Взаємозв'язок пружних модулів, Раман спектрів та теплопровідності в широкозонних халькогенідних стеклах / О. Фегер, **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. ***Petretskyi S.** Low temperature thermal conductivity of glassy $g\text{-As}_2\text{S}_3$ and $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$ / **S. Petretskyi** // The 6th Seminar «Properties of ferroelectric and super ionic systems». Uzhhorod, Ukraine.– 17 – 18 November, 2016. – P. 42 – 43.
99. *Міца В. Порівняльний аналіз низькотемпературної теплопровідності та положення бозонного піку в $c\text{-As}_2\text{S}_3$ та $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ / В. Міца, О. Фегер, **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. – P. 300; P. II. Properties of chalcogenide glasses – Vol. 79. – P. 182; P. III. Applications of chalcogenide glasses – Vol. 80. – P. 144.
 101. Popescu M. Non-Crystalline Chalcogenides / M. Popescu. New York: Kluwer Academic Publishers, – 2000. – 378 p.
 102. Tanaka K. Nanostructured chalcogenide glasses / K. Tanaka // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol.21. – P. 326–327.
 103. Kolobov A. V. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors / A. V. Kolobov. – Weinheim: Wiley – 2003. – P. 436.
 104. Власенко Ю. В. Толщинна залежність КР спектрів і лучової міцності в широкозонних халькогенідних напівпровідниках / Ю. Ю. Бабинець, Ю. В. Власенко, В. М. Міца, І. В. Фекешигазі // Український фізичний журнал. – 1992. – Т.37, №5. – С. 357–360.
 105. Мюллер Р. Л. Хімія твердого тіла і склоподібний стан / Р. Л. Мюллер. Хімія твердого тіла. – Л.: Вид. ЛГУ, – 1965. – С. 9–63.
 106. Мінаєв В. С. Склоподібні напівпровідникові сплави / В. С. Мінаєв – М.: Металургія, – 1991. – 407с.
 107. *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.
 108. 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.
 109. Міца О. В. Математичне моделювання характеристик широкосмугових фільтрів з частково неоднорідним вискозаломлюючим шаром // Науковий вісник

Ужгородського університету. Серія математика і інформатика. – 2002. – Вип. 7. – С. 76–81.

110. 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.
111. 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.
112. 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
113. 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.
114. Dobrowolski J. A. Numerical methods for optical thin films / J. A. Dobrowolski // *Optics and Photonics News*. – 1997. – Vol. 6. – P. 25 – 33.
115. 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.
116. *Петрецький С. Синхротронні фотоелектронні спектри, склад та локальна координація атомів в плівках Ge_2S_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.
117. Петрецький С. В. Синхротронні та рентгенофотоелектронні спектри, вміст та локальне оточення атомів в плівках $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ для широкосмугової 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.

118. ***Petretskyi S.** Structural studies on nanolevel of flash evaporated a-Ge₂S₃ 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.
119. *Mitsa Vladimir. Surface characterization of flash evaporated a-Ge₂S₃ 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 // 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania.– 24-28 June, 2013.
120. *Mitsa Vladimir. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated a-Ge₂S₃ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Olexander Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolin, Kavin Prince, Gabor Lovas, **Stepan Petretskyi**, Sara Toth // 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda, Trento, Italy. – 7-12 Jule,–2013.
121. *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
122. 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.
123. 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.

124. 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.
125. Lisboa-Filhoa P. N. Photo-induced effects in $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ glasses studied by XPS and XAS / P. N. Lisboa-Filhoa, V. R. Mastelaro, W. H. Schreiner, S. H. Messaddeq, M. Siu Lib, Y. Messaddeq, P. Hammer, S. J. L. Ribeiro, P. Parent, C. Laffond // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 1403–1409.
126. Shchurova T. N. Depth profiling of the near-surface layer for $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ thin films / T. N. Shchurova, N. D. Savchenko, K. O. Popovic, N. Yu. Baran // *Chemistry, physics and technology of surface (Ukraine)*. – 2010. – Vol. 1.1. – P. 343–347.
127. Nesbitt Wayne H. Properties of As and S at NiAs, NiS, and $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ surfaces, and reactivity of niccolite in air and water. / H. Wayne Nesbitt and M. Reinke // *American Mineralogist*. – 1999. – Vol. 84. – P. 639–649.
128. Broqvist Peter. Formation of substoichiometric GeO_x at the Ge– HfO_2 interface / Peter Broqvist, Jan Felix Binder, Alfredo Pasquarello // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – P. 202908 – 202911.
129. Hua C. Q. Chemical bonding of a- $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$: 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.
130. 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.
131. 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.
132. *Mitsa V. Visible luminescence and synchrotron XPS spectra of amorphous Ge_2S_3 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.
133. 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 35th International Convention. – 2012. – P. 21 – 22.
134. Liu X. Spectroscopic evidence for oxide dopant sites in GeS₂- based glasses using visible photoluminescence from Pr³⁺ probe ions / X. Liu, M. Naftaly, A. Iha // Journal of Luminescence. – 2002. – Vol.96. – P. 227 – 238.
135. Zacharias M. Blue luminescence in films containing Ge and GeO₂ nanocrystals: The role of defects / M. Zacharias, P. M. Fauchet // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol.71, No. 3. – P. 380–382.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ
ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.
2. 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.
3. **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.
4. 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.
5. **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.

6. Міца В. Низькотемпературна теплопровідність і бозонний пік в склоподібному $\text{c-As}_2\text{S}_3$ / В. Міца, О. Фегер, **С. Петрецький**, Р. Голомб, В. Ткач // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2016. – № 39. С. 26 – 31.
7. 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 // Тезидоповідей: «7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників». Дніпро, Україна. – 26-30 вересня, 2016. – С. 82 – 83.
8. 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.
9. 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, Мукачево. – 14-15 травня 2015р. – С. 348-350.
10. 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.
11. 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.
12. 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, Мукачево. – 14-15 травня 2015р. – С. 346 – 348.
13. Фегер О. Взаємозв'язок пружних модулів, Раман спектрів та теплопровідності в широкозонних халькогенідних стеклах / О. Фегер, **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.
 14. **Petretskyi S.** Low temperature thermal conductivity of glassy g-As₂S₃ and g-Ge₂S₃ / **S. Petretskyi** // The 6th Seminar «Properties of ferroelectric and super ionic systems». Uzhhorod, Ukraine.– 17 – 18 November, 2016. – P. 42 – 43.
 15. Міца В. Порівняльний аналіз низькотемпературної теплопровідності та положення бозонного піку в с-As₂S₃ та с-Ge₂S₃ / В. Міца, О. Фегер, **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.
 16. 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.
 17. **Петрецький С.** Синхротронні фотоелектронні спектри, склад та локальна координація атомів в плівках Ge₂S₃ при введенні миш'яку. / **С. Петрецький**, В. Міца, Р. Голомб, О. Кондрат, Н. Попович, Є. Боркач, А. Мартон, М. Вереш, О. Чік. // Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences, III(5). – 2015. – Issue. 41. - P. 73 – 76.
 18. Mitsa V. Visible luminescence and synchrotron XPS spectra of amorphous Ge₂S₃ 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.

19. **Петрецький С. В.** Синхротронні та рентгенофотоелектронні спектри, вміст та локальне оточення атомів в плівках $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ для широкосмугової 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.
20. **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.
21. 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 // 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania. – 24-28 June, 2013.
22. Mitsa Vladimir. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Olexander Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolin, Kavin Prince, Gabor Lovas, **Stepan Petretskyi**, Sara Toth // 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda, Trento, Italy. – 7-12 Jule, –2013.
23. 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. – 30.09-04.10.2013р. – С. 23-24.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. – усна доповідь.
2. **Petreckiy S.** Structural studies of flash evaporated a-Ge₂S₃ 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. – усна доповідь.
 3. 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. – стендова доповідь.
 4. **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. – усна доповідь.
 5. Mitsa V. Hysteresis of low temperature thermal conductivity, Boson peak in glassy As₂S₃ and low frequency As_nS_m nanocluster vibrations / V. Mitsa, A. Feher, **S. Petretskyi**, R. Holomb, V. Tkach // Тезидоповідей: «7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників». Дніпро, Україна. – 26-30 вересня, 2016. – С. 82 – 83. – усна доповідь.
 6. Mitsa V. Influence nanphase realgar inclusion on photoaging and thermoconductivity of g-As₂S₃ 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». ЗбірниктездоповідейТом1. Україна, Мукачево.– 14-15 травня 2015р. – С. 348-350. – усна доповідь.

7. Mitsa V. Photo-degradation processes and thermo conductivity in technologically modified $g\text{-As}_2\text{S}_3$ 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. – усна доповідь.
8. 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, Мукачево. – 14-15 травня 2015р. – С. 346 – 348. – усна доповідь.
9. Фегер О. Взаємозв'язок пружних модулів, Раман спектрів та теплопровідності в широкозонних халькогенідних стеклах / О. Фегер, **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. – усна доповідь.
10. **Petretskyi S.** Low temperature thermal conductivity of glassy $g\text{-As}_2\text{S}_3$ and $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$ / **S. Petretskyi** // The 6th Seminar «Properties of ferroelectric and super ionic systems». Uzhhorod, Ukraine.– 17 – 18 November, 2016. – P. 42 – 43. – стендова доповідь.
11. Міца В. Порівняльний аналіз низькотемпературної теплопровідності та положення бозонного піку в $c\text{-As}_2\text{S}_3$ та $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ / В. Міца, О. Фегер, **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. – усна доповідь.
12. Mitsa V. Visible luminescence and synchrotron XPS spectra of amorphous Ge_2S_3 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. – усна доповідь.

13. **Петрецький С. В.** Синхротронні та рентгенофотоелектронні спектри, вміст та локальне оточення атомів в плівках $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ для широкосмугової 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. – стендова доповідь.
14. **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. – усна доповідь.
15. 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 // 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania. – 24-28 June, 2013. – усна доповідь.
16. Mitsa Vladimir. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Olexander Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolin, Kavin Prince, Gabor Lovas, **Stepan Petretskyi**, Sara Toth // 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda, Trento, Italy. – 7-12 Jule, –2013. – стендова доповідь.
17. 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. – 30.09-04.10.2013р. – С. 23-24. – усна доповідь.