

Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Фізико-технічний факультет
Кафедра фізики і методики викладання

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття освітнього рівня магістр

Халькогенідні стекла Ag-Ge-S та їх застосування

Виконала: студентка II курсу, групи Ф(со)м-21
напряму підготовки (спеціальності)
014.08 Середня освіта(фізика)

Борищак А. В.

Керівник: завідувач кафедри фізики і
методики викладання, кандидат фізико-
математичних наук Ліщинський І.М.

Рецензент: доцент, кандидат фізико-
математичних наук Возняк О.М.

Івано-Франківськ

2020р.

Зміст

Вступ

I. Отримання халькогенідних стекол.....	11
II. Оптичні властивості стекол.....	20
III. Теплові властивості.....	23
IV. IV.....	35
V. Застосування.....	43
Висновок.....	47

Використана література

Вступ

Халькогенідні стекла.

Халькогенідами прийнято називати хімічні речовини, однією з компонент яких є халькоген, тобто S, Se або Te. Для елементів VI групи (S, Se, Te, O) характерним є схожість зовнішньої електронної оболонки, яка зумовлює їх однакову валентність. У результаті S, Se, Te створюють з металами сполуки, аналогічні до окидів цих металів: сульфіді, селеніди і телуриди. Такі речовини є напівпровідниками, однією з характерних ознак яких є йонна (електронна) провідність. Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) були відкриті у 1955 р. у фізико-технічному інституті ім. А.Ф. Йоффе м. Ленінград, Коломійцем і Горюною. На відміну від оксидних стекел склоподібні халькогеніди утворюються, як правило, при сплавленні халькогенів з елементами головних підгруп III-V і VII групи періодичної таблиці Менделєєва.

Халькогенідні стекла як такі були відомі з ІХХ століття. Однак тільки в 1956 р. була опублікована перша робота (Н.А. Горюнова і Б.Т. Коломієц, ФТІ ім. А. Ф. Йоффе РАН), в якій були описані напівпровідникові властивості багатокомпонентних стекел і показана можливість отримання стекел в багатьох системах. Кількома роками раніше була показана прозорість аурипігменту в НК області (Фрерікс, США, 1950), однак до середини 50-х років дослідження в цій області інтенсивно не розвивалися. У більш пізній період лідером у вивченні оптичних властивостей і в створенні їх промислової технології став НОІ ім. С.Н. Вавилова (В.Ф.Кокоріна, Л.Г. Айо і ін.).

З середини 50-х років в науці спостерігався «бум» досліджень халькогенідних стекел, цією тематикою займалися десятки (якщо не сотні) лабораторій у всіх розвинених країнах. В першу чергу це було пов'язано з наявністю у цих стекел напівпровідникових властивостей.

Можливість широкої варіації ширини забороненої зони, дуже мала чутливість електропровідності до домішок, наявність внутрішнього фотоефекту провідності і багато інших явищ стимулювали ці дослідження як дуже перспективні. Практично щороку збиралися міжнародні конференції. Інтерес до таких стекел існує і досі.

Як напівпровідники ці стекла характерні переважно дірковим характером провідності (стрибковий механізм або «хоппінг»). Дрейфова рухливість дірок в As_2S_3 вкрай низька (втім, як і в інших стеклах такого типу) - 5-10 см / с. Енергія активації рухливості близько 0.2 еВ. Як у всіх напівпровідників, залежність провідності від температури експоненціальна. При 20° С питомий опір стекел в межах 104 - 107 Ом - (для порівняння - у германію воно ~ 10). Низькі рухливості носіїв струму невідгукливо відрізняють цей клас напівпровідників від кристалів. Однак провідність халькогенідних стекел дуже незначно залежить від малих домішок, чого в кристалах не буває. Як напівпровідники ці об'єкти представляють дуже великий інтерес з точки зору квантово-механічного опису поведінки електронів в неупорядкованих середовищах зі значною шириною забороненої зони.

Порівняно з оксидними стеклами, халькогенідні стекла складаються з більших, важчих атомів, у яких близькі електронегативності (1,8-2,5). Це визначає деякі з їхніх характеристик. Високі атомні маси та електронна поляризованість зумовлюють низьку енергію фононів і високі показники заломлення, тому у стекел прекрасна прозорість в ІЧ-області, а також їх варто використовувати як матриці для рідкоземельних іонів. Через низьку міцність і високе ковалентне зв'язування у них порівняно низькі температури склування T_g , низькі значення твердості й відповідно, легке полірування і отримання оптичних волокон і тонких плівок. Це робить їх привабливими для інфрачервоних оптичних застосувань, таких як ІЧ-

фотоніка [2,5]. Крім того, вони також мають широкі області склування, навіть такі, що включають нестехіометричні концентрації халькогенів, і це дає змогу керувати хімією стекл і змінювати властивості, щоб задовольнити технічні вимоги. Інтенсивними дослідженнями властивостей ХСН було відкрито багато явищ, серед них: фотокристалізація та фотоаморфізація, фотопластичність, фотопотемніння та фотопросвітлення, фотолегування, селективне травлення та ін. [6, 7]. Повідомлення про запис зображень із використанням тонких шарів склоподібних напівпровідників наведені у працях [7, 8]. Відкриті ефекти (явища) «фотографічної чутливості тонких напівпровідникових шарів» (за термінологією авторів) [6] та «фотографічної чутливості тонких шарів напівпровідника та металу» [7] є основою численних досліджень у цих напрямках.

До фотоіндукованих змін належать різноманітні незворотні та зворотні (при відпалі за температури поблизу температури склування) зміни фізичних і хімічних властивостей під впливом актинічного випромінювання [8, 9]. Такі фотоіндуковані зміни супроводжуються ефектами фотопотемніння або фотопросвітлення, що проявляється у зсуві краю поглинання в бік відповідно менших або більших енергій (скалярні ефекти). Якщо експонування проводиться лінійно поляризованим світлом, то одночасно з фотопотемнінням (фотопросвітленням) відбуваються так звані векторні ефекти подвійного променезаломлення та діхроїзму [10, 11]. Для повноти картини різноманіття фотоіндукованих явищ у ХСН слід навести фотоіндуковану кристалізацію та аморфізацію [12, 13], фотоіндуковану плинність [14], анізотропний оптомеханічний ефект [15], фотостимульовану зміну розчинності [16]. Ці явища відбуваються при освітленні світлом із області власного поглинання або урбахівського краю поглинання як за кімнатної температури, так і за низьких температур. Фотоіндуковані ефекти широко використовуються для формування

дифракційних ґраток та формування хвилевідних каналів [5]. Останнім часом інтенсивно досліджуються нелінійні оптичні властивості ХСН. Увага до таких властивостей зумовлена можливими перспективами використання цих матеріалів у телекомунікаційних системах нового покоління та пристроях оптичної обробки сигналів.

Щоб сформувати скло, рідину потрібно охолодити нижче ніж температура плавлення і досягти переходу у скло, $\eta \approx 10^{12}$ Па·с, перш ніж розпочнуться значні кристалізаційні процеси. Це загалом потребує низьких швидкостей росту кристалів і/або високих в'язкостей розплаву. Стекла складу As_2S_3 (або As_2Se_3) є модельними. Бінарні халькогеніди арсену можуть існувати як у кристалічному, так і некристалічному склоподібному стані. Особливість склоподібного стану збереження ближнього порядку структури [5]. Це означає, що в межах 0,3-0,5 нм локальні атомні структури в кристалічних та аморфних станах збігаються. Для аморфних твердих тіл із переважно ковалентними зв'язками ближній порядок описується локальними структурними елементами, якими для AsS є пірамідальні елементи $\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$. Параметрами, що описують топологічний ближній порядок, є координаційне число N_c найближчих сусідів атома типу j навколо атома типу i , взятого за початок відліку відносно довжини зв'язку з найближчим сусідом, та кути між зв'язками. У цьому визначенні ближнього порядку відсутня детальна інформація про особливості зв'язування таких локальних структурних одиниць, окрім інформації, що міститься в значеннях координаційних чисел. У багатьох аморфних матеріалах, і особливо в халькогенідних стеклах, порядок зберігається також на відстанях, більших ніж ті, що характеризують ближній порядок. На підставі цього можна визначити новий тип порядку середній порядок, що враховує особливості зв'язування основних структурних одиниць. Середній порядок визначається типом зв'язування основних структурних

одиниць, а також їхньою відносною орієнтацією. Дальній порядок (трансляційна симетрія) в аморфних та склоподібних системах відсутній.



Рис. 1 Ауріпігмент (кристалічний As_2S_3)

Найвідоміший модельний об'єкт у системі As-S - трисульфід арсену він зустрічається As_2S_3 у кристалічному стані в природі у вигляді мінералу ауріпігменту (рис. 1) [17,19]. Цей мінерал кристалізується в моноклінній сингонії та має шарувату структуру. Кожен атом арсену ковалентно зв'язаний з трьома атомами сульфуру у пірамідальній одиниці $\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, а кожен атом сульфуру зв'язаний з двома атомами – As. Міжатомні відстані As-S мало розрізняються. Сильні ковалентні зв'язки формують шари, пов'язані між собою більш слабкою міжшаровою вандерваальсівською взаємодією. Така структура визначає анізотропію властивостей кристала в площині шарів (уздовж осі b) та перпендикулярно до неї. Кристал ауріпігменту легко розщеплюється вздовж площин уздовж кристалографічних осей a і c . Елементарна комірка містить вісім атомів As та дванадцять атомів S [17]; її параметри $a = 1147,5 \pm 0,5$ пм, $b = 957,5 \pm 0,5$ пм, $c = 425 \pm 0,5$ пм, $\beta = 90^\circ 23' \pm 5'$. Густина становить $3,46 \text{ г/см}^3$, температура плавлення - 583 К [17].

Для склоподібного As_2S_3 реалізується структура, подібна до наведеної на рис. 2,б, в якій основні структурні одиниці можуть зв'язуватися безпосередньо через атоми S. При цьому, на відміну від кристалічної модифікації, утворюються нерегулярні кільця різного розміру.

Для опису структури халькогенідних стекол використовували різні моделі. В моделі сітки з випадковими ковалентними зв'язками [20] вважається, що розподіл типів зв'язків (на прикладі стекол A_xV_{1-x}) є статистичним та визначається координаційними числами N_a та N_b і відносними концентраціями x та $1-x$ атомів типу відповідно числами A та B. Модель випадкової ковалентної сітки припускає можливість утворення зв'язків типу A-A, B-B та A-B для будь-яких складів, окрім $x = 0$ та $x = 1$. При такому підході не враховуються відносні енергії зв'язків.

Структуру стекол As-S також можна описати в рамках моделі хімічної впорядкованої сітки. У ній вважається, що для такої сполуки виконується відоме правило ковалентного зв'язку: кожен атом з'єднується

з

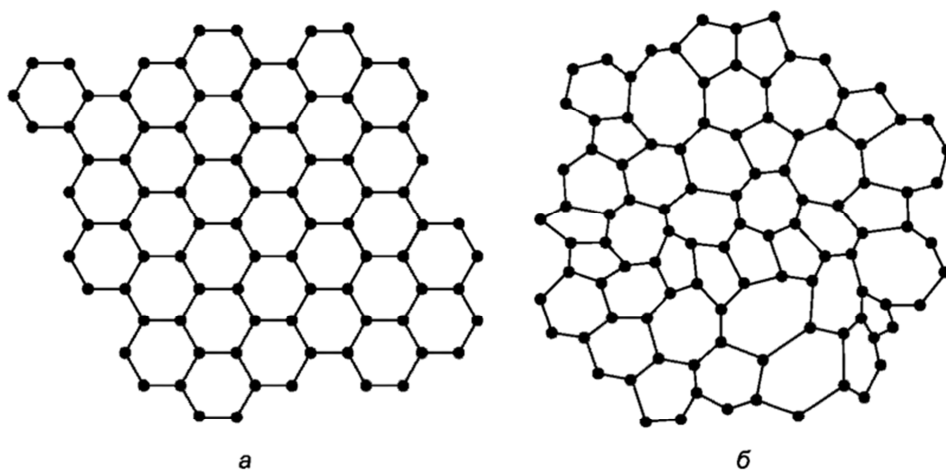


Рис. 2. Схематичне зображення кристалічних (а) і аморфних (б) структур

оточуючими $8 - N$ атомами (N - валентність даного атома). Для сполуки усіх типу можливих A_xV_{1-x} зв'язків у моделі хімічно впорядкованої сітки вважається, що з (A-A, B-B, A-B) гетерополярний зв'язок A-B є найсильнішим та най вірогіднішим. Відповідно до цієї моделі в сполуці

As_2S_3 , що відповідає стехіометричному складу, є лише зв'язки As-S. Ці зв'язки задовольняють умову максимальної хімічної стабільності, оскільки хімічне впорядкування в них відповідає взаємному насиченню зв'язків різнорідних атомів у найближчому оточенні. За наявності надлишку S у сполуках будуть з'являтися зв'язки S-S, а за умов дефіциту S зв'язки As-As.

Для характеристики властивостей стекол часто використовується середнє координаційне число \bar{m} , яке визначається співвідношенням

$$\bar{m} = \frac{\sum_m m n_m}{\sum_m n_m}, \quad (1)$$

де n_m кількість атомів, що мають координацію $T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m}$. Для розглянутої сполуки $\bar{m} = 2,4$.

Якщо атоми в неперервній випадковій сітці мають менше або більше число зв'язків ніж очікується від їх валентностей, то сітка буде містити координаційні дефекти [23]. Відносно висока енергія зв'язків і делокалізація хвильових функцій валентної зони і зони провідності означає, що ці дефекти можуть існувати як пари з протилежним знаком заряду - один атом буде надкоординованим, а інший недокоординованим. Ці зарядові дефекти «вморожуються» при виготовленні скла і є фізично розподіленими по склу ; якщо заряди будуть близько розташовані, то вони будуть анігілювати і змінювати локальне хімічне зв'язування. Такі дефекти викликають появу «хвостових станів» у забороненій зоні, які можуть впливати на оптичні і електронні властивості, з числом дефектів, залежних як від форми матеріалу (масивне скло, тонка плівка або оптичне волокно), так і від методу виготовлення.

Для стекол As-S можна виділити молекулярні структурні одиниці як базисні структури (оскільки ближній порядок зберігається), поєднання яких утворює матрицю скла. Невеликі зміни довжин зв'язків та кутів між ними, що виявляються вже в другій координаційній сфері, призводять до ізотропії та повного зникнення дальнього порядку. Якщо в склі присутній

надлишок халькогену, то його структуру можна подати у вигляді молекулярних одиниць $\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, пов'язаних між собою безпосередньо або за допомогою проміжних атомів сірки. Також можливе формування дискретних молекулярних утворень, не пов'язаних з основною матрицею скла. Такими утвореннями можуть бути кільця S_8 або ланцюжки S_N .

Найширшого застосування набули такі халькогенідні стекла, як $\text{GeS}_2/\text{GeSe}_2$ і $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{Se}_3$ з іншими проміжними елементами (Ga, Sb, Te) або модифікаторами (S, Se, I,). Тут проміжний елемент ми визначаємо як речовину, що не формує своє скло, а діє як склоутворювач при поєднанні з іншими матеріалами, тоді як модифікатор впливає на зміну структури сітки і/або допомагає запобігти десклуванню. Зазначимо, що структурна роль різних елементів в ХС є гнучкішою, ніж в оксидних стеклах.

Звичайні загальні структурні моделі розглядають координаційні сфери як металів, так і галогенів повністю заповненими (2 зв'язки для S/Se, 3 зв'язки для As/Sb і 4 зв'язки для Ge). Будь-який надлишок або дефіцит халькогену відповідає зв'язкам халькоген-халькоген або метал-метал. У випадку стекол на основі As переважає двовимірна (2D) шароподібна сітка, а на основі Ge - тривимірна (3D). Це впливає на термічні й фізичні властивості скла, такі як твердість і температура склування, які звичайно більші для складів стекол на основі Ge.

Ще однією важливою властивістю цих стекол, зумовленою їх структурним різноманіттям, є чутливість цих стекол до світла високої інтенсивності або до коротких довжин хвиль (вище краю поглинання) опромінення. Таке опромінення може зумовити переключення зв'язків і зміну фізичних і оптичних властивостей стекол. Ці зміни можуть бути постійними, метастабільними (реверсивними при відпалі) або реверсивними (релаксація до початкового стану через деякий час) [24,25], і відбуватися через багато механізмів з різними масштабами часу.

В підсумку халькогенідами можна назвати хімічні речовини, однією з компонент яких є халькоген (S, Se або Te) халькогенідні стекла утворюються при сплавленні халькогенів з елементами головних підгруп III-V і VII групи періодичної таблиці Менделєєва. Вони є не такими жорсткими, менш зв'язані ніж оксиди[1]. Так як халькогенідні стекла складаються з важчих атомів, це зумовлює високі показники заломлення і хорошу прозорість в ІЧ-області. Не лише це робить їх цікавими для застосування, а також низька температура склування, низька твердість, легке отримання оптичних волокон та тонких плівок.

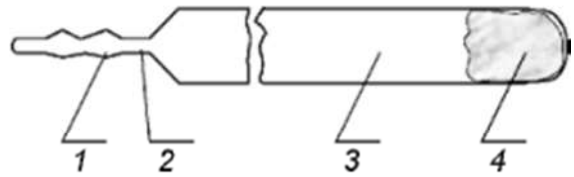
I. Отримання халькогенідних стекол

Масивні стекла. Основні методи синтезу халькогенідних стекол досить детально розглянуто в [24-25, 26-27]. Методи отримання високочистих оптичних кварцових стекол у процесах хімічного осадження з парової фази дали змогу отримати стекла з надзвичайно низькими втратами, які використовуються в оптоволоконному зв'язку. Були також спроби застосування аналогічних методів і для виготовлення неоксидних стекол, таких як халькогеніди, але вони були здебільшого невдалими. Для синтезу халькогенідних стекол застосовується переважно метод розплаву і наступного закалювання. Вихідні речовини завантажують в очищені ампули, виготовлені з кварцового скла, вакуумують до залишкового тиску $\sim 10^{-4}$ Па, далі герметизують. Підготовлені ампули розміщують у електропечах і нагрівають, потім витримують протягом декількох годин за відповідної температури згідно з результатами їх попереднього градування, після чого закалюють.

В очищені кварцові або скляні ампули завантажують речовини, взяті в стехіометричному співвідношенні. При цьому створюють умови, щоб часточки речовини не осідали на стінки ампул. Потім за допомогою пальника, що працює на суміші пропан-бутан-кисень, у потрібному місці ампули роблять вузький перехід (капіляр) і частину ампул готують для підєднання до вакуумного пристрою. Форму такої ампули зображено на рис. 1.3. Для забезпечення стабільних умов технології в ампулах слід створювати однакове розрідження.

Порції (наважки) халькогенідних стекол можуть створювати високий тиск пари, розплави можуть мати високу вязкість, крім того, потрібно за-

Рис. 3. Форми ампул для технології: 1 — оливка для під'єднання до вакуумного пристрою; 2 — капіляр; 3 — ампула; 4 — речовина



стосовувати спеціальні заходи, щоб запобігти окисації (окисненню) і гідролізу. Внаслідок цього розплавляння проводиться звичайно у середині запечатаної кварцової ампули, що знаходиться під вакуумом. Наважку і ампулу потрібно обов'язково очистити перш ніж запечатати ампулу, дуже важливо мінімізувати вміст гідридних, гідроксидних та оксидних домішок, які спотворюють вікно пропускання отриманих стекол.

Кварцові ампули повинні мати малий вміст гідроксидів. Їх поверхні потрібно протравити фтороводневою кислотою для видалення забруднень, адсорбованих речовин, потім промити і висушити. Далі їх відпалюють у вакуумі при високій температурі (наприклад, при тиску до 10^3 Па за температури понад 500°C) перед тим як вкладати наважку. Різниці тисків пари забрудників і компонентів наважки можна позбутися, нагріваючи її у вакуумі (табл. 1.1). Наприклад, сульфур можна очистити H_2O , H_2S , SO_2 , SO_3 . Наважку можна ще більше очистити з від використання процесів дистиляції.

Запечатану, відкачану ампулу з наважкою поміщають у пічку: температуру піднімають поступово, оскільки може статися вибух. Згідно з розрахунками, наприклад, 10 г сульфору в ампулі з внутрішнім об'ємом $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, відкачаним за кімнатної температури, може генерувати тиск приблизно 6 МПа при 1000°C , то еквівалент енергії вибуху становитиме приблизно 60 мг тринітротолуолу. Ампула розіб'ється до дрібного пилу.

Закалювання можна виконати через охолодження і відпали в пічці. Вищих швидкостей охолодження для нестабільних стекол можна досягти охолодженням на повітрі чи охолодженням через занурення запечатаної ампули у воду з льодом або навіть за температури рідкого азоту перед

відпалом. Деякі компоненти наважок, такі як S i, Al i La_2S_3 , атакуватимуть кварц за підвищених температур. Для розплавів, що містять La_2S_3 , всередину кварцової ампули наносять шар вуглецю.

Для більшості практичних застосувань (неорганічні резистин, виготовлення дифракційних решіток, мікролінз та інших оптичних елементів, оптичної пам'яті) скло має бути у вигляді або волокна, або тонкої плівки.

Т а б л и ц я 1.1. Тиск парів елементів і їх оксидів

Температура, °C	Тиск парів, мм рт. ст.					
	As	As_2O_3	Se	SeO_2	Te	TeO_2
300	0,12	49,2	0,24	200	10	0,005
600						

Оптичні волокна. Витягування з форми - звичайний метод формування халькогенідних оптичних волокон. Оптичні покриття можуть бути різноманітними, а саме : такими, що захищають від ультрафіолету, захисними органічними покриттями і т. п. Нанесення оболонок може відбуватися при витягуванні волокна.

Висока прозорість халькогенідних стекол (область пропускання 2-25 мкм) робить їх привабливими для використання в ІЧ-області. Домішкове поглинання є головним чинником, що перешкоджає досягненню високого пропускання. Втрати головна проблема халькогенідних стекол, що обмежує їх використання довжинами оптичного волокна (метри). Найбільше значення відповідає, рівню 23 дБ км · м⁻¹(на довжині хвилі 2,3 мкм) [28]. Більш типові значення втрат належать діапазону 100-200 дБ км⁻¹ [4, 29, 30], що пояснюється поглинанням домішок та розсіюванням від

мікроскопічних пухирців і фрагментів кварцу, що диспергуються у склі в процесі плавлення [31].

Чистота є дуже важливою для покращення можливостей халькогенідних стекол. Недистильовані елементарні складові «високочисті» матеріали часто містять певні рівні кисню, карбону або гідрогену [32, 33] з піками поглинання цих домішок в області 1,4-14,9 мкм [34]. Зменшити рівні домішок можна різними способами : тепловою обробкою (відпалом) у вакуумі для видалення поверхневих оксидів [35]; хімічною дистиляцією з кисневим гетером [36]; обробкою галогенних даних телуру [37]; обробкою реакційною хлорною атмосферою [38]; динамічним піролізом [33]; високотемпературною оксидацією для очищення сірки [39]. Все це дає змогу зменшити рівні вмісту домішок і суттєво поліпшити пропускання в ІЧ-області.

Для виготовлення оптичних волокон з халькогенідних стекол використовувалися різні підходи [36, 40-42]; найчастіше «метод подвійного тиглю» [41]. Заготовки, придатні для отримання оптичних волокон, були також отримані методом екструзії, оскільки це призводить до низької шорсткості поверхні і, отже, знижує втрати на розсіювання [42]. Халькогенідні фотонно-кристалічні волокна можуть бути привабливою альтернативою традиційним структурам волокон, оскільки вони можуть бути виготовлені зі скла одного складу [43, 44]. Такі волокна виявилися ефективними для передачі високопотужного випромінювання CO₂ лазера для хірургічних застосувань [45]. Застосування халькогенідних оптичних волокон в сенсоріці, передачі інформації і т. п. наведено в [46].

Тонкі плівки ХСН. Звичайно халькогенідні плівки наносяться з використанням фізичного нанесення з парової фази (PVD) такими способами, як термічне напилення, імпульсне лазерне напилення і розпилення. Хоча такі способи загалом прості, їм притаманні деякі

чинники, які часто обмежують їх використання, серед них двовимірні поверхні, потреба у вакуумній техніці, час, необхідний для складного приготування мішені у випадку лазерного розпорошування. Додатковим ускладненням, зокрема для термічного нанесення, є те, що склад нанесеної плівки часто (стехіометрія) відмінний від вихідного скла, або вона неоднорідна по товщині через різну леткість компонент багатоконпонентних матеріалів. Вирішити цю проблему можна, виконуючи напилення з декількох джерел (наприклад з чотирьох) одночасно за різних температур, для досягнення потрібного складу плівки.

Способи нанесення з розчину сприяють подоланню таких обмежень. Через контроль хімічного складу фази розчину, хімія плівки може контролюватися з високою точністю. Нанесення спрею чи нанесення з розчину або занурення можна використовувати для покриття поверхонь різної форми та для поверхонь з великою площею, а також для великих обсягів виробництва. Усунення високого вакууму у процесі нанесення також робить можливими високі швидкості виробництва і просту обробку. Додаткова перевага фази розчину це можливість включати інші матеріали в плівку, якщо цей матеріал можна розчинити або диспергувати у тому самому розчині. Такими матеріалами є карбон, благородні метали чи напівпровідникові наночастинки або полімери, що уможлиблює створення гібридних або композитних покриттів із новими функціональними можливостями чи з поліпшеними характеристиками. Такі процеси на базі розчинів є плідною областю для досліджень; на сьогодні композитні й гібридні халькогенідні матеріали привертають увагу багатьох дослідницьких груп, що досліджують основні властивості матеріалів і процесів при виготовленні тонких плівок ХС і структур з використанням підходу, що ґрунтується на виготовленні плівки нанесенням з розчину.

Найпростіше тонкі плівки ХСН отримати вакуумним термічним напиленням. Вихідний матеріал, звичайно наважка скла, нагрівається за

рахунок резистивного нагрівання або електронного бомбардування, отримані пари конденсуються на підкладці. Головна проблема для багатокомпонентних систем полягає в тому, що унаслідок неконгруентного випаровування отримують плівки зі складом, які відрізняються від вихідного масивного скла. Цю проблему можна вирішити, застосовуючи вибухове напилення. Температура підкладки суттєво впливає на структуру конденсату, також важливою є орієнтація підкладок відносно джерела випаровування. Схему процесу нанесення подано на рис. 4. Швидкості нанесення зазвичай знаходяться в межах 0,1 - 1 мкм/хв. Нанесення з парової фази впливає на структуру свіжонапиленних плівок, яка суттєво відрізняється від структур вихідних стекол. Окрім цього, треба враховувати, що склад отриманих плівок також може відрізнятися від складу вихідного скла.

Розпорошення є більш складним процесом ніж термічне напилення, але більш гнучким. Енергетичні іони з плазми низького тиску, звичайно газ Ar, бомбардують мішень, до якої прикладається радіочастотне (rf) поле.

Осадження на підкладки відбувається з низькою швидкістю (1-10 Å·с⁻¹). Розпорошені плівки мають ту саму стехіометрію, що і мішень, оскільки атоми і кластери не так сильно розрізняються по швидкості нанесення.

Нанесення плівки з розчину на кремнієві підкладки або підкладки зі скла є триступеневим процесом:

- 1) приготування розчину розчиненням порошку масивного скла;
- 2) нанесення з розчину;
- 3) термічна обробка.

Щоб запобігти попаданню атмосферної води в розчинники та окисленню розчинів, усі етапи потрібно виконувати усередині боксу і/або в атмосфері азоту.

Перший етап - це розчинення скла для утворення розчину. Дрібний порошок скла розчиняють у розчиннику, перемішуючи за кімнатної температури, до повного розчинення. Тривалість цього етапу змінюється як функція розчинника, так і складу скла. Оскільки може відбуватися преципітація деяких складових скла при високих вмістах, обмеження по розчинності стекол визначається для кожної пари розчинник – скло.

На другому етапі плівки наносяться з розчину. Система для нанесення плівок з розчину повинна мати можливість регулювати чотири основних параметри: прискорення, швидкість, час затримки і сповільнення. Крім того, потрібно задавати час між початком і кінцем нанесення розчину на підкладку, а також відпалом плівки. У кожному випадку головною метрикою для оптимізації процедури нанесення має бути поверхнева шорсткість, товщина і однорідність товщини кінцевої плівки.

Останній етап для обробки отриманих плівок процес теплової обробки для видалення залишкових кількостей розчинника з плівки, стабілізації кінцевої фізичної структури плівки і об'єднання окремих розчинених компонент скла з затвердінням у неперевну сітку. Завершивши витримку, яка відбувається після покриття, покриття підкладку «м'яко випікають», помістивши її у пічку або на

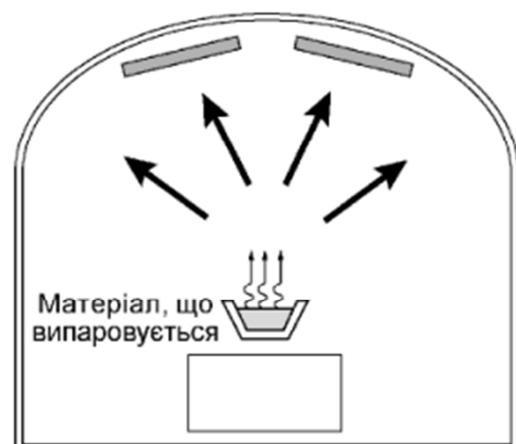


Рис. 4. Схема системи термічного нанесення. У разі термічного нагрівання через човник пропускають струм, що нагріває човник із склом до потрібної температури

розігріту пластину (попередньо нагріту до відповідної температури) на декілька хвилин для затвердіння плівки і зменшення чутливості до вологості, так щоб плівки можна було взяти з інертної атмосфери. Після охолодження з «м'якого відпалу» плівки потрібно перевести у вакуумну пічку, яка наповнюється нітрогеном і відкачана до ~ 1 мм рт. ст., перед нагріванням до вищих температур.

Друга фаза відпалу має на меті видалення залишкового розчинника, який може бути або усередині плівок, або хімічно зв'язаним з розчиненими компонентами скла, а також сприяти взаємодії між цими компонентами для того щоб плівка повністю затверділа і відновити сітку скла.

Халькогенідні стекла розчиняються в розчинах на основі амінів. As_2S_3 , As_2Se_3 , $As-S-Se$ розчинялися в розчинах з використанням етилендіаміну, *n*-бутіламіну, *n*-пропіламіну, діетиламіну і триетиламіну. Механізми розчинення халькогенідів в амінах розглянуто в [47-49]. У працях [50-52] вперше повідомлено, що плівки аморфних халькогенідів можуть бути нанесеними з їх розчинів. Для успішного використання таких плівок в отриманні різноманітних оптичних пристроїв важливо зберегти стехіометричність стекол у нанесених плівках, оскільки властивості плівок критично залежать від складів матеріалу, важливим також є характеристика (властивості розчинника, в'язкість і т. п.) наноколоїдних розчинів, які використовуються для отримання тонких плівок [53, 54].

Для практичного використання халькогенідних стекол зручні оптоволокно та тонкі плівки, отримані методом розплаву і подальшого закалювання. Таке оптоволокно може володіти високими втратами, за рахунок домішок, проте є методи які дозволяють зменшити втрати, адже таке оптоволокно придатне для передачі потужного випромінювання. Та для того щоб включити благородні метали треба використати тонкі плівки

, при підготовці розчину для наплення можна точно контролювати хімічний вміст.

II. Оптичні властивості стекол

Оптичні властивості

Висока прозорість халькогенідних стекол (область пропускання – 2-25 мкм) робить їх привабливими для використання в ІЧ-області. Важливе значення для застосувань мають значення показників заломлення n , зокрема сульфідних, селенідних та телуридних стекол, які містять As, Ge, Si та Sb, виміряні при 20°C у вікнах 3-5 мкм та 8-12 мкм. Показники заломлення збільшуються, коли здійснюється перехід сульфідів (As_2S_3 : значення на n на 3 мкм дорівнює 2,395) до селенідів (As_2Se_3 значення на n на 8 мкм дорівнює 2,7840) і телуридів. Дисперсійні криві є більш плоскими, ніж для оксидів або флуоридів. Додавання Ge, як і Si, знижує значення показника заломлення. Повідомлялося про зростання показника заломлення при додаванні Pb, Sn, Sb і Te до стекол Ge-As-Se [14]. Значення температурного коефіцієнта показника заломлення знаходяться в межах від 0,0001°C ~ при 3-5 мкм для As_2S_3 до +0,00017 °C ~ при 5 мкм для багатокомпонентного скла Si-Ge-As-Te. Для стекол у системі Ge-As-S маємо аналогічні результати. Залежність пропускання стекол у спектральному інтервалі 2,5-13 мкм наведено на рис. 5 [55].

Фотоіндуковані явища, хоча б деякі з них, спостерігаються в халькогенідних стеклах [6,17, 56, 57]. Під дією світла можуть відбуватися процеси фотокристалізації, фотополімеризації, фоторозкладу (наприклад, утворення As-As зв'язків, кластерів у склі As_2S_3) морфологічні зміни (наприклад, фотостиснення) фотовипаровування, фотоіндуковані фоторозчинення в металів (наприклад, Ag в As_2S_3) і світлоіндуковані зміни в локальних атомних конфігураціях. Такі зміни супроводжуються змінами в оптичних сталих матеріалів, зокрема в положенні оптичної забороненої зони. Залежно від того, куди рухається положення забороненої зони (до довших довжин хвиль або коротших), відповідний ефект називається фотопотемнінням або фотопросвітленням. Халькогенідні стекла

сприйнятливі до світлоіндукованих змін, оскільки їх структура може легко змінюватися: халькогенні елементи є тільки двокоординованими, а халькогенні атоми мають неподільну пару електронів, яка зазвичай не приймає участі в утворенні зв'язків, але під дією світлостимульованих реакцій з її участю можуть утворюватися трикоординовані або однокоординовані атоми халькогенів. У відпалених стеклах і плівках можливі реверсивні ефекти.

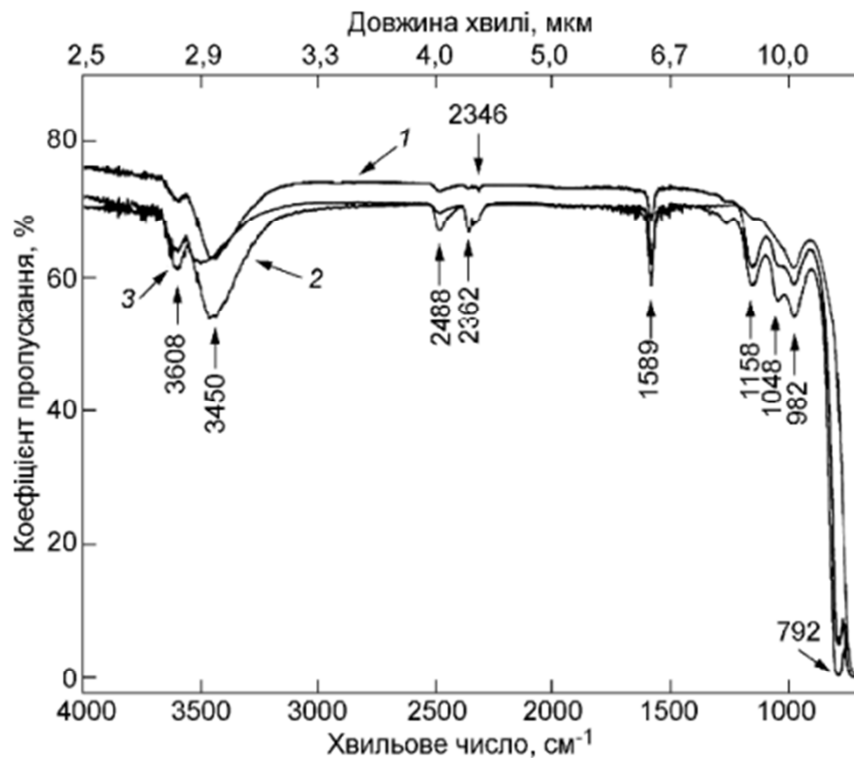


Рис. 5. Спектри пропускання стекел: 1 – As_2S_3 ; 2 – $\text{As}_2\text{S}_3 + 0,5\% \text{Cr}$; 3 – $\text{As}_2\text{S}_3 + 1\% \text{Cr}$

Незворотні ефекти є характерними для плівок, нанесених з парової фази. Фотодифузія може відбуватися як у плівках, так і стеклах. Фотопотемніння є чутливим до гідростатичного тиску і не відбувається у кристалічних аналогах. Фотоіндукована оптична анізотропія спостерігалась для деяких складів халькогенідних стекел і може бути «стерта» неполяризованим світлом.

Завдяки високій прозорості і можливості значно впливати на оптичні властивості стекол змінюючи вміст речовини, вирізняє ХСН як привабливі функціональні матеріали для оптоволоконних установок чи оптоелектронних приладів.

III. Теплові властивості

Дослідимо, як утворюється скло, і визначимо, що є аморфним твердим тілом. Для цього потрібно розуміти процеси кристалізації, їх механізми та можливості їх поліпшення. Нижче наведено теоретичний опис процесів кристалізації та теплові властивості ХСН.

Розглянемо [57,58] процеси формування та структуру утвореної аморфної фази. Дослідимо об'єм рідини, яку охолоджено нижче від температури плавлення (рис. 6). За температури плавлення T_m може відбуватися кристалізація. Як бачимо [57], кристалізація супроводжується різкою зміною в об'ємі при T_m . Але також можливо, що рідина буде «переохолодженою», вона стане більш в'язкою зі зменшенням температури, а потім почне формуватися тверда фаза. Цю фазу називають склом, а область температур, за яких «переохолоджена» рідина стає твердим тілом, називається температурою склування (температурою переходу у скло - glass transition temperature). Формування скла супроводжується поступовою зміною у нахилі залежності об'єм – температура.

Для певного складу значення температури склування залежить від швидкості охолодження. Це показано на рис.7. Коли охолодження відбувається повільно (рис. 7, пунктирна крива), температура склування зсуватиметься у бік нижчих значень, оскільки «переохолоджена» рідина потребує більше часу для підгонки своїх властивостей до значень метастабільного стану

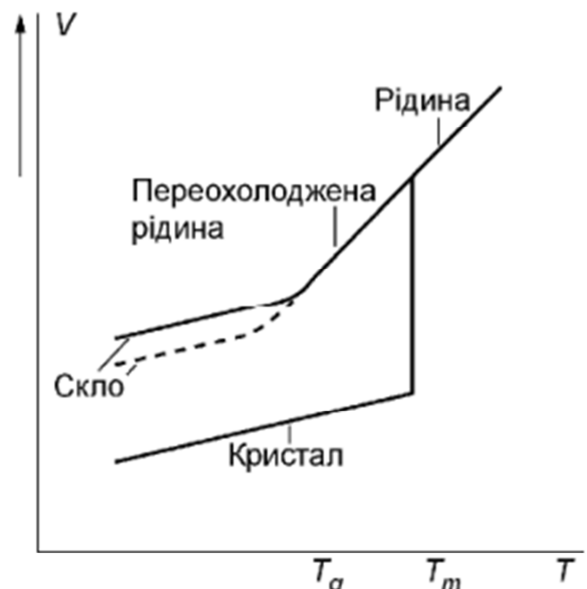


Рис. 6. Залежність об'єму від температури для рідини, скла і кристала

рівноваги. Проте повільне охолодження також збільшує імовірність кристалізації.

Хоча температурна залежність об'єму твердого тіла дає первинну інформацію про процеси, що преважають у «переохолоджених» рідинах, найбільш відповідною властивістю скла є в'язкість. Ця величина обернено пропорційна і зв'язана з атомною рухливістю через рівняння Стокса - Ейнштейна. Система є «заморожена» в аморфному стані (склі). Структурною релаксацією намагаються збільшити в'язкість цього стану, унаслідок чого він зсувається ближче до «переохолодженої» рідини. Але тривалість цього процесу дуже велика.

Загалом, коли розплавлений матеріал охолоджується через точку (температуру) розплавлення (T_m), відбувається фазовий перехід першого роду, розплав твердне і формується кристал. Оскільки швидкість росту кристала кінетично обмежена, розплав можна охолодити досить швидко для затримки цих фазових перетворень. За рахунок такого кінетичного бар'єра рідину можна охолодити нижче від точки плавлення, з формуванням «переохолодженої» рідини. В'язкість цієї рідини залежить від температури, і тому, якщо досягається суттєве «переохолодження», атомний рух у великому масштабі припиняється перш ніж може відбутися значна кристалізація. Це є визначальним для твердого матеріалу, який все ще має випадкову структуру рідини.

Як показано на рис. 6, молекулярний рух припинятиметься для швидко

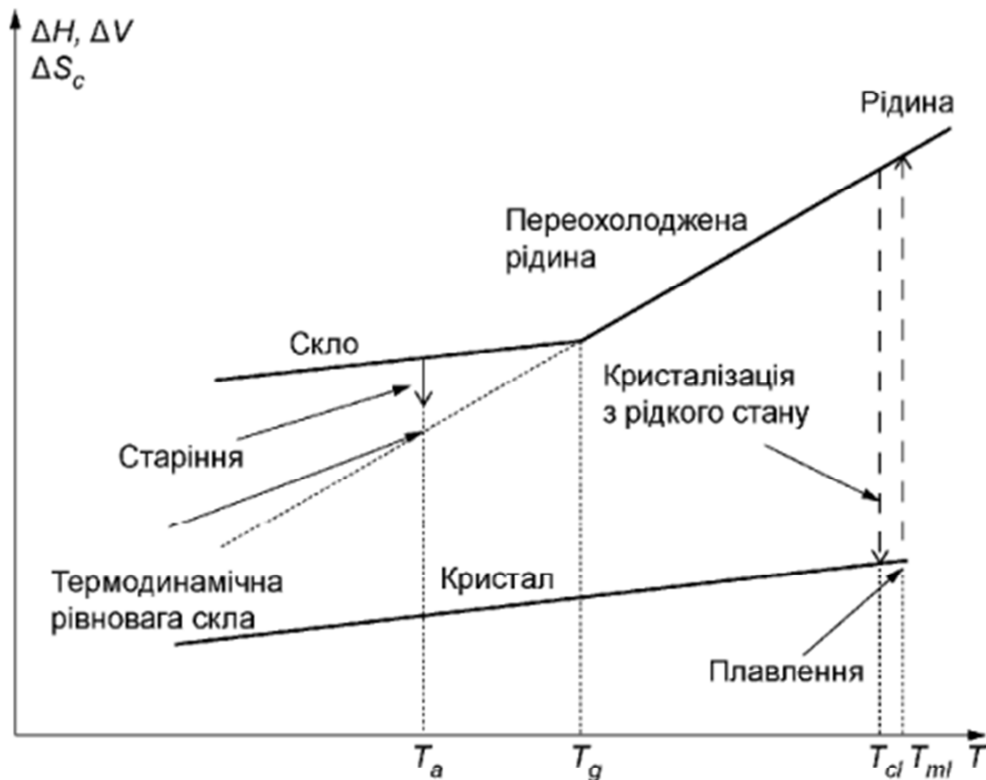


Рис. 7. Процеси релаксації в стеклах

оохолодженого скла раніше, ніж для скла, що повільно оохолоджується. Тому метастабільна структура швидко загартованого скла більш нагадуватиме рівноважну рідину за вищої температури.

Така зміна структури, спричинена швидкістю закалювання, часто характеризується фіктивною температурою (T_f), яку можна визначити як температуру, за якої у цього скла буде така сама структура, як і в «переохолодженої» рідини. Хоча фіктивну температуру зручно використовувати для опису структури скла, її важко виміряти прямо, оскільки це потребує порівняння структур скла і високотемпературної рідини.

Окрім того, оскільки структура скла є тільки кінетично «замороженою», вона може релаксувати з часом. Фізично релаксація є процесом термічного розриву зв'язків, який призводить до перебудови

структурних одиниць скла, що стимулюється залишковими напруженнями і надлишковою ентропією від процесу загартування. У склоподібному стані (на будь-якій стадії процесу релаксації) час релаксації τ визначається рівнянням релаксації :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{\tau} = \frac{-(H-H_c)}{\tau}, \quad (2)$$

де H - ентальпія за час t ; H_c - рівноважна (кристалічна) ентальпія; $H - H_c$ - надлишок ентальпії, збережений склом. Час релаксації τ визначається в'язкістю скла, як показано Максвеллом :

$$\tau = \frac{\eta}{G}, \quad (3)$$

де η - в'язкість; G - модуль зсуву.

Оскільки процес релаксації (в'язкість) є термічно активованим, очікується залежність Арреніуса:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta H^*}{RT}, \quad (4)$$

Тут τ_0 – структурно залежний предфактор; R – стала ідеального газу; ΔH^* - енергія активації для структурної релаксації, яка приблизно дорівнює активаційній енергії потоку в'язкості.

Досліджуючи рівняння (2), можна дійти висновку, що рушійна сила релаксації, яка контролює в'язкість, сама контролюється релаксацією. Це робить процес нелінійним і залежним від часу. Таким чином, наближення Арреніуса можна застосовувати тільки для коротких проміжків часу і вузьких інтервалів температур.

Розроблені узагальнені функції, що описують криві в'язкості стекол, які враховують цей ефект, не будуть розглядатися. Це важливо, оскільки ХС, мають які низьку T_g з вимірними часами релаксації за кімнатної температури, які можуть вплинути на стабільність матеріалу для довготривалого функціонування. Така стабільність є критичною для довготривалого функціонування, особливо у волоконних матеріалах або у тонких плівках, у яких не спостерігається рівновага (порівняно з

масивними стеклами). Унаслідок того, що зв'язки порушені під час нагрівання, виникають додаткові трансляційні та конфігураційні ступені вільності для молекулярних одиниць, що формують сітку скла. Це можна спостерігати, вимірюючи температурні залежності пов'язаних з ентропією властивостей матеріалу, таких як теплоємність з використанням диференціальної сканувальної калориметрії або термічне розширення з використанням дилатометрії або термомеханічного аналізу. Для розуміння цього процесу нагрівання зі сталою швидкістю в потрібному температурному інтервалі ($T_2 - T_1$) можна подати через N ізотермічних подій, кожену тривалістю Δt ,

$$\Delta = \frac{(T_2 - T_1)}{q N}, \quad (5)$$

де q - швидкість нагрівання.

Температура склування (T_g) визначається як температура, нижче від якої скло можна розглядати як пружне тверде тіло ($\tau < \Delta t$), а вище - як в'язку рідину ($\tau > \Delta t$).

Таким чином, як бачимо, T_g можна визначити як температуру, при якій структурний час релаксації τ пропорційний часу спостереження Δt , тобто

$$\tau(T_g) = K \Delta t, \quad (6)$$

де K – стала, що визначається пристроєм. Комбінуючи рівняння (3) - (5), отримуємо вираз

$$\tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT_g}\right) = \frac{K(T_2 - T_1)}{q N}, \quad (7)$$

Можна записати співвідношення між змінами спостережуваної функції T_g як функції експериментальної швидкості нагрівання, що використовується як у вимірюваннях DSC:

$$\frac{d \ln |q|}{d(1/T_g)} = \frac{-\Delta H^*}{R}, \quad (8)$$

Таким чином, як бачимо, T_g логарифмічно залежить від швидкості нагрівання. Дійсно, такий перехід від твердого тіла до рідини є не різким, а поступовим, оскільки в'язкість змінюється неперервно як функція температури. Виходячи з цього, T_g не є чітко визначеною температурою, але має широку температурну область.

Виділимо деякі факти, наведені тут для розуміння деяких унікальних властивостей стекол. По-перше, T_g не є термодинамічним переходом, а є простим усуненням кінетичного бар'єра для структурних перебудов. Але вона має термодинамічні властивості, тому вимірюється звичайно T_g , а не T_f . По-друге, T_g не є абсолютним значенням, а спостерігається у певній області температур, де релаксація відбувається по тих самих часових шкалах, що і спостереження, тому значення залежить від умов вимірювань. По-третє, через процеси релаксації властивості скла (густина і показник заломлення найбільш важливі) частково визначаються своєю термічною історією. Це важливо для галузей, які використовують оптичні волокна і особливо тонкі плівки, оскільки різні швидкості охолодження на наступних кроках термічної обробки спричиняють зміни фізичних і оптичних властивостей порівняно з властивостями вихідного масивного скла. Відпал, або нагрівання скла, до температури близько T_g часто застосовується для видалення залишкових напружень, і це дає змогу наблизити багато властивостей плівок до максимальних значень через структурні релаксації. Тому властивості тонких плівок порівнювали із властивостями масивних стекол, а ефекти відпалу вивчали після нанесення.

Здатність формувати стекла - універсальна властивість матерії. Для того щоб отримати аморфний матеріал, потрібно минути процес кристалізації. Кристалізація потребує часу, і, таким чином, аморфного стану можна досягти за рахунок швидкого охолодження нижче від температури склування. З рис. 6 видно, що скло порівняно з кристалічним

станом має більший об'єм і надлишок ентальпії, що спричинює природне фізичне старіння. Старіння відбувається протягом ~ 20 років і призводить до зменшення частки вільного об'єму в склі (тобто до ущільнення структури скла). Інакше кажучи, таким стеклам, унаслідок їх зниженої

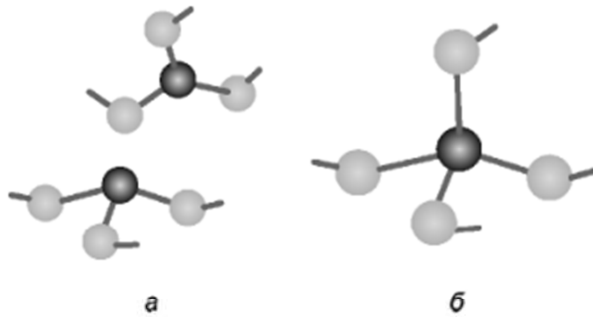


Рис. 8. Структурні елементи халькогенідних стекел As_2S_3 (а) та GeS_2 (б)

в'язкості, притаманна властивість «текти» з часом, тому має місце важлива задача щодо стабілізації їх структури.

Скло або аморфне тверде тіло є таким же твердим, як і будь-яке інше, стосовно розглядуваних макроскопічних властивостей,

таких як форма, жорсткість та ін. Але на атомному масштабі існує суттєва різниця між кристалічними та аморфними твердими тілами (рис. 2). У випадку кристалічного матеріалу атоми (або групи атомів) організуються у структуру, яка повторюється періодично в трьох вимірах. Аморфний матеріал не має дальнього порядку (періодичності). На локальній шкалі існує висока ступінь кореляції або ближній порядок є аналогічним кристалічним твердим тілам. Основною структурною одиницею для стекел As_2S_3 (As_2Se_3) є піраміда $As_2S_{3/2}$ ($AsSe_{3/2}$) (рис. 8, а), а для стекел GeS_2 ($GeSe_2$) - тетраедр (рис. 8, б). Нестехіометричними структурними одиницями, характерними для першого випадку, є структурні одиниці зі збагаченими вмістом арсену та сульфуру селену - кільця сірки S_8 , структури S_n і т. п. [1]

Теорія кристалізації

Загалом, кристалізація відбувається через механізм нуклеації та росту. За таким механізмом спочатку формується мале кристалічне ядро (зародок), яке потім росте. Утворення зародку може відбуватися на поверхні (границі розділу) і/або об'ємі матеріалу. В першому випадку йде мова про гетерогенну нуклеацію, тоді як гомогенна нуклеація відбувається у об'ємі. Оскільки ядра мають поверхні, поверхнева енергія дає позитивний внесок у вільну енергію системи. Загальна зміна вільної енергії - це сума зменшення вільної енергії унаслідок кристалізації та зростання вільної енергії за рахунок поверхневої енергії або інтерфейсної енергії ядра (зародка). Окрім того, член, що відповідає енергії напруження, може бути присутнім, якщо об'єм змінюється при кристалізації. Радіус ядра, при якому ядро стає кінетично стабільним і ріст переважає над розчиненням ядра, називається критичним розміром ядра [59].

Експериментально найлегше виміряти загальну швидкість трансформації замість ізолювання (виділення) стадій нуклеації та росту. Джонсон, Мел, Колмогоров і Авраамі визначили фракцію кристалізації за рівнянням

$$\chi(t) = 1 - \exp[-(k \cdot t)^n], \quad (9)$$

де n - стала експоненти, значення якої залежить від природи процесу нуклеації та росту; k - стала швидкості; t - час. Стала швидкості k описується виразом

$$k = (1/3\pi u^3 I)^{1/4}, \quad (10)$$

де u - швидкість росту; I - швидкість нуклеації. Для отримання цього рівняння передбачається (береться) тривимірний мода росту і стала швидкість нуклеації, тому $n = 4$.

Якісно подібний вираз з експонентою $3 < n < 4$ справедливий, якщо швидкість нуклеації зменшується з часом. Для температур нижче від точки

плавлення швидкість росту u та швидкість нуклеації I можна подати як їх відповідні активаційні бар'єри E_I і частоти спроб v_i ;

$$\begin{aligned} u &= v_u \exp(-E_{growth} / kT), \\ I &= v_i \exp(-E_{nucleation} / kT), \end{aligned} \quad (11)$$

Активаційний бар'єр для росту можна ідентифікувати як активаційний бар'єр для самодифузії E_a . Отже, для температур понад T_g потрібно застосовувати модифіковану версію наведеного вище рівняння для більшості фазозмінних матеріалів, оскільки вони відповідають крихкій поведінці, тобто в'язкість описується законом Фогеля-Фулхера. При реалістичному припущенні, що кристалізація є дифузійно-обмеженою, активаційний бар'єр, який потрібний для нуклеації, - це сума енергії, необхідної для формування критичного ядра ΔG_c та додаткового дифузійного кроку для додавання ще одного атома :

$$\begin{aligned} E_{growth} &= E_a, \\ E_{nucleation} &= \Delta G_c + E_a, \end{aligned} \quad (12)$$

Кристалізація визначається взаємним співвідношенням нуклеації і росту. В цьому випадку має місце спільний активаційний бар'єр для кристалізації E_{total} :

$$k = v_k \exp(-E_{total} / kT), \quad (13)$$

Поєднуючи ці рівняння, одержуємо вираз для E_{total} :

$$E_{total} = E_a + 1/4\Delta G_c, \quad (14)$$

що є справедливим при ізотермічних умовах. За цим рівнянням G_c можна обчислити, коли є дані для E_{total} та E_a за відповідних температур.

Проблемою є те, що як швидкість дифузії, так і кристалізації є настільки високими в області вартих уваги температур, наприклад для інтервалу $T_g < T < T_m$ який описує «переохолоджену» рідину, що на сьогодні немає успішних вимірювань цих двох величин.

Інакше активаційний бар'єр для кристалізації E_{total} можна визначити за температурою кристалізації для різних швидкостей нагрівання, а також застосовуючи аналіз Кісінджера. Для матеріалів, де кристалізація відбувається унаслідок нуклеації і росту, рівняння (7) можна застосовувати для визначення активаційного бар'єра для нуклеації, якщо відомо активаційний бар'єр для росту, що також відповідає активаційному бар'єру для дифузії. Рівняння Стокса-Ейнштейна

$$\eta D \propto kT \quad (15)$$

зв'язує в'язкість η і коефіцієнт дифузії. До температур T_g , матеріал «заморожується» в так званому ізоконфігураційному стані. Звідси в ньютонівському режимі в'язкого потоку температурну залежність η подамо як

$$\eta \propto kT \exp(Q_{iso} / kT), \quad (16)$$

де Q_{iso} - ізоконфігураційна активаційна енергія. Така поведінка є типовою для аморфного матеріалу нижче від температури склування T_g . Зіставляючи рівняння (8) та (9) з температурною залежністю дифузії

$$D \propto \exp(-E_a / kT), \quad (17)$$

Одержуємо вираз

$$E_a = Q_{iso} \quad (18)$$

і, таким чином, сприяємо можливості визначення E_a через температурну залежність в'язкості.

В табл. 2 наведено енергії активації для в'язкого потоку в аморфному стані для трьох різних фазозмінних сплавів, а також температуру плавлення (температуру ліквідусу). Отримано масштабний коефіцієнт, який передбачає, що для трьох наведених сплавів в'язкість є близькою за однакової відносної температури T/T_M . Для T_g припускалося, що температура кристалізації аморфного стану є гарною оцінкою температури склування, оскільки експериментально визначених значень для цієї

температури не існує. Зауважимо, що значення, наведені в табл. 2, суттєво залежать від швидкості нагрівання в експерименті.

Було також визначено швидкості росту кристалів і активаційний бар'єр для швидкості росту для температур понад T_g . Із табл. 2 бачимо, що хоча б три сплави відображають активаційний бар'єр для росту кристала близького розміру; масштабування активаційного бар'єра з температурою плавлення є менш вираженим. Зауважимо також чітку різницю активаційних бар'єрів для температур вище і нижче від T_g .

Таблиця 2. Значення енергії активації для в'язкого потоку вище від $T_g(E_u)$ та ізоконфігураційної в'язкості E_η для трьох фазовозмінних складів

Склад	E_u , eV	E_η^a , eV	T_m , K	T_g , K
AgInSb	$2,90 \pm$	$1,33 \pm$	810	430
Te	0,05	0,09	958	445
Ge ₄ Sb ₁	$2,74 \pm$	$1,94 \pm$	903	405
Te ₅	0,03	0,09		
Ge ₂ Sb ₂	$2,35 \pm$	$1,76 \pm$		
Te ₅	0,05	0,05		

Залежності в'язкості/температури для халькогенідних стекол є пласкішими, ніж для важких фтористих стекол, і верхня температурна межа робочої області може варіюватися початком розділення фаз. Температурний коефіцієнт в'язкості було описано залежністю типу Фогеля – Фулхера, яку часто застосовують для оксидних систем. Унаслідок додавання галогену збільшується крихкість розплаву. Було запропоновано метод для передбачення залежностей в'язкості - температура понад T_g для деяких галогенідних і оксидних стекол. Було продемонстровано справедливість кореляції між шириною області склування (виміряної з

використанням диференціальної сканувальної калориметрії або диференціального термічного аналізу при нагріванні) і активаційної ентальпії для зсувної в'язкості.

Зауважимо, що для практичних застосувань у нелінійній оптиці, елементах логіки оптичного комп'ютера важливим є забезпечення стабільності стекол при робочих потужностях світлового випромінювання. В цьому сенсі досліджуються процеси старіння халькогенідних стекол під дією різних зовнішніх чинників [60-64]. Важливу інформацію про дефектну структуру і оцінки розмірів нанопорожнин у халькогенідних стекол можна отримати з використанням методів позитронної анігіляційної спектроскопії [65].

IV. Мікроструктурні дослідження халькогенідних стекел $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ і $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$

Завдяки збільшенню об'єму цифрової інформації, з якою люди мають справу, попит на пристрої пам'яті, які можуть зберігати, обмінюватися та обчислювати цю інформацію, також зростає [71]. В даний час флеш-пам'ять, заснована на накопичувачі заряду, широко використовується в мобільних телефонах і музичних програвачах і постійно замінює жорсткі диски на ПК і навіть в дата-центрах [72]. Тим не менш, флеш-пам'ять володіє проблемою масштабування внаслідок витоку заряду з шару зберігання. З цього приводу запропоновані альтернативні технології пам'яті, такі як, наприклад, пам'ять на основі фазового переходу (phase-change memory (PCM)) і пам'ять провідного мосту (conductive-bridge memory (CBM)) [72-79].

Робота PCM заснована на енергонезалежному оборотному перемиканні активного матеріалу, напр. Ge -Sb-Te халькогенід, від аморфного до кристалічного стану, характеризується доволі різним електричним опором [80]. Аморфно-кристалічне перетворення термічно контролюється струмом, що проходить через матеріал.

Резистивне перемикання також використовується в пристроях CBM. Однак у цьому випадку опір змінюється внаслідок електрохімічного утворення або видалення, в залежності від полярності електродів, нанорозмірних провідних шляхів у непровідній матриці [73, 74, 76, 77-79]. Найбільш важливими особливостями пам'яті CBM є висока масштабованість та низька напруга, що передбачає високу ємність зберігання та низьке споживання енергії [81,82].

Вже давно відомо, що халькогенідні стекла (ХС), які в основному є напівпровідниками, стають суперіонними провідниками при введенні

металів [83-86]. Тому для одержання халькогенідних стекол As-S, Ge-Se та Ge-S, легуваних Ag-або Cu, було запропоновано застосувати в якості провідного моста [73,74,77-79]. Стекла Ge-S-Ag є дуже привабливими, насамперед, завдяки значно більшій температурі склування і, отже, кращої термостабільності в порівнянні зі стеклами на основі Ge-Se [83,87,88]. Крім того, стекла Ge-S-Ag не містять токсичних As і Se. Склоподібні плівки Ge-S_x можна приготувати, наприклад, за допомогою хімічного парофазного осадження [77] або золь-гель техніки [89], що передбачає потенційне використання в друкованих електронних додатках.

До теперішнього часу більшість досліджень стекол Ge-S-Ag проводилися по лінії $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ (Наприклад, [84-86]). Виявлено, що електропровідність $(\text{GeS}_2)_{100-x} (\text{Ag}_2\text{S})_x$ стекол має стрибкоподібне збільшення на 74-75 порядків, коли концентрація Ag досягає ~ 8 ат.% [86]. З іншого боку, електрична провідність зростає безперервно і не настільки різко при збільшенні концентрації Ag в системі $(\text{GeS})_{60} (\text{GeS}_2)_{40-x} (\text{Ag}_2\text{S})_x$ [86].

Спостережувані відмінності в електропровідності $(\text{GeS})_{60} (\text{GeS}_2)_{40-x} (\text{Ag}_2\text{S})_x$ та $(\text{GeS}_2)_{100-x} (\text{Ag}_2\text{S})_x$ пояснювалися різною мікроструктурою стекол (однорідною та фазовою) і різкі зміни двофазної морфології стекол $(\text{GeS}_2)_{100-x} (\text{Ag}_2\text{S})_x$ при пороговому значенні Ag-концентрації близько 8 ат.% [86].

У даній роботі я б хотіла розглянути мікроструктурне дослідження халькогенідних стекол $\text{GeS}_2\text{-Ag}$ і $\text{GeS}_3\text{-Ag}$, що розширює спектр доступних композицій. Дослідження вздовж ліній ChG-Ag також представляють інтерес з точки зору застосування СВМ, в якому халькогенідне скло діє як матриця, а атоми Ag дифундують в матрицю з срібного електрода [7-9].

Експеримент

Стекла $(\text{GeS}_2)_{100-x} \text{Ag}_x$ і $(\text{GeS}_3)_{100-x} \text{Ag}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ і 25 ат.%) Готували з високочистих (5N) елементів. Для всіх композицій наважки по

10 г ваги готували з чистих елементів і поміщали в кварцові ампули з внутрішнім діаметром 10 мм. Ампули вакуумували до тиску близько 10-3 мбар і герметизували. Після синтезу сплавів і гомогенізації протягом 12 год при 1270 К ампули гасять у водяній бані.

Аморфну природу сплавів $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ перевіряли методом рентгенівської дифракції (XRD), використовуючи дифрактометр D3290 Panalytical X'Pert Pro з кобальтовою рентгенівською трубкою та детектором PIXcel на IFW Dresden. $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ сплави вимірювалися на високоенергетичному рентгенівському дифрактометрі BW5 [20] у джерелі синхротронів DORIS II у DESY Hamburg. Енергія падаючого випромінювання становила 100,0 кеВ.

Мікроструктуру стекол вивчали при різних збільшеннях за допомогою цифрового скануючого електронного мікроскопа ZEISS (SEM) DSM 982 Gemini, оснащеного енергодисперсійним детектором Bruker XFlash 4010.

Результати

Рентгеноструктурні вимірювання, проведені на гартівних зразках, показали, що сплави $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ були аморфними до 20 ат.% Ag (рис. 1а), тоді як $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ сплави були аморфними до 25 ат. % Ag (рис. 1б).

Мікрофотографії SEM, взяті з поверхні поперечного і полірованого $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ стекол, представлені на рис. 11. Видно, що GeS_3 і $(\text{GeS}_3)_{75}\text{Ag}_{25}$ є однофазними стеклами (рис. 11,а і 11,є), сплави які складаються з двох фаз (рис. 11,б – 2,д). За даними EDX-аналізу (не показано) Ag присутній в обох фазах; однак, його кількість в темній фазі значно менше, ніж у фазі світла. В $(\text{GeS}_3)_{95}\text{Ag}_5$ скло (рис. 11,б) Ag-багаті частинки (легка фаза) розподіляються в Ag-збіднені (близько 2 ат.% Ag) матриці (темна фаза). Навпаки, в стеклах з $x \geq 10$ (рис. 11,в – 11,е) матриця збагачена Ag, тоді як менша фаза - Ag- збіднена. Такий перехід від Ag-

збіднених до Ag-збагачених матриць супроводжується для фазово-розділених стекол $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ з 5 і 15 ат. %. Було висловлено припущення, що це явище є причиною різкого підвищення електропровідності при пороговому значенні близько 8 ат.% Ag в теклах $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ [16].

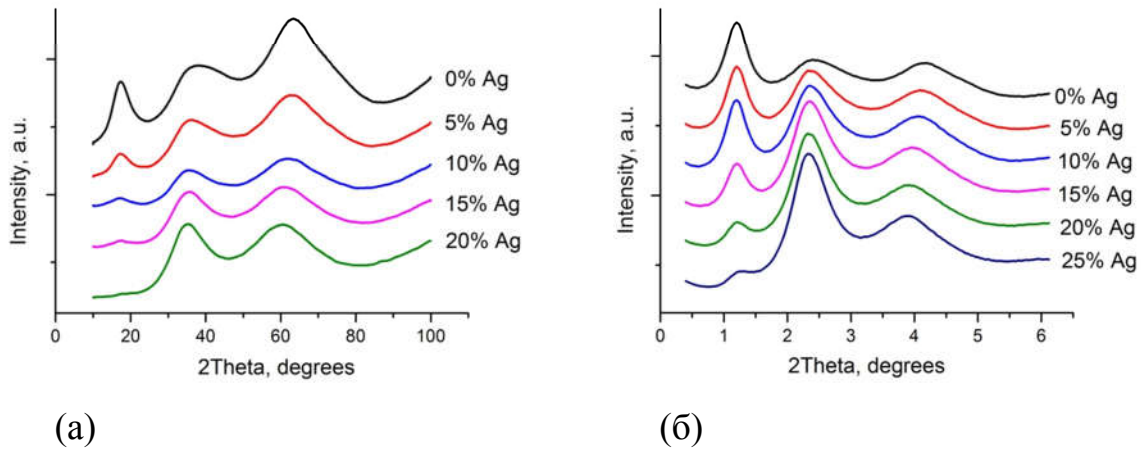


Рис. 10. а) XRD інтенсивності для сплавів $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$, виміряних за допомогою випромінювання $\text{Co K}\alpha$; б) інтенсивності рентгенівського випромінювання для сплавів $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, виміряних за допомогою високоенергетичного синхротронного випромінювання.

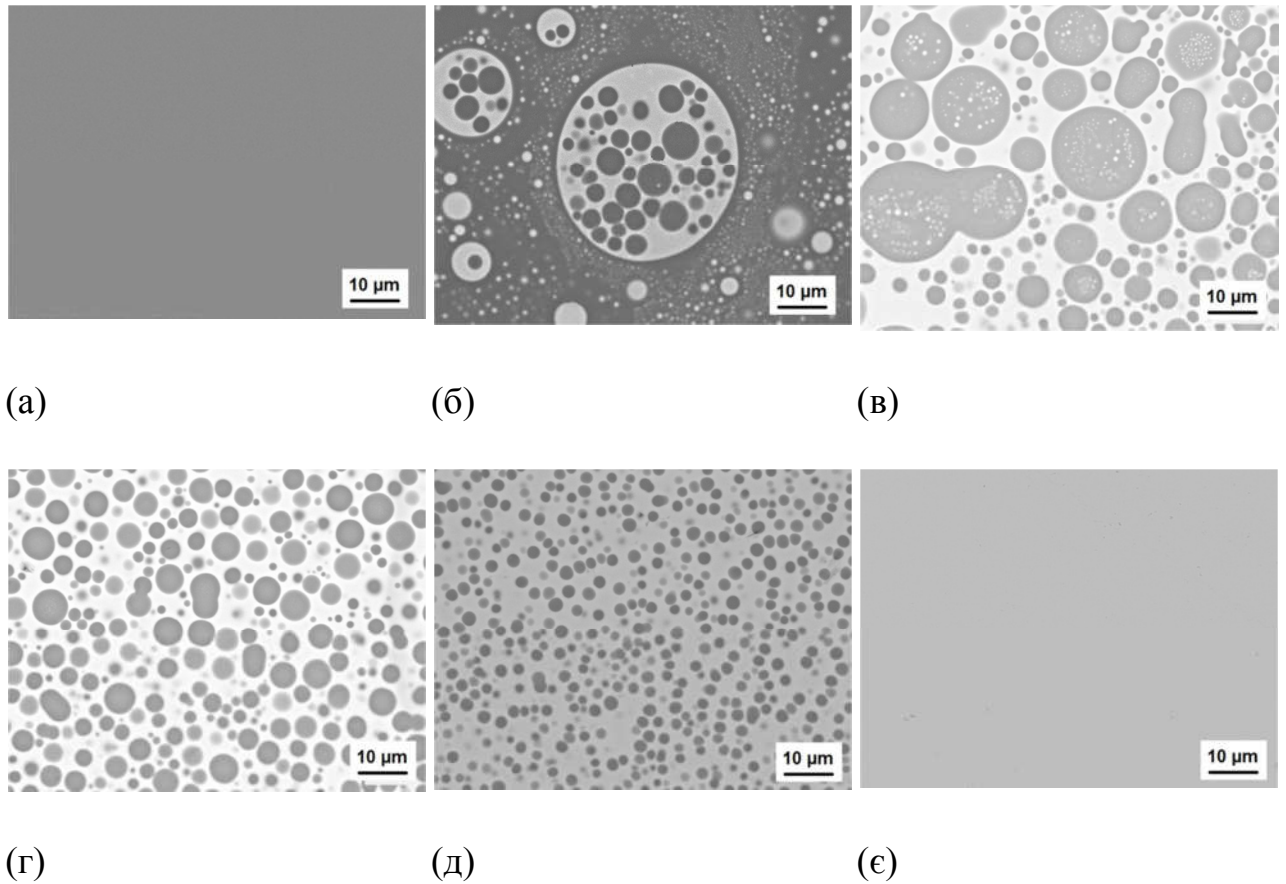


Рис. 11. SEM-зображення, стекло $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$: а) $x = 0$; б) $x = 5$; в) $x = 10$; г) $x = 15$; д) $x = 20$; е) $x = 25$. Відзначається характерне розділення фаз для композицій з 5-20 ат.% Ag; легка фаза - Ag-збагачена; темна фаза - Ag-бідна.

Зображення SEM, поверхні стекло $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ (рис. 12), показують, що область поділу фаз менша порівняно з $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ стеклами. Фазове розділення спостерігається тільки для стекло з 10 і 15 ат.% Ag. Однак, що більш примітно, морфологія фазово-розділених стекло істотно відрізняється. Скло $(\text{GeS}_2)_{90}\text{Ag}_{10}$ (рис. 12,в) характеризується однорідним розподілом фазових і нано-рівневих Ag-бідних фаз майже в рівній пропорції. Така морфологія характерна для спінодального поділу фаз. Мікроструктура скла $(\text{GeS}_2)_{95}\text{Ag}_{15}$ (мал. 12,г) подібна до скла

$(\text{GeS}_3)_{95}\text{Ag}_{15}$ та $(\text{GeS}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$ (рис. 11,г та 11,д); однак розмір Ag-бідних частинок (темних) в Ag-багатій матриці (світлі) приблизно на порядок менше. Відсутність поділу фаз можна спостерігати за допомогою SEM у склі $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ з 20 ат.% Ag (рис. 12,б).

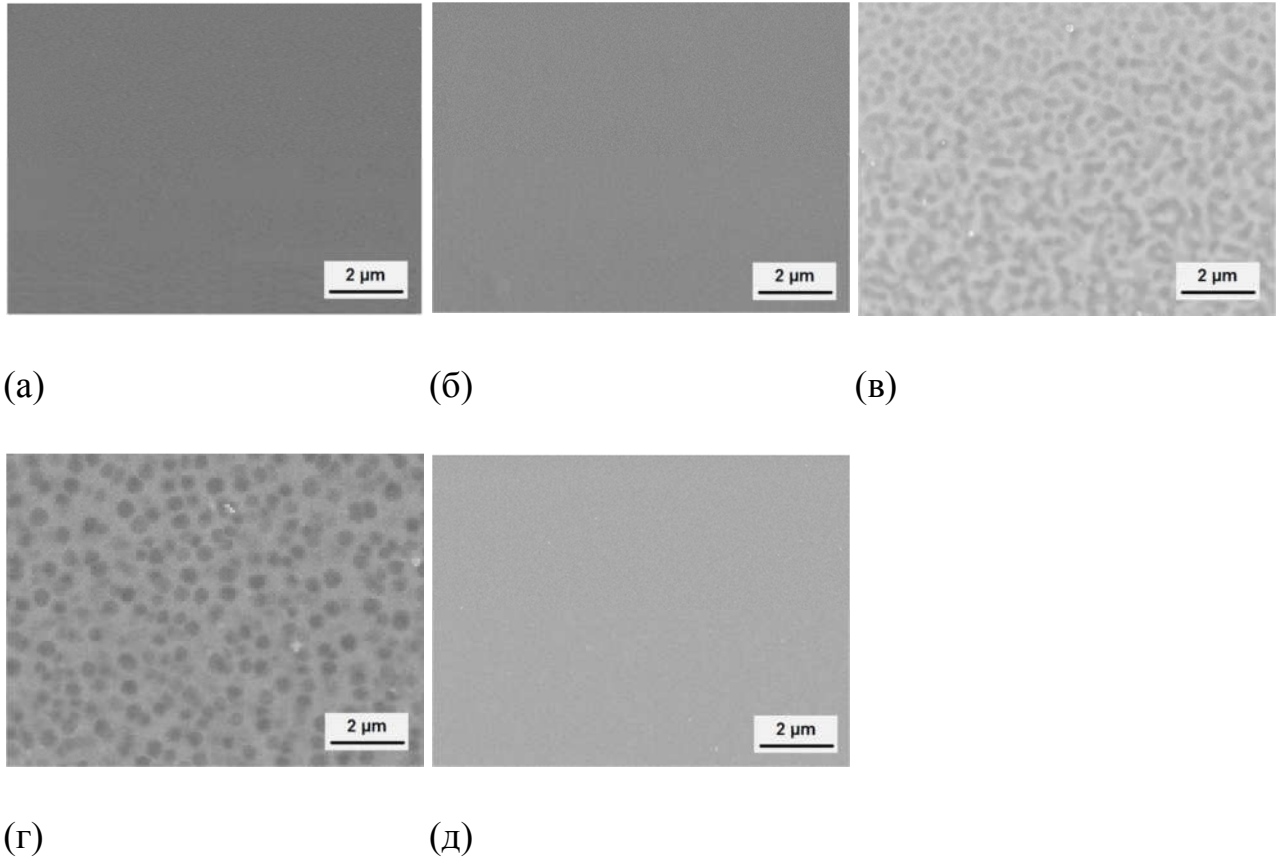


Рис. 12. Мікрофотографії SEM $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$, стекла: а) $x = 0$; б) $x = 5$; в) $x = 10$; г) $x = 15$; д) $x = 20$. Для композицій з 10 і 15 ат.% Ag спостерігається сепарація фаз спінодального і бінодального типу відповідно; легка фаза - Ag-багаті; темна фаза - Ag-бідна.

Склади $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ та стекло $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, та відповідні однофазні або двофазні конституції зображені на концентраційному трикутнику Ge-S-Ag на рис. 13, композиції та будова Ge-S-Ag, вивчені в роботі [16], також позначені на рис. 13. Для точного розмежування області фазового розділення додаткових досліджень області композиції ліворуч від $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ рядок є обов'язковим.

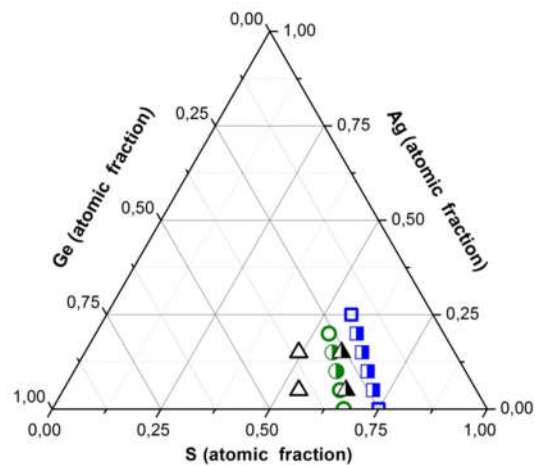


Рис. 13. Концентраційний трикутник Ge-S-Ag. У даній роботі розглянуто дослідження складів халькогенідних стекел: кола - $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$; квадрати - $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$. Трикутники позначають сплави, досліджені в роботі [16]. Відкриті символи - однофазні стекла; наполовину заповнені символи - фазово розділені стекла.

Резюме

Халькогенідні стекла були отримані шляхом гасіння льоду $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ сплавів з $0 \leq x \leq 25$ та $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ сплавів з $0 \leq x \leq 20$ (композиції в ат.%) з рідкого стану. Скляний характер охолоджених льодом сплавів доведено лабораторною та високоенергетичною рентгенівською дифракцією.

Мікроструктурне дослідження SEM / EDX виявило поділ фаз в обох $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ і $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ - стеклах, але з різними композиційними діапазонами і морфологіями.

$(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ стекла демонструють фазове розділення в діапазоні композицій між 5 і 20 ат.% Ag. $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ скло складається з Ag-збіднених матриць і Ag-багатих мінорних фаз з неоднорідними розмірами і просторовим розподілом. Матриця стекел з ат10 ат.% Ag - багата на Ag, тоді як менша фаза - Ag-бідна.

$(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ стекла з вмістом Ag між 10 і 15 ат.% Також розділені фазою. Для спінодального розкладу характерна глистоподібна морфологія скла $(\text{GeS}_2)_{90}\text{Ag}_{10}$, тоді як дисперсія сферично-подібних Ag-збіднених частинок в Ag-багатій матриці скла $(\text{GeS}_2)_{85}\text{Ag}_{15}$ вказує на бінодальний розклад.

V. Застосування

Халькогенідні стекла використовують як ксерографічні і термопластичні середовища, неорганічні фоторезисти і голографічні середовища, оптичні фільтри та сенсори, тонкоплівкові хвилеводи нелінійні елементи і т. п. [24, 25, 66, 67]. Були розроблені сульфідні та селенідні стекла, а також селенід-телуридні стекла для оптичних компонент у далекій ІЧ-області. Застосування в ІЧ-оптиці включає керування енергією, теплове виявлення несправності, контроль електронних схем, контроль температури і нічне бачення. Значна увага приділялася виготовленню ІЧ-волокон з ультрамалими втратами для телекомунікаційної передачі сигналів і конкуренції з кварцовими оптичними волокнами [3, 4]; але теоретичний мінімум втрат халькогенідних оптичних волокон для середнього ІЧ-діапазону, імовірно, обмежується значеннями $> 10 \text{ дБ}\cdot\text{км}^{-1}$. Також досліджувалося введення рідких земель для оптичного підсилення. Пропускання лазерного випромінювання застосовується в промисловому зварюванні, а також у мікрохірургії.

Хірурги використовують лазери на CO_2 , які працюють на довжині хвилі 10,6 мкм, використовують громіздкі шарнірні, «руки» для доставки променя до мікроманіпулятора і на місце операції. Такі системи можна замінити на більш компактні волоконно-оптичні системи, базовані на халькогенідних оптичних волокнах.

Широке вікно пропускання халькогенідних стекол в ІЧ-області та висока роздільна здатність інфрачервоної фур'є-спектрометрії разом дають змогу дистанційно зондувати гази/рідини по фундаментальним коливальним модам, наприклад при використанні волоконно-оптичної спектроскопії еванесцентного поля [66]. Велику кількість праць присвячено застосуванням світлоіндукованих ефектів у халькогенідних стеклах. Ефекту фотодифузії металів у халькогенідні стекла притаманні

властивості, завдяки яким їх можна використовувати для утворення і зберігання зображень [7]. Атомну частку Ag до 30-40 % можна ввести в аморфну плівку As-S, при цьому показник заломлення зміниться на 0,5. При припиненні опромінення в нормальних умовах не спостерігається подальшого руху іонів металу і, таким чином, деградації зображення. Окрім того, можна утворити поверхневу рельєфну структуру, видаляючи нелегований матеріал селективним травником.

Можливе застосування ХСН як неорганічних резистів для VLSI-літографії надзвичайно високої роздільної здатності. Різноманітні структури, в тому числі і поверхневі рельєфи, створені за допомогою процесів фотодифузії, є перспективними для створення масивних компонент для інфрачервоної дифракційної оптики, а також для малорозмірних елементів інтегральної оптики і оптоелектроніки [68, 69]. Дифракційні оптичні елементи є планарними структурами, які використовують дифракцію, а не відбивання або пропускання, і їх маса менша, ніж звичайних великих елементів, таких як дзеркала, лінзи та фільтри.

Фотоіндуковані фазові переходи в халькогенідних стеклах аморфний - кристалічний (полікристалічний) стан і навпаки можуть бути базою їх застосувань у оптичній пам'яті. Сфокусований лазерний промінь записує інформацію, індукуючи локальний фазовий перехід, і дані зчитуються з використанням різниці у відбиванні між аморфною і кристалічними фазами [59].

Нарешті, дані щодо вимірювань нелінійно-оптичних властивостей халькогенідних стекол показують, що для стекол A_2S_3 значення нелінійної сприйнятливості третього порядку дорівнює $2,2 \cdot 10^{-12}$, що є у 100 разів вище, ніж для кварцового скла, з можливістю швидкого часу відгуку. Це відкриває можливості для використання халькогенідних стекол як активних елементів у пристроях виключно оптичного перемикачання.

ІЧ-прозорість халькогенідних стекол (ХС) дає можливість для їх різноманітних оптичних застосувань; значення забороненої зони і провідності цих матеріалів можуть змінюватись у широких інтервалах, що дає можливість також і для електронних застосувань. Більшість сульфідних і селенідних стекол мають напівпровідникові властивості; кристалічний As_2S_3 є напівпровідником *p*-типу.

Введення відповідних домішок до стекол на основі GeS_2 може бути використано для створення напівпровідникових стекол *n*-типу, роблячи ці матеріали також перспективними для електронних застосувань. Аналогічно також унаслідок легування благородними металами можна керувати електричною провідністю і забороненою зоною халькогенідних стекол.

Оптичний запис з використанням халькогенідних стекол є добре відомим, на ньому базуються сучасні технології оптичних дисків, таких як CDs, DVDs і BD [59]. Найчастіше застосовуються склади Ge-Sb-Se-Te і Ag-In-Sb-Te, які працюють при лазерному нагріванні і термічноіндукованих фазових змінах. Нижчі енергії імпульсів здатні нагрівати скло понад температуру склування і спричинюють швидку кристалізацію, тоді як високоенергетичні імпульси нагрівають плівку вище за температуру плавлення і приводять до аморфізації. Різні відбивання кристалічної і аморфної фаз використовують для розрізнення між значеннями «1» і «0», що потрібно для пам'яті. Системи нечіткої пам'яті, які можуть записуватися і зчитуватися електричним чином через зміну електропровідності, викликану кристалізацією, також розробляються, і майбутні системи пам'яті, можливо, будуть також базуватися на цій технології. Основні оптичні застосування цих матеріалів, пов'язані з їх високою оптичною нелінійністю і ІЧ-прозорістю [24, 25], застосовуються в телекомунікації, передачі лазерної потужності і генерації суперконтинуума та дистанційній ІЧ-сенсориці. Розчинення стекол також розглядалося для

використання в нанесенні плівок із розчину. Наведені методи надають можливості для розробки методів отримання комплексних структур у таких матеріалах, а також нових гібридних і композитних матеріалів, що останнім часом привернули увагу завдяки можливостям оптичної функціональності і покращеним характеристикам часу експлуатації.

Халькогенідні склоподібні напівпровідники завдяки великому різноманіттю цікавих у практичних застосуваннях властивостей знаходять і мають перспективу в різних практичних застосуваннях. Перевагами цих неупорядкованих матеріалів є простота отримання, низька чутливість до домішок, а також можливість отримувати плівки з великою площею при використанні різних методів отримання тонкоплівкових систем: вакуумне термічне нанесення, вибухове випаровування, нанесення з розчину, золь-гелеві системи.

Якщо конкретно розглядати стекла леговані благородними металами і їх переваги, то найперше можна назвати можливість керування провідністю та забороненою зоною халькогенідних стекол. Саме такі ХСН використовуються в технології оптичних дисків, до їх складу входить ряд благородних металів.

Висновок

Кристалічна структура.

Тіогерманат(Ag_2GeS_3) срібла кристалізується в ромбічній решітці з параметрами: $a = 11.791$, $b = 7.079$, $c = 6.344$ Å. Кількість формульних одиниць 4, а кількість атомів в елементарній комірці дорівнює 12. Розрахована щільність $\rho = 4.82$ г / см³.

У структурі сполуки Ag_2GeS_3 атоми катіонів (Ag і Ge) оточені тільки атомами сірки, утворюючи дещо деформовані тетраедри. Атоми сірки займають восьми- (S1) і чотирикратні (S2) кристалографічні позиції і також мають тетраедричне оточення, яке сформовано з атомів срібла і германію [70]. Оскільки розміри катіонів істотно відрізняються, то аніон-центровані тетраедри більш деформовані порівняно з катіон-центрованими. В структурі можна виділити нескінченні звивисті ланцюжки з тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, що тягнуться вздовж осі c (рис. 2,б), в яких тетраедри зв'язані через загальні вершини (місткові атоми сірки). Кожен наступний тетраедр $[\text{GeS}_4]$ в ланцюжку повернутий по відношенню до попереднього на 180° . Валентні кути зв'язку Ge-S-Ge складають 114.5° .

Атоми срібла локалізовані між ланцюжками, утвореними з тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, також мають тетраедричне оточення $[\text{AgS}_4]$, і формують аналогічні звивисті ланцюжки вздовж осі c (рис. 2, в).

Таким чином, структура тіогерманата срібла є тривимірною впорядкованою структурою з різносортих тетраедрів $[\text{GeS}_4]$ і $[\text{AgS}_4]$, об'єднаних в нескінченні ланцюжки, орієнтовані паралельно кристалографічній осі c .

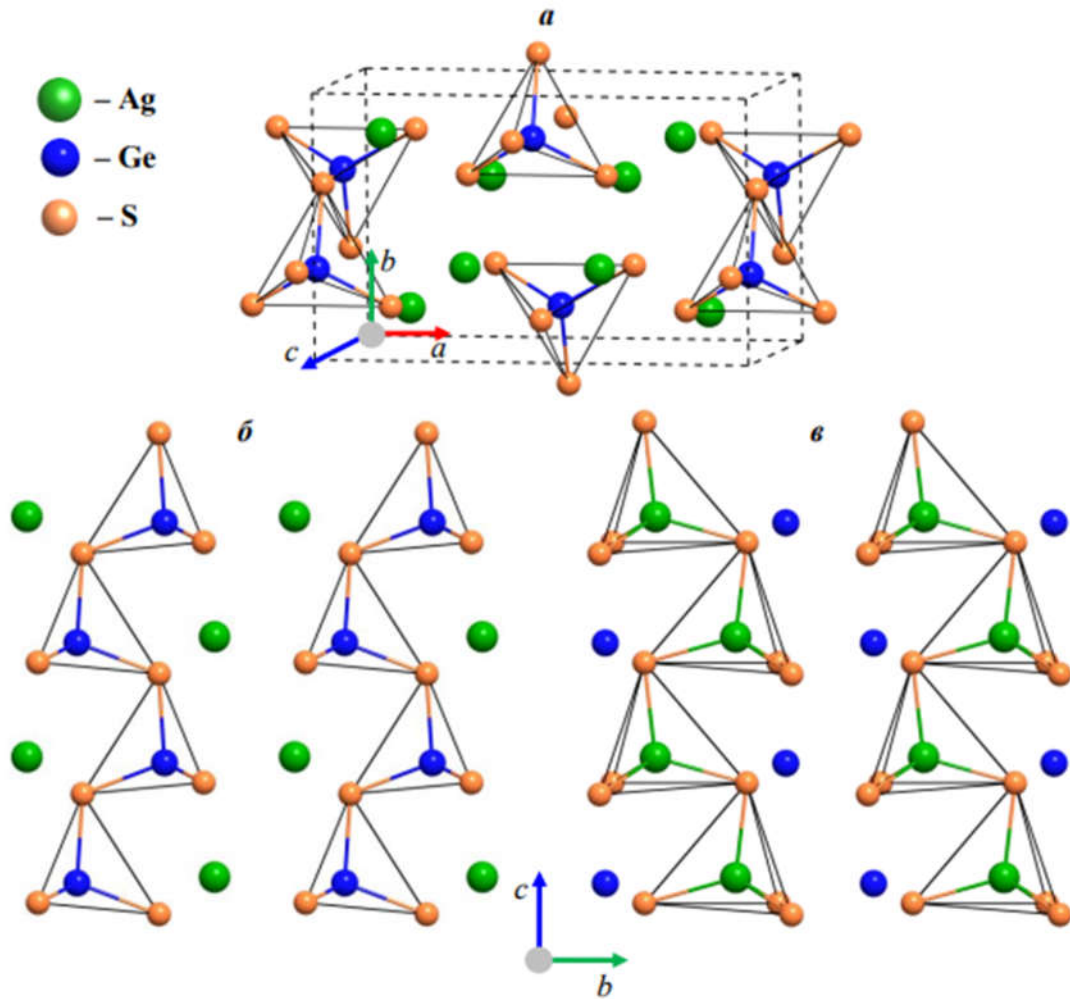


Рис. 9. Кристаллографічна елементарна комірка (а) і проекція структури на площину YZ з виділеними структурними одиницями [GeS₄] (б) и [AgS₄] (в).

Важливо відзначити, що для науки про оптичні матеріалах і для науки про склоподібного стану матерії халькогенідні скла дали багатющій матеріал, який становить основу наших сучасних знань в цих областях .

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) мають широке коло різноманітних практичних застосувань в оптиці і оптоелектроніці, нано- та інформаційних технологіях. Практичне використання ХСН базується на унікальних властивостях халькогенідних стекел і плівок таких як : квазістабільність ; фотоіндукована зміна властивостей; прозорість в ІЧ

області спектру, яка сприяє широкому використанню ХСН як пасивних оптичних компонент у цій області спектру; іонна провідність фотолегованих ХСН та ін. Сучасні дослідження ХСН здебільшого сфокусовані на вивченні фотоструктурних перетворень, розширенні функціональних можливостей, застосуванні унікальних властивостей ХСН в області голографії, оптоелектроніки, технологій запису, зберігання інформації. Згідно з сказаним вище у роботі:

1. Розглянуто сучасний стан розвитку методик синтезу і методів одержання морфологічних відмін (волокна, тонкі плівки, нанокристали ,) халькогенідних безкисневих стекол та факторів, що спричиняють їх практичне застосування.

2. Показано, що за розробленими на цей час ефективними методами синтезу можна одержати гомогенні стекла різної морфології практично без домішок кристалічних часток, хімічних забруднень та фізичних дефектів.

3. Розглянуто перспективні напрямки прикладного застосування синтезованих матеріалів, зокрема, як антивідбивні покриття, хімічну сенсоріку, теплобачення, нелінійну оптику, фотоніку тощо.

4. Мікроструктурне дослідження SEM / EDX виявило поділ фаз в обох $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ і $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ – стеклах, але з різними композиційними діапазонами і морфологіями.

5. $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ стекла демонструють фазове розділення в діапазоні композицій між 5 і 20 ат.% Ag. $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ скло складається з Ag-збіднених матриць і Ag-багатих мінорних фаз з неоднорідними розмірами і просторовим розподілом. Матриця стекол з ат10 ат.% Ag – багата на Ag, тоді як менша фаза – Ag-бідна.

6. $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{Ag}_x$ стекла з вмістом Ag між 10 і 15 ат.% Також розділені фазою. Для спінодального розкладу характерна глистоподібна

морфологія скла $(\text{GeS}_2)_{90}\text{Ag}_{10}$, тоді як дисперсія сферично-подібних Ag-збіднених частинок в Ag-багатій матриці скла $(\text{GeS}_2)_{85}\text{Ag}_{15}$ вказує на бінодальний розклад.

Використана література

- [1] О.В. Стронський, Г.М. Тельбіз, П.Ф.Олексенко Властивості і застосування халькогенідних стекол. частина 1 (УДК 535.853.31; 621.315.592).
- [2] *Двухслойные* халькогенидные волоконные световоды с оптическими потерями менее 30 дБ/км / А.В. Васильев, Г.Г. Девярых, Е.М. Дианов и др. // Квантовая электро-ника. 1993. 20, No 2. С. 109-110.
- [3] *Saito M., Kikuchi K.* Infrared fiber sensors // Optical Rev. 1997. 4, N 5. P. 527-538.
- [4] *Applications* of chalcogenide glass optical fibers at NRL/ J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, L.B. Shaw et al. // J. Optoelectron. and Adv. Mat. 2001. 3, N 3. P. 627-640.
- [5] *Stronski A.V., Vlcek M.* Photosensitive properties of chalcogenide vitreous semiconductors in diffractive and holographic technologies applications // Ibid. 2002. 4, N 3. P. 699-704.
- [6] О фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев / М.Т. Костышин, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко и др. // Журн. науч. и приклад. фотографии и кинематографии. 1965. 10, вып. 6. С. 450-451.
- [7] *Костышин М.Т., Михайловская Э.В., Романенко П.Ф.,* Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев нанесенных на металлические подложки // ФТТ. 1966. 8, No 2. С. 571-572.

- [8] *DeNeufville, Moss S.C., Ovshinsky S.R.* Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films // *J.Non-Cryst. Solids.* 1974. **13**. P. 191-223.
- [9] *Igo T., Toyshima Y.A.* Reversible optical change in As Se Ge glass // *Ibid.* 1973. **11**, N 4. P. 304-308.
- [10] *Жданов В.Г., Малиновский Ю.А.,* Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках As_2S_3 // *Письма в ЖТФ.* 1977. **3**, No 18. С. 943-946.
- [11] *Photoinduced optical anisotropy in chalcogenide vitreous semiconductors / V.G. Zhdanov, B.T. Kolomiets, V.M Lyubin et al.* // *Phys. status solidi.* – 1979. – **52**, N 2. – P. 621-626.
- [12] *Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors / J. Feinleib, J.deNeufville, S.C. Moss et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 1971. – **18**, N 6. – P. 254-257.
- [13] *Kolobov A.V., Elliott S.R.* Photodoping of amorphous chalcogenides by metals // *Adv. Physics.* – 1991. – **40**, N 5. – P. 625-684.
- [14] *Hisakuni H., Tanaka K.* Optical Microfabrication of Chalcogenide glasses. – *Science*, 1995. – **270**. – P. 974-975.
- [15] *Reversible Nanocontraction and Dilatation in a Solid Induced by Polarized Light / P. Crecmer, A.M. Moulin, R.J. Stephenson et al.* – *Science*, 1997. – **277**. – P. 1799-1802.
- [16] Реверсивная запись голограмм на пленках халькогенидных стекол / С.Б. Гуревич, Н.Н. Иляшенко, Б.Т. Коломиец, В.М. Любин / *ЖТФ.* 1973. **43**, вып. 1. С. 217-219.

- [17] *Киркинский В.М., Рянсов А.П., Якушев В.Г.*, Фазовая диаграмма трисульфида мышьяка до давления 20 кбар // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1967. **3**, No 10. С. 1931-1932.
- [18] *Morimoto N.* The crystal structure of orpiment (As_2S_3) refined // *Miner. J.* – 1954. – **1**, N 3. – P. 160-169.
- [19] *Mullen D.J.E., Nowacki W.* Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As_2S_3 // *Z. Kristallog.* – 1972. – **136**. – P. 48-65.
- [20] *White R.M.* Random network model for amorphous alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1974. – **16**, N 3. – P. 387-398.
- [21] *Phillips J.C.* Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in Chalcogenide alloys // *Ibid.* – 1979. – **34**. – P. 153-181.
- [22] *Thorpe M.F., Jacobs D.J., Djordjevic B.R. et al.* The structure and rigidity of network glasses, in insulating and semiconducting glasses / Ed. P. Boolchand. – World Scientific, 2000. – P. 94-145.
- [23] *Street R.A., Mott N.F.* States in the gap in glassy semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – **35**. – P. 1293–1296.
- [24] *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
- [25] *Свечников С.В., Химинец В.В., Довгошей Н.И.*, Сложные некристаллические халькогениды и их применение в оптоэлектронике. Киев: Наук. думка, 1992. 296 с.
- [26] *Seddon A.B.* Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – **184**. – P. 44-50.

- [27] *Savage J.A.* A furnace for the synthesis of chalcogenide glasses // *J. Phys. Sci. Instrum.* – 1976. – **9**. – P. 44-50.
- [28] *Recent* developments in As-S glass fibres / G.G. Devyatykh, M.F. Churbanov, I.V. Scripachevet al. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. **256, 257**. – P. 318-322.
- [29] *Sanghera J.S., Aggarwal I.D.* Development of chalcogenide glass fiberoptics at NRL // *Ibid.* – 1997. – **213, 214**. – P. 63-67.
- [30] *Sanghera J.S. et al.* Development and infrared applications of chalcogenide glass optical fibers // *Fiber Integrated Opt.* – 2000. – **19**. – P. 251-274.
- [31] *Churbanov M.F. et al.* High-purity As–S–Se and As–Se–Te glasses and opticalfibers // *Inorg. Mater.* – 2007. – **43**. – P. 441-447.
- [32] *King W.A., Clare A.G.* Laboratory preparation of highlypure As₂Se₃ glass // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – **181**. P. 231-237.
- [33] *Susman S., Rowland S., Volin K.* The purification of elemental sulphur // *J. Mat. Res.* – 1992. – **7**. – P.1526-1533.
- [34] *Reitter A.M., Sreeram A.N., Varshneya A.K.* Modified preparation procedure for laboratory melting of multi-component chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1992. – **139**. – P. 121-128.
- [35] *Lezal D.* Chalcogenide glasses survey and progress // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* 2003. **5**, N 1. P. 23-34.
- [36] *Moynihan C.T., Macedo P.B., Maklad M.S.* Intrinsic and impurity infrared absorption in As₂Se₃ glass // *J. Non Cryst. Solids.* 1975. **17**. P. 369-385.

- [37] *Pat V.S.* Process for removing hydrogen and carbon impurities from glasses by adding a tellurium halide // *J.S. Sanghera.* – 1998. – **5.** – P. 757-779.
- [38] *Lezal D., Pedlikova J., Gurovic A.* The preparation of chalcogenide glasses in chlorine reactive atmosphere // *Ceramics.* – 1996. – **40.** – P. 55-59.
- [39] *Adamchik S.A., Malyshev A.Y., Bulanov A.D.* Fine purification of sulfur from carbon by high temperature oxidation // *Inorg. Mater.* – 2001. – **37.** – P. 469-472.
- [40] *Nishii J. et al.* Recent advances and trends in chalcogenide glass fiber technology: a review // *J. Non-Crystids. Solids.* – 1992. – **140.** – P. 199-208.
- [41] *Sanghera J.S.* Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers // *Ibid.* – 2008. – **354.** – P. 462-467.
- [42] *Savage S.D., Miller C.A., Furniss D.* Extrusion of chalcogenide glass preforms and drawing to multimode optical fibers // *Ibid.* – 2008. – **29.** – P. 3418-3427.
- [43] *Monro T.M.* Chalcogenide holey fibers // *Electron. Lett.* – 2000. – **36.** – P. 1998-2000.
- [44] *Brillad L.* Fabrication of complex structures of holey fibers in chalcogenide glass // *Opt. Express.* – 2006. – **14.** – P. 1280-1285.
- [45] *Temelkuran B.* Wavelength-scalable hollow optical fibers with large photonic bandgaps for CO₂ laser transmission // *Nature.* – 2002. – **420.** – P. 650-653.
- [46] *Sanghera J.S., Shaw L.B., Aggarwal I.D.* Application of chalcogenide glass optical fibers // *C.R. Chimie.* – 2002. – **5.** – P. 873-883.

- [47] *Michailov M.D., Mamedov S.B., Tsventarnyi S.V.* Dissolution Kinetics of Glassy Arsenic Silphide in Alkali and Amine Solutions // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1994. – **176.** – P. 258-262.
- [48] *Mamedov S.B., Michailov M.D.* Dissolution kinetics of glassy and crystalline As_2S_3 in aqueous sodium sulphide and hydroxide // *Ibid.* – 1997. – **221.** – P. 181-186.
- [49] *Selective* wet-etching of undoped and silver photodoped amorphous thin films of chalcogenide glasses in inorganic alkaline solutions / J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, M. Vl ek et al. // *Ibid.* – 2006. – **352.** – P. 1637-1640.
- [50] *Chern G.C., Lauks I.* Spin-coated amorphous chalcogenide films // *J. Appl. Phys.* – 1982. – **53(10).** – P. 6979.
- [51]. *Chern G.C., Lauks I.* Spin-coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties // *Ibid.* – 1983. – **54(8).** – P. 4596.
- [52] *Chern G.C., Lauks I.* Spin-coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization // *Ibid.* – 1983. – **54.** – P. 2701.
- [53] *Photoinduced* phenomena in spin-coated vitreous As_2S_3 and $AsSe$ film / S.Shtutina, M.Klebanov, S.R.V.Lyubin et al. // *Thin Solid Films.* – 1995. – **261.** – P. 263-265.
- [54]*Spin-coating* of $Ge_{23}Sb_{7}S_{70}$ chalcogenide glass thin films / S. Song, N. Carlie, J. Boudies et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2009. – **355.** – P. 2272-2278.
- [55] *Paiuk A.P., Stronski A.V., Vhichik N.V. et al.* Mid-IR impurity absorption in As_2S_3 chalcogenide glasses doped with transition metals *Semiconductor Physics // Quant. and Optoelectron.* – 2012. – **15,** N 2. – P. 152-156.

- [56] *Fritzsche H.* Light induced effects in glasses, in *Insulating and Semiconducting Glasses* / Ed. by P. Boolchand. – World Scientific, Singapore, 1993.
- [57] *Shimakava K., Kolobov A., Elliott S.R.* Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators // *Adv. Phys.* – 1995. – **44**. – P. 475-588.
- [58] *Optical Data Storage: Phase-change media and recording* / E.R. Meinders, A.V. Mijiritskii, L. van Pieterse et al. // *Phase-Change Media and Recording*. – Springer, 2006. – 173 p.
- [59] *Lee Purcell* CD-R/DVD: Disc Recording Demystified. – McGraw-Hill, 2000. – 528 p.
- [60] *Mehta N.* Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics // *J. Sci. and Ind. Res.* – 2006. – **65**. – P. 777-786.
- [61] *Saitor J.M.* Physical ageing in chalcogenide glasses // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* – 2001. – **3**, N 3. – P. 685-694.
- [62] *Peirre L., Anand D., Ellyn É.A.* Photoinduced structural relaxation in chalcogenide glasses // *JNS* 332. – 2003. – P. 35-42.
- [63] *Svoboda R., Honcova P., Malik P.* Relaxation in GeSe₉₈ and As₂S₉₈ glasses // *JNS* 356. – 2010. – P. 447–455
- [64] *Iovu* Post-irradiation relaxation in vitreous arsenic/antimony trisulphides / V.Balitska, Ya. Shpotyuk, J. Filipeckiet et al. // *JNS* 357. – 2011. – P. 487–489.
- [65] *Fang-Yin L., Peirre L.* Competition between photorelaxation and photoexcitation and the effect of aging // *JNS* 357. – 2011. – P. 888–892.

- [66]Толмачев И.Д., Стронский А.В., Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников в сенсорах и сенсорных системах // ОПТ. Киев: Наук. думка, 2009. Вып. 44. С. 5–22 []
- [67]Толмачев И.Д., Стронский А.В., Оптические нелинейности в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Там же. Киев: Наук. думка, 2010. Вып. 45. С. 27–48.
- [68]Stronski A. Production of metallic patterns with the help of highresolution inorganic resists // Microelectronic Interconnections and Assembly, NATO ASI Series, 3. High Technology. Netherlands: Kluwer academic publishers, 1998. **54**. P. 263-293.
- [69]Венгер Е. Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Киев: Академперіодика. 2007. 283
- [70] Олексеюк И. Д., Когут Ю.М., Федорчук А.О., [та ін.] Система Ag_2S-GeS_2 та кристалічна структура Ag_2GeS_3 // Наук. вісник Волинського нац. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2010. – Т. 16. – С. 25–33.
- [71] M. Hilbert, P. López, Science 332 (2011) 60.
- [72] J.S. Meena, S. M. Sze, U. Chand, T.Y. Tseng, Nanoscale Res. Lett. 9 (2014) 526.
- [73] M.N. Kozicki, Ch. Gopalan, M. Balakrishnan, M. Park, M. Mitkova, Non-volatile Memory Technology Symposium, Nov. 15-19 2004, Orlando, FL, USA, A-2.

- [74] M.N. Kozicki, M. Mitkova, Memory devices based on mass transport in solid electrolytes, in: R. Waser, Nanotechnology. Vol. 3: Information Technology I. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [75] G.I. Meijer, Science 319 (2008) 1625.
- [76] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Adv. Mater. 21 (2009) 2632.
- [77] M.R. Latif, M. Mitkova, G. Thompa, E. Coleman, IEEE Workshop on Microelectronics and Electron Devices, April 12, 2013.
- [78] R. Bruchhaus, M. Honal, R. Symanczyk, M. Kund, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) H729-H733.
- [79] J.R. Jameson, N. Gilbert, F. Koushan, J. Saenz, J. Wang, S. Hollmer, M. Kozicki, N. Derhacopian, IEEE Electron Device Lett. 33 (2012) 257.
- [80] M. Wuttig, S. Raoux, Z. Anorg. Allg. Chem. 638 (2012) 2455.
- [81] L. Wang, C.H. Yang, J. Wen, S. Gai, J. Nanomater. 2014 (2014) 927696.
- [82] S. Yin, Ph. D. thesis, University of California, Berkeley, USA, 2010.
- [83] Z.U. Borisova, Glassy semiconductors, New York, Plenum Press, 1981.
- [84] Y. Kawamoto, N. Nagura, S. Tsuchihashi, J. Amer. Ceram. Soc. 57 (1974) 489.
- [85] E. Bychkov, Solid State Ionics 136-137 (2000) 1111.
- [86] V. Balan A. Piarristeguy, M. Ramonda, A. Pradel, M. Ribes, J. Optoelect. Adv. Mater. 8 (2006) 2112.