

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

На правах рукопису

Петрецький Степан Віталійович



УДК 621.315.592:539.213

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород– 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі твердотільної електроніки та інформаційної безпеки та Науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Мица Володимир Михайлович,
ДВНЗ МОН України «Ужгородський національний університет»,
професор кафедри твердотільної електроніки та інформаційної безпеки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Маслюк Володимир Трохимович,
Інститут електронної фізики НАН України,
завідувач відділу фотоядерних процесів;

доктор фізико-математичних наук, професор
Мельничук Олександр Володимирович,
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя, професор кафедри фізики, проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків.

Захист відбудеться 17 жовтня 2017 р. о 14⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м.Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. 181.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Відгуки на автореферат просимо надсилати за адресою: Вченому секретарю спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01, вул. Волошина, 54, м. Ужгород, 88000.

Автореферат розісланий «16» вересня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01
доктор фіз.-мат. наук, проф.



Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Низькоенергетичні спектри коливальних збуджень некристалічних твердих тіл (НТТ) суттєво відрізняються від спектрів кристалів [1*]. В останніх густина коливальних станів (ГКС) низькоенергетичної області добре описується дебаївським законом. В НТТ є надлишкова (порівняно з дебаївською) ГКС в області енергій 2-10 меВ (3-30 К). У цій області енергії надлишкова ГКС проявляється в НТТ як пік, що в максимумі перевершує у декілька разів ГКС в кристалах [2*]. Надлишкова ГКС спостерігається у всіх стеклах при дослідженнях низькотемпературної теплоємності і теплопровідності ($k(T)$), проявляється в їх низькоенергетичних спектрах непружного розсіювання нейтронів, низькочастотних (НЧ) Раман спектрах («бозоннівський пік»), спектрах далекого інфрачервоного (ІЧ) поглинання. Природа особливості залежності $k(T)$ в області (3-30 К), де $k(T)$ приблизно постійна, т.зв. «плато», на цей час остаточно не з'ясована [3*]. Область «плато» в деяких потрійних халькогенідних стеклах (ХС) є композиційно чутливою і з ростом вмісту Ge в стеклах ця область розширюється і трансформується в область з «від'ємною N-подібною» залежністю $k(T)$ [4*]. 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. Топологічно-кластерна концепція [5*] 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, 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. Теоретично передбачається [5*], 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 [6*] 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 [1*]. 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 і рентгенофотоелектронної спектроскопії 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 «бозонівського піку» в ХС системи Ge-As-S та вибір 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 $c\text{-As}_2\text{S}_3$ і $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ та в стеклах систем As-S, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge-S.
- 2) Узагальнити концентраційну (координаційну) залежність та дослідити положення «бозонівського піку» в залежності від топологічної зв'язності структури, середнього координаційного числа стекел системи As-S, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ та Ge-S.
- 3) Розрахувати низькочастотний коливальний спектр кільцевих 12-членних кластерів зі с.о. $\text{AsS}_{3/2}$, 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 стекел з максимальною теплопровідністю, що перспективні для силової оптики.
- 6) На основі встановлених складів високозв'язних композицій халькогенідних стекел 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 (РФС), 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 Раман спектра.

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

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

- на даних дослідження теплопровідності на установці Physical Property Measurement System (PPMS) із системним забезпеченням 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 стекел 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 ХС в області гелієвих температур, де спостерігаються залежності теплопровідності $k(T)$ типу «плато» та понад «плато».
2. Встановлено явище гістерезису для області гелієвих температур (11-60 К) теплопровідності ХС As_2S_3 для режимів охолодження $v_1=6,4 \times 10^{-3}$ К/с, нагріву $v_2=6,9 \times 10^{-3}$ К/с.
3. На прикладі ХС Ge_2S_3 встановлено вплив релаксації структури на явище гістерезису теплопровідності. Явище гістерезису $k(T)$ при охолодженні/нагріванні зі швидкостями $v_3=8,3 \times 10^{-3}$ К/с зникає при швидкості охолодження/нагрівання $v_4=3,3 \times 10^{-3}$ К/с. Зменшення швидкості охолодження/нагрівання забезпечує релаксацію метастабільних станів у Ge_2S_3 .
4. Для характеристики «плато» в теплопровідності стекел 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 ХС з високою теплопровідністю для променевої оптики і халькогенідної фотоніки.
2. Запропонований спосіб термічного розпорошення і склади на основі високозв'язних стекел з високою теплопровідністю для формування променевостійких оптичних покриттів з малою перехідною областю «плівка–підкладинка».

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 стекел. 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 спектри, оброблені дисертантом, знімались в лабораторії поверхні кафедри фізики твердого тіла Дебреценського університету, Угорщина. 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: Міжнародна наукова конференція «Нові технології в матеріалознавстві, інформаційних системах, електроніці, енергетиці, економіці, екології» (НТ MIC4E), 14-17 травня 2012, м. Кременчук, Україна; 35th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO-2012), Opatija, Croatia, 21-25 May, 2012; 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda-Trento, Italy, 7-12 July 2013; 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Brasov, Romania, 24-28 June, 2013; International Scientific and Professional Conference «Modern Science: Tendencies of Development», Budapest, 5-7 July, 2013; 36th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO-2013), 20-23 May, 2013, Opatija, Croatia; International Conference of Young Scientist and Post-graduates (IEP-2013), Uzhhorod, 20-23 May 2013; VI Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-6), September 30 - October 4, 2013, Chernivtsi, Ukraine; 6th International Scientific and Technical Conference «Sensor Electronics and Microsystems Technologies (SEMST-6)», Odessa, Ukraine, 09/2014; 37th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO-2014), Opatija/Abbazia, Croatia, 26-30 May, 2014; III International Scientific-practical Conference «Semiconductor-materials, information technologies and photovoltaics», (SMITP-2014), Ukraine, Kremenchuk, 20-23 May, 2014; International Conference of young scientist and post-

graduates (IEP-2015, IEP-2016), Uzhhorod, Ukraine, 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), 10 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та завдання для її досягнення, відзначено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, особистий внесок здобувача, а також подано інформацію щодо апробації результатів проведених досліджень.

У **першому розділі** зроблено короткий огляд сучасного стану досліджень низькотемпературної теплопровідності та низькочастотних коливань у некристалічних матеріалах, полімерах та деяких кристалах. Вказана відмінність низькотемпературної поведінки теплових властивостей типового представника склоподібних (с) матеріалів $c\text{-SiO}_2$ відносно до його кристалічного аналога α -кварцу. Так, при температурі нижче 1 К, теплопровідність в стеклах змінюється приблизно як квадрат температури. При $T > 1$ К в інтервалі від 10 до 30 К т. зв. область «плато» характеризується слабкою залежністю від температури [1*]. Одна з найбільш розповсюджених моделей для теоретичного опису $k(T)$ в області «плато» передбачає резонансне розсіювання фононів на квазілокальних коливаннях груп атомів [3*]. Відмічено, що структурна природа утворення таких груп атомів не деталізована в [3*]. Вказано на можливість формування в матриці структури стеклокільцеподібних нанокластерів та підкреслено необхідність в розрахунках їхніх низькочастотних квазілокальних коливань. Наведено приклади досліджень $k(T)$ в області гелієвих температур, де в деяких потрійних ХС при зміні складу виявлено відхилення, коли область $k(T) \approx \text{const}$ для деяких композицій розширяється і трансформується у «від'ємну N-подібну» [4*]. Розширення області «плато» спостерігається і в оксидних стеклах $c\text{-SiO}_2$ і $c\text{-GeO}_2$ при ущільненні зразків. Третя характерна область ($T > 30$ К) вище «плато», в якій теплопровідність в стеклах і в інших матеріалах близька до лінійної або монотонно зростає. При $T > 100$ К теплопровідність у стеклах виходить на «насичення». Наведено моделі, в яких розглядається походження низькочастотного (бозонного) піку в стеклах, максимум якого енергетично розташований у специфічних областях теплоємності і теплопровідності стеклокільцеподібних нанокластерів та характеризує надлишок коливань над дебаївськими.

Наведені результати, що демонструють як зміна середнього координаційного числа впливає на число гнучких коливних мод і теплоємність стекел As-Se в області температури розм'якшення стекел. Закономірності зміни ступеня зв'язності стекел від складу і можливості вибору композицій з максимальною зв'язністю матриці структури продемонстровано в механістичній моделі Торпа–Філіпса [5*]. Так, у склоподібних Se(S) при $z=2$ формується одномірна матриця структури ($D=1$, де D - розмірність матриці структури) і в коливному спектрі халькогенів наявні гнучкі низькочастотні коливання. При введенні As або Ge в халькогени одномірні ланцюжки Se(S) перехресно зв'язуються і відбувається трансформація структури від $D=1$ до $D=2$. Поріг росту до $D=2$ структури на залежності від середнього координаційного числа лежить при $z=2,4$. Інша точка зору сформульована Танакою [6*]. В його моделі шаруваті двомірні ($D=2$) елементи структури стекел Ge-As-S на основі $c\text{-GeS}_2$ тільки при $z \geq 2,67$ стають стабільними в тривимірному просторі.

У **другому розділі** подано опис експериментальних методик одержання стекел та вимоги до зразків для досліджень. Описано експериментальні установки, використані для дослідження теплопровідності (Physical Property Measurement System (PPMS) з системним забезпеченням Thermal Transport Option (ТТО); дослідження НЧ спектрів за допомогою спектрометра DILOR-XU800; синхротронних та рентгенофотоелектронних спектрів; спектрофотометри для досліджень низькочастотних коливань. Вивчення коливних властивостей кільцевих і розгалужених кластерів проводилось у кластерному наближенні. При виборі вихідної структури кластерів для проведення квантово-механічних розрахунків проводився аналіз структури As_2S_3 , GeS_2 в кристалічному стані. При розрахунках низькочастотних Раман спектрів стекел As_2S_3 як базовий кластер структури було вибрано 12-членне кільце, що є спільним структурним мотивом скла і його кристала-аналога – аурипігменту. Для насичення розірваних хімічних зв'язків на поверхні кластеру використовувались атоми водню, які утворювали шість кінцевих S-H груп на його поверхні. Наведені також приклади замкнутих, лінійних і розгалужених кластерів $\text{As}(\text{Ge})_n\text{S}_m$, використаних для розрахунку низькочастотних спектрів. Розрахунки проводились методом функціоналу густини з використанням пакету квантово-механічних програм Gaussian-09.

У **третьому розділі** наведені результати досліджень з контрольованою швидкістю охолодження низькотемпературної теплопровідності вище «плато» у взаємозв'язку з положенням низькочастотного максимуму і швидкості поширення ультразвуку, у стеклах систем As-S, «стехіометричного» розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge-S та Ge_2S_3 . Виявлено, що у $c\text{-As}_2\text{S}_5$ ($z=2,29$) числові значення теплопровідності при 100 К значно нижчі ніж в стехіометричному $c\text{-As}_2\text{S}_3$ ($z=2,4$) (рис. 1, а). Для обох досліджених стеколах вище «плато» теплопровідність зростає лінійно з температурою, як це передбачено в моделі перескокового механізму теплопровідності некристалічних матеріалів Накаями. За числовими значеннями теплопровідність у $c\text{-As}_2\text{S}_5$ наближається до значень, відомих для склоподібного селену, структура якого побудована із кілець Se_8 та

ланцюгів Se_n [1*]. За даними аналізу Раман спектру, структура $\text{c-As}_2\text{S}_5$ складається з ланцюгів $-\text{S-As-S-S-As-S-}$, кільцевої сірки S_8 та коливань дванадцяти членних кілець на основі пірамід $\text{AsS}_{3/2}$. Із збільшенням вмісту арсену (z), зменшенням числа ланцюгів і зникненням кілець з сірки при наближенні до стехіометричного $\text{c-As}_2\text{S}_3$, інтенсивність бозонного піку зменшується, а його максимум зсувається від 19 ($\text{c-As}_2\text{S}_5$) до 26 cm^{-1} ($\text{c-As}_2\text{S}_3$) (рис. 1, б).

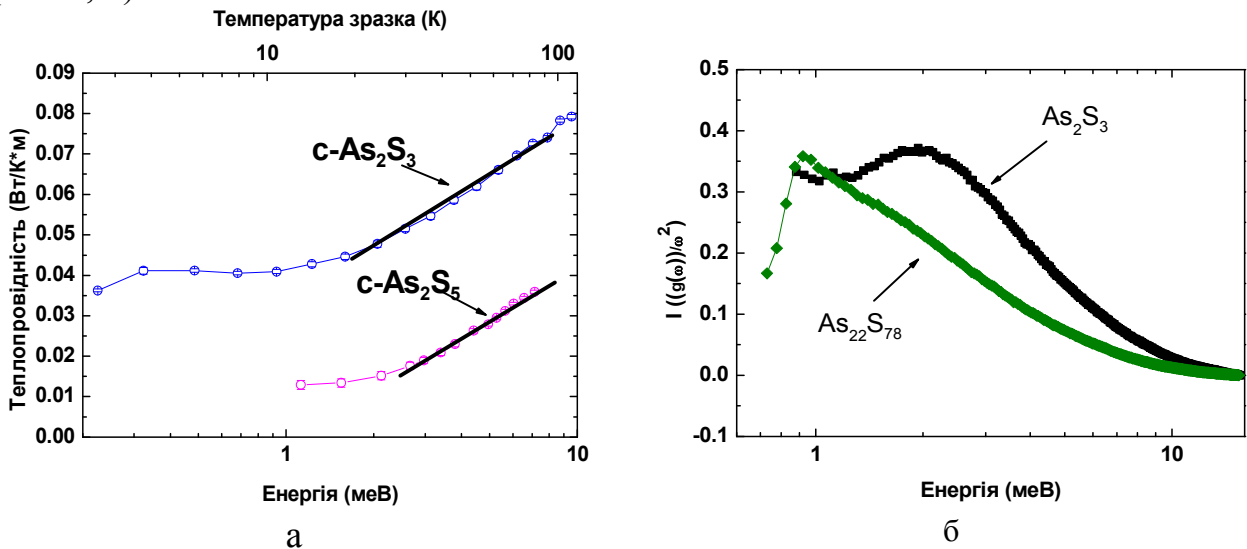


Рис. 1. Залежність $k(T)$ вище «плато» при охолодженні (а) та густини коливних станів бозонного піку у представленні $g(\omega)/\omega^2$ (б) для склоподібних $\text{c-As}_2\text{S}_3$ та $\text{c-As}_2\text{S}_5$.

У поєднанні з відомими раніше результатами зроблено узагальнення, що в бінарних стеклах $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$ при зростанні середньої координації $z=3y+2(100-y)$ спостерігається зсув НЧ максимуму у височастотну область спектра від 19 cm^{-1} ($z=2,1$) до 26 cm^{-1} ($z=2,4$), що супроводжується пониженням інтенсивності НЧ максимуму, немонотонним зростанням швидкості ультразвуку і теплопровідності залежно від z . Виявлене зростання пружних модулів стекел $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$ і теплопровідності при фіксованому значенні температури узгоджується з положеннями топологічно-кластерної концепції про зростання зв'язності структури стекел внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одномірних кластерів в шарувато-ланцюгові при наближенні до складу $\text{c-As}_{40}\text{S}_{60}$, $z=2,4$ (перехід 1D – 2D). Такі закономірності зміни бозонного максимуму та його інтенсивності виявлені і в полімерах при введенні зшиваючого агента і відповідно збільшенні ступеня зв'язності матриці структури полімеру. Результати дослідження теплопровідності стекел вздовж розрізу $(\text{As}_2\text{S}_3)_x-(\text{GeS}_2)_{100-x}$ наведені на рис.2. З рис.2 видно, що теплопровідність c-GeS_2 при 100 К становить $0,08$ $\text{Вт/(К}\cdot\text{м)}$, незначно перевершуючи теплопровідність $\text{c-As}_2\text{S}_3$ (рис. 1). З ростом x теплопровідність спочатку зменшується, а далі досягає максимуму $0,084$ $\text{Вт/(К}\cdot\text{м)}$ при $x=20\%$. Зміна теплопровідності в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_x-(\text{GeS}_2)_{100-x}$ корелює із зміною швидкості ультразвуку в стеклах і даними досліджень Раман спектрів. Поява нанофазних включень у структурі стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_x-(\text{GeS}_2)_{100-x}$ в області

проміжних складів у формі реальгару і 5-членних дефектних кілець із Ge-Ge зв'язками зменшує зв'язність матриці структури стекел, що приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності (k) при $T=100$ К від 0.08 ($x=0$) до 0.033 Вт/(К \times м) ($x=60$). Структурні дані, пружні модулі, швидкість ультразвуку і теплопровідність стекел $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$ на залежності від z вказують на те, що очікуваного росту зв'язності структури при $z \geq 2,4$ передбачуваного моделлю Торпа – Філіпса вздовж розрізу $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$ не відбулося і поріг початку росту теплопровідності і швидкості поширення ультразвуку зсунувся до $z \geq 2,7$, що характерно для стекел, що містять кільцеві фрагменти структури. У всіх досліджених Раман спектрах c - GeS_2 , одержаного в різних технологічних умовах, максимум у спектрах спостерігається при 340 cm^{-1} . Він зміщений у низькочастотну область, у порівнянні з положенням до «дихальних коливань» при 360 cm^{-1} тетраедрів у шестичленних кільцях $Ge_3S_{3+6/2}$, у кластері що складається з 4-х шестичленних кілець $Ge_3S_{3+6/2}$ та 2-х чотиричленних кілець $Ge_2S_{2+4/2}$. Останні 2 кільця зв'язують чотири шестичленні кільця в шаруватий 2D кластер. Аналогічно, смуги при 370 і 433 cm^{-1} можна віднести до коливань Ge-S зв'язків в чотиричленних кільцях кластеру $Ge_2S_{2+4/2}$, в якому тетраедри зв'язані ребрами. При загартуванні від температури розплаву $T_3=1373$ К в різницевих Раман спектрах синхронно зростає інтенсивність коливних мод при 255 і 410 cm^{-1} , характерних для «дефектних», 5членних кластерів з гомополярними зв'язками Ge-Ge. Наявність в різницевих Раман спектрах c - GeS_2 (T_iV_1) смуг характерних для коливань кластерів як 3D так і 2D кристалічних фаз, свідчить, що середній порядок в c - GeS_2 формується як шаруватоподібними 2D кластерами високотемпературної фази, так і 3D кластерами низькотемпературної фази відповідно до положень теорії наногетероморфного склоутворення.

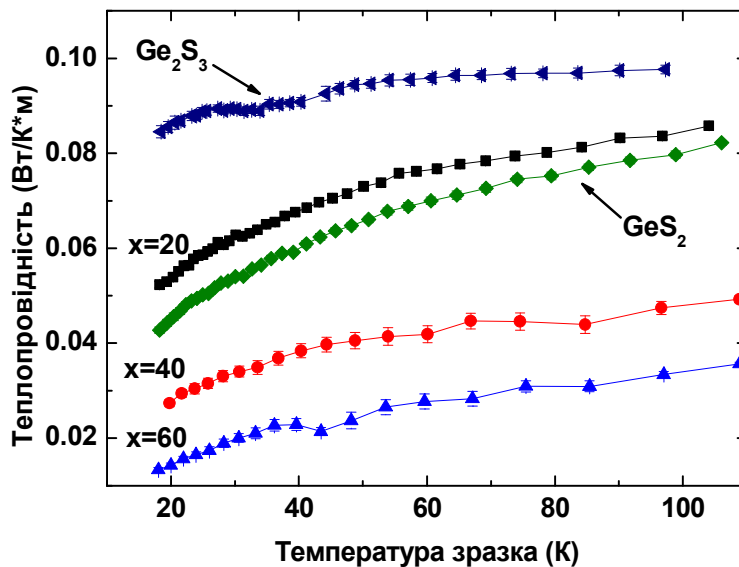


Рис. 2. Зміна залежності $k(T)$ в процесі зміни складу стекел $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$.

Бозонний максимум в області проміжних складів $(As_2S_3)_x-(GeS_2)_{100-x}$ з ростом x зсувається від 26 cm^{-1} до 24 cm^{-1} . Лише при $x=20\%$ та $z=2,6$

спостерігається його зсув у високочастотну область, для цього складу (z) також спостерігається скачок теплопровідності і швидкості поширення ультразвуку. При дослідженнях імпульсної променевої стійкості виявлено, що поріг оптичного пробою ($P_{\text{гран}}$) плівки на основі стекел проміжного складу $(\text{As}_2\text{S}_3)_{50}-(\text{GeS}_2)_{50}$, нанесеної на свіжий скол NaCl становить 101.0 МВт/см^2 , тоді як для $(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}-(\text{GeS}_2)_{80}$ з більшою теплопровідністю значення порогу руйнування $P_{\text{гран.}} = 226,2 \text{ МВт/см}^2$. Зростання теплопровідності і відповідно відвід тепла в підкладинку при дії імпульсного випромінювання пов'язані зі зшиванням шарувато-ланцюгової структури стекел на основі c- GeS_2 . Підставою вважати про зсув порогу збільшення зв'язності від 2,4 до 2,67 є суттєвий ріст теплопровідності і швидкості поширення ультразвуку при $z=2,8$ для c- Ge_2S_3 . Цей склад демонструє найбільшу швидкість ультразвуку і значення $k=0,098 \text{ Вт/(К}\times\text{м)}$ (рис. 2). У межах від 3,6К до 10,7 К (рис. 1.) підтверджено виявлене раніше в c- As_2S_3 «плато», де $k(T)$ проявляє слабку залежність від температури. Для опису області «плато» найбільш розповсюдженою є модель резонансного розсіювання фононів на квазілокальних коливаннях груп атомів [3*]. Структурну природу утворення груп атомів, що спричиняють резонансне розсіювання, не деталізована в [3*]. Нами виявлено подібність модельного Раман спектра кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ з Раман спектром c- As_2S_3 і нанокристалічного нк- As_2S_3 в області валентних коливань. Тобто 12-членний кластер $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ може бути спільним структурним мотивом як скла, так і кристалу. На рис. 3 наведені розрахунки низькочастотного спектра залежно від розмірів кільцевих кластерів. Результати теоретичних квантово-механічних розрахунків показали, що вклад у теплопровідність вище «плато» і бозонний пік можуть вносити торсійні коливання кільцевих $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ і розгалужених кластерів As_nS_m , починаючи з енергій (частот) 1 меВ (9 см^{-1}).

Аналогічно до вільного кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ (рис. 3) були розраховані Раман спектри цього 12-членного кільця з поступовою фіксацією кінців кластеру в просторі. Теоретично така фіксація кільця в просторі мала б моделювати суцільнозв'язану матрицю структури. Для фіксації кільця було використано насичуючі атоми водню на поверхні кластеру, яким поступово надавалася велика фіктивна маса (10^3 мас атома водню). Кластер, в якого всі шість кінцевих атомів водню мають важку фіктивну, масу вважається жорстко зафіксованим у просторі. Поступова фіксація кластеру і $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ у просторі спочатку призводить до появи нових НЧ мод в коливному спектрі: $7,6677 \text{ см}^{-1}$ (1Н фіксований); $4,7736 \text{ см}^{-1}$ (2Н фіксовані); $2,0465 \text{ см}^{-1}$ (3Н фіксовані); $3,7257 \text{ см}^{-1}$ (4Н фіксовані) порівняно з НЧ коливними модами вільного кластеру. Причому НЧ Раман моди спостерігаються при фіксації кластеру в двох-чотирьох точках. Подальша фіксація кінцевих насичуючих атомів кластеру $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ призводить до високоенергетичного зсуву розрахованих НЧ коливних мод, положення яких (24 см^{-1}) близьке до положення бозонного максимуму в жорсткозв'язаній структурі c- As_2S_3 . На рис. 1 приведені дані залежності $k(T)$ вище плато при нагріванні c- As_2S_3 та результати розрахунку $g(\omega)$ із НЧ спектру. Результати розрахунків $g(\omega)/\omega^2$ взяті із досліджень НЧ

Раман спектрів $c\text{-As}_2\text{S}_3$ при $T=10\text{ K}$ та НЧ спектрів знятих при кімнатній температурі. Положення максимуму $g(\omega)/\omega^2$ при 2 meV задовільно узгоджується з положенням максимуму $g(\omega)/\omega^2$, виявленого нейтронографічним методом. При вимірюваннях теплопровідності $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ з різними швидкостями охолодження та нагрівання: $v_3=8,3\times 10^{-3}\text{ K/c}$ та $v_4=3,3\times 10^{-3}\text{ K/c}$. Гістерезис залежності $k(T)$ залежить від швидкості нагрівання і зникає при $v_4=3,3\times 10^{-3}\text{ K/c}$. Залежність $k(T)$ при охолодженні є однаковою, як за формою так і за абсолютним значенням при обох швидкостях охолодження. Залежність $k(T)$ при нагріві та охолодженні зі швидкістю $v_4=3,3\times 10^{-3}\text{ K/c}$ в межах похибки співпадають за абсолютним значенням та за формою.

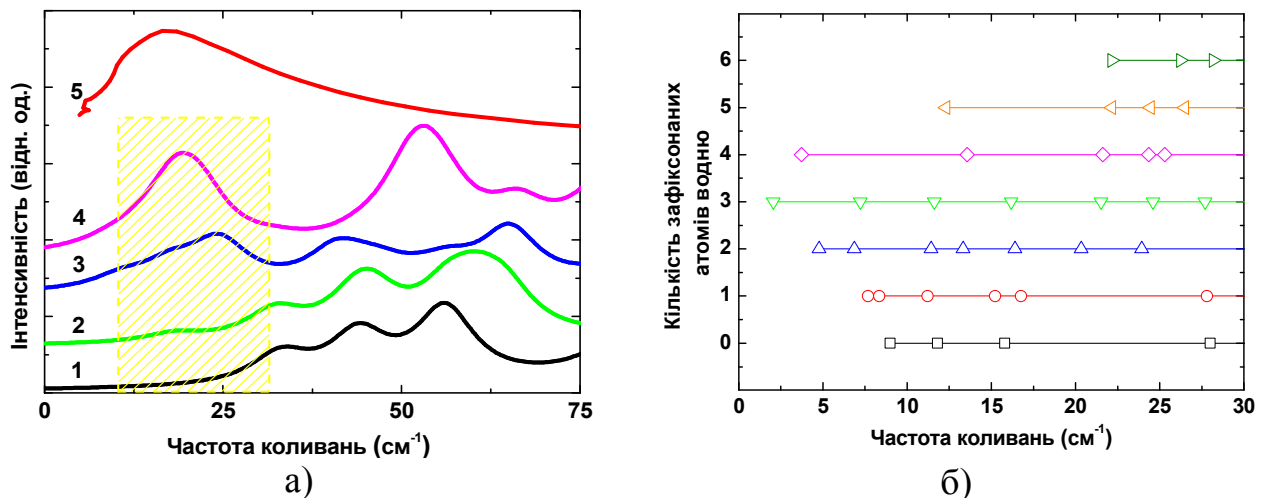


Рис. 3. а) Моделювання низькочастотних Раман спектрів As_nS_m кільцевих кластерів, з насичуючими атомами водню (1-4): 1 - $\text{As}_6\text{S}_{6+6/2}$, 2 - $\text{As}_5\text{S}_{5+5/2}$, 3 - $\text{As}_4\text{S}_{4+4/2}$, 4 - $\text{As}_3\text{S}_{3+3/2}$, 5 - $g(\omega)/\omega^2$ для $c\text{-As}_2\text{S}_3$ при 10 K [2]; б) Розподіл низькочастотних колильних мод 12-членного кільця залежно від кількості точок фіксації кластеру $\text{As}_6\text{S}_{6+6/2}$.

У четвертому розділі наведені результати залежності променевої стійкості плівок з високою теплопровідністю $(\text{As}_2\text{S}_3)\text{-}(\text{GeS}_2)$ від товщини. Значення порогу пробою зменшується лінійно з ростом товщини плівки. Виявлені високі значення променевої міцності при товщинах плівок $0,1\text{-}0,3\text{ мкм}$, що вказує на ефективний відвід тепла в підкладинку NaCl і узгоджується з оцінкою глибини дифузії тепла в моделі теплового пробою діелектриків. Дослідження профілів розподілу елементів при дискретному термічному напilenні плівок з такою товщиною показало, що однорідність складу плівок $a\text{-As}_2\text{S}_3$ по товщині, що корелює з даними про гомогенність парової фази при випаровуванні у вакуумі скла As_2S_3 при температурах випаровувача $670\text{-}770\text{ K}$. Виявлено, що при введенні GeS_2 в As_2S_3 відбувається зміна гомогенності складу парової фази на початковій стадії напilenня плівки, що відбивається на її однорідності по товщині. Виявлено наявність перехідної області «плівка-підкладинка» на початкових стадіях росту, що вказує на відхилення складу і структури плівки на початковій стадії напilenня. Розміри перехідної області збільшуються із збільшенням вмісту

GeS₂. При вивченні х-профілю плівок на основі c-Ge₂S₃ (рис. 4) виявлено появу приповерхневої області «плівка-вакуум» із зміненою структурою і складом. Дослідження такої плівки методом синхротронної (E₁=100 eV) і рентгенофотоелектронної спектроскопії (E₂=1486,6 eV) дало змогу оцінити відсотковий атомарний склад на поверхні плівок на глибині від 10 до 30 Å.

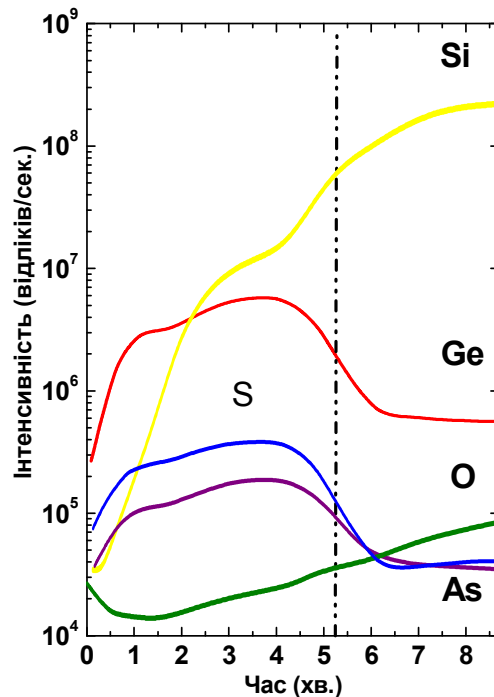


Рис. 4. Вторинна іонна мас-спектрометрія – профіль плівки складу As_{20%}(Ge₂S₃)_{80%}.

Положення максимумів у рентгено фотоелектронних спектрах відповідають енергії зв'язку електронів у плівках і відчутно змінюються по величині при зміні типу ближнього порядку. Так, в аморфному зразку вміст С зменшується на глибині 30 Å до 31%, в порівнянні з 46% на глибині 10 Å. Внаслідок вторинної обробки аморфної плівки при 320 °C протягом 60 хв відсотковий атомарний склад плівки змінився. Відпал у значній кількості видаляє з поверхні вуглець, і його кількість зменшилася майже в чотири рази і становить лише 12% замість 46%. Наведені результати досліджень структури ближнього порядку в свіжонапиленій, опроміненій і відпаленій плівці Ge₂S₃. Рекомендовано по технологічності одержання використовувати у якості променевостійких покриттів плівки на основі скла (As₂S₃)₂₀-(GeS₂)₈₀.

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 As₄₀S₆₀, $z=2,4$, величина теплопровідності збільшується, а положення бозонівського максимуму зсувається у височастотну область спектра. Із зростанням z зменшується інтенсивність НЧ максимуму і зростає швидкість поширення ультразвуку у стеклах, що узгоджується з положеннями топологічно-

кластерної концепції про зростання зв'язності структури стекел внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одномірних кластерів у шарувато-ланцюгові.

2. У процесі нагрівання зі швидкістю $v_2=6,9 \times 10^{-3}$ К/с після охолодження з $v_1=6,4 \times 10^{-3}$ К/с в с-As₂S₃ виявлено явище гістерезису теплопровідності, що полягає у відмінностях ходу $k(T)$ в температурній області від 11 до 60 К. На різницевих спектрах $\Delta k(T)$ (крива $k(T)$ при нагріванні мінус крива $k(T)$ при охолодженні в одному циклі вимірювань) енергетичне положення максимуму $\Delta k(T)$ добре узгоджується з положенням максимуму «бозонного піку» в с-As₂S₃ 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 с-As₂S₃ ці групи можуть бути представлені як структурна група у вигляді кільцевого кластеру As₆S₁₂H₆, який є спільним структурним мотивом скла і його кристалічного аналога. Поступова точкова фіксація кільця з основною жорсткою матрицею структури с-As₂S₃ при чотирьох фіксаціях призводить до появи в коливному спектрі наднизькочастот квазілокалізованих коливань, які енергетично розміщені в області «плато» в інтервалі від 3,6 К до 10,7 К: 7,7 см⁻¹ (1 фіксація); 4,8 см⁻¹ (2 фіксації); 2,0 см⁻¹ (3 фіксації); 3,7 см⁻¹ (4 фіксації).
4. При охолодженні с-As₂S₃ вище «плато», в межах температур від 10,7 до 111 К, для двох незалежних циклів охолодження з v_1 , $k(T)$ проявляє лінійну залежність з нахилом $\text{tg}\alpha=0,45$, що було теоретично передбачено для халькогенідних стекел в моделі «перескокового механізму» теплопровідності некристалічних твердих тіл.
5. Квантово-механічними розрахунками показано, що вклад в бозонний пік і у теплопровідність вище «плато» вносять торсійні коливання кільцевих і розгалужених кластерів As_nS_m, починаючи з енергій (частот) 1 меВ (8 см⁻¹).
6. Виявлено, що при охолодженні бінарного с-Ge₂S₃ з $v_3=8,3 \times 10^{-3}$ К/с залежність теплопровідності від температури $k(T)$ в області «плато» вже не є характеристикою, універсальною для бінарних стекел і близькою до $k(T) \approx \text{const}$, а демонструє «від'ємний N-подібний» характер, відомий в цій області для залежності $k(T)$ потрійних халькогенідних стекел, із структурою на основі с.о. GeS₄. «Від'ємна N-подібна» область займає температурний інтервал від 10 до 40 К і зсунута в область високих температур, порівняно з областю «плато» в с-As₂S₃ (3,6 К до 10,7 К).
7. У с-Ge₂S₃ $k(T)$ проявляється гістерезис при нагріванні зразка з $v_3=8,3 \times 10^{-3}$ К/с, відносно $k(T)$ при охолодженні з цією ж швидкістю, подібно до того як це спостерігалось при нагріванні і охолодженні с-As₂S₃. Положення різницевого спектра $\Delta k(T)$ і $g(\omega)/\omega^2$ в с-Ge₂S₃ добре узгоджуються щодо $\Delta k(T)$ і $g(\omega)/\omega^2$ в с-As₂S₃ і зсунуті в область більших

- енергій, що корелює із високочастотним зміщенням бозонівського максимуму ν_B ($c\text{-Ge}_2\text{S}_3$) = 33 cm^{-1} порівняно з ν_B ($c\text{-As}_2\text{S}_3$) = 26 cm^{-1} .
8. Виявлено відсутність гістерезису в $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ при зменшенні швидкості охолодження і нагрівання в 2,5 рази від $\nu_3=8,3\times 10^{-3}$ до $\nu_4=3,3\times 10^{-3}$ К/с. Залежності $k(T)$ при нагріванні і охолодженні з ν_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 ν_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 стекел As_2S_3 , GeS_2 , $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge_2S_3 .

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. Keller R. C. Thermal Conductivity and Specific Heat of Non-crystalline Solids / R. C. Keller, R. Pohl // *Phys. Rev.* – 1971. – В-4. – P. 2029-2041.
- 2*. Sokolov A. Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra / A. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, E. Duval // *Phys. Rev.* – 1993. – № 48. – P. 7692-8002.
- 3*. Карпов Г. Теория низкотемпературных аномалий тепловых свойств аморфных структур / Г. Карпов, М.И. Клиндер, Ф.Н. Игнатъев // *ЖЭТФ*, – 1983. – т. 84. – № 2. – с. 760-775.
- 4*. Vateva E. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of ternary chalcogenide glasses / E. Vateva, B. Terziyska, D. Arsova // *J. Optoelect. Adv. Mat.* – 2007. – №9. – P. 1965-1973.
- 5*. Thorpe M. Mechanical and vibrational properties of network structure / M. Thorpe, J. Cai // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1989. – Vol.114, N 1. – P. 19-24.
- 6*. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses / K. Tanaka // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol.39, № 2. – P. 1270-1278.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Petretskyi S. Structural studies of flash evaporated $a\text{-Ge}_2\text{S}_3$ thin films nanolayers 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 $a\text{-Ge}_2\text{S}_3$ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Oleksandr Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolín, Kevin C. Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskyi, Sára Tóth // *J. 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 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 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 вузькосмугових 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. Феґер, 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 $s\text{-As}_2\text{S}_3$ / В. Міца, О. Феґер, 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 Ge_2S_3 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 May 2013. – P. 34-39.
8. Mitsa V. Hysteresis of low temperature thermal conductivity and Boson peak in glassy (g) As_2S_3 : nanocluster contribution / V. Mitsa, A. Feher, S. Petretskyi, R. Holomb, V. Tkac, P. Ihnatolia and A. Laver // *Nanoscale Research 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 стекло 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, 21 Universitetska str., Uzhgorod, Ukraine. – 20-23 May 2013. – P. 240-241.
12. Mitsa Vladimir. Surface characterization of flash evaporated α - Ge_2S_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 α - Ge_2S_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 July, 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. – 30.09-04.10.2013 р., – 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. Том 1. Україна, Мукачєво. – 14-15 травня 2015 р. – С. 346-348.
 16. Mitsa V. Influence nanophase realgar inclusion on photoaging and thermoconductivity of g - As_2S_3 prepared in different technological regime / V. Mitsa, R. Holomb, S. Petretskyi, Ju. Katuna, A. Feher, M. Veres // Міжнародна науково-практична конференція: «Актуальні проблеми наукового й освітнього простору в умовах поглиблення євроінтеграційних процесів». Збірник тез доповідей Том 1. Україна, Мукачєво. – 14-15 травня 2015 р. – С. 348-350.
 17. 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.
 18. Mitsa V. Photo-degradation processes and thermoconductivity 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.
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 // Тези доповідей: «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 с- As_2S_3 та с- Ge_2S_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, 21 Universitetska str., Uzhgorod, Ukraine. – 23-26 May, 2017. – P. 129-130.

АНОТАЦІЯ

Петрецький С.В. Низькотемпературна теплопровідність широкозонних халькогенідних стекел при зміні локальної координатії та характеристикація високозв'язних плівок для променевої оптики. – Рукопис.

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

Дисертація присвячена дослідженню концентраційних (координатійних) особливостей температурної залежності теплопровідності $k(T)$ в широкозонних халькогенідних стеклах в температурному інтервалі від 2,5 до 100 К та характеристикації високозв'язних плівок, для пошуку складів з високою теплопровідністю і ув'язаною матрицею структури для променевої оптики.

Дослідженню температурну залежність коефіцієнта теплопровідності, у залежності від зміни відсоткового атомарного складу, стекел системи As-S, As_2S_3 - GeS_2 та Ge-S. За допомогою низькочастотних Раман спектрів у поєднанні з квантово-механічними розрахунками показано структурну природу виникнення «плато» на залежності $k(T)$ та піку густини коливних станів

(бозонний пік) халькогенідних стеклок. Встановлено, що згідно топологічно-кластерної концепції зі зростанням середнього координаційного числа $z=3y+2(100-y)$ зростає і значення коефіцієнта теплопровідності і швидкості поширення ультразвуку в стеклах As_yS_{100-y} та при фіксованій температурі супроводжується зсувом бозонівського максимуму у високочастотну область спектра від 19 см^{-1} ($z=2,1$) до 26 см^{-1} ($z=2,4$), з пониженням інтенсивності.

Встановлено, що при дослідженні теплопровідності у процесі охолодження та нагрівання на залежності $k(T)$ виникає гістерезис для стеклок складу As_2S_3 та Ge_2S_3 . При охолодженні бінарного $c-Ge_2S_3$ з $v_3=8,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$ залежність $k(T)$ в області «плато» вже не є універсальною характеристикою для бінарних стеклок і близькою до $k(T)\approx\text{const}$, а демонструє «від'ємний N-подібний» характер. Виявлено, що при зменшенні швидкості охолодження та нагрівання у 2,5 рази від $v_3=8,3\times 10^{-3}$ до $v_4=3,3\times 10^{-3}\text{ К/с}$ гістерезис у $c-Ge_2S_3$ зникає.

Проведено порівняння розподілу елементів і характеризувано поверхню плівок для силової оптики при переході від $As_2S_3-GeS_2-Ge_2S_3$.

Ключові слова: халькогенідні стеклок, теплопровідність, бозонний максимум, рентгенофотоелектронні спектри, силова оптика, Раман спектри.

АННОТАЦИЯ

Петрецький С.В. Низкотемпературная теплопроводность широкозонных халькогенидных стеклок при изменении локальной координации и характеристизация высокосвязных пленок для лучевой оптики. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Ужгородский национальный университет, Ужгород, 2017.

Диссертация посвящена исследованию концентрационных (координационных) особенностей температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ в широкозонных халькогенидных стеклах, в температурном интервале от 2,5 до 100 К и характеристизации высокосвязных пленок, для поиска составов с высокой теплопроводностью и увязанной матрицей структуры для лучевой оптики.

Исследована температурная зависимость коэффициента теплопроводности в зависимости от изменения процентного атомарного состава стеклок системы As-S, $As_2S_3-GeS_2$ и Ge-S. С помощью низкочастотных Раман спектров в сочетании с квантово-механическими расчетами показано структурная природа возникновения «плато» на зависимости $k(T)$ и пика плотности колеблющихся состояний (бозонный пик) халькогенидных стеклок. Установлено, что согласно топологическо-кластерной концепции с ростом среднего координационного числа $z=3y+2(100-y)$ возрастает и значение коэффициента теплопроводности и скорости распространения ультразвука в стеклах As_yS_{100-y} и при фиксированной температуре сопровождается смещением бозоновского максимума в

высокочастотную область спектра от 19 см^{-1} ($z = 2,1$) до 26 см^{-1} ($z = 2,4$), с понижением интенсивности.

Установлено, что при исследовании теплопроводности в процессе охлаждения и нагрева на зависимости $k(T)$ возникает гистерезис для стекол состава As_2S_3 и Ge_2S_3 . При охлаждении бинарного $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ с $v_3 = 8,3 \times 10^{-3} \text{ К/с}$ зависимость $k(T)$ в области «плато» уже не является универсальной характеристикой для бинарных стекол и близкой к $k(T) = \text{const}$, а демонстрирует «отрицательный N-образный» характер. Обнаружено, что при уменьшении скорости охлаждения и нагрева в 2,5 раза от $v_3 = 8,3 \times 10^{-3}$ до $v_4 = 3,3 \times 10^{-3} \text{ К/с}$ гистерезис в $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ исчезает.

Проведено сравнение распределения элементов и характеризуется поверхность пленок для силовой оптики при переходе от $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Ge}_2\text{S}_3$.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, теплопроводность, бозонный пик, рентгеновские фотоэлектронные спектры, силовая оптика, Раман спектры.

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. - Manuscript.

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 thesis is devoted to the study of the concentration (coordination) features of the thermal dependence of thermal conductivity $k(T)$ in wide-bandgap chalcogenide glasses at a temperature interval of 2.5 to 100 K, for finding the compositions with a high thermal conductivity and a connected structural matrix- for ray optics. It was established that the increasing of the average coordination number $z = 3y + 2(100-y)$ the thermal conductivity level in $\text{As}_y\text{S}_{100-y}$ glasses increases and at a fixed temperature is accompanied by a shift of the Boson peak to a high-frequency region of the spectrum from 19 см^{-1} ($z = 2.1$) to 26 см^{-1} ($z = 2.4$), lowering the intensity of the low-frequency maximum, increasing of the ultrasound velocity, and agrees with the position of the topological-cluster (TC) concept of increasing the connectivity of the glass structure due to an increase in inter-chain interaction and cross-linking of one-dimensional clusters in a layered chain at approximation to $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ composition, $z = 2.4$, (transition 1D-2D). The hysteresis $k(T)$ phenomenon in the temperature range from 11 to 60 K was discovered during the heating of $c\text{-As}_2\text{S}_3$ at a velocity of $v_2 = 6.9 \times 10^{-3} \text{ К/с}$ after cooling with $v_1 = 6.4 \times 10^{-3} \text{ К/с}$.

As can be seen from the difference spectra $\Delta k(T)$, the energy position of the maximum $\Delta k(T)$ is in good agreement with the position of the "boson peak" peak $c\text{-As}_2\text{S}_3$ on $g(\omega)/\omega^2$ scale. The calculations proved that the ultra-low quasi-localized vibrations that arise with the gradual fixation of the $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}$ ring are energetically located in the $k(T)$ "plateau" region in the range from 3.6 K to 10.7 K: 7.7 см^{-1} (1

fixation); 4.8 cm^{-1} (2 fixings); 2.0 cm^{-1} (3 fixings); and 3.7 cm^{-1} (4 fixings). Such variations in existing models 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.

Above the "plateau", starting from 10.7 to 111 K, for two independent cooling cycles the $k(T)$ in $c\text{-As}_2\text{S}_3$ shows a linear relationship with the slope of $\text{tg } \alpha = 0.45$, which was theoretically predicted for chalcogenide glass in the model of "jump mechanism" of the thermal conductivity of non-crystalline solids.

The quantum-mechanical calculations show that the contribution to thermal conductivity the torsion vibrations of hydrogen-saturated ring- and branchy-like As_nS_m clusters is introduced above the "plateau" and "boson peak", beginning with energies (frequencies) of 1 meV (8 cm^{-1}). During the cooling of binary $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$ with $v_3 = 8.3 \times 10^{-3} \text{ K/s}$ $k(T)$ in the "plateau" region is no longer a universal characteristic for binary glasses and is close to $k(T) = \text{const}$, but demonstrates a negative "N-like" character, known in this region for $k(T)$ of triple chalcogenide glasses. The difference $\Delta k(T)$ spectrum in $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$ with respect to $\Delta k(T)$ of $g\text{-As}_2\text{S}_3$ is shifted to the high energy region, which correlates with the high-frequency displacements of the boson maximum of $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$, $v_B(g\text{-Ge}_2\text{S}_3) = 33 \text{ cm}^{-1}$ in comparison with v_B of $g\text{-As}_2\text{S}_3$ (26 cm^{-1}). The absence of hysteresis in $g\text{-Ge}_2\text{S}_3$ was established at the decrease of the heating and cooling velocity by 2.5 times starting from $v_3 = 8.3 \times 10^{-3}$ to $v_4 = 3.3 \times 10^{-3} \text{ K/s}$. The jump of the numerical values of the thermal conductivity $k(T)$ at a fixed temperature value in the $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge-S glasses correlates with the increase in the ultrasound velocity and elastic constants and is accompanied by a significant shift of the maximum of the "boson peak" into the high-frequency region of the spectrum starting starting from the average coordinate number $z = 2.7$.

The comparison of the distribution of elements were performed and the film surfaces were characterized for ray optics applications during the transition from $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Ge}_2\text{S}_3$.

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