

В.М. Кришеник¹, А.І. Погодін², М.Й. Філеп^{2,3}, І.М. Войнарович¹, М.М. Поп²,
В.В. Рубіш¹, О.В. Гомоннай¹

Оптичні властивості стекол $As_2S_3:Ag$

¹Інститут Електронної Фізики НАН України, Ужгород, Україна, kryshenik@gmail.com

²ДВНЗ «Ужгородський Національний Університет», Ужгород, Україна

³Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II, Берегово, Україна

У статті описано результати вивчення впливу рівня внесення срібла в новосинтезованих стеклах $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) на край оптичного поглинання, ширину забороненої зони і дисперсію показника заломлення у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах. Отримані експериментальні залежності проаналізовано з допомогою одноосциляторної моделі Вемпла–Ді Доменіко. Показано, що зі збільшенням вмісту Ag у склі оптична ширина забороненої зони стає меншою, як і енергія одиночного осцилятора, натомість енергія дисперсії зростає, а ступінь іонності зв'язку залишається практично незмінним.

Ключові слова: аморфні халькогеніди, суперіонні стекла, край оптичного поглинання, показник заломлення.

Подано до редакції 19.09.2024; прийнято до друку 03.12.2024.

Вступ

Інтенсивні дослідження халькогенідних стекол (ХС) в останні десятиліття дали значний масив інформації про їх унікальні структурні, електричні та оптичні властивості [1–3]. Загалом халькогенідні матеріали вирізняють добра здатність до склоутворення та можливість широкого варіювання хімічного складу, можливість введення атомів легуючих домішок у вигляді атомів перехідних металів з повним збереженням аморфного стану [4]. ХС прозорі в інфрачервоному діапазоні, чутливі до дії світлового опромінення, демонструють різноманіття фотоструктурних ефектів, їм властиві високий показник заломлення та непогана хіміко-механічна стійкість [1, 3]. Це сприяє використанню ХС у повністю оптичних комутаційних і оптичних хвилеводах [5–10], зокрема, вони є придатними для створення халькогенідних мікрорезонаторів з низькопороговими параметричними коливаннями [11], скляних мікріволокон для середнього інфрачервоного діапазону [12]. ХС можна використовувати в багатофотонній літографії для

створення мікроструктур [13], брати як основу для фотонних кристалів на основі халькогенідів для ближнього інфрачервоного діапазону [14–16] тощо. Завдяки добротним термоелектричним властивостям ХС розглядають як перспективні об'єкти досліджень з метою реалізації нового покоління твердотільних холодильників та термоелектричних генераторів [17]. Все більша увага приділяється фазозмінним ХС, придатним для створення мемристивних пристроїв з перспективою використання у засобах обробки та зберігання інформації, зокрема у штучних нейронних мережах [18, 19].

ХС системи As–S з введеним до їх структури сріблом привабливі для дослідників завдяки домінуванню в них іонного типу провідності, ефективній дифузії атомів Ag, а залежне від полярності електричне перемикання з ефектом пам'яті сприяє створенню ефективних енергонезалежних пристроїв [20, 21]. Істотний рівень поляризованості атомів халькогену в порівнянні з киснем, їх помітна рухливість у якості заряджених іонів та в поєднанні з легуючими елементами Ag чи Cu ввела ХС до числа цікавих об'єктів фундаментальних досліджень з перспективою

застосувань у галузі твердотільної іоніки [22, 23].

Введення срібла в ХС системи As–S, так само як і вибір технології їх виготовлення, суттєво впливає на їх фізичні та хімічні властивості, приміром, на рухливість носіїв заряду, величину і тип електричної провідності, оптичні та термоелектричні властивості, fotocутливість тощо. Легування Ag на рівні кількох атомних відсотків спроможне щонайменше на п'ять порядків збільшити величину іонної провідності, а також сильно впливає на фізичні та хімічні властивості. Такого роду драматичні зміни в іонному транспорті неодмінно пов'язані зі структурною організацією стекел.

Віднедавня зросло зацікавлення ХС з введеними в їх структуру наночастинками благородних металів, особливо з огляду на можливе їх застосування у пристроях комутації пам'яті [4, 22, 24], а також у програмованих металізованих комірках у твердих електролітах [25].

Світлове опромінення легованого благородними металами халькогенідного скла, що використовується в якості базового середовища фотоіоніки, ініціює міграцію атомів внесеного металу, створюючи модуляцію відбивання, пропускання і поглинання оптичних хвиль [21, 26, 27].

Зазначимо, що основний масив досліджень стекел системи Ag–As–S стосувався вивчення базових характеристик вздовж (Ag₂S)–(As₂S₃) [28–34] і Ag–As₂S₃ [35–38].

Ця публікація спрямована на дослідження оптичних властивостей синтезованих стекел Ag_x(As₂S₃)_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.2). Ми зважали на те, що введення атомів срібла в As₂S₃ впливає на склоутворювальну здатність системи, яка для стекел Ag_x(As₂S₃)_{1-x} (0 < x < 0.44) охоплює доволі широкий композиційний діапазон, за винятком ділянки з потенційною схильністю до кристалізації, коли вміст Ag перебуває в межах від 13 до 21 мол. % [39].

I. Експеримент

Леговані сріблом скла Ag_x(As₂S₃)_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.2) було отримано з попередньо синтезованого скла As₂S₃ та колоїдних частинок Ag методом однотемпературного синтезу у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 600 °С. При цій максимальній температурі розплав постійно перемішували та витримували впродовж 4 год, після чого різко охолоджували на повітрі. У результаті синтезу одержано скла Ag_x(As₂S₃)_{1-x} з x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.10; 0.15; 0.2, колір яких змінювався від світло-жовтого до темно-червоного у міру зростання концентрації Ag.

Бінарне скло As₂S₃ було синтезовано з елементарних компонентів (99.999% чистоти) в стехіометричному компонуванні у вакуумованій до рівня 10⁻² Па кварцовій ампулі, яку неперервно обертати навколо власної осі. Ампулу нагрівали до температури 920 К. Маса вихідної суміші в ампулі становила приблизно 9–12 г.

Колоїдне срібло у вигляді наночастинок одержували методом відновлення AgCl хлоридом

гідразину (N₂H₆Cl₂) у лужному середовищі (NaOH). Для одержання AgCl використовували AgNO₃ та KCl. Чистота AgNO₃, KCl, N₂H₆Cl₂ та NaOH становила не менше за 99.95%. Слід зазначити, що при цьому концентрація розчинів солей становила 1 моль/л, а їх приготування здійснювали на бідистильованій воді. Процес відновлення проводили при температурі 80 °С.

Рентгеноструктурні дослідження провадили з використанням настільного дифрактометра виробництва фірми Proto Manufacturing Ltd, спорядженого гібридним фотонним детектором DECTRIS MYTHEN2R 1D. Вимірювання провадили в геометрії Брегга-Брентано з використанням джерела рентгенівського випромінювання Cu K_α.

Вимірювання спектрів оптичного пропускання для синтезованих стекел As₂S₃:Ag в інтервалі 400–1100 нм здійснювали за допомогою спектрофотометра UV-1700 фірми Shimadzu. Вивчення дисперсії показника заломлення стекел As₂S₃:Ag у спектральному діапазоні 440–1000 нм провадили з використанням спектрального еліпсометра Horiba Smart SE. Оптичний промінь у такому вимірюванні спрямовували на досліджуваній об'єкт під кутом падіння 70°. Отримані при цьому експериментальні спектри аналізували з використанням програмного забезпечення DeltaPsi2.

II. Результати та обговорення

Рентгенівські дифрактограми для стекел As₂S₃:Ag різного складу відтворено на рис. 1. Вони демонструють властиві аморфним середовищам широкі гладкі максимуми, що не надто відрізняє їх від кривої рентгенівської дифракції, знятої для бінарного скла As₂S₃. Відсутні будь-які ознаки можливих включень кристалічних фаз у досліджуваних взірцях. Цей результат для стекел з вмістом Ag від 15 та 20 мол. % є тим більш цікавим, що в роботах [39, 40] ці склади, згідно з наведеною там діаграмою стану для аналізованих нами потрійних сполук, віднесено до таких, що не виказують здатності до склоутворення (рис. 2).

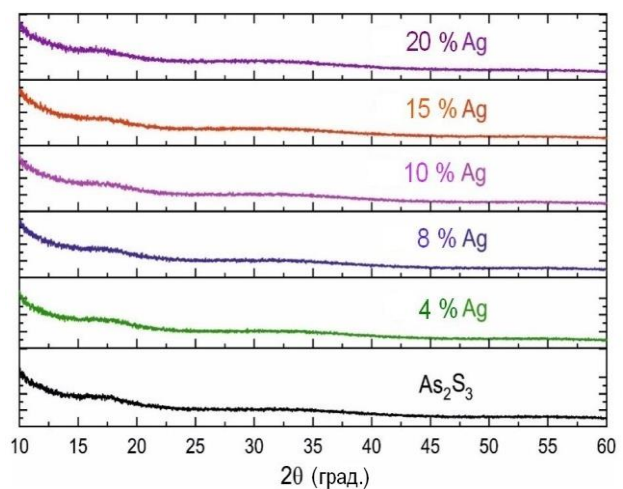


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми для нелегованого і легованих сріблом взірців скла As₂S₃.

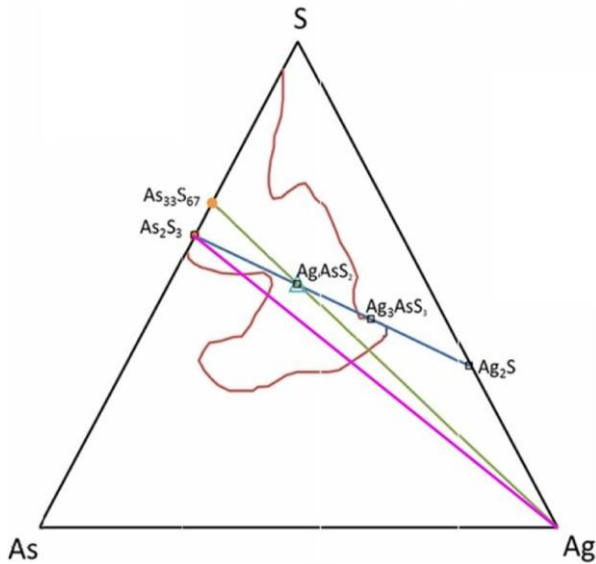


Рис. 2. Ділянка склоутворення у потрійній системі Ag–As–S (виділено червоною лінією). Рисунок адаптовано з [39].

Зважимо на те, що введене у структуру скла срібло виступає в якості такого, що не стільки формує халькогенідне скло, скільки трансформує аморфну структуру [41]. Іншими словами, роль срібла зводиться до того, що коли його концентрація перевищує виявлену в багатьох експериментах перколяційну межу (3–7 ат. % Ag), це викликає внутрішнє фазове розділення ХС на дві фази – Ag-збіднену та Ag-збагачену [27, 30, 37, 38]. Методом диференціальної сканувальної калориметрії було виявлено, що згадане розділення спричинює на макроскопічному рівні присутність двох температур склування: нижчої T_{g1} для суперіонної (збагаченої сріблом) фази та вищої T_{g2} для збідненої сріблом напівпровідникової фази [30]. Такого роду спінодальний тип фазового розділення накладає певні обмеження на можливість подальшого проходження кристалізаційних перетворень у склі [42].

Логічно припустити, що значна кількість структурних одиниць в ХС помітно впливатиме на деякі їх властивості, як-от оптичну ширину забороненої зони, структурну жорсткість аморфного матеріалу та вже згадану температуру склування.

Водночас ми схильні вважати, що використана нами технологія синтезу склоподібних сполук, де введення срібла у структуру синтезованого скла проходило з використанням колоїдних наночастинок, можливо, сприяє фазовій сепарації та відповідному розширенню ділянки склоутворення в $As_2S_3:Ag$.

Ми зважаємо на те, що в стеклах $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ введення срібла спричинює як композиційне, так і топологічне розупорядкування структури. Внаслідок цього збільшується густина локалізованих станів всередині забороненої зони. Це безпосередньо відображається на формі низькоенергетичної частини “хвоста” оптичного поглинання (рис. 3).

Як бачимо з рис. 4 і 5, з ростом концентрації срібла в $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ край оптичного поглинання зміщується у довгохвильову область, водночас стає більш похилим та помітно розмитим, з деяким відхиленням

від експоненційної форми.

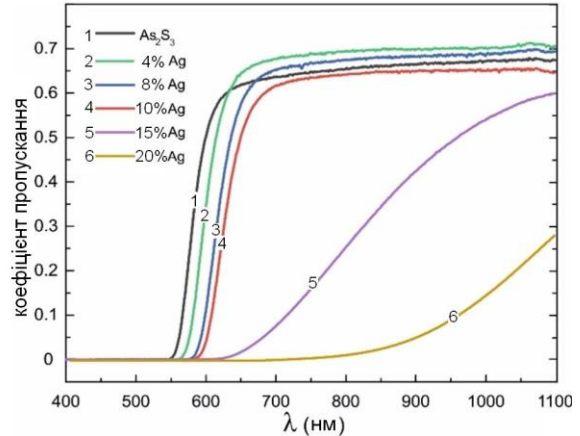


Рис. 3. Спектри оптичного пропускання стекел $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$.

Оптичну ширину забороненої зони стекел E_g^* було розраховано за співвідношенням Тауца [43]:

$$\alpha \cdot hv = B \cdot (hv - E_g^*)^2 \quad (1)$$

де α – коефіцієнт оптичного поглинання, hv – енергія фотона, B – параметр, що характеризує матеріал ХС.

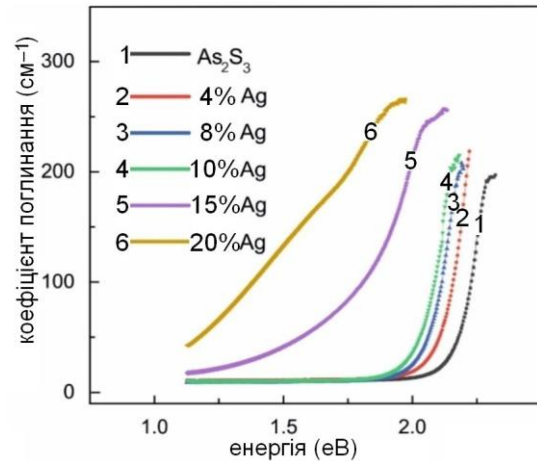


Рис. 4. Спектри оптичного поглинання стекел $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$.

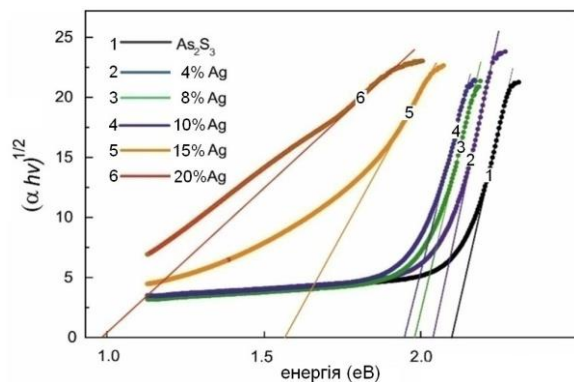


Рис. 5. Залежності параметра $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ від енергії фотонів hv у стеклах $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$.

Нелінійне зменшення E_g^* у стеклах $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ ми спостерігали, як тільки вміст срібла перевищував

10 мол. % (рис. 6). Таку поведінку можна пояснити не лише впливом структурного та композиційного типів розупорядкування [33]. Ми виходимо з того, що очевидне розділення мікрофаз у потрібній системі $As-Ag-S$ відбувається ще на стадії синтезу скла і обумовлене ефектом незмішуваності за типом рідина-рідина. Як відомо зі структурних досліджень стеклок системи $Ag-As-S$ [27, 44], при порівняно високому рівні введення срібла результатом є не лише фрагментація (дрібнення) ділянок Ag -збагаченої фази, а й суттєве збільшення концентрації та активне розростання сепарованих Ag -збагачених утворень. Останні при збільшенні вмісту срібла займають все більшу частку в об'ємі скла, а їх розміри становлять сотні нанометрів.

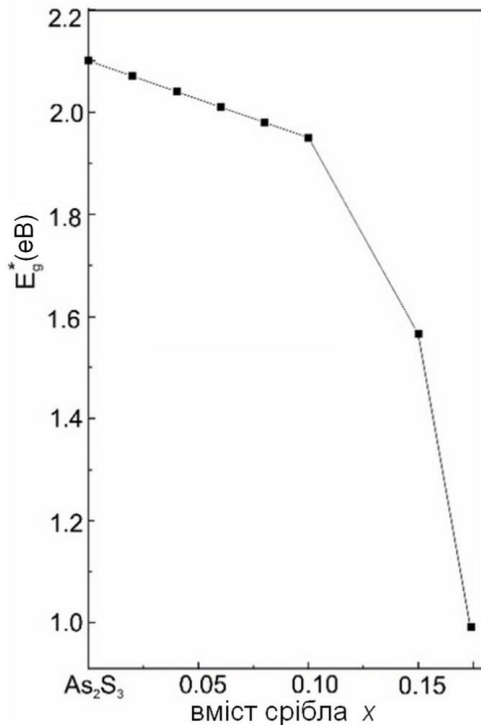


Рис. 6. Залежність оптичної ширини забороненої зони E_g^* від вмісту Ag у стеклах $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$.

У розрахунках поведінки показника заломлення стеклок $As_2S_3:Ag$ ми скористалися моделлю Тауца-Лоренца, в рамках якої було розглянуто систему "повітря-скло-шорсткість". Для досліджуваних стеклок задля врахування рівня легування сріблом оперували системою з подвійним базовим шаром (модель Тауца-Лоренца/Тауца-Лоренца+Друде). Використана нами модель зручна при проведенні еліпсометричних досліджень у стеклах для опису дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ поблизу краю оптичного поглинання.

Результати еліпсометричних досліджень дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ для стеклок $As_2S_3:Ag$ та залежність цього параметра при фіксованій довжині хвилі $\lambda=1$ мкм від вмісту срібла відтворено на рис. 7 і 8. Виявлена сильна дисперсійна залежність $n(\lambda)$ у короткохвильовій частині спектру (рис. 7) пов'язана з наближенням до краю власного поглинання, натомість спостережуване зміщення дисперсійних кривих корелює зі зміною E_g^* залежно від складу стеклок. Зі збільшенням вмісту Ag

спостерігалось нелінійне зростання показника заломлення. Вищий рівень легування спричинював загальне зростання показника заломлення внаслідок збільшення густини скла в силу присутності щоразу більшої концентрації Ag -збагачених фазових утворень.

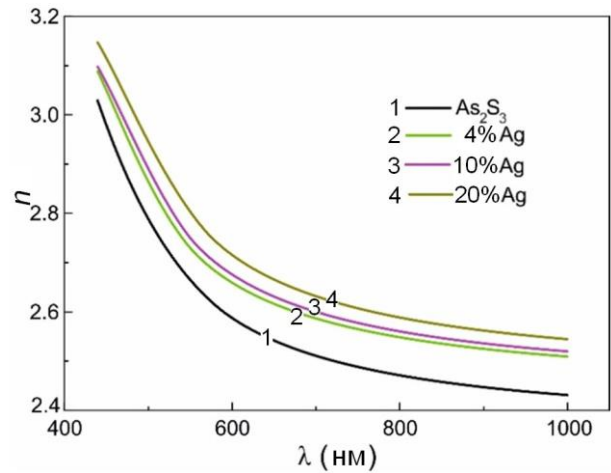


Рис. 7. Дисперсія показника заломлення $n(\lambda)$ у стеклах $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$.

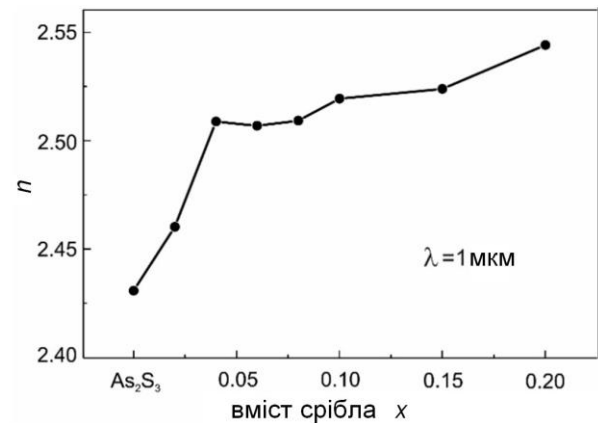


Рис. 8. Залежність показника заломлення на довжині хвилі $\lambda=1$ мкм від вмісту Ag у стеклах $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$.

При аналізі спектральної залежності показника заломлення n в стеклах $As_2S_3:Ag$ ми скористалися відомою одноосциляторною моделлю Вемпла-Ді Доменіко [45]. В її основі рівняння, яке визначає співвідношення між оптичними параметрами скла:

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_d^{WD} E_0^{WD}}{(E_0^{WD})^2 - (h\nu)^2}, \quad (2)$$

де E_0^{WD} – енергія власних коливань електронного осцилятора, а E_d^{WD} – дисперсійна енергія, залежна від структури і хімічного складу речовини. Параметр E_0^{WD} приблизно відповідає максимуму уявної частини діелектричної проникності, відтак його можна пов'язати з усередненою енергією переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Дисперсійна енергія E_d^{WD} відображає зв'язок між координаційним числом катіона N_c , валентістю аніона Z_a і числом ефективних валентних електронів N_v , які пов'язані з аніоном:

$$E_d^{WD} = b \cdot N_c \cdot N_v \cdot Z_a \quad (3)$$

де b – параметр, залежний від ступеня іонності зв'язку. Відомо, що для переважно іонних сполук $b = (0.26 \pm 0.04)$ еВ, а для ковалентних сполук $b = (0.37 \pm 0.04)$ еВ [46]. Параметр Z_a характеризує ступінь поляризації, тобто вплив низькоенергетичних фотонів на електронну систему, пов'язану з аніонами [46]. Очікувано введення срібла в скло As_2S_3 мало б збільшувати величину N_c , що має призвести до зростання дисперсійної енергії E_d^{WD} .

Рівняння (2) в загальних рисах правильно описує дисперсію показника заломлення n , обумовлену взаємозв'язком між n і E_g^* . Рівняння є цілком коректним при вивченні дисперсії n при не надто високому рівні оптичного поглинання [47, 48].

Розраховані для стекол $As_2S_3:Ag$ на основі моделі Вемпла–Ді Доменіко характеристичні параметри наведено в Таблиці 1. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Ag у склі $As_2S_3:Ag$ величина енергії одиночного осцилятора E_0^{WD} нелінійно зменшується. Енергія дисперсії E_d^{WD} в цьому випадку нелінійним чином зростає. Цей факт узгоджується з тим, що координаційне число катіона N_c помітно зростатиме при інкорпорації атомів Ag у скло As_2S_3 [49]. Водночас суттєвий рівень розупорядкування структури скла при високому вмісті Ag веде до більш похилого нахилу кривих $\alpha(h\nu)$ поблизу краю поглинання (рис. 4).

Взявши до уваги просте співвідношення $E_0^{WD} \approx 2,0 E_g^{WD}$ [49], ми підтвердили тенденцію зменшення ширини забороненої зони E_g^{WD} (Таблиця 1) при зростанні вмісту Ag у досліджених сполуках. Зменшення параметра E_g^{WD} виявилось не таким значним, як експериментально отримане зміщення краю оптичного поглинання для стекол $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ при $x \geq 0.10$ (рис. 6). Ми пов'язуємо це з характером їх фазової сепарації та збільшенням концентрації збагачених сріблом фазових включень.

Таблиця 1.

Параметри, визначені в рамках моделі Вемпла–Ді Доменіко для стекол $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ glasses

Sample	E_0^{WD} (eV)	E_d^{WD} (eV)	E_g^{WD} (eV)	n_0^{WD}	f_i^{WD}
As_2S_3	3.99	16.58	2.100	2.27	0.49
2% Ag	3.94	16.65	2.074	2.29	0.49
4% Ag	3.89	16.76	2.047	2.304	0.48
6% Ag	3.87	16.88	2.037	2.316	0.48
8% Ag	3.86	17.05	2.031	2.33	0.48
10% Ag	3.85	17.17	1.925	2.34	0.47
15% Ag	3.84	17.26	1.92	2.34	0.47
20 % Ag	3.83	17.29	1.915	2.35	0.47

Згідно з моделлю Вемпла–Ді Доменіко [45], величини статичного показника заломлення n_0^{WD} та ступеня іонності зв'язку f_i^{WD} для стекол $As_2S_3:Ag$ можна оцінити за допомогою таких рівнянь:

$$n_0^{WD} = \left[1 + \frac{E_d^{WD}}{E_0^{WD}} \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$f_i^{WD} = \left[\frac{E_0^{WD}}{E_d^{WD}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Нами виявлено, що статичний показник заломлення n_0^{WD} у стеклах $As_2S_3:Ag$ майже не змінюється в довгохвильовому діапазоні. При збільшенні вмісту срібла n_0^{WD} нелінійно зростає (Таблиця 1), однак його величина зазвичай менша в порівнянні з n , визначеним еліпсометричним способом на фіксованій довжині хвилі $\lambda = 1$ мкм (рис. 8). Ступінь іонності f_i^{WD} є практично незмінним у всьому дослідженому композиційному діапазоні.

Висновки

У статті представлено результати досліджень оптичних властивостей стекол $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), що були виготовлені методом однотемпературного синтезу на основі дозованих сумішей подрібненого скла As_2S_3 та колоїдних частинок срібла. Аморфну структуру нововиготовлених стекол було підтверджено рентгеноструктурним аналізом. Спектри оптичного поглинання та дисперсію показника заломлення стекол з різною концентрацією введеного срібла досліджено у видимому та ближньому інфрачервоному спектральних діапазонах. Показано, що форма цих спектрів в околі краю оптичного поглинання загалом відповідає правилу Урбаха, а збільшення вмісту срібла в стеклах веде до зміщення краю поглинання в довгохвильову область.

З використанням еліпсометричних вимірювань було досліджено дисперсію показника заломлення в стеклах $As_2S_3:Ag$ з різним вмістом срібла. Отримані результати проаналізовані в рамках одноосциляторної моделі Вемпла–Ді Доменіко. Розраховано параметри енергії осцилятора та усередненої енергії переходу електронів з валентної зони до зони провідності; ці параметри зменшуються зі збільшенням вмісту срібла у склі, натомість дисперсійна енергія (сила осцилятора) при цьому зростає. Виявлені розбіжності в експериментально встановлених композиційних залежностях оптичної ширини забороненої зони та показника заломлення на фіксованій довжині хвилі в порівнянні з відповідно розрахованими на основі моделі Вемпла–Ді Доменіко параметрами пояснюються характером мікроструктури стекол з високим вмістом срібла, де присутнє фазове розділення на збіднені і збагачені сріблом ділянки.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Національного фонду досліджень України («Передова наука в Україні», грант № 2023.03/0013)

Кришеник В.М. – Інститут електронної фізики НАН України, к.ф.-м.н., науковий співробітник відділу матеріалів функціональної електроніки;

Погодін А.І. – ДВНЗ «Ужгородський національний університет», к.х.н., старший науковий співробітник;

Філен М.Й. – ДВНЗ «Ужгородський національний університет», к.х.н., старший науковий співробітник; старший дослідник, доц. кафедри біології та хімії Закарпатського угорського інституту ім. Ф. Ракоці ІІ;

Войнарович І.М. – Інститут електронної фізики НАН України, к.ф.-м.н., старший науковий співробітник відділу матеріалів функціональної електроніки;

Поп М.М. – ДВНЗ «Ужгородський національний університет», к.ф.-м.н., доцент кафедри прикладної фізики;

Рубіш В.В. – Інститут електронної фізики НАН України, к.ф.-м.н., провідний інженер відділу квантової та плазмової електроніки;

Гомоннай О.В. – Інститут електронної фізики НАН України, д.ф.-м.н., проф., завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки.

- [1] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (Springer, 2021). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-69598-9>.
- [2] A. Zakery, S.R Elliott, *Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review*, J. Non-Cryst. Solids, 330, 1 (2003); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064>.
- [3] K. Shimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliott, *Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators*, Adv. Phys., 44(6), 475 (1995); <https://doi.org/10.1080/00018739500101576>.
- [4] T. Wagner, B. Zhang, M. Fraenkl, S. Valkova, R. Vala, T. Hrbek, *Metal-doped chalcogenides*. In: The world scientific reference of amorphous materials: Structure, Properties, Modeling and Main Applications, Vol. 1 – Structure, Properties, Modeling and Applications of Amorphous Chalcogenides, A.V. Kolobov, K. Shimakawa (Eds.) (World Scientific 2021) 593–649. https://doi.org/10.1142/9789811215575_0018.
- [5] B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson, *Chalcogenide photonics*. Nat. Photonics, 5, 141 (2011); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.309>.
- [6] L. Li, H. Lin, S. Qiao, Y. Zou, S. Danto, K. Richardson, J. D. Musgraves, N. Lu, J. Hu, *Integrated flexible chalcogenide glass photonic devices*, Nat. Photonics, 8, 643 (2014); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.138>.
- [7] V.M. Kryshenik, Yu.M. Azhniuk, V.S. Kovtunencko, *All-optical patterning in azobenzene polymers and amorphous chalcogenides*, J. Non-Cryst. Solids, 512, 112 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.019>.
- [8] B. Luther-Davies, *Integrated optics: flexible chalcogenide photonics*, Nat. Photonics, 8, 591 (2014); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.169>.
- [9] V. M. Kryshenik, *Dynamic photoinduced changes of optical characteristics and effect of optical memory in amorphous As-S film-based waveguides*, J. Non-Cryst. Solids, 585, 121528 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121528>.
- [10] P. Jean, A. Douaud, S. LaRochelle, Y. Messaddeq, W. Shi, *Silicon subwavelength grating waveguides with high-index chalcogenide glass cladding*, Opt. Express, 29(13), 20851 (2021); <https://doi.org/10.1364/OE.430204>.
- [11] B. Zhang, P. Zeng, Z. Yang, D. Xia, J. Zhao, Y. Sun, Y. Huang, J. Song, J. Pan, H. Cheng, D. Choi, Z. Li, *On-chip chalcogenide microresonators with low-threshold parametric oscillation*, Photonics Res., 9(7), 1272 (2021); <https://doi.org/10.1364/PRJ.422435>.
- [12] Y. Wang, S. Dai, *Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide glass fibers: a brief review*, Photonix, 2(1), 9 (2021); <https://doi.org/10.1186/s43074-021-00031-3>.
- [13] C.M. Schwarz, S.M. Kuebler, C. Rivero-Baleine, B. Triplett, M.Kang, Q. Altemose, C. Blanco, K.A. Richardson, Q. Du, S. Deckoff-Jones, J. Hu, Yifei Zhang, Y. Pan, C. Rios, *Structurally and morphologically engineered chalcogenide materials for optical and photonic devices*, J. Opt. Microsyst., 1(1), 013502 (2021); <https://doi.org/10.1117/1.JOM.1.1.013502>.
- [14] K.K. Suzuki, T. Baba, *Nonlinear light propagation in chalcogenide photonic crystal slow light waveguides*, Opt. Express, 18(25), 26675 (2010); <https://doi.org/10.1364/OE.18.026675>.
- [15] L. Wei, J. Qian, L. Dong, M. Lu, *Chalcogenide photonic crystals fabricated by soft imprint-assisted photodoping of silver*, Small, 16(19), 2000472 (2020); <https://doi.org/10.1002/sml.202000472>.
- [16] I. Anghel, A. Petris, , *Design of an all-optical tunable 2D photonic crystal in As₂S₃ film*, Opt. Commun, 574, 131247 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2024.131247>.
- [17] S. Y. Tee, D. Ponsford, C. L. Lay, X. Wang, X. Wang, D. C. J. Neo, T. Wu, Th Warintorn, J. C. C. Yeo, G. Guan, T.-C. Lee, M. Y. Han, *Thermoelectric silver-based chalcogenides*, Adv. Sci., 9(36), 2204624 (2022); <https://doi.org/10.1002/advs.202204624>.
- [18] M. Wuttig, H. Bhaskaran, T. Taubner, *Phase-change materials for non-volatile photonic applications*, Nat. Photonics, 11(8), 465 (2017); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.126>.
- [19] B. Gholipour, P. Bastock, C. Craig, K. Khan, D. Hewak, C. Soci, *Amorphous metal-sulphide microfibers enable photonic synapses for brain-like computing*, Adv. Opt. Mater., 3(5), 635 (2015); <https://doi.org/10.1002/adom.201400472>.
- [20] S.G. Sarwat, T. Moraitis, C.D. Wright, H. Bhaskaran, *Chalcogenide optomemristors for multi-factor neuromorphic computation*, Nat. Commun., 13(1), 2247 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29870-9>.

- [21] A.H. Elfarash, B. Gholipour, *Reconfigurable nanoionic and photoionic material and device platforms*, Adv. Phys., X 9(1), 2338285 (2024); <https://doi.org/10.1080/23746149.2024.2338285>.
- [22] A. Pradel, M. Ribes, 7 – *Ionic conductivity of chalcogenide glasses*, In: J.-L. Adam, X. Zhang (Eds.), Chalcogenide Glasses, (Woodhead Publishing 2014) 169–208. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.169>.
- [23] B. Gholipour, S. R. Elliott, M. J. Müller, M. Wuttig, D. W. Hewak, B. E. Hayden et al., *Roadmap on chalcogenide photonics*, J. Phys. Photonics, 5(1), 012501 (2023); <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ac9a91>.
- [24] K.O. Čajko, D.L. Sekulić, S.R. Lukić-Petrović, *Dielectric and bipolar resistive switching properties of Ag doped As–S–Se chalcogenide for non-volatile memory applications*, Mater. Chem. Phys., 296, 127301 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127301>.
- [25] M. Mitkova, Y. Sakaguchi, D. Tenne, S. K. Bhagat, T.L. Alford, *Structural details of Ge–rich and silver–doped chalcogenide glasses for nanoionic nonvolatile memory*, Phys. Status Solidi A, 207(3), 621 (2010); <https://doi.org/10.1002/pssa.200982902>.
- [26] Y. Murakami, M. Wakaki, S. Kawabata, *In-situ observation of photodoping phenomena in chalcogenide glass by spectroscopic ellipsometry*, Phys. Status Solidi C, 5(5), 1283 (2008); <https://doi.org/10.1002/pssc.200777797>.
- [27] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, S. N. Yannopoulos, *Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As–S glasses: Raman and SEM studies*, J. Non-Cryst. Solids, 355(37-42), 2010 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.070>.
- [28] M. Ohto, M. Itoh, K. Tanaka, *Optical and electrical properties of Ag–As–S glasses*, J. Appl. Phys., 77(3), 1034 (1995); <https://doi.org/10.1063/1.359581>.
- [29] A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Kuwata, A. Pradel, M. Ribes, *Microstructure of Ag_2S – As_2S_3 glasses*, Solid State Ion. 177(35-36), 3157 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.054>.
- [30] C. Holbrook, P. Chen, D. I. Novita, P. Boolchand, *Origin of conductivity threshold in the solid electrolyte glass system: $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$* , IEEE Trans. Nanotechnol., 6(5), 530 (2007); <https://doi.org/10.1109/TNANO.2007.905540>.
- [31] E. Bychkov, *Superionic and ion-conducting chalcogenide glasses: Transport regimes and structural features*, Solid State Ion., 180(6-8), 510 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.013>.
- [32] I.I. Shpak, I. Studenyak, O. Shpak, *Temperature dependence of the refractive index of vitreous alloys of the Ag–As–S system*, Phys. Chem. Solid State, 19(3), 234 (2018); <https://doi.org/10.15330/pcss.19.3.234-238>.
- [33] I.P. Studenyak, O.I. Shpak, M. Kranjčec, M.M. Pop, I.I. Shpak, P. Kisała, P. Panas, R. Romaniuk, U. Zhunissova, A. Ormanbekova, *Temperature studies of optical absorption edge in $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ ($x < 0.2$) superionic glasses*, Proc. SPIE 11581, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments 2020, 115810T, 220 (2020); <https://doi.org/10.1117/12.2580494>.
- [34] R. Zaiter, M. Kassem, D. Fontanari, M. Bokova, F. Cousin, T. Usuki, E. Bychkov, *Chemically-invariant percolation in silver thioarsenate glasses and two ion-transport regimes over 5 orders of magnitude in Ag content*, J. Non-Cryst. Solids, 584, 121513 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121513>.
- [35] M. Krbal, T. Wagner, T. Srba, J. Schwarz, J. Orava, T. Kohoutek, V. Zima, L. Benes, S. O. Kasap, M. Frumar, *Properties and structure of $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67})_{100-x}$ bulk glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 353(13-15), 1232 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.11.024>.
- [36] S. Stehlik, J. Kolar, M. Bartos, M. Vlcek, M. Frumar, V. Zima, T. Wagner *Conductivity in Ag–As–S (Se, Te) chalcogenide glasses*, Solid State Ion., 181(37-38), 1625 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.016>.
- [37] S. Stehlik, J. Kolar, H. Haneda, I. Sakaguchi, M. Frumar, T. Wagner, *Phase separation in chalcogenide glasses: the system $AgAsSSe$* , Int. J. Appl. Glass Sci., 2(4), 301 (2011); <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00065.x>.
- [38] I. Kaban, P. Jóvári, T. Wágner, M. Bartoš, M. Frumar, B. Beuneu, W. Hoyer, N. Mattern, J. Eckert, *Structural study of AsS_2 –Ag glasses over a wide concentration range*, J. Non-Cryst. Solids, 357(19-20), 3430 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.015>.
- [39] T. Kawaguchi, *A structural study of Ag-rich Ag–As–S glasses*, Jpn. J. Appl. Phys., 37(1R), 29 (1998); <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.29>.
- [40] T. Kawaguchi, S. Maruno, S. R. Elliott, , *Compositional dependence of the photoinduced surface deposition of metallic silver in Ag–As–S glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 211(1-2), 187 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00625-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00625-4).
- [41] M. Mitkova, Y. Wang, P. Boolchand, *Dual chemical role of Ag as an additive in chalcogenide glasses*, Phys. Rev. Lett., 83(19), 3848 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3848>.
- [42] A. Piarristeguy, R. Le Parc, M. Ramonda, R. Escalier, I. Grillo, G. J. Cuello, V. Cristiglio, A. Pradel, *Local vibrational and mechanical characterization of Ag conducting chalcogenide glasses*, J. Alloys Compd., 762, 906 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.280>.
- [43] J. Tauc, A. Menth, *States in the gap*, J. Non-Cryst. Solids, 8, 569 (1972); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- [44] A. Stronski, L. Revutska, A. Meshalkin, O. Paiuk, E. Achimova, A. Korchovyi, K. Shportko, O. Gudymenko, A. Prisakar, A. Gubanov, G. Triduh, *Structural properties of Ag–As–S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording*, Opt. Mater., 94, 393 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.016>.
- [45] S. H. Wemple, M. DiDomenico *Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials* Jr, Phys. Rev., B 3(4), 1338 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1338>.

- [46] J. M. González-Leal, *The Wemple–DiDomenico model as a tool to probe the building blocks conforming a glass*, Phys. Status Solidi, B 250(5), 1044 (2013); <https://doi.org/10.1002/pssb.201248487>.
- [47] O.I. Shpak, M.M. Pop, I.I. Shpak, I.P. Studenyak, *Refractometric studies of chalcogenide glasses in Ag–As–S system*, Opt. Mater., 35(2), 297 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.004>.
- [48] S.I. Vyatkin, O.N. Romanyuk, S.V. Pavlov, A. Kotyra, A. Mussabekova, *Offsetting and blending with perturbation functions*, Proc. SPIE 10808, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2018, 108082Y, 909 (2018); <https://doi.org/10.1117/12.2280983>.
- [49] K. Tanaka, , *Optical properties and photoinduced changes in amorphous As–S films*, Thin Solid Films, 66, 271 (1980); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90381-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90381-8).

V. M. Kryshenik¹, A. I. Pogodin², M. J. Filep^{2,3}, I. M. Voynarovych¹, M. M. Pop²,
V. V. Rubish¹, A. V. Gomonnai¹

Optical properties of As₂S₃:Ag glasses

¹*Institute of Electron Physics, Nat. Acad. Sci. Ukr., Uzhhorod, Ukraine, kryshenik@gmail.com*

²*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine*

³*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian Institute, Berehovo, Ukraine*

The paper describes the results of the studies of the effect of silver incorporation degree in newly synthesised Ag_x(As₂S₃)_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.2) glasses on their optical absorption edge, bandgap energy, and refractive index dispersion in the visible and near-infrared range. The obtained experimental dependences are analysed using a single-oscillator Wemple–DiDomenico model. The optical bandgap energy as well as the single oscillator energy is shown to decrease with the Ag content in the glass while the dispersion energy increases and the bond ionicity degree remains practically unchanged.

Keywords: amorphous chalcogenides, superionic glasses, absorption edge, refractive index.