

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

Шпак Олександр Іванович

УДК 535.39; 539.213

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико–математичних наук

Ужгород – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрах прикладної фізики, програмного забезпечення систем та в НДІ фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико–математичних наук, професор
Студеняк Ігор Петрович,
проректор з наукової роботи,
ДВНЗ “Ужгородський національний університет”,
МОН України

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

доктор фізико–математичних наук, професор
Рубіш Василь Михайлович,
завідувач Ужгородської лабораторії матеріалів
оптоелектроніки та фотоніки,
Інститут проблем реєстрації інформації НАН України

Захист відбудеться «28» квітня 2021 р. о 10:00 годині 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 ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ “Ужгородський національний університет” (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «27» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор фізико–математичних наук, професор



Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Фундаментальні фізичні ідеї та підходи, що використовуються для розв'язання проблеми управління електронними властивостями аморфних напівпровідників фокусуються на вивченні структурних перетворень в аморфних халькогенідах, дослідженню їх унікальних властивостей (квазістабільність, фотоіндуковані перетворення в аморфних шарах, домішкова, термо– і фотостимульована модифікація фотографічної чутливості тонких шарів ХСН–метал, явища біполярної фотопровідності (ФП).

Результати дослідження структури модифікованих сріблом ХСН показали, що вони характеризуються високими оптичними нелінійними характеристиками (значення нелінійного показника заломлення для них на два–три порядки вище, ніж у кварцевих стеклах), що дає можливість використання їх для надшвидкого оптичного перемикавання. Оптичні волокна на основі модифікованих ХСН використовують в сенсорах волоконної інфрачервоної термометрії та спектроскопії, ближньопольової ІЧ мікроскопії.

Гратково–хвилеводні сенсори на основі ХСН є новим актуальним напрямком дослідження і використання для дистанційної реєстрації на великих відстанях, а також безмаркерного кількісного аналізу в біосенсорних застосуваннях. Вони можуть бути використані як газові сенсори, датчики вологості або біосенсори (так звані бімодові інтерферометричні сенсори на основі ХСН).

У прикладному аспекті активно проводяться роботи по розширенню функціональних можливостей застосування ХСН в якості іоноселективних мембран та твердотільних джерел струму, для запису, збереження і передачі інформації з надвисокою щільністю.

Таким чином, науковий інтерес до фундаментальної проблеми фізики неупорядкованих систем, активізація уваги до процесів розупорядкування, індукованих дією зовнішніх чинників, необхідність дослідження складних халькогенідів з метою прогнозування перспективних параметрів та забезпечення елементною базою твердотільної функціональної електроніки визначають **актуальність** проблеми.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках наукової тематики кафедр прикладної фізики, програмного забезпечення систем та науково–дослідного Інституту фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» у межах держбюджетних науково–дослідних тем: «Плазмонні ефекти та анізотропія фототекучості в наноструктурованих аморфних системах $\text{Ag}(\text{Au})\text{--AsS}(\text{Se})$ » (№ держ. реєстрації 0113U002365), «Одержання, електронна структура й оптичні

властивості кристалічних і склоподібних халькогенідів IV групи, активованих елементами I, III, V груп та рідкісноземельними елементами» (№ держ. реєстрації 0113U002363).

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

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

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

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

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

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

Об'єкт дослідження – явища температурного, структурного та композиційного розупорядкування в скловидних сплавах систем Ag(Hg)-As-S(Se) .

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

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

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. На основі спектрально-температурних досліджень краю фундаментального поглинання скловидних сплавів систем Ag(Hg)-As-S(Se) встановлено його температурну і концентраційну поведінку та визначено основні параметри. Встановлено, що експоненціальна форма краю

поглинання визначається електрон-фононою взаємодією, а його енергетичне положення і ширина – впливом температурного, структурного та композиційного розупорядкування. Виявлене зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощільності та нелінійне збільшення урбахівської енергії, викликані зростанням композиційного розупорядкування. Температурна поведінка краю поглинання стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ пояснюється особливостями структурного розупорядкування, яке має статичну та динамічну природу.

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

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

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

електронно-іонним характером електричної провідності, причому іонна складова обумовлена переносом заряду катіонами срібла.

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

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

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

Особистий внесок здобувача. Автором визначено мету і завдання дисертаційної роботи, обрано та обґрунтовано методи досліджень, проведено аналіз та систематизацію літературних даних по фізико-хімічним параметрам ХСН, особливостям склоутворення, і їх структурі, впливу зовнішніх чинників на їх оптичні властивості стекел; підготовка взірців стекел для оптичних досліджень (шліфування, полірування); проведено математичну обробку отриманих результатів. Формулювання теми дисертаційної роботи та узагальнення отриманих результатів здійснювалось разом з науковим керівником.

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

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

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

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

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

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета і визначені задачі досліджень, показано наукову новизну та прикладне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок дисертанта, наведено дані про апробацію результатів досліджень і публікації за матеріалами дисертації, а також структуру і об'єм дисертації.

Перший розділ присвячений огляду літературних даних про особливості структури, фізико-хімічні, електрофізичні та оптичні властивості складових сплавів на основі бінарних сполук $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$, модифікованих металами I і II груп (Ag, Hg), вплив різних типів

розупорядкування на структуру, оптичні та електрофізичні явища. Розглянуто сучасні моделі структури досліджуваних матеріалів, визначено роль структурних дефектів у формуванні їх ближнього і проміжного порядків. Зроблено висновок про нестабільність ХСН, яка проявляється як на рівні атомної, так і на рівні електронної підсистем. У розділі проаналізовано основні відмінності у властивостях (оптико–рефрактометричних і діелектричних) стекол в системах Ag(Hg)–As–S(Se) , вплив композиційного розупорядкування і зовнішніх чинників на їх структурно–хімічну будову, оптичні та електрофізичні явища. Наведено схеми установок та опис методик дослідження абсорбційних, рефрактометричних, електричних та діелектричних властивостей. Обґрунтовано вибір матеріалів для дослідження та на основі проведеного аналізу зроблено висновок про доцільність дослідження абсорбційних, рефрактометричних, електричних та діелектричних властивостей скловидних сплавів цих систем за розрізами $\text{Ag}_2\text{S(Se)–As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ і $\text{HgSe–As}_2\text{Se}_3$.

Другий розділ дисертації присвячено розгляду оптичних процесів в області краю фундаментального поглинання скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–S(Se) в інтервалі температур $77\div 300$ К. Наведено результати дослідження впливу різних типів розупорядкування (температурне, композиційне і структурне) на процеси оптичного поглинання, електрон–фононну взаємодію, температурну і концентраційну поведінку параметрів урбахівського краю поглинання в досліджуваних стеклах.

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

Наведено результати досліджень спектрів краю поглинання скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–S(Se) в інтервалі температур $77\text{–}340$ К. Встановлено, що край поглинання в скловидних сплавах систем Ag(Hg)–As–S(Se) має експоненціальну форму. Визначено основні параметри краю поглинання та електрон–фононної взаємодії. Зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 край поглинання зміщується в низькоенергетичну область, а його енергетична ширина збільшується. При цьому для всіх досліджуваних систем виявлено нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощільності та нелінійне збільшення урбахівської енергії, викликані зростанням композиційного розупорядкування в скловидних сплавах систем Ag(Hg)–As–S(Se) .

Найменші концентраційні зміни ширини оптичної псевдощільності та урбахівської енергії спостерігаються для системи $\text{HgSe–As}_2\text{Se}_3$. Для системи $\text{Ag}_2\text{Se–As}_2\text{Se}_3$ виявлено більші концентраційні зміни ширини оптичної псевдощільності та урбахівської енергії. Ще більш суттєві концентраційні зміни спостерігаються при переході від системи $\text{Ag}_2\text{Se–As}_2\text{Se}_3$ до $\text{Ag}_2\text{S–As}_2\text{S}_3$.

Так, при заміщенні атомів Se атомами S в системах Ag–As–S(Se) урбахівська енергія збільшується більш ніж у 7 разів. Це є свідченням суттєвого зростання розупорядкування при переході від системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ до $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$. Збільшення урбахівської енергії в срібловмісних системах пов'язується з додатковим розупорядкуванням, зумовленим наявністю рухливих катіонів Ag^+ , що є причиною високої іонної провідності срібловмісних скловидних твердих електролітів.

З'ясовано, що зміна ширини оптичної псевдощілини E_g^* зі складом визначається зміною ближнього порядку і співвідношенням енергій ковалентних зв'язків As–S(Se) і Ag(Hg)–S(Se) в скловидних сплавах. Незначне відхилення залежності $E_g^*(x)$ від лінійної поведінки має структурне походження та свідчить про статистичний характер розподілу структурних угруповань в матриці скла і наявність в ній певної кількості молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками. Крім того, така поведінка залежності E_g^* від складу сплавів може бути пов'язана з перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними зв'язками та різницею електронегативностей катіонів або аніонів, пропорційних флуктуаціям електричного потенціалу.

На прикладі скловидних сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ детально проаналізовано температурно-концентраційні зміни краю поглинання. Встановлено, що з додаванням Ag_2S край поглинання стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ експоненціальний край поглинання зміщується в низькоенергетичну область і розмивається (рис.1а). При переході від $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ до $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ спостерігається нелінійне зменшення E_g^* , а також різке збільшення урбахівської енергії (майже у 4 рази). Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* і урбахівської енергії E_U для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ наведено на рис.1б.

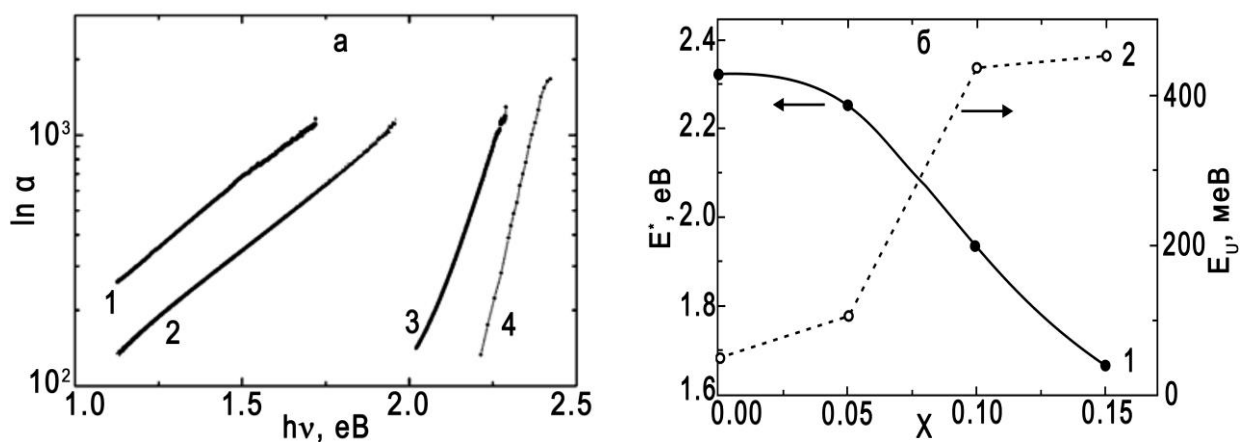


Рис. 1. (а) Спектральні залежності краю поглинання для стекол As_2S_3 (1), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ (2), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ (3) та $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ (4) при $T=300$ К; (б) Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) для стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

Температурні дослідження краю поглинання скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ виявили дві температурні області: 1) в інтервалі температур $77 \text{ K} \leq T < 300 \text{ K}$ спостерігається довгохвильове зміщення експоненціального краю поглинання; 2) при $T \geq 300 \text{ K}$ температурно-спектральна поведінка краю поглинання описується правилом Урбаха [1]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right] = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right] \quad (1)$$

де $\sigma = kT / E_U$ - параметр крутизни краю поглинання, E_U - урбахівська енергія, α_0 і E_0 - є координатами точки збіжності урбахівського "віяла". Урбахівська енергія E_U у виразі (1) є енергетичною шириною краю поглинання, яку можна розглядати як міру розупорядкування некристалічних матеріалів. Для порівняння значення параметрів α_0 і E_0 для стекел As_2S_3 і $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

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

Склад	As_2S_3	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}$ $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}$ $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$	$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}$ $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$
$\alpha_0, \text{см}^{-1}$	2.97×10^5	3.61×10^5		
E_0, eV	2.605	2.868		
$E_g^* (300 \text{ K}), \text{eV}$	2.323	2.252	1.932	1.6640
$E_U (300 \text{ K}), \text{meV}$	51.0	105.8	437.7	452.4
σ_0	0.63	0.374		
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	43.9	68.7		
θ_E, K	510	797		
$(E_U)_0, \text{meV}$	35.1	91.7		
$(E_U)_1, \text{meV}$	70.7	183.8		
$E_g^* (0), \text{eV}$	2.395	2.342		
s_g^*	7.6	17.5		

Параметри електрон-фононої взаємодії (ЕФВ) σ_0 , $\hbar\omega_p$ були розраховані за температурними залежностями параметра крутизни краю поглинання σ за допомогою співвідношення [1]:

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

де $\hbar\omega_p$ – енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує екситон-фононну взаємодію (ЕФВ); σ_0 – параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$ (параметри $\hbar\omega_p$ і σ_0 наведені в табл. 1). Показано, що для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ параметр $\sigma_0 < 1$, що є свідченням сильної ЕФВ. Таким чином, з додаванням Ag_2S до As_2S_3 виявлено посилення ЕФВ (тобто зменшення σ_0), тоді як ефективна енергія фононів зростає на 57% порівняно з As_2S_3 .

Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини (спектральне положення краю поглинання при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$) і урбахівської енергії добре описуються за допомогою співвідношень [1]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (3)$$

$$E_U(T) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (4)$$

де $E_g^*(0)$ і S_g^* – відповідно ширина оптичної псевдощілини при 0 К та безрозмірна константа; θ_E – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи незв'язаних осциляторів; $(E_U)_0$ і $(E_U)_1$ – постійні величини. Отримані параметри $E_g^*(0)$, S_g^* , θ_E , $(E_U)_0$ і $(E_U)_1$ для скла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$ наведено в табл. 1.

Температурно-концентраційна поведінка краю поглинання в стеклах $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ пояснюється з використанням формалізму розділення внесків різних типів розупорядкування в урбахівську енергію. Вплив різних типів розупорядкування на урбахівську енергію у складних сплавах описується співвідношенням [2]:

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X + (E_U)_C = (E_U)_T + (E_U)_{X+C}, \quad (5)$$

де $(E_U)_T$, $(E_U)_X$ та $(E_U)_C$ – внески температурного, структурного і композиційного розупорядкування, відповідно. Температурне розупорядкування в досліджуваних стеклах викликане тепловими коливаннями атомів та швидким рухом мобільних катіонів срібла, структурне розупорядкування – наявністю дефектів та неоднорідностей, а також відсутністю дальнього порядку в атомному розташуванні, композиційне розупорядкування – додаванням Ag_2S в складну матрицю As_2S_3 . Показано, що при введенні в сульфід миш'яку 5 мол.% Ag_2S внесок композиційного розупорядкування зростає з 69% до 87%.

Температурні дослідження краю поглинання стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ і $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ показали, що в температурному інтервалі $77 \text{ K} \leq T \leq 390 \text{ K}$ спостерігається тільки довгохвильове зміщення експоненціального краю поглинання при підвищенні температури. Відсутність урбахівської поведінки

пояснюється наявністю двох складових структурного розупорядкування – статичної $(E_U)_{X,stat}$ та динамічної $(E_U)_{X,dyn}$. При низьких температурах в стеклах $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$ та $(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$ має місце тільки ближній порядок у розташуванні атомів. З підвищенням температури поступово встановлюється проміжний порядок, що призводить до зменшення внеску динамічного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,dyn}$. Зменшення $(E_U)_{X,dyn}$ поряд зі зростаючим внеском температурного розупорядкування $(E_U)_T$ при постійному значенні статичного розупорядкування $(E_U)_{X,stat}$ призводить до температурної незалежності урбахівської енергії E_U та відсутності урбахівської поведінки краю поглинання в стеклах $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$ і $(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$.

Крім того, у даному розділі показано, що оптико-рефрактометричне (ОР) співвідношення, яке зв'язує між собою рефрактометричні параметри (показник заломлення n і густину ρ), ширину оптичної псевдощілини (E_g^*) , хімічний склад матеріалу (молярну масу μ та рефракцію R) та враховує дисперсію рефракції, може бути використане дисперсійних залежностей показників заломлення досліджуваних скловидних сплавів. З'ясовано, що поєднання структурно-хімічного і оптичного підходів з урахуванням взаємозв'язку між величинами E_g^* , n , ρ і μ можна застосовувати для розробки умов синтезу скловидних матеріалів з наперед заданими ОР – параметрами.

У третьому розділі обговорюються результати дослідження спектральних залежностей показника заломлення і його температурної похідної в скловидних сплавах систем $Ag(Hg)-As-S(Se)$. Проаналізовано результати впливу аніонного і катіонного заміщень $S \rightarrow Se$ та $Ag \rightarrow Hg$ на рефрактометричні параметри та з'ясовано причини їх концентраційної поведінки. Розглянуті механізми, які визначають величину і знак температурної похідної показника заломлення.

За результатами рефрактометричних досліджень встановлено, що в широкому спектральному діапазоні (0.95÷12 мкм) спостерігається дисперсія показника заломлення в скловидних сплавах систем $Ag(Hg)-As-S(Se)$, яка незначно змінюється в інфрачервоному діапазоні спектру та істотно зростає з наближенням до краю фундаментального поглинання (рис. 2а). Концентраційні залежності показника заломлення n свідчать про те, що зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та $HgSe$ в матриці As_2Se_3 показник заломлення в скловидних сплавах $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ та $(HgSe)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ нелінійно збільшується.

Встановлено, що дисперсійні залежності показника заломлення скловидних сплавів систем $Ag(Hg)-As-S(Se)$ добре описуються як за допомогою співвідношення Зельмеєра, так і за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення (ОР), яке встановлює зв'язок між рефрактометричними параметрами (показником заломлення n і густиною ρ), шириною оптичної псевдощілини (E_g^*) , хімічним складом матеріалу (молярною масою μ і рефракцією R) та враховує дисперсію рефракції [3]:

$$L(h\nu) \equiv \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{n_s}{2}\right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (6)$$

де $s = 2$ для середньої і $s = 3$ для високоенергетичної частин області прозорості, n_s і E_s – підгоночні параметри, $E_{pv} = 28,82 \cdot (n_v \cdot \rho / \mu)^{1/2}$ – енергія плазових коливань валентних електронів, n_v – число валентних електронів на формульну одиницю речовини.

Для опису дисперсії показників заломлення в скловидних сплавах $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ було використано відоме співвідношення Уемпла–Ді Доменіко [4]:

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

де E_0 – енергія осцилятора, $E_d = \beta N_c N_v Z_a$ – дисперсійна енергія, яка пов'язана з координаційним числом катіона N_c , валентністю аніона Z_a та числом ефективних валентних електронів N_v на аніон. В рамках моделі Уемпла–Ді Доменіко було також проведено розрахунок параметрів моделі (7), середнього координаційного числа N_c і ступеня іонності зв'язку f_i , які наведено в табл.2.

Таблиця 2

Параметри дисперсії E_0 і E_d , ступінь іонності зв'язків f_i , параметр β і середнє координаційне число N_c для скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$

Склад	E_0 , еВ	E_d , еВ	β	f_i	N_c
As_2S_3	4.87	23.43	0.30	0.41	4.21
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.03}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.97}$	4.83	23.38	0.31	0.43	4.03
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$	4.75	23.12	0.31	0.45	4.01
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$	4.05	22.52	0.31	0.48	3.91
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$	3.51	21.94	0.32	0.51	3.70
$(\text{Ag}_2\text{S})_{0.2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.8}$	2.94	21.32	0.32	0.54	3.61

Встановлено, що введення срібла в переважно ковалентно–пов'язану структурну сітку вихідного скла призводить до утворення структурних фрагментів (кластерів, що містять іонний зв'язок $\text{Ag}^+ - \text{S}^-$ або комплексів, що містять атоми домішки Ag і атоми матриці, також ті, що утворюються на поверхнях всередині структурних фрагментів або в міжмолекулярному просторі). Збільшення вмісту Ag_2S в стеклах призводить до зменшення загальної площі граничних поверхонь і до інтенсивної інтеграції структурних фрагментів, наприклад, процес їх накопичення і об'єднання відбувається в результаті зниження середнього координаційного числа і збільшення ступеню іонності зв'язку. Проведений порівняльний аналіз

концентраційних залежностей експериментальної рефракції $R_{exp}(x)$ і розрахованих рефракцій для різних схем хімічного зв'язку з використанням кристалічної ковалентної рефракції $R_{кк}$, нормальної ковалентної рефракції $R_{пк}$, кристалічної іонної рефракції $R_{кі}$, атомної рефракції R_a , а також «склоподібної» рефракції $R_{ск}$ дозволяє зробити висновок про переважний тип хімічного зв'язку в досліджуваних матеріалах.

У даному розділі також наводяться результати термооптичних досліджень скловидних сплавів систем $Ag(Hg)-As-S(Se)$. З підвищенням температури в інтервалі 77-400 К виявлено збільшення показників заломлення досліджуваних стекол. Проаналізовано спектральні, температурні та концентраційні залежності температурного коефіцієнта показника заломлення (ТКПЗ). Так, встановлено, що для стекол $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ dn/dT слабо залежить від довжини хвилі λ , а помітна спектральна залежність починає проявлятися в області $\lambda < 1.5$ мкм, причому для всіх складів при зміні довжини хвилі параметр dn/dT характеризується від'ємним значенням. Крім того, для всіх досліджених складів спостерігається суттєва залежність ТКПЗ від температури, а саме dn/dT росте при підвищенні температури.

Встановлено, що зі зміною співвідношення концентрацій атомів As, S(Se) і Ag можна отримати склади, для яких dn/dT набуває нульового значення (рис.2б).

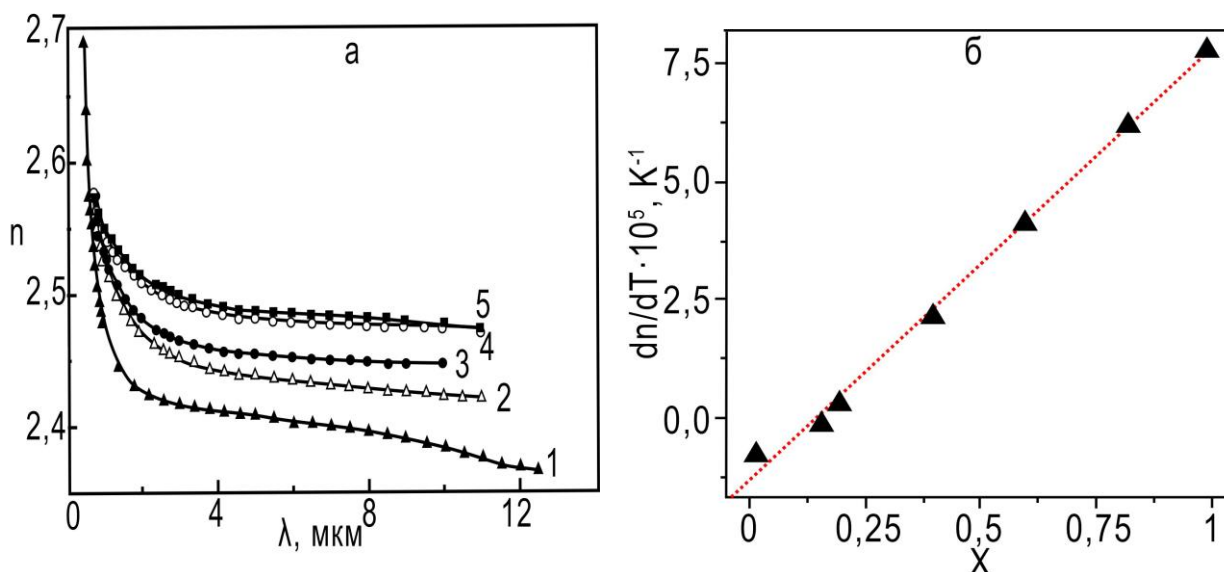


Рис. 2. (а) Спектральні залежності показника заломлення скловидних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$: 1 – As_2S_3 , 2 – $(Ag_2S)_{0.03}(As_2S_3)_{0.97}$, 3 – $(Ag_2S)_{0.05}(As_2S_3)_{0.95}$, 4 – $(Ag_2S)_{0.1}(As_2S_3)_{0.9}$, 5 – $(Ag_2S)_{0.15}(As_2S_3)_{0.85}$, 6 – $(Ag_2S)_{0.2}(As_2S_3)_{0.8}$. (б) Концентраційна залежність ТКПЗ для скловидних сплавів $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{1-x}$.

Це вказує на той факт, що варіацією хімічного складу стекол за рахунок зміни співвідношення складових dn/dT (зміна показника заломлення за рахунок рефракції та фотопружного ефекту) можлива реалізація механізму інверсії знаку ТКПЗ.

У четвертому розділі наведено результати досліджень діелектричних і електричних властивостей скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--S}(\text{Se})$. З'ясовано, що скловидні сплави системи $\text{Ag--As--S}(\text{Se})$ володіють електронно-іонним характером електричної провідності, причому іонна складова обумовлена переносом заряду катіонами срібла. Розглянуто варіант структурно-хімічної будови скловидних сплавів за розрізом $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{S})\text{--As}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$. Наведено експериментальні результати по дослідженню інфрачервоного поглинання та швидкості ультразвукових хвиль.

Встановлено, що частотна залежність діелектричної проникності стекол систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--Se}(\text{S})$ в широкому інтервалі частот практично відсутня, а тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ зменшується зі збільшенням частоти. Збільшення вмісту як HgSe так і $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{S})$ призводить до збільшення діелектричної проникності ϵ вихідних сполук $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$. Відсутність дисперсії діелектричної проникності та її слабка залежність від температури для області температур $T < T_g$ (рис.3а) свідчить про те, що величина ϵ для скловидних сплавів системи $\text{HgSe--As}_2\text{Se}_3$ визначається в основному пружними видами поляризації – електронної та атомної.

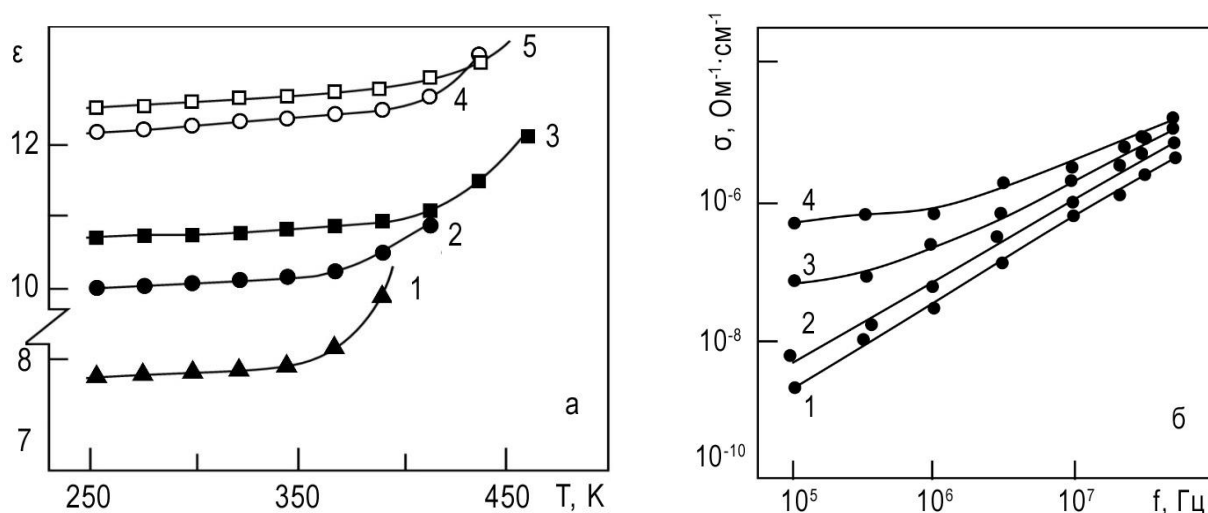


Рис.3. (а) Температурні залежності діелектричної проникності для стекол As_2S_3 (1), As_2Se_3 (2), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.07}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.93}$ (3), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ (4), $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.15}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.85}$ (5); (б) Частотні залежності електричної провідності для стекол As_2Se_3 (1), $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.02}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.98}$ (2), $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.03}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.97}$ (3), $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.05}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.95}$ (4).

Дослідження температурних залежностей діелектричної проникності в СВЧ-діапазоні показало, що для срібловмісних складів збільшення температури призводить до монотонного збільшення ϵ і $\text{tg } \delta$. Збільшення діелектричної проникності при зміні температури може бути пов'язано з іонною тепловою поляризацією, що залежить від концентрації рухливих іонів срібла, а також з дипольною поляризацією, пов'язаною з утворенням в скловидних сплавах систем $\text{Ag--As--S}(\text{Se})$ полярних структурних угруповань типу $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{As}_{2/2}$ та $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{As}_{2/2}$.

Вивчення частотних залежностей електричної провідності σ (рис. 3б) показало, що у певному температурному інтервалі, який залежить від складу сплаву, повна електропровідність збільшується з частотою згідно співвідношення $\sigma \sim \omega^S$ ($S=0.70-0.87$). Виявлено, що електрична провідність на змінному струмі при низьких температурах і високих частотах слабо залежить від температури.

Отримані результати вказують на стрибкоподібний механізм електричної провідності, при якому перенос заряду пов'язаний з переходами носіїв заряду по локалізованим станам. Залежності S і $\sigma(\omega)$ від складу сплавів дають можливість зробити висновок, що ці стани обумовлені не тільки дефектами матриці стекл (скловидні сплави за розрізом $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$), але й зміною енергетичного розподілу концентрації точкових дефектів, наприклад, D^+ і D^- , які фіксують рівень Фермі та пов'язані з рухливими іонами Ag^+ (скловидні сплави за розрізами $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{S})-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$).

Крім того, у даному розділі розглянуто напрями та перспективи прикладного застосування скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})-\text{As}-\text{S}(\text{Se})$ в акусто-оптоелектроніці для створення акустооптичних модуляторів та дефлекторів, оптичній термометрії для створення волоконно-оптичних термометрів та для оптичного запису інформації на оптичних дисках на основі ХСН.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

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

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

електролітів. Встановлено, що при заміщенні атомів Se атомами S в системах Ag–As–S(Se) урбахівська енергія збільшується більш ніж у 7 разів.

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

4. Встановлено, що дисперсійні залежності показника заломлення скловидних сплавів систем As–S(Se)–Me, M=Ag, Hg добре описуються як за допомогою співвідношення Уемпла–Ді Доменіко, так і за допомогою оптико–рефрактометричного співвідношення (ОР), яке встановлює зв'язок між рефрактометричними параметрами (показником заломлення n і густиною ρ), шириною оптичної псевдощілини (E_g^*) , хімічним складом матеріалу (молярною масою μ і рефракцією R) та враховує дисперсію рефракції. В рамках моделі Уемпла–Ді Доменіко, за допомогою якого було розраховано енергію осцилятора, дисперсійну енергію, середнє координаційне числа та ступінь іонності зв'язку скловидних сплавів $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

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

6. Виявлено збільшення показників заломлення досліджуваних стекл з підвищенням температури в інтервалі 77–400 K. Встановлено, що для стекл $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ спостерігається суттєва залежність температурного коефіцієнта показника заломлення (ТКПЗ) від температури, тобто dn/dT росте при підвищенні температури. Встановлено, що зі зміною співвідношення концентрацій атомів As, S(Se) і Ag можна отримати склади, для яких dn/dT набуває нульового значення. Це вказує на той факт, що варіацією хімічного складу стекл за рахунок зміни співвідношення складових dn/dT (зміна показника заломлення за рахунок рефракції та фотопружнього ефекту) можлива реалізація механізму інверсії знаку ТКПЗ.

7. Встановлено, що частотна залежність діелектричної проникності стекл систем Ag(Hg)–As–Se(S) в широкому інтервалі частот практично відсутня, а збільшення вмісту як HgSe , так і $\text{Ag}_2\text{Se(S)}$ призводить до збільшення їх діелектричної проникності. З'ясовано, що для срібловмісних

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

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

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Студеняк І.П. Оптика розупорядкованих середовищ / І.П. Студеняк, М. Краньчеч, М.В. Курик // Ужгород: Гражда, 2008. – 220 с.
2. Gody D. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon / D. Gody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – V.47, N 20. – P. 1480–1483.
3. Борец А.Н. Об оптико-рефрактометрической закономерности для неметаллических изотропных веществ / А. Н. Борец // *УФЖ.* – 1983. – Т. 28, № 9. – С.1346–1350.
4. Wemple S.H. Refractive – index behaviour of amorphous semiconductors and glasses / S.H. Wemple // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 7, N 8. – P. 3767–3777.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Шпак О.І., Вплив композиційного розупорядкування на оптико-рефрактометричні параметри скловидних халькогенідних сплавів системи Ag–As–Se / О.І. Шпак, І.П. Студеняк, І.І. Шпак // *Фізика і хімія твердого тіла* 2011. – Т.12, №4. – С. 980-984.
2. Shpak O.I., Refractometric studies of chalcogenide glasses in Ag–As–S system / O.I. Shpak, M.M. Pop, I.I. Shpak, I.P. Studenyak // *Optical Materials* 2012. – Vol.35, I.4. – P.297-299.
3. Shpak I.I., Temperature dependence of the refractive index of glassy alloys of the $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ system / I.I. Shpak, I.I. Rosola, O.I. Shpak // *Journal of Applied Spectroscopy* 2017. – Vol.84, I.1. – P.140-143.
4. Shpak I.I., Rayleigh-Brillouin scattering in chalcogenide glasses of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ system / I.I. Shpak, R.M. Evich, O.I. Shpak, S.I. Perechinskij, D.I. Bletsan, Y.M. Vysochankii // *Journal of Applied Spectroscopy* 2017. – Vol.84, Issue 4 – P.567-572.

5. Shpak O.I., Temperature dependence of refractive index of vitreous alloys of the Ag-As-S system / O. Shpak, I. Studenyak, I. Shpak // *Physics and chemistry of solid state* 2018. – Vol.19, No3. – P.234-238.
6. О.І. Шпак, І.П. Студеняк. Дослідження впливу композиційного розупорядкування на параметри краю власного поглинання скловидних халькогенідних сплавів системи Ag-As-Se. *Тези 4-го семінару “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем”*, Ужгород, Україна, 28 жовтня 2013 р., с.32.
7. A.I. Shpak, I.I. Shpak. Structural disorder and optical properties of electron-irradiated $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$ chalcogenide glasses. *Proc. 6th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”*, Uzhgorod, Ukraine, 17-18 November 2016, p.64-65.
8. I.I. Shpak, S.J. Kunak, O.I. Shpak, M.M. Pop. Optical absorption and compositional disorder in thin films of As-Sb-S(Se). *XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15-20 May 2017, p.310.
9. O.I. Shpak, I.P. Studenyak. Temperature studies of optical absorption edge in $(\text{As}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{Se})_{1-x}$ ($x < 0,2$) superionic glasses. *Proc. XIII International Conference “Electronics and Applied Physics” (APHYS'2017)*, Kyiv, Ukraine, 24-27 October 2017, p.119-120.
10. О. Шпак, Т. Салкус, І. Баніс, І. Студеняк. Особливості переносу заряду в суперіонних стеклах системи Ag-As-S(Se). *Тези наукової конференції «Фізика неупорядкованих систем»*, Львів, Україна, 16 жовтня 2018 р., с.2998-4.
11. S. Kunak, I. Shpak, A. Kohutich, O. Shpak, Yu. Vysochanskii. Rayleigh-Brillouin light scattering in chalcogenide glasses of the As-Sb-S. *Materials International Meeting “Clusters and Nanostructured materials” (CNM'5)*, Uzhgorod, Ukraine, 22-26 October 2018, p.243.
12. О.І. Шпак. Температурні і частотні залежності діелектричних властивостей стекол в системах Ag-As-S(Se). *Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (СМФХТ-2019)*, Ужгород (Водограй), Україна, 27-31 травня 2019 р., с.240.
13. О.І. Шпак. Розрахунок профілів розподілу електронних станів в області краю власного поглинання стекол Ag-As-Se. *Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (СМФХТ-2019)*, Ужгород (Водограй), Україна, 27-31 травня 2019 р., с.244.
14. I. Shpak, S. Kunak, O. Shpak, I. Studenyak. Structural Transformations and Optical Properties of Electron-Irradiated Glasses and Thin-Films of the As-S-Se System. *Proc. XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystem*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May 2019, p. 263.
15. O. Shpak. Compositional and temperature dependence of the refractive index of new argentine-based chalcogenide glasses. *Proc. XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, Lviv, Ukraine, 17-19 June 2020, p.57.

АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико–математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2021.

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

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

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

Вивчено температурно–частотні залежності діелектричних та електричних параметрів скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{--As--S}(\text{Se})$. Визначено внесок різних видів поляризації в діелектричну проникність сплавів за розрізами $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})\text{--As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$, запропоновано варіант їх структурно–хімічної будови. З'ясовано, що скловидні сплави системи $\text{Ag--As--S}(\text{Se})$ володіють електронно–іонним характером електричної провідності.

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

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

АННОТАЦИЯ

Шпак А.И. Спектрофотометрические исследования функциональных материалов на основе некристаллических халькогенидов для оптоэлектроники и оптической записи информации. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2021.

Диссертационная работа посвящена изучению основных закономерностей влияния эффектов розупорядочения на оптико-рефрактометрические, диэлектрические и электрические свойства стеклообразных сплавов систем Ag(Hg)-As-S(Se) , а также исследование физических процессов, происходящих в них под действием температуры и изменения химического состава.

Приведены результаты исследования края фундаментального поглощения стеклообразных сплавов систем Ag(Hg)-As-S(Se) в широкой области температур (77–300 К), влияния температурного, композиционного и структурного разупорядочения на параметры края поглощения и механизмов электрон-фононного взаимодействия. Проанализированы расчеты профилей плотностей состояний в псевдозапрещенной зоне стекол и предложена модель энергетической структуры исследуемых сплавов.

Исследованы дисперсия показателя преломления и его температурного коэффициента для сплавов систем Ag(Hg)-As-S(Se) . Рассмотрены механизмы, определяющие величину и знак температурного коэффициента показателя преломления. Проведен оптико-рефрактометрический (ОР) анализ и расчеты ОР-параметров как функции состава и температуры.

Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических и электрических параметров сплавов систем Ag(Hg)-As-S(Se) . Определен вклад различных видов поляризации в диэлектрическую проницаемость сплавов по разрезам $\text{Ag}_2\text{S(Se)-As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$, предложен вариант их структурно-химического строения. Выяснено, что стеклообразные сплавы системы Ag-As-S(Se) обладают электронно-ионным характером электрической проводимости.

Проанализированы результаты влияния анионного и катионного замещения $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ и $\text{Ag} \rightarrow \text{Hg}$ на оптические и рефрактометрические параметры, диэлектрические и электрические параметры стеклообразных сплавов систем Ag(Hg)-As-S(Se) , выяснены причины их концентрационного поведения.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, край фундаментального поглощения, оптико-рефрактометрические параметры, термооптические свойства, оптическая псевдощель, урбаховская энергия, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, электрическая проводимость

ABSTRACT

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

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

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

The results of the study of fundamental absorption edge of glass-like alloys within Ag(Hg)–As–S(Se) systems in a wide temperature range (77 – 300 K) are presented, the results of the study of the influence of different types of disorder (temperature, compositional and structural) on the temperature behavior of the parameters of the Urbach absorption edge, the mechanisms of electron-phonon interaction in the studied glasses are presented. Numerous calculations of state density profiles in the pseudogap of glasses are analyzed and a model of the energy structure of the studied alloys is proposed.

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

The temperature and frequency dependences of the dielectric and electrical parameters of glass-like alloys of Ag(Hg)–As–S(Se) systems have been studied. The contribution of different types of polarization to the dielectrical permittivity of alloys in the sections of Ag₂S(Se)–As₂S₃(Se₃) is determined, a variant of their structural-chemical structure is proposed. It was found that glass-like alloys of the Ag–As–S(Se) system possess an electron-ionic character of electrical conductivity.

The results of the influence of anionic and cationic substitutions of S→Se and Ag→Hg on optical and refractometric parameters are analyzed and the reasons of their concentration behavior are clarified.

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

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

Підписано до друку
10.03.2021. Формат 60х84/16. Гарн.тип Таймс.
Папір офсетний № 1. Ум.-друк. арк. 1,0.
Обл.-вид. арк 1,1 Наклад 100 прим. Замовл. №7.
Віддруковано з готового оригінал макету

Приватне підприємство «Інвазор»
Свідоцтво серія А00 №385608
88000, м. Ужгород, вул. Мукачівська, 20
тел.: 050 68 38 783

