

І.Й. Росола, Н.В. Юркович, Г.Т. Горват

## Дисперсія в стеклах $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, Волошина, 54  
[yurkovich@gala.net](mailto:yurkovich@gala.net)

Проведено експериментальні дослідження дисперсії показника заломлення  $n$  стекел  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ , значення яких описані з допомогою п'ятичленного поліному Герцбергера, що дало можливість розрахувати спектральну залежність коефіцієнта дисперсії  $dn/d\lambda$  та  $d^2n/d\lambda^2$ . Із збільшенням концентрації As в стеклах розглядуваного розрізу значення  $dn/d\lambda$  зменшується, а нуль-дисперсія зсувається у довгохвильову область спектру.

**Ключові слова:** показник заломлення, халькогенідні стекла, коефіцієнт дисперсії, матеріальна дисперсія.

Стаття поступила до редакції 15.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

### Вступ

У зв'язку зі значними успіхами технології створення волоконних світловодів (ВС) на основі кварцового скла з малим оптичним поглинанням (0,2 дБ/км) для ближньої інфрачервоної (ІЧ) області спектру все більшу увагу дослідників привертають матеріали, область прозорості яких простягається як можна далі в середню частину ІЧ діапазону. Серед таких матеріалів перспективними є стекла розрізу  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ , які на відміну від оксидних матеріалів на діаграмі Аббе мають більші значення показника заломлення поряд з низьким значенням коефіцієнта дисперсії.

При проходженні імпульсних сигналів по ВС змінюється не тільки амплітуда сигналів, але і їх форма – імпульси розширюються, оскільки швидкість поширення конкретної довжини світлової хвилі залежить від показника заломлення матеріалу. Розширення імпульсів випромінювання залежить від другої похідної показника заломлення відносно довжини хвилі, за допомогою якої можна визначити значення дисперсії матеріалу стекел в області їх прозорості.

### І. Синтез стекел і методика досліджень

Халькогенідні стекла, що були використані в наших дослідженнях, відносяться до сімейства стекел системи Ge-As-Se. Сировинні матеріали завантажували у кварцові ампули і запаювали під вакуумом  $10^{-4}$  Тор. Ампули повільно нагрівали до температури 1130 К і гомогенізували склад протягом

декількох годин. Потім ампули охолоджували до температури 970 К і загартовували на повітрі до кімнатної температури. Всі зразки відпалювали для усунення залишкової напруги, яка виникала в результаті загартування. Перед вимірюванням зразки полірували.

Показник заломлення  $n$  досліджували при кімнатній температурі методом призми [1]. Заломлюючий кут призми визначали на гоніометрі ГС – 1,5 з точністю до 2". Величина показника заломлення розраховувалась за формулою [2]:

$$n = \frac{\sin(j + d)}{\sin(j)}, \quad (1)$$

де  $\delta$  - кут відхилення променя, який пройшов через призму,  $\varphi$  - кут призми. Оскільки використовувався метод нормального падіння, то величина кута призми не перевищувала  $\arcsin(0,8/n)$ . Точність визначення показника заломлення була не гірше  $\pm 0,001$ .

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Виходячи з виразу для дійсної частини електронної діелектричної сталої  $\epsilon_1(n)$ , а значить і показника заломлення  $n(n)$  в спектральній області прозорості, яка задається дисперсійним рівнянням Крамерса-Кронінга:

$$\epsilon_1(n) - 1 = n^2 - 1 = \frac{2P}{p} \cdot \int \frac{n_0 e^2 (n_0)}{v_t n_0^2 - n^2} dn_0 \quad (2)$$

для  $v < v_0$ , та використовуючи теорію збурень, Уемплом і Ді-Доменіко був отриманий вираз [3]:

$$\epsilon_1(n) = 1 + n_p^2 \sum_n \frac{f_n}{n_n^2 - n^2}, \quad (3)$$

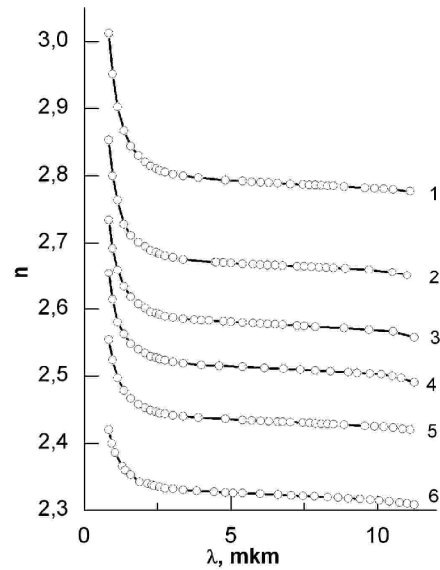
де  $P$  – головна частина інтеграла по Коші;  $e_2(n)$  – уявна частина електронної діелектричної постійної;  $n$  – частота випромінювання;  $n_0$  – власна частота коливань осциляторів;  $n_i$  – порогова частота;  $n_p = 4\pi n_0 e^2 / m$  – частота плазми валентних електронів;  $f_n$  – сила електронного дипольного осцилятора, яка відповідає переходу при частоті  $n_n$ . Сумування по всім осциляторам з частотами  $n_n$  може бути замінено з достатньою точністю в області прозорості ( $n < n_0$ ) виділенням першого осцилятора з найбільшою силою  $f_i / (n_i^2 - n^2)$  і доданків, які залишилися. Комбінуючи ці вклади з першим доданком і зберігаючи доданки порядку  $n^2$ , можна одержати в наближенні для двоосциляторної моделі [3, 4]:

$$n^2 - 1 = \frac{F}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2} = \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - E^2} - \frac{E_1^2}{E^2}, \quad (4)$$

де  $F$  – сила електронного осцилятора;  $E_0$  – енергія власних коливань електронного осцилятора;  $E_1$  – енергія фононного осцилятора;  $E_d$  – дисперсійна енергія ( $E_d = F/E_0$ ), яка визначається взаємодією дипольних моментів флуктуацій електронної густини сусідніх атомів;  $E$  – енергія, яка відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення. Можна припустити, що  $E_0$  приблизно відповідає піку в  $e_2(h\nu)$  і може бути ідентифікована із середньою енергією переходів електронів з валентної зони у стани зони провідності. Перший доданок у рівнянні (4) – вклад електронів у показник заломлення, другий – вклад ґратки. Саме від’ємний вклад ґратки викликає нуль-дисперсію матеріалу. Енергію електронного осцилятора ( $E_0$ ) і енергію фононного осцилятора ( $E_1$ ) можна знайти з перших принципів, зв’язаних з структурою і хімічним складом матеріалу [4].

На рис. 1 приведено експериментальні результати дослідження дисперсії показника заломлення  $n$  стекол  $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$  шести складів. Аналіз даних показує, що найменше значення показника заломлення на заданій довжині хвилі  $l$  спостерігається для  $GeSe_2$ . Показник заломлення в стеклах має тенденцію до більш високих значень із зменшенням концентрації  $GeSe_2$ . У короткохвильовій області спектру різке зростання  $n$  обумовлено початком краю поглинання. В області прозорості стекол спостерігається нормальний хід дисперсії показника заломлення.

Параметри  $E_0$  і  $E_1$  не зв’язані з яким-небудь конкретним резонансом у матеріалі, а є середніми значеннями енергій електронного та фононного осциляторів відповідно. Єдиний асимптотичний доданок для фононного вкладу у рівнянні (4) справедливий для частот, явно більш високих, ніж фундаментальні частоти фонону. Щоб одержати значення показника заломлення з представлень Зельмайера для низьких частот, необхідно мати



**Рис 1.** Дисперсія показника заломлення стекол  $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$ : **1** –  $x = 1,0$ ; **2** –  $x = 0,8$ ; **3** –  $x = 0,6$ ; **4** –  $x = 0,4$ ; **5** –  $x = 0,2$ ; **6** –  $x = 0,0$ .

більше, ніж один вклад ґратки.

Значення  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_d$  можна знайти, розклавши рівняння (4) на два лінійні співвідношення. Для фононного вкладу ( $E \ll E_0$ ) вираз (4) можна записати як:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d}{E_0} - \frac{E_1^2}{E^2}. \quad (5)$$

При апроксимації до прямої лінії графічної залежності  $(n^2 - 1) = f(E^2)$  за тангенсом кута нахилу лінії можна визначити  $E_1^2$ , а точка перетину з віссю ординат буде рівна відношенню  $E_d/E_0$ .

Вираз (4) для електронного вкладу матиме вигляд:

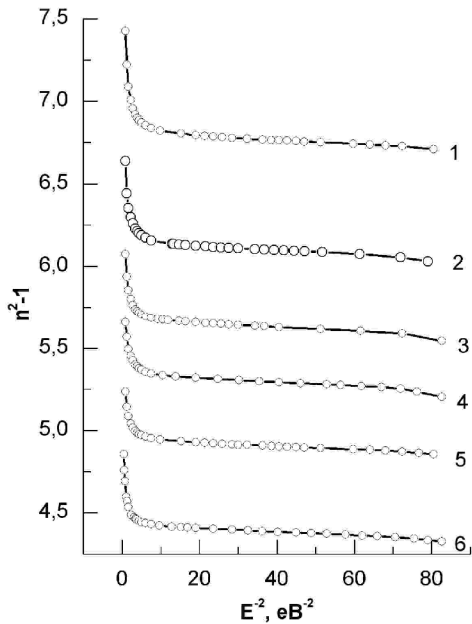
$$\left[ n^2 - 1 + \frac{E_1^2}{E^2} \right]^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d \cdot E_0}. \quad (6)$$

Графічне зображення типу  $[n^2 - 1 + E_1^2/E^2]^{-1} = f(E^2)$  так само є прямою лінією, тангенс кута якої рівний  $1/(E_d E_0)$ , а точка перетину з віссю ординат –  $E_0/E_d$ .

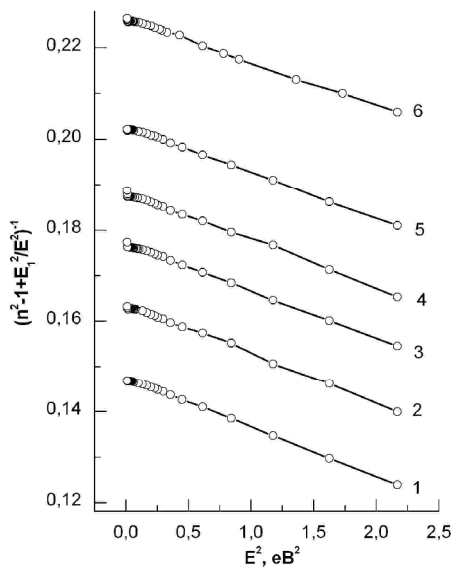
На рис. 2 і 3 приведені вищезгадані залежності для стекол розрізу  $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$ . Використовуючи вказаний підхід, були знайдені параметри  $E_0$ ,  $E_1$  та  $E_d$ , значення яких приведено у табл.1. Одержані параметри, підставлені в рівняння Зельмайера (4), дають добре узгодження з показником заломлення досліджуваних матеріалів.

Використовуючи енергетичні параметри  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_d$  Уемплом [3, 4] було запропоновано вираз для нуль-дисперсії матеріалу, яка визначається як:

$$l^0 = 1,63 \left[ \frac{E_d}{E_0^3 \cdot E_1^2} \right]^{1/4}. \quad (7)$$



**Рис. 2.** Залежність  $n^2 - 1 = f(1/E^2)$  для стекел  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ : 1 –  $X = 1,0$ ; 2 –  $X = 0,8$ ; 3 –  $X = 0,6$ ; 4 –  $X = 0,4$ ; 5 –  $X = 0,2$ ; 6 –  $X = 0,0$ .



**Рис. 3.** Залежність  $[n^2 - 1 + E_1^2/E^2]^{-1} = f(E^2)$  стекел  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ : 1 –  $X = 1,0$ ; 2 –  $X = 0,8$ ; 3 –  $X = 0,6$ ; 4 –  $X = 0,4$ ; 5 –  $X = 0,2$ ; 6 –  $X = 0,0$ .

Як показують результати розрахунків значення нуль-дисперсії для досліджуваних стекел знаходяться в області 5,86-7,30 мкм (табл. 1).

Внаслідок дисперсії показника заломлення і неідеальності джерел випромінювання, тобто наявності у них певної спектральної ширини

випромінювання, спостерігається спотворення, а саме розширення імпульсів сигналів у оптичних лініях зв'язку. Для запобігання ситуації, коли сусідні імпульси розширюються більше, ніж проміжок між ними і зливаються в один імпульс, при проектуванні систем передачі інформації збільшують проміжки між імпульсними сигналами, що приводить до свідомого зменшення частоти передачі інформації.

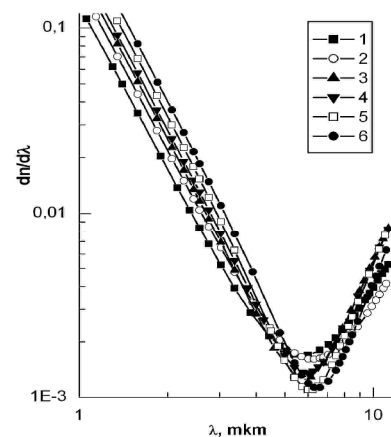
Оскільки звужити спектральну ширину випромінювачів важко (вона складає 5-7 нм для світлодіодів і 1-2 нм для інжекційних лазерів), то увага звертається на знаходження таких ділянок спектру, на яких спостерігається найменша залежність показника заломлення від довжини хвилі (тобто мінімальні значення коефіцієнта дисперсії  $dn/d\lambda$ ). На цих ділянках розширення імпульсів буде мінімальним, а значить і проміжки між ними можна звести до мінімуму, що збільшить частоту передачі до максимального значення (звичайно, з урахуванням технічних обмежень по обробці інформації). Ефект дисперсії матеріалу виходить на перший план у довгих оптичних волокнах (порядку кілометрових довжин), так як гранична смуга пропускання інформації звужується пропорційно довжині волокна.

Часове розширення імпульсу  $\tau$  (у пікосекундах) виражається добутком  $\tau = M \times \Delta\lambda$ , де  $\Delta\lambda$  - спектральна ширина випромінювання (нм),  $M$  - матеріальна дисперсія (пс/нм-км), яка розраховується за формулою [5]:

$$M = -\frac{L}{c} I \frac{d^2 n}{d I^2}, \quad (8)$$

де  $L$  - довжина оптичного волокна (км),  $c$  - швидкість світла у вакуумі (км/пс),  $\lambda$  - довжина хвилі випромінювання (нм).

Для знаходження коефіцієнта дисперсії  $dn/d\lambda$  і коефіцієнта матеріальної дисперсії  $M$  експериментальні дані дисперсії показника заломлення стекел  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$  були описані за допомогою п'ятичленного поліному Герцбергера [5]:



**Рис.4.** Коефіцієнт дисперсії стекел  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ : 1 –  $X = 0,0$ ; 2 –  $X = 0,2$ ; 3 –  $X = 0,4$ ; 4 –  $X = 0,6$ ; 5 –  $X = 0,8$ ; 6 –  $X = 1,0$ .

Таблиця 1

Енергія фононного ( $E_f$ ), електронного ( $E_0$ ) осциляторів, дисперсійна енергія  $E_d$ , та нуль-дисперсія  $\lambda^0$  стеклол  $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$

Склад	$E_f$ , eV	$E_0$ , eV	$E_d$ , eV	$\lambda^0$ , мкм
$As_2Se_3$	0,035	3,67	24,89	7,30
$(As_2Se_3)_{0,8}(GeSe_2)_{0,2}$	0,035	3,89	23,74	6,97
$(As_2Se_3)_{0,6}(GeSe_2)_{0,4}$	0,034	4,11	23,20	6,68
$(As_2Se_3)_{0,4}(GeSe_2)_{0,6}$	0,034	4,26	22,66	6,51
$(As_2Se_3)_{0,2}(GeSe_2)_{0,8}$	0,033	4,54	22,44	6,23
$GeSe_2$	0,033	4,91	21,72	5,86

$$n = A_1 + \frac{A_2}{I^2 - I_0^2} + \frac{A_3}{(I^2 - I_0^2)^2} + I^2 A_4 + I^4 A_5, \quad (9)$$

де  $\lambda_0$  – довжина хвилі, яка відповідає енергії електронного осцилятора, обчисленою за моделлю Зельмайера. Коефіцієнти  $A_1 - A_5$  поліному, були розраховані по програмі з використанням методу найменших квадратів. Максимальна відмінність показника заломлення за формулою (9) від експериментальних даних складає 0,002.

Перша похідна поліному (9) визначає коефіцієнт дисперсії досліджуваних стеклол. Дана залежність приведена на рис. 4. Як видно з графіку, мінімальне

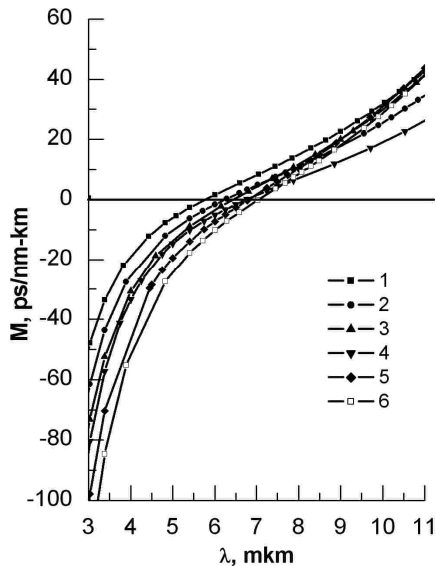


Рис. 5. Матеріальна дисперсія стеклол  $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$ : 1 –  $X = 0,0$ ; 2 –  $X = 0,2$ ; 3 –  $X = 0,4$ ; 4 –  $X = 0,6$ ; 5 –  $X = 0,8$ ; 6 –  $X = 1,0$ .

значення коефіцієнта дисперсії спостерігається на довжинах хвиль, що відповідає  $\lambda^0$  і збільшується з ростом концентрації  $GeSe_2$

Спектральна залежність дисперсії матеріалу досліджуваних стеклол (розрахована для довжини волокна  $L = 1$  км) приведена на рис. 5. Для діапазону довжин хвиль від 4 до 10 мкм коефіцієнт  $M$  знаходиться у межах  $\pm 30$  пс/нм - км. Значення нуль-дисперсії, які розраховані за моделлю Зельмайера та поліномом Герцберга (довжини хвиль, при яких коефіцієнт  $M$  рівний нулю) відрізняються між собою не більше, ніж на 0,03 мкм.

## Висновки

Проведено експериментальні дослідження дисперсії показника заломлення стеклол  $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$ , значення яких описано за допомогою п'ятичленного поліному Герцберга. Використовуючи одержані коефіцієнти поліному, побудовано залежності матеріальної дисперсії в області прозорості стеклол розглянутого розрізу. Одержано, що  $M$  досліджених стеклол знаходиться в межах  $\pm 30$  пс/(нм-км) для спектральної області 4 – 10 мкм.

Використано формальне математичне наближення Зельмаєра для визначення нуль-дисперсії ( $\lambda^0$ ) стеклол  $(GeSe_2)_{1-x}(As_2Se_3)_x$  ( $\lambda_0 = 7,30$  мкм для  $As_2Se_3$  і  $\lambda_0 = 5,86$  мкм для  $GeSe_2$ ), що узгоджується з результатами спектральної залежності матеріальної дисперсії.

**Росола І.Й.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри твердотільної електроніки;  
**Юркович Н.В.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри твердотільної електроніки;  
**Горват Г.Т.** – м.н.с. кафедри твердотільної електроніки .

- [1] П.П. Пуга, Д.Ш. Ковач, В.А. Зубань, А.Н. Борець. Температурная рефрактометрическая установка на базе оптической делительной головки ОДГ-10 // *Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника*. Ужгород, сс. 43-47 (1984).
- [2] Б.В. Иоффе. *Рефрактометрические методы химии*. Химия, Л. 344 с. (1983).
- [3] S.H. Wemple, M. Di Dominico. Behaviour of the dielectric constant in covalent and ionic materials // *Phys.Rev.B.*, **3**(4), pp. 1338-1352 (1971).
- [4] S.H. Wemple. Refractive-index behaviour of amorphous semiconductors and glasses // *Phys.Rev.B.*, **7**(8), pp. 3767-3777 (1973).
- [5] P. Klocek, L. Colombo. Index of refraction, dispersion, bandgap and light scattering in GeSe and GeSbSe glasses // *J.Non-Cryst.Solids.*, **93**(1), pp.1-16 (1987).

I.J. Rosola, N.V. Yurkovych, H.T. Horvat

### Dispersion In $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ Glasses

*Uzhgorod National University, 88 000, Uzhgorod, Voloshyna,54  
[yurkovich@gala.net](mailto:yurkovich@gala.net)*

An experimental study of the refractive indices  $n$  in  $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$  glasses was performed. Experimental results were fitted by the Herzberger pentanomial which gave a possibility to calculate the  $dn/d\lambda$  and  $d^2n/d\lambda^2$  values. With increasing the As concentration in the glasses the value of  $dn/d\lambda$  decreases, the zero-dispersion is shifted towards the longwaves region spectrum.

**Key words:** index of refraction, chalcogenide glasses, coefficient of dispersion, material dispersion.