

О.І. Шпак, І.П. Студеняк, І.І. Шпак

Температурна залежність показника заломлення скловидних сплавів системи Ag – As – S

Ужгородський національний університет, Україна, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: shpak.univ@gmail.com

В спектральному інтервалі 1 – 5 мкм при температурах 77 – 400 К досліджено концентраційну поведінку температурного коефіцієнта показника заломлення dn/dT (ТКПЗ) скловидних сплавів системи Ag–As–S по розрізу $(Ag_2S)_x \cdot (As_2S_3)_{100-x}$, $x = 0 - 20$ моль. %. В рамках одноосциляторної моделі проведений аналіз спектральної і температурної залежності даного коефіцієнта.

Ключові слова: халькогенідні стекла, температурний коефіцієнт показника заломлення, одноосциляторна модель, смуга поглинання.

Стаття постуила до редакції 03.05.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

Вступ

Халькогенідні скловидні напівпровідники (ХСН) зі значним вмістом срібла використовуються в якості іоноселективних мембран, твердотільних джерел струму та інших електрохімічних пристроях [1-4]. Збільшення кількості срібла при синтезі скловидних напівпровідників в системі Ag-As-S призводить до значної зміни їх фізико-хімічних властивостей, що стимулює інтерес до дослідження концентраційної залежності параметрів стекл цієї системи. Так густина, мікротвердість, електрофізичні і діелектричні параметри стекл найбільш різко змінюються при вмісті Ag до ~ 5 ат.%, а при концентрації срібла більше 8 - 10 ат.% сплави Ag-As-S – одні з небагатьох халькогенідних стекл з високою іонною провідністю [4-5]. Відповідно, основна увага зверталася на дослідження електричних і діелектричних параметрів цих матеріалів, в той же час, оптичні властивості вивчені недостатньо.

В зв'язку з створенням джерел потужних коротких світлових імпульсів – лазерів проблема дослідження температурної поведінки показника заломлення набула актуального значення [6]. Вивчення термооптичного ефекту (зміна заломлюючої здатності речовини зі зміною температури) важливе для прогнозування змін характеристик відповідних оптичних матеріалів в різних температурних умовах. При проходженні лазерного випромінювання через конденсовані середовища в них виникає додаткова рефракція,

пов'язана з нагрівом речовини за рахунок поглинання енергії випромінювання, тобто це явище може бути використано в якості інструменту для дослідження.

Використання ХСН в оптоелектроніці в якості активних і пасивних елементів викликає необхідність дослідження їх термооптичних властивостей. Важливу, з практичної точки зору інформацію, можна отримати досліджуючи дисперсію і температурні залежності показника заломлення, що дозволяє визначити склади стекл з додатними, від'ємними і нульовими температурними змінами n в широкій області температур. Можливість отримання таких складів дозволяє узгоджувати елементи різного роду оптичних систем, критерієм якого є рівність термохвильових аберацій елементів.

Температурний коефіцієнт показника заломлення (ТКПЗ) є основною величиною, яка входить у вираз для різних термооптичних сталей, які використовуються для обчислення термооптичних та термохвильових аберацій оптичних систем [6]. В каталогах і документах на оптичні стекла наведено значення двох термооптичних сталей W_T і V_T . Стала

скла $W_T = \frac{dn}{dT} + a_L (n - 1)$ характеризує зміну оптичної

довжини променя в склі при зміні температури на один градус при умові, що в склі нема термопружних напруг і використовується при розрахунках термохвильових аберацій оптичної системи, яка працює в нерівномірному температурному полі. При обчисленні термооптичних аберацій положення і збільшення оптичних систем, які працюють при

температурі, що відрізняється від кімнатної, використовують термооптичну сталу

$V_T = \frac{1}{n-1} \frac{dn}{dT} - \alpha_L$, де n – показник заломлення, α_L – коефіцієнт лінійного розширення.

Критерієм атермальності стекел є значення суми (W_T+R) , яка визначає величину термохвильових спотворень оптичних параметрів при появі радіального перепаду температур [7,8]:

$$W + R = [b + a(n-1)] + \left[a(n-1) \left(m - \frac{aE(C_1 + C_2)}{2} \right) \right], \quad (1)$$

де R – незалежна складова ТКПЗ, яка визначає зміну електронної поляризованості з температурою [7], $\beta = dn/dT$ – температурний коефіцієнт показника заломлення, μ – стала Пуассона, E – модуль Юнга, C_1 і C_2 – фотопружні сталі. В [8] показано, що величина суми термооптичних сталей визначаються в основному величиною W_T , яка і вважається практичним критерієм атермальності стекел різного призначення [6].

В даній роботі наведені експериментальні результати дослідження концентраційної і температурної поведінки показника заломлення скловидних сплавів системи Ag-As-S по розрізу $(Ag_2S)_x \cdot (As_2S_3)_{100-x}$, $x = 0 - 20$ моль.%

I. Методика експерименту

Стекля системи Ag-As-S по розрізу $Ag_2S - As_2S_3$ готувалися шляхом прямого синтезу з особливо чистих елементарних компонентів у евакуйованих ($\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па) кварцових ампулах. Маса наважок складала 5 - 10 г. Ампули з вихідними компонентами нагрівалися в силітовій печі до $600^\circ C$ зі швидкістю 30 - 40 град/год. і витримувалися при цій температурі 8 годин. Далі температура підвищувалась до $950^\circ C$, витримувалась при такій температурі 2 - 2,5 год., а далі проводилось охолодження до $600^\circ C$ зі швидкістю 100 град/год з наступним гартуванням зразків на повітрі. Для досліджуваного розрізу $Ag_2S - As_2S_3$ було отримано оптично прозорі стекла з максимальним вмістом до 20 моль.% Ag_2S . По результатам рентгенівського і мікроструктурного досліджень взірці мали однорідну структуру. Відсутність кристалічних включень підтвердилася при перегляді мікрошліфів в мікроскопі МИК-1. Густина стекел визначалася методом гідростатичного зважування в толуолі з похибкою – 0.5 %.

Вимірювання дисперсії і температурної поведінки показника заломлення n проводилося методом призми в спектральному діапазоні 0,6 - 12 мкм на установці і по методиці, описаній в [9]. В спектральному інтервалі $0,6 \div 0,84$ мкм використовувався монохроматор МДР-3, в ближній і середній ІЧ-області – спектрофотометр ИКС-21. Взірці-призми механічно полірувалися до 14 класу чистоти, площа їх робочих поверхонь складала $5 \times 10 \text{ мм}^2$ і кутами між ними $\sim 10 - 12^\circ$. Вимірювання заломлюючих кутів призм проводилося на гоніометрі ГС-1.5 фірми ЛОМО. Кути відхилення світлового

променя в призмах фіксувалися за допомогою приставки, зібраної на базі оптичної ділильної головки ОДГ-10, яка дозволяє відраховувати кутові величини до $10'$. Показник заломлення розраховувався за формулою

$$n = \frac{\sin(j + \delta)}{\sin j}, \quad (2)$$

де φ – кут призми, δ – кут відхилення променя при проходженні через призму. Точність вимірювання n в усій досліджуваній спектральній області складала $1 \cdot 10^{-3}$. Дилатометричні вимірювання проводилися на вертикальному кварцовому дилатометрі з емісійним датчиком видовження і вимірним зусиллям не більше 0.3 Н в інтервалі температур від кімнатної до початку деформації сплавів. Програмований регулятор температури забезпечував лінійний нагрів з різними швидкостями. Температура фіксувалася хромель-алюмелевою термопарою. Вимірні комірки дозволяли проводити підрахунок видовження з точністю 10^{-4} і визначати коефіцієнт лінійного розширення з похибкою ± 5 %.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Згідно [10-13] температурну залежність показника заломлення можна описати таким виразом:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_r - br \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_T, \quad (3)$$

де ρ – густина, β - коефіцієнт об'ємного розширення. Перший член у правій частині рівняння (3) характеризує зміну n за рахунок зміни рефракції, другий – за рахунок фотопружного ефекту. На відміну від оксидних стекел, для яких перший член в (4) завжди значно більший, ніж другий [11], у випадку халькогенідних стекел ці члени однакового порядку, що дозволяє одержати скло із додатнім, нульовим та від'ємним значеннями dn/dT .

Поккельс встановив, що температурні зміни показника заломлення твердих тіл обумовлені двома факторами [14]: деформацією, що виникає при зміні температури, яка через фотопружний ефект викликає зміну показника заломлення; прямий вплив температури на показник заломлення. Отже температурну поведінку можна описати виразом:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\delta i \varphi} + \frac{\partial n}{\partial T}, \quad (4)$$

В цьому виразі dn/dT – експериментально спостережувана зміна показника заломлення внаслідок варіації температури, $(\partial n / \partial T)_{\text{розш}}$ – зміна, викликана тепловим розширенням, а $\partial n / \partial T$ – істинний температурний коефіцієнт зміни показника заломлення.

Взагалі, при дослідженні термооптичних властивостей стекел намагаються виявити і окремо оцінити ефекти зміни числа часток в одиниці об'єму, залежності поляризованості від густини (фотопружний ефект) і залежності поляризованості від температури, вважаючи, що ці ефекти утворюють три незалежні складові величин dn/dT . Для аналізу

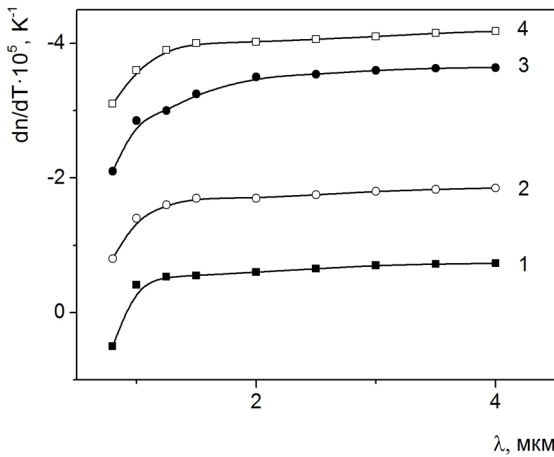


Рис. 1. Спектральна залежність dn/dT скловидних сплавів розрізу $(Ag_2S)_x \cdot (As_2S_3)_{100-x}$: 1 – $As_{40}S_{60}$; 2 – $x = 5$; 3 – 10; 4 – 15.

залежностей $n(T)$, в основному, використовуються дисперсійні вирази, аналогічні виразам Зельмейера або Лоренц-Лорентца [10, 15], де коефіцієнт dn/dT знаходиться з температурних залежностей власних частот і дисперсійних параметрів еквівалентних осциляторів, або ж для цієї мети застосовуються співвідношення, які пов'язують показник заломлення та ширину забороненої зони (до прикладу, відоме правило Мосса [11], співвідношення Уемпла-Ді Доменіко і Равіндрі [10], оптико-рефрактометричну закономірність [16] і т.д). Температурна залежність n визначалась через зміщення краю власного поглинання з температурою, а впливом вищележачих власних резонансів нехтували. Такий підхід [17] дозволив дати в цілому задовільне якісне описання

поведінки температурних залежностей $n(T)$ як в кристалічних, так і в аморфних напівпровідниках, в тому числі визначити знак dn/dT і провести оцінку величини ТКПЗ з точністю в межах порядку.

На рис. 1 приведена спектральна залежність dn/dT скловидних сплавів системи $Ag_2S-As_2S_3$, звідки випливає, що dn/dT слабо залежить від довжини хвилі λ , а помітна спектральна залежність починає проявлятися в області $\lambda < 1,5$ мкм. Для скла As_2S_3 параметр dn/dT при варіації довжини хвилі в області $\lambda \sim 1$ мкм змінює знак, а для інших складів характерно його від'ємне значення. Крім цього, для всіх досліджених складів спостерігається суттєва залежність температурного коефіцієнта показника заломлення (ТКПЗ) від температури: dn/dT росте при підвищенні T .

Згідно [17], використовуючи одноосциляторну модель, коефіцієнт $\beta = dn/dT$ для твердих тіл в області, віддаленій від смуг фононного поглинання ($\lambda > 10 \div 12$ мкм), можна представити у вигляді суми двох складових:

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{6\pi c_e}{n} a - \frac{4\pi c_e}{n} \frac{1}{w_g} \frac{dw_g}{dT} \frac{1}{1 - \left(\frac{w}{w_g}\right)^2}, \quad (5)$$

де a – коефіцієнт лінійного розширення, χ_e – електронна поляризованість (сприйнятливість), ω_g – частота осцилятора. Перша складова виникає за рахунок зміни з температурою густини речовини, друга – за рахунок температурної зміни його електронної структури, тобто зміна величини ω_g .

Враховуючи, що параметр $d\omega_g/dT$ як правило, від'ємний, складові (6) відповідно мають протилежні знаки. У видимій області спектра для ХСН системи переважаючий вклад в dn/dT вносить перша

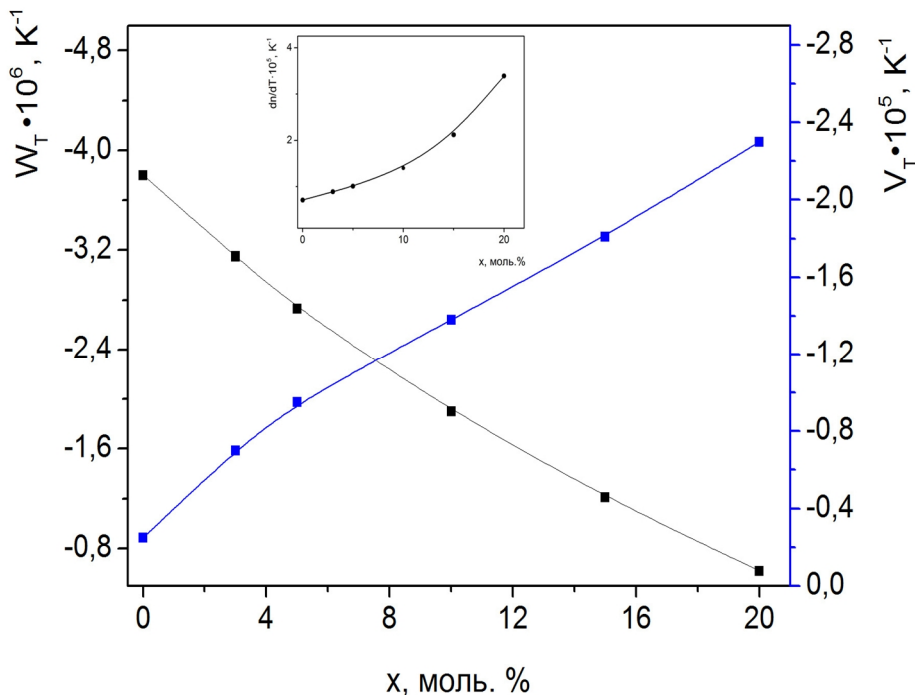


Рис. 2. Концентраційна залежність термохвильових аберацій W і V_T . На вставці – залежність ТКПЗ від складу сплавів.

складова. По мірі наближення до смуги власного поглинання ($\omega \rightarrow \omega_g$) збільшується вклад другої складової, і при певній (характерній) довжині хвилі λ_0 вказані складові взаємно врівноважуються ($dn/dT = 0$), і для довжин хвиль, менших за деяку граничну λ_0 вже друга складова визначає знак температурної похідної n . Крім цього отримані результати показують, що значення λ_0 залежить від величини забороненої зони досліджуваних стеклов, або іншими словами, чим менша ω_g , тим більша λ_0 . Для досліджуваних стеклов визначені величини λ_0 знаходяться в діапазоні 1–3 мкм. Серед досліджуваних сплавів системи Ag-As-S тільки стехіометричний склад As_2S_3 приймає значення $dn/dT = 0$ при визначеному значенні λ_0 , рівному $\sim 0,96$ мкм. Для інших складів величини $\lambda_0 \rightarrow dn/dT = 0$ знаходяться за межами досліджуваної області спектра. Від'ємне значення коефіцієнта dn/dT вказує на той факт, що в досліджуваній частині спектру домінуючу роль відіграє температурна зміна густини стеклов. На рис. 2 наведені концентраційні залежності параметра dn/dT і термохвильової аберації.

Отже, одноосциляторна модель з якісної сторони добре пояснює експериментальні результати, в кількісному відношенні, згідно [17], дана модель дає хороші результати для $\lambda > 1,5$ мкм (тобто далі від смуг поглинання). Якщо ж, виходячи з виразу (5) і використовуючи значення $d\omega_g/dT$, приведені в [18] знайти величину λ_0 , то вона буде майже в $\sim 1,5$ рази менша експериментальної, тобто поблизу області власного поглинання дана модель непридатна для кількісних оцінок. Справа в тому, що енергетичний стан ХСН повинен описуватися за допомогою декількох осциляторів з різними силами i , тоді відповідно, якщо в області, віддаленій від смуг власного поглинання, осцилятори можна замінити ефективними, то в менш віддалених областях необхідно враховувати всі осцилятори окремо.

Для аналізу залежності dn/dT від T продиференціюємо вираз (5). Якщо знехтувати відносно незначним (для області $\lambda > 3$ мкм) другим членом, тоді отримаємо:

$$\frac{d}{dT} \frac{dn}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{6pc_e}{n} a, \quad (6)$$

Таким чином, залежність dn/dT від T визначається залежністю a від T (врахування залежності n і χ_e від температури вносить в даному випадку несуттєво малі поправки). Крім цього, з рівності (6) випливає, що поведінка температурної залежності коефіцієнта dn/dT і величини $(6\pi\chi_e/n)a$ є симбатною, тобто вони повинні бути взаємно паралельні. На рис. 3, як приклад, наведено вказані залежності для As_2S_3 при $\lambda = 3$ мкм.

Вираз (5) неприйнятний для описання залежності dn/dT від T для $\lambda < 1$ мкм і особливо в точці λ_0 , де $d^2n/dT^2 \sim 0$. При цьому, якщо навіть враховувати інші члени, отримані при диференціюванні (6), значення

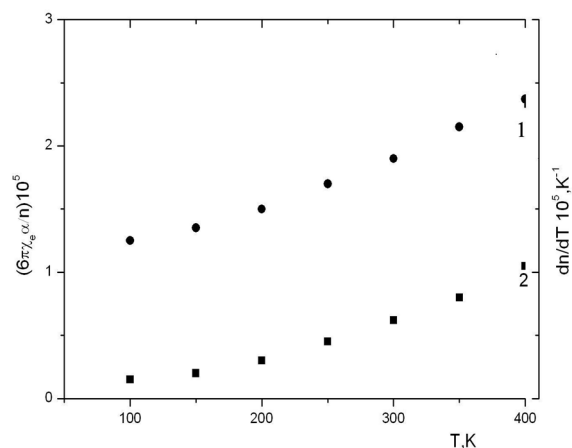


Рис. 3. Температурна залежність величини $(6\pi\chi_e/n)\alpha$ (1) і коефіцієнта dn/dT (2) для скла $As_{40}S_{60}$.

$dn/dT \sim 0$ можна отримати лише при ω , дуже близьких до ω_g . Це означає, що одноосциляторна модель не може бути застосована для кількісних оцінок в спектральній області, близькій до смуг власного поглинання. Виходячи з отриманих результатів дослідження температурно-спектральних залежностей показника заломлення стеклов системи, одноосциляторна модель з якісного боку непогано пояснює отримані результати. Проте, незважаючи на ряд спрощень, зроблених при розрахунках, співвідношення (6) на основі цієї моделі, задовільно описує залежність dn/dT від λ і T в області прозорості для стеклов системи Ag-As-S може бути використане для аналізу залежностей $n(T)$, і для інших багатокомпонентних скловидних халькогенідних напівпровідників.

Висновки

Показано, що температурно-спектральну залежність показника заломлення скловидних сплавів системи Ag-As-S можна задовільно пояснити в рамках одноосциляторної моделі. Величина і знак температурного коефіцієнта показника заломлення визначається двома вкладками: за рахунок зміни з температурою густини стеклов і температурною зміною енергетичної структури скла. Встановлено, що вказана модель непридатна для кількісних оцінок в спектральній області, близькій до смуг власного поглинання.

Шпак О.І. – науковий співробітник НДІ ФХТТ, викладач кафедри ПЗС;

Студеняк І.П. – професор, доктор фізико-математичних наук;

Шпак І.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] O. Shpak, M. Pop, I. Shpak, I. Studenyak, J. Optical Materials 35, 297 (2012).
- [2] J. Adamand, X. Zang, Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications (Woodhead, Oxford, 2014).
- [3] J. Pedlikova, J. Zavadil, O. Prochazkova, D. Lezal, J. of Optoelectronics and Advanced Materials 9(6), 1679 (2007).
- [4] M. Kozicki, M. Mitkova, J. Non-Gryst. Solids 352(6-7), 567 (2006).
- [5] S. Miyatani, J. of Phys. Soc. J. 50(10), 3415 (2001).
- [6] А.В. Мезенов, Л.Н. Сомс, А.И. Степанов, Термооптика твердотельных лазеров (Машиностроение, Ленинград, 1986).
- [7] О.С. Щавелев, Оптико-механическая промышленность (ОМП) 7, 73 (1974).
- [8] О.С. Щавелев, Физика и химия стекла 2(5), 449 (1975).
- [9] П.П. Пуга, Температурные спектрально-структурные изменения и оптические свойства халькогенидных стекол $A^V-B^{VI}-C^{VII}$: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. физ.-мат. наук: спец. 01.04.05 "Оптика" / Пуга Павло Павлович; Институт физики НАН Украины. – К., 1989. – 36 с.
- [10] С.С. Бацанов, Структурная рефрактометрия (Высшая школа, Москва, 1976).
- [11] Т. Мосс, Оптические свойства полупроводников (Иностранная литература, Москва, 1961).
- [12] А.И. Ерохин, Н.В. Марачевский, Ф.С. Файзулло, А.И. Ерохин, Н.В. Марачевский, Ф.С. Файзулло, ЖЭТФ 74(4), 755 (1978).
- [13] R.M. Waxler, G.M. Gleek, J. Res. Mat. Bur. Stand. A. 77(6), 755 (1973).
- [14] Т. Нарасимхамурти, Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов (Мир, Москва, 1984).
- [15] G.N. Ramachandran, Proc. Indian Acad. Sci. A25, 481 (1947).
- [16] А.Н. Борец, УФЖ 28(9), 1346 (1983).
- [17] Y.F. Tsay, D. Bendov, S.S. Mitra, Phys. Rev. B. 8(6), 2688 (1973).
- [18] А.Н. Борец, В.В. Химинец, И.Д. Туряница, А.А. Кикинеши, Д.Г. Семак, Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства, применение) (Высшая школа, Львов, 1987).

O. Shpak, I. Studenyak, I. Shpak

Temperature Dependence of the Refractive Index of Vitreous Alloys of the Ag-As-S System

Uzhgorod National University, Ukraine, Uzhgorod, Pidhirna Street, 46; e-mail: shpak.univ@gmail.com

The temperature coefficient of refractive index dn/dT is determined for glassy alloys of the system along the $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{100-x}$, direction ($0 < x < 20$) in the spectral interval of 1–5 μm at temperature of 77–400 K the glasses in question are shown to take negative values of dn/dT depending on the composition and wavelength. The dependence of the coefficient on spectrum and temperature is studied using a single oscillator model.

Keywords: chalcogenide glasses, temperature coefficient of refractive index, single oscillator model, absorption band.