

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ  
СТЕКЛООБРАЗНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ  $As_xS_{100-x}$** **И. И. Шпак<sup>\*</sup>, И. И. Росола, О. И. Шпак**

УДК 535.32

Ужгородский национальный университет,  
88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46, Украина; e-mail: shpak.univ@gmail.com

(Поступила 9 марта 2016)

Для стеклообразных сплавов системы  $As-S$  по разрезу  $As_xS_{100-x}$  ( $0 < x < 40$ ) в спектральном интервале 1—5 мкм при температурах 77—400 К определен температурный коэффициент показателя преломления  $dn/dT$ . Установлено, что в зависимости от состава и длины волны исследуемые стекла имеют отрицательные, нулевое и положительные значения  $dn/dT$ . С помощью одноосцилляторной модели проведен анализ спектральной и температурной зависимостей данного коэффициента.

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, температурный коэффициент показателя преломления, одноосцилляторная модель, полоса поглощения.

The temperature coefficient of refractive index  $dn/dT$  is determined for glassy alloys of the  $As-S$  system along the  $As_xS_{100-x}$  direction ( $0 < x < 40$ ) in the spectral interval of 1—5  $\mu\text{m}$  at temperatures of 77—400 K. The glasses in question are shown to take negative, zero and positive 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.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) широко применяются в оптоэлектронике и лазерной технике ИК диапазона [1, 2], в оптической записи информации [3, 4], волоконной оптике и оптической пирометрии [5], где существенны их рефрактометрические параметры, в том числе температурный коэффициент показателя преломления  $dn/dT$ . Использование ХСП и их сплавов для создания твердотельных оптоэлектронных, интегрально-оптических приборов и систем требует установления влияния внешних воздействий (температуры) на показатель преломления  $n$  применяемых материалов. Важную с прикладной точки зрения информацию можно получить при исследовании дисперсии и температурных зависимостей  $n$ , что дает возможность определять составы стекол с положительными, отрицательными и атермальными температурными приращениями  $n$ . Получение таких составов позволяет согласовать различные элементы оптических систем, критерием является равенство термоволновых аберраций.

В связи с разработкой новых источников мощных коротких световых импульсов проблема исследования температурной зависимости показателя преломления приобрела актуальность. При прохождении лазерного излучения через конденсированные среды в последних возникает дополнительная рефракция, связанная с нагревом вещества за счет поглощения энергии излучения. Это явление приводит в большинстве случаев к нежелательным нелинейным эффектам типа самофокусировки или дефокусировки [5]. Влияние температуры характеризуется термоволновой аберрацией:

$$W = \beta + \alpha(n-1), \quad (1)$$

где  $\beta = dn/dT$ ,  $\alpha$  — коэффициент линейного расширения. Исследование термооптического эффекта (изменения преломляющей способности оптических материалов при вариации температуры) необхо-

**THE DEPENDENCE ON TEMPERATURE OF THE REFRACTIVE INDEX OF GLASSY ALLOYS  
OF THE  $As_xS_{100-x}$  SYSTEM**

**I. I. Shpak<sup>\*</sup>, I. I. Rosola, O. I. Shpak** (Uzhgorod National University, 46 Pidgirna Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine; e-mail: shpak.univ@gmail.com)

димо, во-первых, для прогнозирования изменений характеристик соответствующих материалов в различных температурных условиях и, во-вторых, для нахождения связи термооптического коэффициента с типом химической связи и структурой вещества. Достижение в плавленом кварце минимально возможных фундаментальных оптических потерь 0.2 дБ/км на  $\lambda = 1.55$  мкм стимулировало исследование прозрачных в более длинноволновом диапазоне материалов, так как именно на эту область попадает абсолютный минимуме материальной дисперсии  $M(\lambda) = (\lambda/c)(d^2n(\lambda)/d\lambda^2) \rightarrow 0$  и оптических потерь ( $<10^{-2}$ — $10^{-3}$  дБ/км), который может быть достигнут в твердотельных материалах. К таким материалам относятся стеклообразные сплавы на основе системы As-S [4, 6, 7].

В настоящей работе приведены результаты исследования температурной зависимости показателя преломления  $n$  стекол системы  $As_xS_{1-x}$  ( $10 \leq x \leq 40$ ).

Использованы стекла, полученные по технологии, описанной в [8]. Стеклообразование в системе As-S имеет место в интервале концентраций мышьяка 5.4—45 ат.%, в котором идентифицированы два соединения  $As_2S_3$  и  $As_2S_5$  [7]. Стекла, полученные медленным охлаждением расплава, наиболее устойчивы к кристаллизации и используются в основном в волоконной оптике [3, 4, 7]. В данной работе изучаются стекла, полученные методом сплавления элементарных особо чистых компонентов в кварцевых ампулах, откачанных до  $10^{-4}$  мм рт.ст. Закалка расплава проведена на воздухе. С целью уменьшения механических напряжений ампулы отжигались в течение 60 мин при температурах, близких к температурам стеклования  $T_g$  соответствующих составов. Критерием стеклообразного состояния служили рентгеноаморфность и характерный раковистый излом образцов.

Измерения показателя преломления выполнены методом призмы в температурном интервале 77—400 К на установке и по методике [9]. Из синтезированных объемных образцов вырезаны плоскопараллельные пластины толщиной  $\sim 1$  мм. Использованы образцы-призмы с размерами преломляющих граней  $5 \times 10$  мм и углами между ними  $\sim 10$ — $15^\circ$ . Преломляющие углы призм определены на гониометре Г-1.5 производства ЛОМО. Температура измерена с помощью медь-константановой термопары с точностью  $\pm 0.5$  К. Точность величин ограничивается точностью измерения углов отклонения светового пучка при прохождении через призму, преломляющего угла призмы и температуры. Погрешность показателя преломления  $n$  во всей исследуемой спектральной области  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Дилатометрические измерения в интервале температур от комнатной до начала деформации сплавов проведены на вертикальном дилатометре с емкостным датчиком удлинения и измеряемым усилием  $< 0.3$  Н. Температура измерена хромель-алюмелевой термопарой. Измерительная ячейка позволяет проводить отсчет удлинения образца с погрешностью  $10^{-4}$  мм и определять коэффициент линейного расширения  $\alpha_L$  с погрешностью  $\pm 5$  %.

Для анализа зависимости  $n(T)$  используются эмпирические дисперсионные выражения, аналогичные выражениям Зельмейера или Лоренц—Лорентца [10, 11], где коэффициент  $dn/dT$  находится из температурных зависимостей собственных частот и дисперсионных параметров эквивалентных осцилляторов, или применяются соотношения, связывающие показатель преломления и ширину запрещенной зоны (в частности, правило Мосса [11], соотношения Уэмпла—Ди Доменико [12], оптико-рефрактометрическое соотношение [13] и т. д.). Нами температурная зависимость определялась через смещения края собственного поглощения, а влиянием вышележащих собственных резонансов пренебрегалось. Такой подход [14—16] позволяет дать в целом удовлетворительное качественное описание температурных зависимостей  $n(T)$  как для кристаллических, так и для аморфных полупроводников, в том числе определить знак  $dn/dT$  и оценить его величину с точностью в пределах порядка.

Из рис. 1 видно, что отношение  $dn/dT$  зависит от длины волны  $\lambda$  и в исследуемой спектральной области эта зависимость наиболее сильно выражена при  $\lambda < 1.5$  мкм. Для стекла состава  $As_2S_3$  параметр  $dn/dT$  при изменении длины волны вблизи  $\lambda \sim 1$  мкм меняет знак, а для остальных составов характерно его отрицательное значение. Кроме того, для всех составов наблюдается зависимость температурной производной показателя преломления от температуры:  $dn/dT$  растет с повышением  $T$ . Согласно [16], используя одноосцилляторную модель, коэффициент  $dn/dT$  для халькогенидных стекол в области, отдаленной от полос фононного поглощения, представим в виде суммы двух составляющих:

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{6\pi\chi_e}{n}\alpha - \frac{4\pi\chi_e}{n} \frac{1}{\omega_g} \frac{d\omega_g}{dT} \frac{1}{1 - (\omega/\omega_g)^2}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент линейного расширения;  $\chi_e$  — электронная поляризуемость;  $\omega_g$  — частота осциллятора. Первая составляющая возникает за счет изменения плотности стекла с температурой,

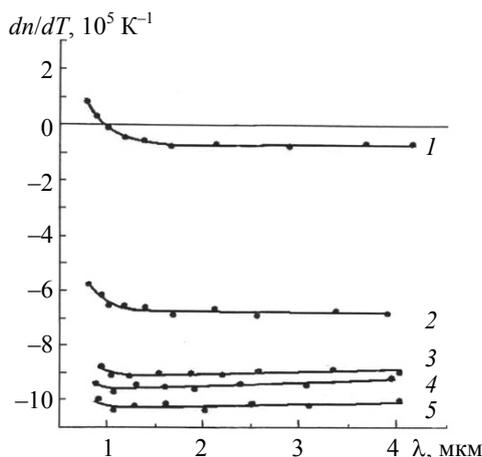


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента  $dn/dT$  стеклообразных сплавов  $As_{40}S_{60}$  (1),  $As_{30}S_{70}$  (2),  $As_{28}S_{72}$  (3),  $As_{25}S_{75}$  (4) и  $As_{20}S_{80}$  (5)

вторая — энергетической структуры стекла, т. е. величины  $\omega_g$ . С учетом того что параметр  $d\omega_g/dT$  принимает отрицательное значение, составляющие (2) имеют противоположные знаки. В видимой области спектра для стекол As-S преобладает первая составляющая. По мере приближения к полосам собственного поглощения ( $\omega \rightarrow \omega_g$ ) вторая составляющая возрастает и при определенной длине волны указанные составляющие приходят к равенству, т. е.  $dn/dT$  принимает нулевое значение. Для длин волн меньше некоторой предельной  $\lambda_0$  вторая составляющая определяет знак температурной производной  $n$ . Результаты показывают, что значение  $\lambda_0$  зависит от величины запрещенной зоны стекол: чем меньше  $\omega_g$ , тем больше  $\lambda_0$ . Среди исследуемых стекол только  $As_2S_3$  имеет значение  $dn/dT = 0$  и определенное нами  $\lambda_0 \sim 0.96$  мкм. Для остальных составов точки находятся вне исследуемой области спектра. Отрицательное значение  $dn/dT$  свидетельствует о доминирующей роли температурного изменения плотности стекол. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости термоволновой аберрации и коэффициента  $dn/dT$ .

Одноосцилляторная модель с качественной стороны хорошо объясняет экспериментальные результаты, с точки зрения же количественных расчетов данная модель дает удовлетворительные результаты только для  $\lambda_0 > 1.5$  мкм [15]. Величина  $\lambda_0$ , исходя из (2) и значения  $dE_g/dT$  [7, 13], в  $\sim 1.5$  раза меньше экспериментальной, т. е. вблизи области собственной полосы поглощения такая модель непригодна для количественных оценок. Проблема в том, что энергетическое состояние ХСП должно описываться с помощью нескольких осцилляторов с различными силами. Если в области, удаленной от полос собственного поглощения, осцилляторы можно заменить эквивалентным, то в менее удален-

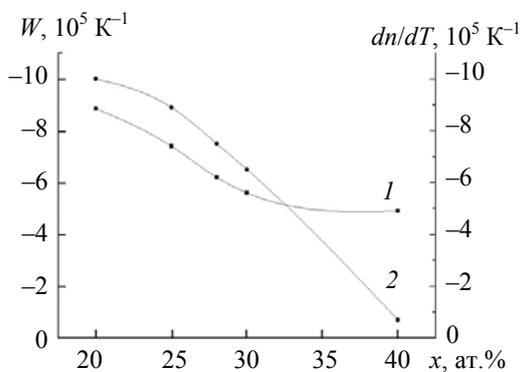


Рис. 2. Концентрационные зависимости термооптической аберрации  $W$  (1) и коэффициента  $dn/dT$  (2)

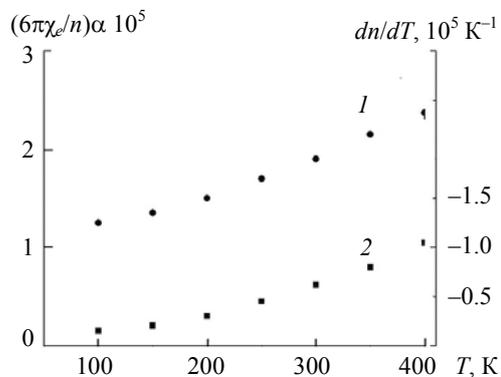


Рис. 3. Температурные зависимости  $(6\pi\chi_e/n)\alpha$  (1) и коэффициента  $dn/dT$  (2) для стекла  $As_{40}S_{60}$

ных областях необходимо учитывать все осцилляторы в отдельности. Для анализа зависимости  $dn/dT$  от  $T$  продифференцируем выражение (2). Пренебрегая ничтожно малым (для  $\lambda > 3$  мкм) вторым членом, получаем

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dn}{dT} \right) = \frac{d}{dT} \left( \frac{6\pi\chi_e}{n} \alpha \right). \quad (3)$$

Таким образом, зависимость  $dn/dT$  от  $T$  определяется зависимостью  $\alpha$  от  $T$  (учет зависимости  $n$  и  $\chi_e$  от температуры вносит ничтожно малые поправки). Кроме того, из равенства (3) следует, что температурные зависимости параметров  $dn/dT$  и  $6\pi\chi_e/n$  должны быть симбатны. На рис. 3 приведены указанные кривые при  $\lambda = 3$  мкм для экспериментальных  $\alpha$ . Выражение (3) непригодно для описания зависимости  $dn/dT$  от  $T$  для  $\lambda < 1$  мкм и особенно в точке  $\lambda_0$ , где  $d^2n/dT^2 \sim 0$ . При этом, если учитывать остальные члены, полученные при дифференцировании (2), значение  $dn/dT \sim 0$  можно получить лишь при  $\omega$ , очень близких к  $\omega_g$ . Это означает, что одноосцилляторная модель неприемлема для количественных оценок в спектральной области, близкой к полосам собственного поглощения, но с качественной стороны неплохо объясняет полученные результаты. Несмотря на ряд упрощений, сделанных при расчетах, соотношение (2) на основании этой модели удовлетворительно описывает зависимость  $dn/dT$  от  $\lambda$  и  $T$  в области прозрачности для стекол системы As-S и может быть использовано для определения данных зависимостей в случае других многокомпонентных стеклообразных халькогенидных полупроводников.

В зависимости от состава и длины волны в системе As-S можно получить стекла с отрицательными, нулевыми и положительными значениями  $dn/dT$ . Величина и знак температурной производной показателя преломления определяются изменением плотности с температурой (фотоупругим эффектом) и температурным изменением энергетической структуры стекла (электронной поляризуемостью). Показано, что температурно-спектральную зависимость показателя преломления стеклообразных сплавов системы As-S можно удовлетворительно объяснить в рамках одноосцилляторной модели. Однако указанная модель неприемлема для количественных оценок в спектральной области, близкой к полосам собственного поглощения.

- [1] **К. К. Шварц.** Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках, Рига (1896)
- [2] **A. Zakery, S. R. Elliot.** J. Non-Cryst. Sol., **330** (2003) 1—12
- [3] **J. Pedlikova, J. Zavadil, O. Prochazkova, D. Lezal.** J. Optoelectron. Adv. Mater., **9**, N 6 (2003) 1679—1682
- [4] **J. Teteris, M. Reifelde.** J. Optoelectron. Adv. Mater., **5**, N 5 (2006) 1355—1360
- [5] **А. В. Мезенов, Л. Н. Сомс, А. И. Степанов.** Термооптика твердотельных лазеров, Ленинград, Машиностроение (1986)
- [6] **И. Шпак, З. Гадьмаши, И. Росола.** Физика и химия стекла, **27**, № 6 (2001) 796—799
- [7] **С. В. Свечников, В. В. Химинец, Н. И. Довгошей.** Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике, Киев, Наукова думка (1992)
- [8] **Г. З. Виноградова.** Стеклообразование и фазовые превращения в халькогенидных системах, Москва, Наука (1984)
- [9] **П. П. Пуга, Д. Ш. Ковач, В. А. Зубань, А. Н. Борец.** Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника, Ужгород (1984) 43—47
- [10] **С. С. Бацанов.** Структурная рефрактометрия, Москва, Высшая школа (1979)
- [11] **Т. Мосс.** Оптические свойства полупроводников, Москва, Иностран. лит. (1961)
- [12] **S. H. Wemple.** Phys. Rev. B, **7**, N 8 (1973) 3767—3777
- [13] **А. Н. Борец.** УФЖ, **25**, № 4 (1980) 680—684
- [14] **Л. Г. Айо, Г. С. Горбунова, В. Ф. Кокорина, В. В. Мельников.** ОМП, № 11 (1986) 36—38
- [15] **В. Б. Богданов, А. Н. Пихтин, В. Т. Прокопенко, А. Д. Яськов.** ФТП, **16**, № 3 (1988) 454—469
- [16] **Y. Tsay, V. Vendov, S. S. Mitra.** Phys. Rev. B, **8**, N 11 (1973) 2688—2694