

**О.В. Стронський, Г.М. Тельбіз<sup>1</sup>,  
П.Ф. Олексенко**

## **ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ. Частина I (огляд)**

Розглянуто сучасний стан розвитку методик синтезу і методів одержання морфологічних відмін (волокна, тонкі плівки, нанокристали, композити) халькогенідних безкисневих стекол та факторів, що спричиняють їх практичне застосування. 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. Розглянуто перспективні напрямки прикладного застосування синтезованих матеріалів, зокрема, як антивідбивні покриття, хімічну сенсоріку, теплобачення, нелінійну оптику, фотоніку тощо.

**Ключові слова:** халькогенідні склоподібні напівпровідники, методи, синтез, тонкі плівки, властивості, практичні застосування.

### **1. ВСТУП**

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (або халькогенідні стекла) — це група неорганічних склоподібних матеріалів, які завжди містять один або більше халькогенідних елементів: S, Se або Te, але без O, у поєднанні з більш електропозитивними елементами, такими як As і Ge, а також P, Sb, Bi, Si, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, Ag, лантаніди і Na. Халькогалогенідні стекла додатково містять галогенні елементи та TeX-стекла (X — галоген). Халькогенідні стекла у загальному випадку є менш жорсткими, більш слабо зв'язаними матеріалами, ніж оксидні. У них можуть утворюватися як гетерополярні (наприклад, Ge—S), так і гомополярні (наприклад, S—S, Ge—Ge) зв'язки. Таким чином, елементи скла можуть містити нестехіометричну кількість халькогену та надлишкові атоми S і Se, можуть утворювати ланцюжки та кільця. Хімічне зв'язування матриці зазвичай направлене та ковалентне, галогени діють як замикальні елементи ланцюгів або сіток. Халькогенідні стекла є напівпровідниками і добре пропускають в ІЧ-області й завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям мають різноманітні області практичних застосувань [1—7]. Тут описано основні методи виготовлення халькогенідних стекол, розглянуто їх оптичні, термічні та інші властивості, а також наведено сучасні можливі області практичних застосувань.

Порівняно з оксидними стеклами, халькогенідні стекла складаються з більших, важчих атомів, у яких близькі електронегативності (1,8—2,5). Це визначає деякі з їх характеристик. Високі атомні маси та електронна поляризованість зумовлюють низьку енергію фононів і високі показники заломлення, тому у стекол 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 [8—11]. Крім того, вони також мають широкі області склування, навіть такі, що включають нестехіометричні концентрації халькогенів, і це дає змогу керувати хімією стекол і змінювати властивості, щоб задовольнити технічні вимоги. Інтенсивними дослідженнями властивостей ХСН було відкрито багато явищ, серед них: фотокристалізація та фотоаморфізація, фотопластичність, фотопотемнення та фотопросвітлення, фо-

толегування, селективне травлення та ін. [12, 13]. Повідомлення про запис зображень із використанням тонких шарів склоподібних напівпровідників наведені у працях [12, 13]. Відкриті ефекти (явища) «фотографічної чутливості тонких напівпровідникових шарів» (за термінологією авторів) [12] та «фотографічної чутливості тонких шарів напівпровідника та металу» [13] 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 [14, 15]. 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 [16, 17]. Для повноти картини різноманіття фотоіндукованих явищ у ХСН слід навести фотоіндуковану кристалізацію та аморфізацію [18, 19], фотоіндуковану плинність [20], анізотропний оптомеханічний ефект [21], фотостимульовану зміну розчинності [22]. 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 хвилеводних каналів [5, 11]. Останнім часом інтенсивно досліджуються нелінійні оптичні властивості ХСН [7]. 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  $As(S_{1/2})_3$ . 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  $\text{As}_2\text{S}_3$ )

ки 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  $\text{As}$  та дванадцять атомів  $\text{S}$  [23]; 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  $3,46$  г/см<sup>3</sup>, температура плавлення —  $583$  К [23].

Для склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  реалізується структура, подібна до наведеної на рис. 2, б, в якій основні структурні одиниці можуть зв'язуватися безпосередньо через атоми  $\text{S}$ . При цьому, на відміну від кристалічної модифікації, утворюються нерегулярні кільця різного розміру.

Для опису структури халькогенідних стекел використовували різні моделі. В моделі сітки з випадковими ковалентними зв'язками [26] вважається, що розподіл типів зв'язків (на прикладі стекел складу  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$ ) є статистичним та визначається координаційними числами  $N_a$  та  $N_b$  і відносними концентраціями  $x$  та  $1-x$  атомів типу відповідно  $\text{A}$  та  $\text{B}$ . Модель випадкової ковалентної сітки припускає можливість утворення зв'язків типу  $\text{A}-\text{A}$ ,  $\text{B}-\text{B}$  та  $\text{A}-\text{B}$  для будь-яких складів, окрім  $x = 0$  та  $x = 1$ . При такому підході не враховуються відносні енергії зв'язків.

Структуру стекел  $\text{As}-\text{S}$  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

Найвідоміший модельний об'єкт у системі  $\text{As}-\text{S}$  — трисульфід арсену —  $\text{As}_2\text{S}_3$ . У кристалічному стані він зустрічається в природі у вигляді мінералу ауріпігменту (рис. 1) [23—25]. 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  $\text{As}$ . Міжатомні відстані  $\text{As}-\text{S}$  мало розрізняються. Сильні ковалентні зв'язки

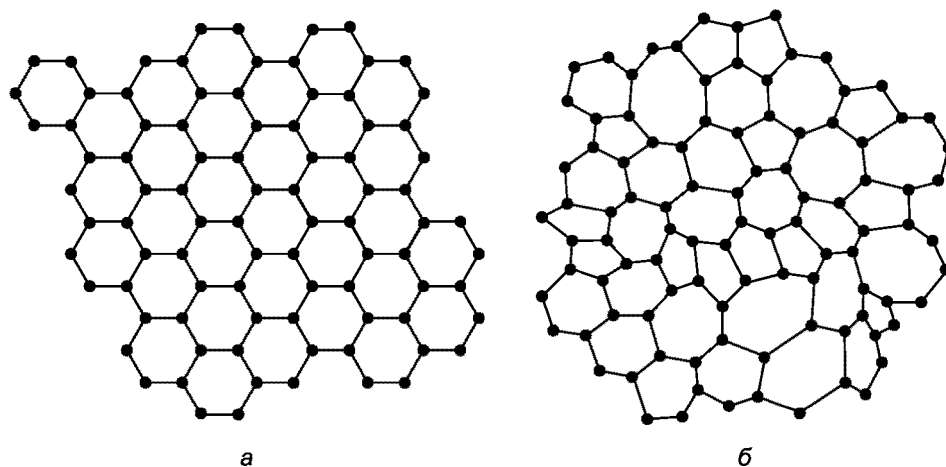


Рис. 2. Схематичне зображення кристалічних (а) і аморфних (б) структур

оточуючими  $8 - N$  атомами ( $N$  — валентність даного атома). Для сполуки типу  $A_xB_{1-x}$  у моделі хімічно впорядкованої сітки вважається, що з усіх можливих зв'язків (A—A, B—B, A—B) гетерополярний зв'язок A—B є найсильнішим та найвірогіднішим. 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 стекел часто використовується середнє координаційне число  $\bar{m}$ , яке визначається співвідношенням

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

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

Співвідношення між середнім координаційним числом (MCN), топологією сітки і фізичними властивостями стекел досліджували багато авторів [27—30]. У праці [28] показано існування фазового переходу при MCN = 2,4, який забезпечує перколяційний поріг між «м'якою» (floppy) сіткою і «жорсткою» (over-constrained) фазою. У [29] продемонстровано, що існує другий фазовий перехід при MCN = 2,67, який являє собою топологічну зміну між дво- і тривимірною «напруженою жорсткою» фазою. У [30] зауважено існування «проміжної» фази — самоорганізованої сітки, що характеризується нульовим незворотним тепловим потоком у вимірюваннях з використанням температурно-модульованої диференціальної сканувальної калориметрії. Ці моделі підтримуються експериментальними дослідженнями. Прикладом є велика область склоутворення системи Ge—As—Se, в якій переходи спостерігалися для густини, модуля пружності, показника заломлення і забороненої зони [27—29, 31].

Якщо атоми в неперервній випадковій сітці мають менше або більше число зв'язків ніж очікується від їх валентностей, то сітка буде містити координаційні дефекти [32]. 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 стекел 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  $As(S_{1/2})_3$ , пов'язаних між собою безпосе-

редньо 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  $GeS_2/GeSe_2$  і  $As_2S_3/As_2Se_3$  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 стекел 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 стекел на основі Ge.

Ще однією важливою властивістю цих стекел, зумовленою їх структурним різноманіттям, є чутливість цих стекел 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 стекел. Ці зміни можуть бути постійними, метастабільними (реверсивними при відпалі) або реверсивними (релаксація до початкового стану через деякий час) [2, 3], і відбуватися через багато механізмів з різними масштабами часу.

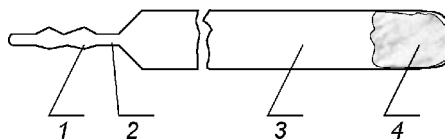
## **2. ВИГОТОВЛЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ ТА ПЛІВОК**

**2.1. Масивні стекла.** Основні методи синтезу халькогенідних стекел досить детально розглянуто в [2—3, 33—34]. Методи отримання високочистих оптичних кварцових стекел 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 стекел, таких як халькогеніди, але вони були здебільшого невдалими. Для синтезу халькогенідних стекел 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 під'єднання до вакуумного пристрою. Форму такої ампули зображено на рис. 3. Для забезпечення стабільних умов технології в ампулах слід створювати однакове розрідження.

Порції (наважки) халькогенідних стекел можуть створювати високий тиск пари, розплави можуть мати високу в'язкість, 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 оксидації (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 стекл.

Кварцові ампули повинні мати малий вміст гідроксидів. Їх поверхні потрібно протравити фтороводновою 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  $500^{\circ}\text{C}$ ) перед тим як вкладати наважку. Різниці тисків пари забрудників і компонентів наважки можна позбутися, нагріваючи її у вакуумі (табл. 1). Наприклад, сульфур можна очистити від  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  та  $\text{SO}_3$ . Наважку можна ще більше очистити з використанням 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  $2 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>, відкачаним за кімнатної температури, може генерувати тиск приблизно 6 МПа при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Якщо ампула розіб'ється (трісне) при  $1000^{\circ}\text{C}$ , 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 стекл 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 Si, Al і  $\text{La}_2\text{S}_3$ , атакують кварц за підвищених температур. Для розплавів, що містять  $\text{La}_2\text{S}_3$ , на внутрішність кварцової ампули наносять шар вуглецю.

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

**2.2. 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 стекл (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 стекл, що об-

Т а б л и ц я 1. Тиск парів елементів і їх оксидів

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Тиск парів, мм рт. ст.					
	As	$\text{As}_2\text{O}_3$	Se	$\text{SeO}_2$	Te	$\text{TeO}_2$
300	0,12	49,2	0,24	200	10	0,005
600						

межує їх використання довжинами оптичного волокна (метри). Найбільше значення відповідає рівню  $23 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$  (на довжині хвилі  $2,3 \text{ мкм}$ ) [35]. Більш типові значення втрат належать діапазону  $100\text{—}200 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$  [10, 36, 37], що пояснюється поглинанням домішок та розсіюванням від мікроскопічних пухирців і фрагментів кварцу, що диспергуються у склі в процесі плавлення [38].

Чистота є дуже важливою для покращання можливостей халькогенідних стекел. Недистильовані елементарні складові «високочисті» матеріали часто містять певні рівні кисню, карбону або водню [39, 40] з піками поглинання цих домішок в області  $1,4\text{—}14,9 \text{ мкм}$  [41]. Зменшити рівні домішок можна різними способами: тепловою обробкою (відпалом) у вакуумі для видалення поверхневих оксидів [42]; хімічною дистиляцією з кисневим гетером [43]; обробкою галогенних даних телуру [44]; обробкою реакційною хлорною атмосферою [45]; динамічним піролізом [40]; високотемпературною оксидацією для очищення сірки [46]. Все це дає змогу зменшити рівні вмісту домішок і суттєво поліпшити пропускання в ІЧ-області.

Для виготовлення оптичних волокон з халькогенідних стекел використовувалися різні підходи [36, 47—49]; найчастіше «метод подвійного тиглю» [48]. Заготовки, придатні для отримання оптичних волокон, були також отримані методом екструзії, оскільки це призводить до низької шорсткості поверхні і, отже, знижує втрати на розсіювання [49]. Халькогенідні фотонно-кристалічні волокна можуть бути привабливою альтернативою традиційним структурам волокон, оскільки вони можуть бути виготовлені зі скла одного складу [50, 51]. Такі волокна виявилися ефективними для передачі високопотужного випромінювання  $\text{CO}_2$  лазера для хірургічних застосувань [52]. Застосування халькогенідних оптичних волокон в сенсоріці, передачі інформації і т. п. наведено в [53].

**2.3. 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 в 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 легкість 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 уможливорює 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 багатоконпонентних 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 свіжонапилених плівок, яка суттєво відрізняється від структур вихідних стекол. Окрім цього, треба враховувати, що склад отриманих плівок також може відрізнитися 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<sup>-1</sup>). 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 тріступеневим 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 об-

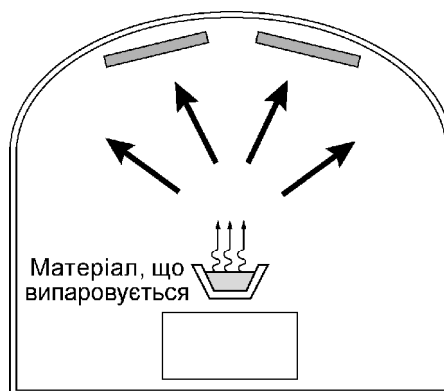


Рис. 4. Схема системи термічного нанесення. У разі термічного нагрівання через човник пропускають струм, що нагріває човник із склою до потрібної температури



робки 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, покрити підкладку «м'яко випікають», помістивши її у пічку або на 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  $\sim 1$  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 [54–56]. У працях [57–59] 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 [60, 61].

### 3. ХАЛЬКОГЕНІДНІ СТЕКЛА ЯК НАНОМАТЕРІАЛИ

Наноколоїдам з халькогенідних стекол останнім часом приділяється значна увага [62–65]. Підсилення локального поля наночастинки у колоїдних суспензіях призводить до відкриття нових цікавих властивостей напівпровідникових наночастинок. Колоїдні розчини знайшли застосування завдяки їх швидкому відгуку і великим оптичним нелінійностям. Серед різноманітних методів отримання розчинів з наночастинками найпопулярнішими є хімічний метод і метод лазерної абляції. Інтерес до синтезу, характеристикації і застосування колоїдних квантових точок суттєво зріс завдяки сильним залежностям їх оптичних і електронних властивостей від розміру частинок. Окрім цього, вартою уваги є залежність оптичних нелінійностей від розміру напівпровідникових наночастинок. У праці [62] для отримання колоїдного водного розчину  $As_2S_3$  використовували метод абляції. Для отриманих наноколоїдних частинок було досліджено їх нелінійно-оптичні властивості: нелінійний показник заломлення —  $7,5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ ; нелінійний коефіцієнт поглинання —  $1 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$ . Хоча для таких зразків характерна висока оптична нелінійність, у розчині спостерігалася старіння (релаксація) із-за спонтанної кластеризації частинок, тому потрібно віднайти способи стабілізації.

Структурні і оптичні властивості халькогенідних наноколоїдних частинок, отриманих розчином у різних органічних розчинниках, було досліджено в працях [57–61, 66]. У [66] повідомлялося про використання наноколоїдних частинок  $Ge_{23}Sb_7S_{70}$  у квантовокаскадних лазерах. Фоточутливість халькогенідного покривного шару застосовували для настроювання в межах 30 нм, з використанням протравлених розподілених решіток Брега в покривному шарі. Такі лазери мають велику потужність і працюють за кімнатної температури, що робить можливим їх застосу-

вання в середньому ІЧ-діапазоні, де знаходяться характерні смуги атмосферних газів.

З використанням наноколоїдних частинок  $As_{30}S_{70}$  було отримано фотоннокристалічні структури — опали та інверсні опали [67].

Композити на основі халькогенідних стекел як нові матеріали є перспективними для різноманітних застосувань у фотоніці, зокрема завдяки їх високим нелінійно-оптичним характеристикам. Багатошарові тонкоплівкові структури на основі халькогенідів з високими значеннями показника заломлення є привабливими для підбору оптимальних умов функціонування [68, 69]. Існують певні проблеми з використанням халькогенідних стекел в інтегральній оптиці, які пов'язані з їх токсичністю, високим коефіцієнтом термічного розширення, старінням і т. п. Ці проблеми можна вирішити, використовуючи композитні плівки на основі халькогенідних стекел і полімерів. В працях [70—77] було показано, що наноккомпозити на основі халькогенідних стекел і полімерів дають змогу проводити оптимізацію чутливості, поліпшувати стабільність реєстраційного середовища, вирішувати проблеми, які пов'язані з екологічними вимогами, спрощувати технологію їх виготовлення і т. п.

#### 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Висока прозорість халькогенідних стекел (область пропускання — 2—25 мкм) робить їх привабливими для використання в ІЧ-області [2, 3, 5]. Важливе значення для застосувань мають значення показників заломлення ХСН, зокрема сульфідних, селенідних та телурідних стекел, 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 від сульфідів ( $As_2S_3$ : значення  $n$  на 3 мкм дорівнює 2,395) до селенідів ( $As_2Se_3$ : значення  $n$  на 8 мкм дорівнює 2,7840) і телурідів. 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 стекел Ge—As—Se [20]. 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 стекел у системі Ge—As—S маємо аналогічні результати. Залежність пропускання стекел у спектральному інтервалі 2,5—13 мкм наведено на рис. 5 [78].

Фотоіндуковані явища, хоча б деякі з них, спостерігаються в халькогенідних стеклах [2—5, 12—22, 79, 80]. Під дією світла можуть відбуватися процеси фотокристалізації, фотополімеризації, фоторозкладу (наприклад, утворення As—As-зв'язків, кластерів у склі  $As_2S_3$ ), фотоіндуковані морфологічні зміни (наприклад, фотостиснення), фотовипаровування, фоторозчинення 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.

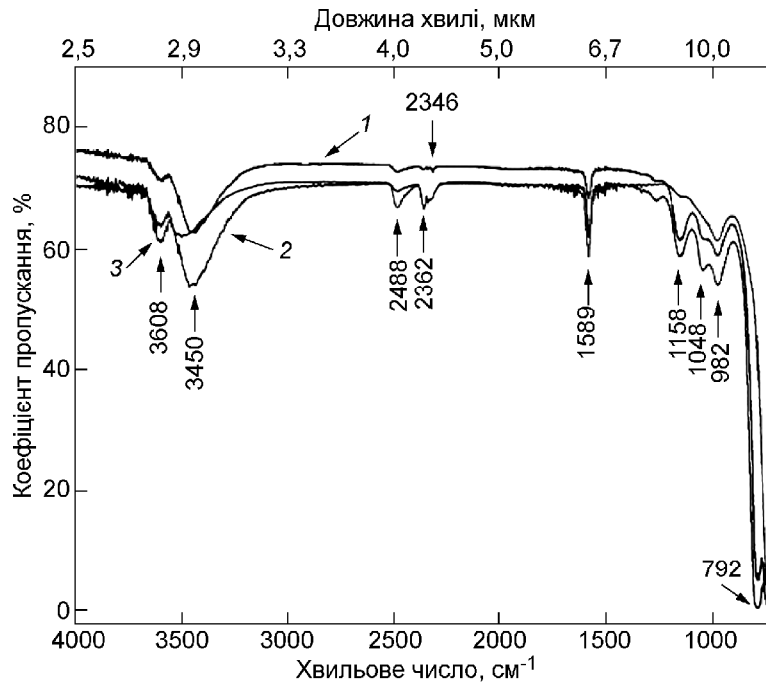


Рис. 5. Спектри пропускання стекел: 1 –  $\text{As}_2\text{S}_3$ ; 2 –  $\text{As}_2\text{S}_3 + 0,5\% \text{Cr}$ ; 3 –  $\text{As}_2\text{S}_3 + 1\% \text{Cr}$

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.

## 5. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ І ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ

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 [81, 82] 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 [81], 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 метастабіль-

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

ного стану рівноваги. Проте повільне охолодження також збільшує імовірність кристалізації.

Хоча температурна залежність об'єму твердого тіла дає первинну інформацію про процеси, що преваюють 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 охолоджуваного скла раніше, ніж для скла, що повільно охоло-

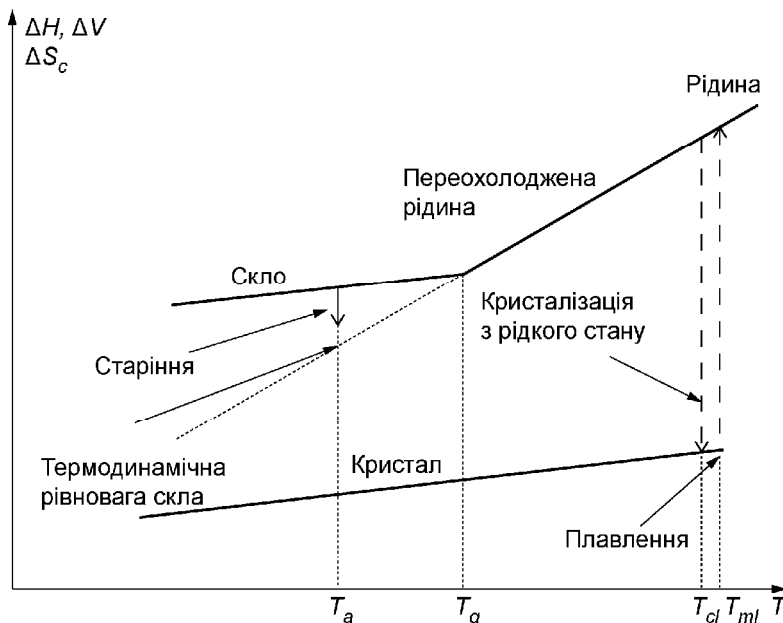
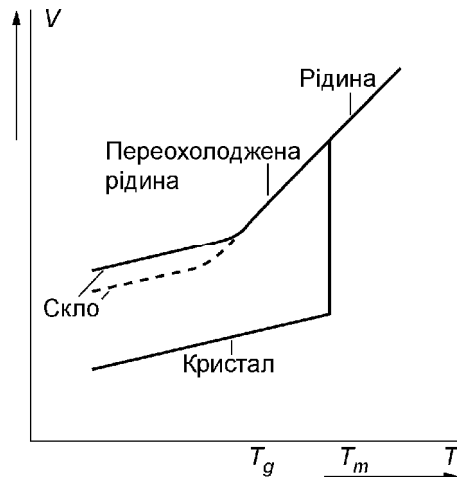


Рис. 7. Процеси релаксації в стеклах

джується. Тому метастабільна структура швидше загартованого скла більш нагадуватиме рівноважну рідину за вищої температури.

Така зміна структури, спричинена швидкістю закалювання, часто характеризується фіктивною температурою скла ( $T_f$ ), яку можна визначити як температуру, за якої у цього скла буде така сама структура, як і в «переохолодженій» рідині. 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  $\tau$  визначається рівнянням релаксації:

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

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

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

де  $\eta$  — 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  $\tau_0$  — структурно залежний предфактор;  $R$  — стала ідеального газу;  $\Delta H^*$  — 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 стекел, які враховують цей ефект, не будуть розглядатися. Це важливо, оскільки ХС мають 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, кожен тривалістю  $\Delta t$ ,

$$\Delta t = \frac{(T_2 - T_1)}{qN}, \quad (5)$$

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  $\tau$  пропорційний часу спостереження  $\Delta t$ , тобто

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

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

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

Можна записати співвідношення між змінами спостережуваної  $T_g$  як функції експериментальної швидкості нагрівання, що використовується 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 стекел. 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, із-за процесів 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 стекел, 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 ста-

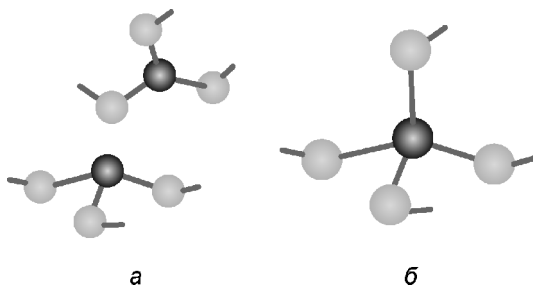


Рис. 8. Структурні елементи халькогенідних стекел  $\text{As}_2\text{S}_3$  (а) та  $\text{GeS}_2$  (б)

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

Скло або аморфне тверде тіло є таким само 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 (див. 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 кристалічному твердим тілам. Основною структурною одиницею для стекел  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) є піраміда  $\text{As}_2\text{S}_{3/2}$  ( $\text{AsSe}_{3/2}$ ) (рис. 8, а), а для стекел  $\text{GeS}_2$  ( $\text{GeSe}_2$ ) — тетраедр (рис. 8, б). Нестехіометричними структурними одиницями, характерними для першого випадку, є структурні одиниці зі збагаченими вмістом арсену та сульфуру селену — кільця сірки  $\text{S}_8$ , структури  $\text{S}_n$  і т. п.

## 6. 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 [82].

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

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

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) тривимірна мода росту і стала швидкості 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  $E_f$  і частоти спроб  $\nu_i$ :

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

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  $\Delta G_c$  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  $E_{total}$ :

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

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 «переохоложену» 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  $\eta$  і коефіцієнт дифузії. До температур  $T_g$  матеріал «заморожується» в так званому ізоконфігураційному стані. Звідси в ньютонівському режимі в'язкого потоку температурну залежність  $\eta$  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 відображують 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  $T_g$ .

Для вказаної композиції халькогенідного скла унаслідок зростання відносної атомної маси халькогена або його вмісту у склі зменшується середня сила зв'язку і, таким чином,  $T_g$ . На прикладі стекел Ge—As—Se—Te показано реалізацію таких тенденцій (табл. 3). Отже,  $T_g$  зменшується, коли рівень Se зростає за рахунок Ge або As і коли Te заміщується Se. Додавання галогенів, які діють як термінатори сіток, зменшує  $T_g$  і збільшує термічний коефіцієнт розширення.

Стекла з композиційного розрізу Ga—La—S базуються на більш іонному зв'язуванні, ніж більшість інших халькогенідних стекел, і їх характеристичні температури є дуже високими. Багато теплових даних стосовно халькогенідних стекел було отримано з тестування різних топологічних моделей. Було виміряно:  $T_g$  для стекел As—Al—Te, Ge—In—Se, Ge—Ga—Se і Ge—Sb—As—Se—Te; ТЕС для Ge—Se—Te і дані щодо термічної дифузії для As—Se—Te.

Т а б л и ц я 2. Значення енергії активації для в'язкого потоку вище від  $T_g(E_a)$  та ізо-конфігураційної в'язкості  $E_\eta$  для трьох фазозмінних складів

Склад	$E_u$ , eВ	$E_\eta^a$ , eВ	$T_M$ , К	$T_g$ , К
AgInSbTe	2,90 ± 0,05	1,33 ± 0,09	810	430
Ge <sub>4</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>5</sub>	2,74 ± 0,03	1,94 ± 0,09	958	445
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	2,35 ± 0,05	1,76 ± 0,05	903	405

Т а б л и ц я 3. Термічні властивості деяких складів ХСН

Система	$T_g$ , °С	ТЕС × 10 <sup>6</sup> , °С <sup>-1</sup>	Система	$T_g$ , °С	ТЕС × 10 <sup>6</sup> , °С <sup>-1</sup>
Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>	361	11,7	Ge <sub>30</sub> As <sub>13</sub> Se <sub>37</sub> Te <sub>20</sub>	285	12,9
Ge <sub>30</sub> As <sub>10</sub> Se <sub>60</sub>	345	13,7	Ge <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	368	14,7
Ge <sub>10</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>50</sub>	222	20,9	(Ge <sub>30</sub> S <sub>70</sub> ) <sub>90</sub> I <sub>10</sub>	285	28,2
Ge <sub>10</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>70</sub>	159	24,8	(Ge <sub>30</sub> S <sub>70</sub> ) <sub>80</sub> I <sub>20</sub>	189	68,3
Ge <sub>30</sub> As <sub>13</sub> Se <sub>47</sub> Te <sub>10</sub>	308	13,2	GaLaS	550	—

Залежності в'язкості/температури для халькогенідних стекел є пла-кiшими, нiж для важких фтористих стекел, i верхня температурна межа робочої областi може варiюватися початком роздiлення фаз. Температурний коефiцiєнт в'язкостi було описано залежнiстю типу Фогеля—Фулхера, яку часто застосовують для оксидних систем. Унаслідок додавання галогену збiльшується крихкiсть розплаву. Було запропоновано метод для передбачення залежностей в'язкiсть—температура понад  $T_g$  для деяких галогенiдних i оксидних стекел. Було продемонстровано справедливiсть кореляцiї мiж шириною областi склування (вимiряної з використанням диференцiальної сканувальної калориметрiї або диференцiального термiчного аналізу при нагрiваннi) i активацiйної ентальпiї для зсувної в'язкостi.

Зауважимо, що для практичних застосувань у нелiнійнiй оптицi, елементах логiки оптичного комп'ютера важливим є забезпечення стабiльностi стекел при робочих потужностях свiтлового випромiнювання. В цьому сенсi дослiджуються процеси старiння халькогенiдних стекел пiд дiєю рiзних зовнiшнiх чинникiв [83—87]. Важливу iнформацiю про дефектну структуру i оцiнки розмiрiв нанопорожнин у халькогенiдних стекел можна отримати з використанням методiв позитронної анигiляцiйної спектроскопiї [88].

## 7. ЗАСТОСУВАННЯ

Халькогенiднi стекла використовують як ксерографiчнi i термопластичнi середовища, неорганiчнi фоторезисти i голографiчнi середовища, оптичнi фiльтри та сенсори, тонкоплiвковi хвилеводи нелiнійнi елементи i т. п. [2—7, 11]. Були розробленi сульфiднi та селенiднi стекла, а також селенiд-телуриднi стекла для оптичних компонент у далекiй IЧ-областi. Застосування в IЧ-оптицi включає керування енергiєю, теплове виявлення несправностi, контроль електронних схем, контроль температури i нiчне бачення. Значна увага придiлялася виготовленню IЧ-волокон з ультрамалими втратами для телекомунiкацiйної передачi сигналiв i конкуренцiї з кварцовими оптичними волокнами [9, 10, 89—94]; але теоретичний мiнiмум втрат халькогенiдних оптичних волокон для середнього IЧ-дiапазону, iмовiрно, обмежується значеннями  $> 10 \text{ дБ} \cdot \text{км}^{-1}$ . Також дослiджувалося введення рiдких земель для оптичного пiдсилення. Пропускання лазерного випромiнювання застосовується в промисловому зварюваннi, а також у мiкрохiрургiї.

Хiрургiчнi лазери на  $\text{CO}_2$ , якi працюють на довжинi хвилi 10,6 мкм, використовують громiздкi шарнiрнi «руки» для доставки променя до мiкроманiпулятора i на мiсце операцiї. Такi системи можна замiнити на бiльш компактнi волоконно-оптичнi системи, базованi на халькогенiдних оптичних волокнах.

Широкe вiкно пропускання халькогенiдних стекел в IЧ-областi та висока роздiльна здатнiсть iнфрачервоної фур'є-спектрометрiї разом дають змогу дистанцiйно зондувати гази/рiдини по фундаментальним коливальним модам, наприклад при використаннi волоконно-оптичної спектроскопiї еванесцентного поля [6]. Велику кiлькiсть праць присвячено застосуванням свiтлоiндукованих ефектiв у халькогенiдних стеклах. Ефекту фотодифузiї металiв у халькогенiднi стекла притаманнi властивостi, завдяки яким їх можна використовувати для утворення i зберiгання зображень [13]. Атомну частку Ag до 30—40 % можна ввести в аморфну плiвку As—S, при цьому показник заломлення змiниться на 0,5. При припиненнi опромiнення в нормальних умовах не спостерiгається подальшого руху iонiв металу i, таким чином, деградацiї зображення. Окрiм

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 [4, 5]. 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 [82].

Нарешті, дані щодо вимірювань нелінійно-оптичних властивостей халькогенідних стекел [7] показують, що для стекел  $A_2S_3$  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 стекел як активних елементів у пристроях виключно оптичного перемикачів.

ІЧ-прозорість халькогенідних стекел (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 стекел мають напівпровідникові властивості; кристалічний  $As_2S_3$  є напівпровідником *p*-типу.

Введення відповідних домішок до стекел на основі  $GeS_2$  може бути використано для створення напівпровідникових стекел *n*-типу, роблячи ці матеріали також перспективними для електронних застосувань. Аналогічно також унаслідок легування благородними металами можна керувати електричною провідністю і забороненою зоною халькогенідних стекел [7].

Оптичний запис з використанням халькогенідних стекел є добре відомим, на ньому базуються сучасні технології оптичних дисків, таких як CDs, DVDs і BD [82]. Найчастіше застосовуються склади  $Ge-Sb-Se$ — $Te$  і  $Ag-In-Sb-Te$ , які працюють при лазерному нагріванні і термічно-індукованих фазових змінах. Нижчі енергії імпульсів здатні нагрівати скло понад температуру склування і спричиняють 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 [6, 7], застосовуються в телекомунікації, передачі лазерної потужності і генерації суперконтинуума та дистанційній ІЧ-сенсоріці. Тонкоплівкові варіанти таких пристроїв на основі хвилеводів досліджувалися в працях [96—100]. Розчинення стекел також розглядалося для використання в нанесенні плівок із розчину. Наведені методи надають можливості для розробки методів отримання комплекс-

них 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 тонкопліткових систем: вакуумне термічне нанесення, вибухове випаровування, нанесення з розчину, золь-гелеві системи. Сучасні напрямки практичних застосувань халькогенідних стекел будуть розглянуті в другій частині праці.

## 8. ВИСНОВКИ

Розглянуто сучасний стан розвитку методик синтезу і методів одержання морфологічних відмін (волокна, тонкі плівки, нанокристали, композити) халькогенідних безкисневих стекел, унікальних за властивостями неорганічних напівпровідникових матеріалів, та факторів, що спричиняють їх практичне застосування як прозорих компонентів оптичних волокон інфрачервоного діапазону, низькотемпературної пірометрії, шарів оптичного запису, оптичної пам'яті тощо.

Показано, що розроблені на цей час ефективні методи синтезу дають змогу одержати гомогенні стекла різної морфології практично без домішок кристалічних частинок, хімічних забруднень та дефектів різного походження. Концентрація фізичних дефектів становить менш ніж  $10^3 \text{ см}^{-3}$ , а домішок кисню менш ніж  $5 \cdot 10^{-5} \%$ .

Розглянуто перспективні напрямки прикладного застосування синтезованих матеріалів, зокрема, як антивідбивних покриттів, хімічної сенсорики, теплобачення, нелінійної оптики, фотоніки тощо.

Роботу було частково підтримано в рамках проекту FP7 Project SECURE-R21, grant agreement no: 609534.

**A.V. Stronski, G.M. Telbiz<sup>1</sup>, P.F. Oleksenko**

### **PROPERTIES AND APPLICATIONS OF CHALCOGENIDE GLASSES. Pt. I (review)**

The short review of current state of development of methods of synthesis and methods of preparation of the morphological forms (fibers, thin films, nanocrystals, composites) chalcogenide glasses and the factors that cause their practical application is given. It is shown that the efficient synthesis methods allow to obtain homogeneous glasses with different morphology without crystalline particles, chemical impurities and physical defects. Considered promising areas of application use synthesized materials such as anty-reflection coatings, chemical sensing, thermal imaging, nonlinear optics, photonics, etc.

**Keywords:** chalcogenide vitreous semiconductors, synthesis methods, properties, applications.

1. *Борисова З.У.* Халькогенідные полупроводниковые стекла. — Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1983. — 344 с.
2. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. — М.: Мир, 1986. — 556 с.
3. *Свечников С.В., Химинец В.В., Довгошей Н.И.* Сложные некристаллические халькогениды и их применение в оптоэлектронике. — Киев: Наук. думка, 1992. — 296 с.
4. *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.

5. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. — Киев: Академперіодика. — 2007. — 283 с.
6. 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.
7. Толмачев И.Д., Стронский А.В. Оптические нелинейности в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Там же. — Киев: Наук. думка, 2010. — Вып. 45. — С. 27—48.
8. Двухслойные халькогенидные волоконные световоды с оптическими потерями менее 30 дБ/км / А.В. Васильев, Г.Г. Девятых, Е.М. Дианов и др. // Квантовая электроника. — 1993. — **20**, № 2. — С. 109—110.
9. Saito M., Kikuchi K. Infrared fiber sensors // Optical Rev. — 1997. — **4**, N 5. — P. 527—538.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев нанесенных на металлические подложки // ФТТ. — 1966. — **8**, № 2. — С. 571—572.
14. DeNeufville, Moss S.C., Ovshinsky S.R. Photostructural transformations in amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films // J. Non-Cryst. Solids. — 1974. — **13**. — P. 191—223.
15. Igo T., Toyshima Y.A. Reversible optical change in As—Se—Ge glass // Ibid. — 1973. — **11**, N 4. — P. 304—308.
16. Жданов В.Г., Малиновский Ю.А. Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Письма в ЖТФ. — 1977. — **3**, № 18. — С. 943—946.
17. 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.
18. 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.
19. Kolobov A.V., Elliott S.R. Photodoping of amorphous chalcogenides by metals // Adv. Physics. — 1991. — **40**, N 5. — P. 625—684.
20. Hisakuni H., Tanaka K. Optical Microfabrication of Chalcogenide glasses. — Science, 1995. — **270**. — P. 974—975.
21. Reversible Nanocontraction and Dilatation in a Solid Induced by Polarized Light / P. Cremer, A.M. Moulin, R.J. Stephenson et al. — Science, 1997. — **277**. — P. 1799—1802.
22. 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.
23. Куркинский В.М., Ряпосов А.П., Якушев В.Г. Фазовая диаграмма трисульфида мышьяка до давления 20 кбар // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. — 1967. — **3**, № 10. — С. 1931—1932.
24. Morimoto N. The crystal structure of orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) refined // Miner. J. — 1954. — **1**, N 3. — P. 160—169.
25. Mullen D.J.E., Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Z. Kristallog. — 1972. — **136**. — P. 48—65.
26. White R.M. Random network model for amorphous alloys // J. Non-Cryst. Solids. — 1974. — **16**, N 3. — P. 387—398.
27. Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in Chalcogenide alloys // Ibid. — 1979. — **34**. — P. 153—181.
28. 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.
29. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // Phys. Rev. B39. — 1989. — P. 1270—1279.
30. Boolchand P., Georgiev D.C., Goodman B. Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses // J. Opt. Adv. Mat. — 2001. — **3**. — P. 703—720.

31. *Bulla D.A.* On the properties and stability of thermally evaporated Ge—As—Se thin films // *App. Phys.* — 2009. — **A96**. — P. 615—625.
32. *Street R.A., Mott N.F.* States in the gap in glassy semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — **35**. — P. 1293—1296.
33. *Seddon A.B.* Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1996. — **184**. — P. 44—50.
34. *Savage J.A.* A furnace for the synthesis of chalcogenide glasses // *J. Phys. Sci. Instrum.* — 1976. — **9**. — P. 44—50.
35. *Recent developments in As-S glass fibres* / G.G. Devyatykh, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1999. — **256, 257**. — P. 318—322.
36. *Sanghera J.S., Aggarwal I.D.* Development of chalcogenide glass fiber optics at NRL // *Ibid.* — 1997. — **213, 214**. — P. 63—67.
37. *Sanghera J.S. et al.* Development and infrared applications of chalcogenide glass optical fibers // *Fiber Integrated Opt.* — 2000. — **19**. — P. 251—274.
38. *Churbanov M.F. et al.* High-purity As—S—Se and As—Se—Te glasses and optical fibers // *Inorg. Mater.* — 2007. — **43**. — P. 441—447.
39. *King W.A., Clare A.G.* Laboratory preparation of highly pure  $As_2Se_3$  glass // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1995. — **181**. — P. 231—237.
40. *Susman S., Rowland S., Volin K.* The purification of elemental sulphur // *J. Mat. Res.* — 1992. — **7**. — P. 1526—1533.
41. *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.
42. *Lezal D.* Chalcogenide glasses — survey and progress // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* — 2003. — **5**, N 1. — P. 23—34.
43. *Moynihhan C.T., Macedo P.B., Maklad M.S.* Intrinsic and impurity infrared absorption in  $As_2Se_3$  glass // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1975. — **17**. — P. 369—385.
44. *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.
45. *Lezal D., Pedlikova J., Gurovic A.* The preparation of chalcogenide glasses in chlorine reactive atmosphere // *Ceramics.* — 1996. — **40**. — P. 55—59.
46. *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.
47. *Nishii J. et al.* Recent advances and trends in chalcogenide glass fiber technology: a review // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1992. — **140**. — P. 199—208.
48. *Sanghera J.S.* Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers // *Ibid.* — 2008. — **354**. — P. 462—467.
49. *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.
50. *Monro T.M.* Chalcogenide holey fibers // *Electron. Lett.* — 2000. — **36**. — P. 1998—2000.
51. *Brillad L.* Fabrication of complex structures of holey fibers in chalcogenide glass // *Opt. Express.* — 2006. — **14**. — P. 1280—1285.
52. *Temelkuran B.* Wavelength-scalable hollow optical fibers with large photonic bandgaps for  $CO_2$  laser transmission // *Nature.* — 2002. — **420**. — P. 650—653.
53. *Sanghera J.S., Shaw L.B., Aggarwal I.D.* Application of chalcogenide glass optical fibers // *C.R. Chimie.* — 2002. — **5**. — P. 873—883.
54. *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.
55. *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.
56. *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. Vlček et al. // *Ibid.* — 2006. — **352**. — P. 1637—1640.
57. *Chern G.C., Lauks I.* Spin-coated amorphous chalcogenide films // *J. Appl. Phys.* — 1982. — **53(10)**. — P. 6979.
58. *Chern G.C., Lauks I.* Spin-coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties // *Ibid.* — 1983. — **54(8)**. — P. 4596.
59. *Chern G.C., Lauks I.* Spin-coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization // *Ibid.* — 1983. — **54**. — P. 2701.
60. *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.
61. *Spin-coating of  $Ge_{23}Sb_7S_{70}$  chalcogenide glass thin films* / S. Song, N. Carlie, J. Boudies et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2009. — **355**. — P. 2272—2278.

62. *Ganeev R.A., Rysnyansky I., Usmanov T.* Nonlinear refraction and nonlinear absorption of  $As_2S_3$  aqueous solution // *Optic. and Quant. Electron.* — 2003. — **35**. — P. 211–219.
63. *Effect* of cluster size of chalcogenide glass nano colloidal solutions on the surface morphology of spin-coated amorphous films / T. Kohoutek, T. Wagner, M. Frumar et al. // *J. Appl. Phys.* — 2008. — **063511**. — P. 103.
64. *Nonlinear* optical studies on nanocolloidal Ga—Sb—Ge—Se chalcogenide glass / R. Tintu, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishnan et al. // *Ibid.* — 2010. — **073525**. — P. 108.
65. *Reverse* saturable absorption in nanocolloidal  $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$  chalcogenide glass / R. Tintu, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishnan et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2011. — **357**. — P. 2888–2891.
66. *Mode* of tuning of quantum cascade lasers through optical processing of chalcogenide glass claddings / S. Song, S.S. Howard, Z. Liuet et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — **89(4)**.
67. *Inverse* opal photonic crystal of chalcogenide glass by solution processing / T. Kohoutek, J. Orava, T. Sawada et al. // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2011. — **353**. — P. 545–458.
68. *Kim S.H., Hwangbo C.K.* Design of Omnidirectional High Reflectors with quarter-Wave Dielectric Stacks for Optical Telecommunication Bands // *Optics Lett.* — 1998. — **23**. — P. 1573–1575.
69. *Optical* properties of  $As_2S_3:Pr$  and  $As_2Se_3:Dy$  amorphous composites / M.S. Iovu, A.M. Andriesh, S.A. Buzurniuc et al. // *Dig. J. Nanomaterials and Biostructures.* — 2007. — **2**, N 2. — P. 201–206.
70. *Planar* Quarter Wave Stacks Prepared from Chalcogenide Ge-Se and Polymer Polystyrene Thin Films / T. Kohoutek, J. Orava, M. Hrdlička et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* — 2007. — **68**. — P. 2376–2380.
71. *Waveguides* Based Upon Chalcogenide Glasses / V. Balan, C. Vigreux, A. Pradel et al. // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* — 2001. — **3**. — P. 367–372.
72. *Kim S.H., Hwangbo C.K.* Design of omnidirectional high reflectors with quarter-wave dielectric stacks for optical telecommunication bands // *Appl. Opt.* — 2002. — **41**. — P. 3187–3192.
73. *Planar* omnidirectional reflectors in chalcogenide glass and polymer / R.G. De Corby, N.T. Nguen, P.K. Dwivedi et al. // *Optics Express.* — 2005. — **13**. — P. 6228–6233.
74. *High* index contrast waveguides in chalcogenide glass and polymer / R.G. De Corby, N. Ponnampalam, M.M. Pai et al. // *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* — 2005. — **11**. — P. 539–546.
75. *Improved* omnidirectional reflectors in chalcogenide glass and polymer by using the silver doping technique / T.J. Clement, N. Ponnampalam, N.T. Nguenet et al. // *Optics Express.* — 2006. — **14**. — P. 1789.
76. *Multilayer* Planar Structures Prepared from Chalcogenide Thin Films of As-Se and Ge—Se Systems and Polymer Thin Films using Thermal evaporation and Spincoating Techniques / T. Kohoutek, T. Wagner, J. Orava et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2008. — **354**. — P. 529–532.
77. *Development* of new infrared filters based on the «sandwich» polymer-chalcogenide-polymer composites / E. Bormashenko, R. Pogreb, Z. Pogreb et al. // *Phys. status solidi. B.* — 2009. — **246**. — P. 1842–1865.
78. *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.
79. *Fritzsche H.* Light induced effects in glasses, in *Insulating and Semiconducting Glasses* / Ed. by P. Boolchand. — World Scientific, Singapore, 1993.
80. *Shimakava K., Kolobov A., Elliott S.R.* Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators // *Adv. Phys.* — 1995. — **44**. — P. 475–588.
81. *Optical* Data Storage: Phase-change media and recording / E.R. Meinders, A.V. Mijiritskii, L. van Pieteron et al. // *Phase-Change Media and Recording.* — Springer, 2006. — 173 p.
82. *Lee Purcell* CD-R/DVD: Disc Recording Demystified. — McGraw-Hill, 2000. — 528 p.
83. *Mehta N.* Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics // *J. Sci. and Ind. Res.* — 2006. — **65**. — P. 777–786.
84. *Saitor J.M.* Physical ageing in chalcogenide glasses // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* — 2001. — **3**, N 3. — P. 685–694.
85. *Peirre L., Anand D., Ellyn K.A.* Photoinduced structural relaxation in chalcogenide glasses // *JNS 332.* — 2003. — P. 35–42.
86. *Svoboda R., Honcova P., Malik P.* Relaxation in  $GeSe_{98}$  and  $As_2S_{98}$  glasses // *JNS 356.* — 2010. — P. 447–455.
87. *Iovu* Post-irradiation relaxation in vitreous arsenic/antimony trisulphides / V. Balitska, Ya. Shpotyuk, J. Filipekiet et al. // *JNS 357.* — 2011. — P. 487–489.

88. Fang-Yin L., Peirre L. Competition between photorelaxation and photoexcitation and the effect of aging // JNS 357. — 2011. — P. 888—892.
89. Determination of free-volume properties in polymers without orthopositronium components in positron annihilation spectroscopy / Kuo-Sung Liao, H. Chen, S. Awad et al. // Macromolecules. — 2011. — **44**. — P. 6818—6826.
90. Tadashi M., Yukio T. Optical Transmission Loss of As-S Glass Fiber in 1,0—5,5  $\mu\text{m}$  Wavelength Region // Jpn. J. Appl. Phys. — 1982. — **21**. — P. L75—L76.
91. Shibata S., Terunuma Y., Manabe T. Sulfide glass fibers for infrared transmission // Mater. Res. Bull. — 1981. — **16(6)**. — P. 703—714.
92. Low loss Ge-Se chalcogenide glass optical fibers / T. Katsuyama, K. Ishida, S. Satoh et al. // Appl. Phys. Lett. — 1984. — **45**. — P. 925—927.
93. Katsuyama T., Matsumura H. Infrared Optical Fibres. — Bristol, 1989.
94. Toshio K., Hiroyoshi M. Light transmission characteristics of telluride-based chalcogenide glass for infrared fiber application // J. Appl. Phys. — 1994. — **75**. — P. 2743.
95. Toshio K., Shin S., Hiroyoshi M. Scattering loss characteristics of selenide-based chalcogenide glass optical fibers // Ibid. — 1992. — **71(9)**. — P. 4132—4135.
96. Morphology of waveguide written by femtosecond laser in  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass / D. Le Coq, P. Masselin, Ch. Przygodskiet et al. // J. Non-Cryst. Solids. — 2009. — **355**. — P. 1832—1835.
97. Pulsed laser deposition of active waveguides / M. Martino, A.P. Caricato, M. Fernandez // Thin Solid Films. — 2003. — **433**. — P. 39—44.
98. Fabrication and characterization of continuous wave direct UV ( $\lambda = 244 \text{ nm}$ ), written channel waveguides in chalcogenide (Ga:La:S) glass / A.K. Mairaj, P. Hua, H.N. Rutt et al. // J. Lightwave technology. — 2002. — **20**. — P. 1—8.
99. Real-time observation of Bragg grating formation in  $\text{As}_2\text{S}_3$  chalcogenide ridge waveguides / R. Vallee, S. Freedeerick, K. Asatryan et al. // Optics Communications. — 2004. — **230**. — P. 301—307.
100. Keijiro S., Kazuhiko O. Single-mode Ag- $\text{As}_2\text{Se}_3$  strip-loaded waveguides for applications to all-optical devices // Opt. Eng. — 2005. — **13**, N 21. — P. 8634—8641.

Інститут фізики напівпровідників

Отримано 03.06.2013

ім. В.Є. Лашкарьова

НАН України

Проспект Науки, 41

03028 Київ

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського

НАН України

Проспект Науки, 31

03028 Київ