

УДК 539.213;535.21

PACS 44.10.+i, 33.15.Bh, 78.30.-J.

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.66-72>В. Міца<sup>1</sup>, О. Фегер<sup>2</sup>, С. Петрецький<sup>1</sup>, Р. Голомб<sup>1</sup>, В. Ткач<sup>2</sup><sup>1</sup>Ужгородський національний університет, Україна, вул. Волошина 54, 88000, Ужгород.  
e-mail: v.mitsa@gmail.com, f-physics@uzhnu.edu.ua<sup>2</sup>Університет Павла Йозефа Шафарика в Кошіце, Словаччина, парк Ангеліnum 9, Кошіце.

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ І БОЗОННИЙ ПІК В СКЛОПОДІБНОМУ $c\text{-As}_2\text{S}_3$

При охолодженні і нагрівання в області криогенних температур залежність теплопровідності в склоподібному  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  від температури демонструє гістерезис.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, Раман спектроскопія, теплопровідність стекел, гістерезис теплопровідності.

### Вступ

За останні десятиліття в фізиці склоподібного стану основним і найбільш дискусійним є питання природи низькотемпературної теплопровідності і надлишкових низькочастотних (НЧ) коливань з енергіями меншими за 10 меВ [1-5]. На температурній кривій теплопровідності  $k(T)$  стекел нижче 1К типовою є залежність близька до  $T^2$ , вище 1К в околі 10 К виявлено температурно-незалежне плато і далі, вище плато, спостерігається монотонний ріст теплопровідності [1-10]. Дослідження  $k(T)$  для склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  були спочатку проведені в околі плато [2], а в температурному інтервалі понад плато представлені в [3,5]. Метою даного дослідження, було виявлення зміни теплопровідності  $\text{As}_2\text{S}_3$  в одному циклі нагрівання та охолодження в температурному інтервалі як в околі плато, так і понад плато у взаємозв'язку з положенням бозонного піку (БП) і локалізацією низькочастотних (НЧ) коливань розгалужених, кільцевих і замкнутих кластерів  $\text{As}_n\text{Sm}$ .

### Матеріали та методика експерименту

Синтез склоподібних матеріалів системи  $\text{As-S}$  здійснювався з додатково очищених елементарних компонент

чистоти “ОСЧ” В-5 в кварцевих ампулах. Вихідні компоненти зважувались з точністю до  $10^{-7}$  кг і насипались у відпалені кварцеві ампули, які попередньо оброблялись концентрованою азотною кислотою і промивались дистильованою водою. Наповнені шихтою ампули за допомогою газокисневого пальника прогрівались до температури 400-450 К для усунення парів води і запаювались під вакуумом порядку  $10^{-4}$  торр.

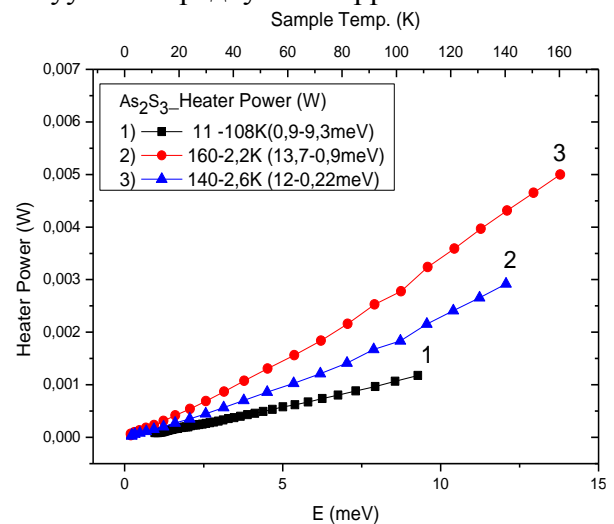


Рис. 1. Зміна потужності нагрівника в процесі охолодження та нагрівання (пояснення у вставці).

Далі проводився повільне нагріванням в трубчастій електричній печі до температури 600 °С, витримкою при цій температурі та загартовуванням на повітрі до кімнатної температури зі швидкістю 1 град/с. Всі зразки відпалювались з метою

вилучення залишкових напруг, які виникають в них при загартуванні. В першому циклі дослідження  $k(T)$  від 100 К до температури 2 К проводились при охолодженні зразка. Другий цикл вимірювань, включав в себе як охолодження від 100 К до температури 2 К, так і нагрівання в зворотному напрямку. Зміна потужності нагрівника в процесі охолодження відповідно до умов вимірів на комплексі представлена на рис.1 (криві 2,3), а процес нагрівання відображає крива 1 на рис. 1. Часова залежність різниці температур на гарячому і холодному кінцях зразка ілюструє рис.2. Запис НЧ Раман спектрів при кімнатній температурі було здійснено на експериментальній установці ДФС-24, а дані вимірювань при  $T=10$  К були взяті з [7]. Методика розрахунку коливань кластерів описана в [4,].

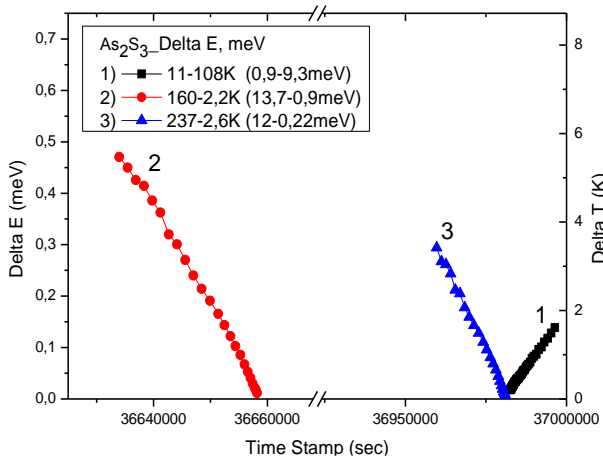


Рис.2. Часова залежність різниці температур на холодному і гарячому кінцях зразка в процесі проведення вимірів (пояснення у вставці).

### Результати та їх обговорення

При охолодженні зразка в обох незалежних циклах вимірювань в межах похибки, співпали як абсолютні значення  $k$  так і форма експериментальних кривих (рис.3, криві 1,2). В межах від 3,6К до 10,7К (0,31-0,92 meV, рис.3) підтверджено виявлене раніше в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  [3,5] «плато», тангенс нахилу  $k(T)$  якого рівний нулю ( $\text{tg}\alpha=0$ ). Відрізки  $k(T)$ , що знаходиться вище плато, в межах температур від 10.7К до 111К для обох залежностей  $k(T)$  з різних циклів вимірювань (рис.3, криві 1,2),

мають лінійну залежність з нахилом  $\text{tg}\alpha=0.0003$ .

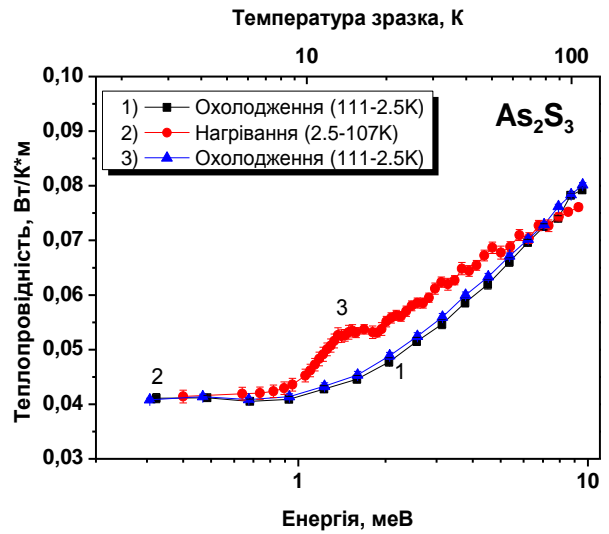


Рис.3. Залежності  $k(T)$  при охолодженні та нагріванні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань (криві 1,3) та охолодженні (крива 2).

Подібна температурна залежність  $k(T)$  вище плато була виявлена [8] для  $c\text{-GeS}_2$ . В одному циклі вимірювань низькотемпературної теплопровідності  $c\text{-As}_2\text{S}_3$ , після охолодження, в процесі нагрівання в області від 1 до 10 меВ, було зафіксовано відмінності ходу  $k(T)$  (рис.3, крива 3) від лінійної залежності  $k(T)$  при охолодженні (рис.3, криві 1,2) і виявлено явище гістерезису. Відомо, що в експериментах по дослідженню густини коливальних станів (ГКС)  $g(\omega)$  склоподібного і кристалічного  $\text{As}_2\text{S}_3$  за допомогою непружного розсіювання нейтронів, в цій області для  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  спостерігається надлишок  $g(\omega)/\omega^2$  з максимумом при 2,65 меВ, де теорія Дебая передбачає сталу величину [1].

На різницевих спектрах  $\Delta k(T)$ , взятих як різниця між  $k(T)$  при нагріванні і охолодженні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань, виявлено (рис.4), що положення максимуму  $\Delta k(T)$  добре узгоджується з положенням максимуму  $g(\omega)/\omega^2$ , виявленого [6] в  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  при нейтронографічних дослідженнях. Однак, крім складних у експериментальному відношенні нейтронографічних досліджень, положення максимуму  $g(\omega)/\omega^2$

можна оцінити із вивчення низькочастотних (НЧ) Раман спектрів [7].  
Температура зразка, К

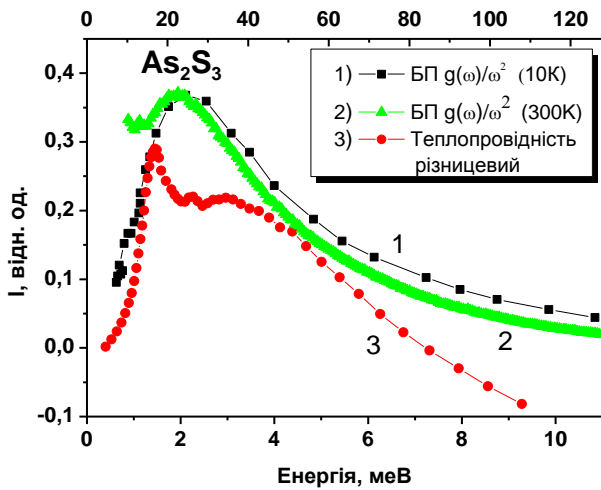


Рис.4. Різницева залежність  $k(T)$  при нагріванні і охолодженні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  в одному циклі вимірювань (крива 3) та положення густини станів бозонного піку при 300 К (крива 2) та 10 К (крива 1) із досліджень НЧ Раман спектрів [7].

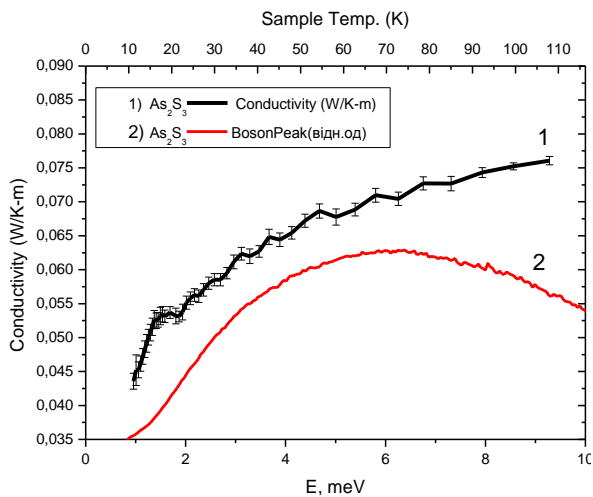


Рис. 5. Теплопровідність вище плато при нагріванні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  (крива 1) та густина низькочастотних станів  $g(\omega)$  (крива 2), розрахована із НЧ Раман спектру

Згідно з теоретичними розрахунками спостережувана  $I_{\text{експ}}$  в експерименті інтенсивність в НЧ області спектру визначається співвідношенням [7]:

$$I_{\text{експ}}(\Delta\nu) = \frac{C(\Delta\nu)g(\Delta\nu)[n(\Delta\nu) + 1]}{\Delta\nu}$$

де  $C(\Delta\nu)$  – коефіцієнт фотон-фононного зв'язку;  $g(\Delta\nu)$  – ГКС;

$$n(\Delta\nu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \text{ – Бозе фактор.}$$

Враховуючи це, приведений спектр:

$$I_{\text{прив}}(\Delta\nu) = \frac{I_{\text{експ}}(\Delta\nu)}{\Delta\nu[n(\Delta\nu) + 1]} = \frac{C(\Delta\nu)g(\Delta\nu)}{(\Delta\nu)^2} \quad (4.2)$$

Беручи до уваги дані нейтронографічних досліджень [], можна вважати, що в області від 1 до 10 меВ ( $1\text{меВ}=8\text{ см}^{-1}$ )  $C(\Delta\nu) \approx \Delta\nu$ . Тоді:

$$g(\Delta\nu) = \frac{I_{\text{прив}}(\Delta\nu)(\Delta\nu)^2}{C(\Delta\nu)} \approx I_{\text{прив}}(\Delta\nu)\Delta\nu =$$

$$\frac{I_{\text{експ}}(\Delta\nu)}{[n(\Delta\nu) + 1]}$$

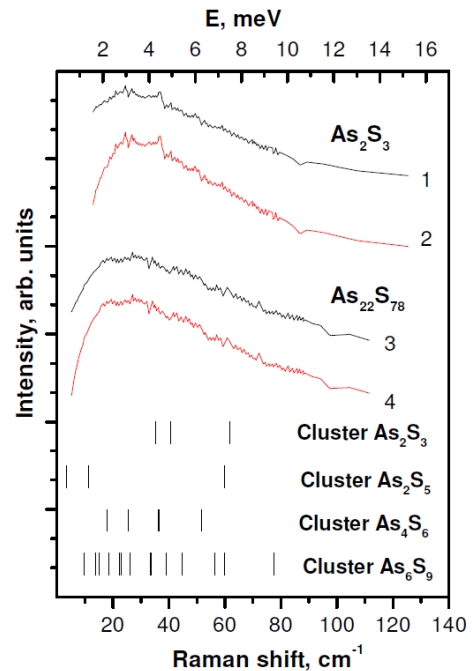


Рис.6. Спостережувані  $I_{\text{експ}}$ . (криві 1,3) та приведені  $I_{\text{прив}}$ . (криві 2,4) НЧ Раман спектри  $c\text{-As}_2\text{S}_3, \text{As}_{22}\text{S}_{78}$  і розраховані НЧ коливання розгалужених кластерів  $\text{As}_n\text{S}_m$

На рис.5 приведені дані залежності  $k(T)$  вище плато при нагріванні  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  та результати розрахунку  $g(\omega)$  із НЧ спектру по приведеному вище співвідношенням. Результати розрахунків  $g(\omega)/\omega^2$  взяті із досліджень НЧ Раман спектрів  $c\text{-As}_2\text{S}_3$  при  $T=10\text{ К}$  [7] та НЧ спектрів знятих нами при кімнатній температурі (рис.6) приведені на рис.4 (криві 1 і 2 відповідно). Положення максимуму  $g(\omega)/\omega^2$  при 2,19 меВ (рис.4 крива 1) задовільно узгоджується з положенням максимуму  $g(\omega)/\omega^2$ , виявленого нейтронографічним методом. [6] Положення «центру ваги» і форма асиметричної складної смуги  $\Delta k(T)$  і кривої  $g(\omega)/\omega^2$  в області 1-5 меВ добре узгоджуються (Рис.4).

Одним із модельних підходів, що пояснює природу низькочастотних надлишкових станів, є модель локалізованих низько-

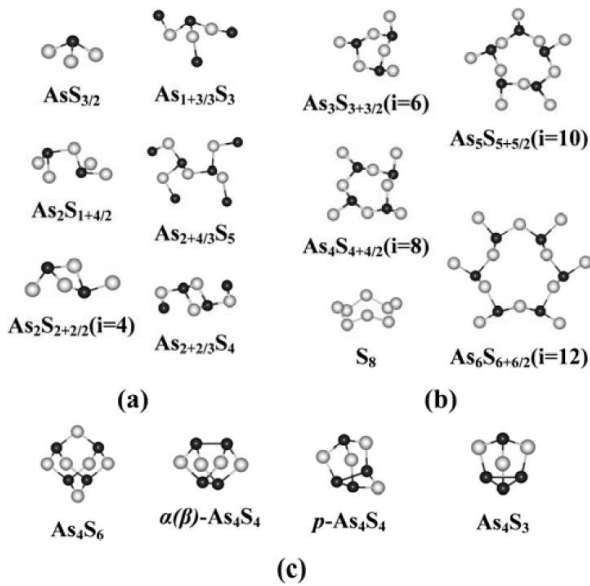


Рис.7. Молекулярні, ланцюгові, кільцеві і замкнуті кластери  $As_n S_m$

частотних (НЧ) коливань мод, які можуть виникати в некристалічних матеріалах внаслідок розупорядкування [4]. Слід відмітити, що такого типу НЧ коливання відсутні для простих пірамідальних молекулярних структурних одиниць (с.о.) типу  $AsS_3$  (рис.5) за допомогою яких раніше описували ближній порядок в с- $As_2S_3$  в молекулярному наближенні будови скла [12]. Перехід до концепції середнього порядку в стеклах і кластерного опису будови стеклок [12] дозволив розрахувати НЧ коливання в модельних ланцюгових кластерах  $As_n S_m$  [13]. Також відомо, що в кристалічному к- $As_2S_3$  12-членні кільця на основі пірамід  $AsS_{3/2}$  формують двохмірну (2D) шарувато-ланцюгову структуру кристалу [12]. Імовірнісний розрахунок формування кластерів в матриці структури с- $As_2S_3$  показав, що спільним структурним мотивом с- і к-  $As_2S_3$  можуть бути 12-членні кільця ( $i=12$ , рис.7). Однак з рис.8 легко бачити, що такі коливання займають в Раман спектрі с-  $As_2S_3$  по відношенню до кристалічного аналогу обмежену область частот і наявність широких «вікон» вказує на можливий вклад в незаповнені області (вікна) коливань від інших типів кластерів (рис.7), що можуть

виникати в матриці структури внаслідок деполімеризації багаточленних кілець.

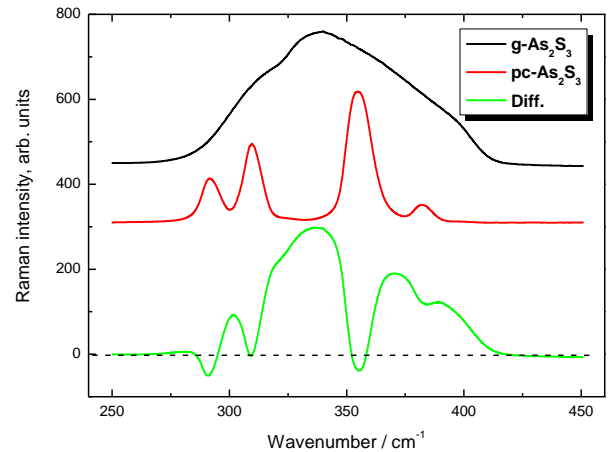
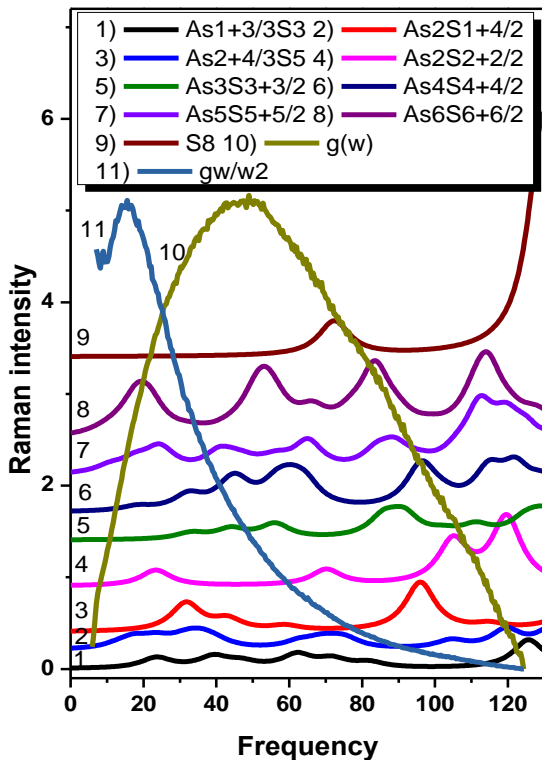


Рис. 8. Раман спектр склоподібного (с), полікристалічного (пк.)  $As_2S_3$  та їх різницевий спектр

Розрахунок частот валентних коливань зв'язків As-S в кластерах  $As_n S_m$  різного типу (рис.6) приведений в [13] показав, що вони можуть заповнювати весь простір від 290 до 420  $cm^{-1}$ . Тому далі зосередимось на аналізі розрахунків НЧ коливань кластерів  $As_n S_m$ . Найнижчі коливні моди 6-, 8-, 10- та 12- членних кілець (рис.7) розміщені відповідно при 33, 18, 11, and 9  $cm^{-1}$ . При переході від ланцюгових  $As_2S_{1+4/2}$  до розгалужених кластерів  $As_{2+4/3}S_5$  спостерігається зсув НЧ коливань від 31  $cm^{-1}$  до 13  $cm^{-1}$  відповідно. Рис.6 та рис. 9 ілюструють можливий вклад торсійних коливань НЧ розгалужених  $As_n S_m$  кластерів (див. рис.7), їх вклад в густину станів і надлишкові коливання. Важливо підкреслити, що з ростом числа атомів в розгалужених кластерах  $(As_2S_3)_n$ ,  $n=1-3$ , їх енергія, виражена через атомні одиниці, зменшується від -41.5 (кл.- $As_2S_3$ ) до -124.6 Хартрі (кл.  $As_6S_9$ ). Пониження енергії утворення кластерів більших розмірів вказує на збільшення імовірності їх формування в матриці структури скла. Отримані результуючі частоти коливань атомів у кластерах представлених на рис. 7 модельовались кривими Лоренца (рис.9). Напівширина кривих Лоренца складала 10  $cm^{-1}$ . Симульовані низькочастотні коливання кластерів  $As_n S_m$  (див. рис.6) і їх вклад в  $g(\omega)/\omega^2$  густину станів  $g(\omega)$  і  $k(T)$  понад плато, (рис.9) можуть вносити

Рис.9. Частотні коливання кластерів  $As_nS_m$ .

торсійні коливання великих кільцевих і розгалужених кластерів, починаючи з 1 меВ (рис.9)

### Висновки

В області криогенних температур в  $c-As_2S_3$  при нагріванні і охолодженні вперше виявлено гістерезис температурної залежності теплопровідності  $k(T)$ .

В  $c-As_2S_3$  на залежності  $k(T)$  в межах від 3,6 К до 10,7 К (0,31-0,92 меВ,) підтверджено наявність «плато», ( $tg\alpha=0$ ).

Залежності  $k(T)$  з різних циклів охолодження в температурному інтервалі від 10,7К до 111К, що знаходиться вище плато, в межах точності вимірювань, мають лінійну залежність з нахилом  $tg\alpha=0.0003$ .

Вклад в теплопровідність і Бозонний пік можуть вносити торсійні коливання кільцевих і розгалужених кластерів, починаючи з енергій (частот) 1 меВ ( $8\text{ см}^{-1}$ ).

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Bermann R. Thermal conduction in solids // Clarendon Press, Oxford. - 1976.
- Keller R. C., Pohl R. Thermal Conductivity and Specific Heat of Non-crystalline Solids // Phys. Rev. B-4. - 1971. - PP. 2029-2041
- Stephens R. B. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids // Phys. Rev. B 8. - 1973. - PP. 2896-2903
- Holomb R., Mitsa V. Boson peak of  $As_xS_{1-x}$  glasses and theoretical calculations of low frequencies clusters vibrations // Solid State Commun. - Vol. 129. - 2004. - PP. 655-659.
- Leadbetter A.J., Jeapes A.P., Waterfield C.G., Maynard R.,. Conduction thermique des verres aux basses temperatures // Journal de Physique.- Vol. 38 (1), -1977. - PP. 95-99.
- Malinovsky V.K., Novikov V.N., Parshin P.P., Sokolov A.P., Zemlyanov M.G. Universal form of the low-energy (2-10 meV) vibrational spectrum of glasses // Europhysics Letters.- Vol. 11. -1990. - PP. 43-47.
- Sokolov A.P, Kisliuk A., Quitmann D., Duval E. Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra // Phys.Rev.-48. - 1993. - PP. 7692-8002.
- Nakayama T., Orbach R.L.. On the increase of thermal conductivity in glasses above the plateau region // Physica B. – V 263-264. - 1999. - PP.261-263.
- Jagannathan A., Orbach R., and Entin-Wohlman O.. Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau. // Phys. Rev. B. - V39. - 1989. – PP 13465 – 1377
- Feher A., Yurkin I.M., Deich L.I., Orendach M., Turyanitsa I.D. The comparative analysis of some low-frequency vibrational state density models of the amorphous materials — applied to the  $As_2S_3$  glass // Physica B. - Vol. 194 – 196, - 1994. - PP. 395 - 396.
- Vateva E., Terziyska B., Arsova D.. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of ternary chalcogenide glasses// Journal of Optoelectronics and end Advanced materials. - V9, - 2007. - PP. 1965 – 1973.



12. Mitsa V., Holomb R., Veres M., Koós M.. Raman szórás nanoszerkezetű kalkogenid üvegekben // Hungarian Academy of Sciences. Budapest: Intermix Kiadó, - 2009. - 104 p.
13. Holomb R. M., Mitsa V. M.. Simulation of raman spectra of  $As_xS_{100-x}$  glasses by the results of ab initio calculations of  $As_nSm$  clusters vibrations // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - V6, - 2004. - PP. 1177 – 1184.

Стаття надійшла до редакції 26.05.2016 р.

В. Мица<sup>1</sup>, О. Фегер<sup>2</sup>, С. Петрецький<sup>1</sup>, Р. Голомб<sup>1</sup>, В. Ткач<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, Україна, ул. Волошина 54, 88000, Ужгород.  
e-mail: v.mitsa@gmail.com, f-physics@uzhnu.edu.ua

<sup>2</sup>Університет Павла Йозефа Шафарика в Кошице, Словаччина, парк Ангелінум 9, Кошице.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И БОЗОННЫЙ ПИК В СТЕКЛООБРАЗНОМ c-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

При охолодженні і нагрів в області криогенних температур залежність теплопровідності в стекловидному c-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> від температури демонструє гістерезис.

**Ключевые слова:** халькогенідних скла, Раман спектроскопія, теплопровідність скл, гістерезис

PACS 44.10.+i, 33.15.Bh, 78.30.-J.

V.Mitsa<sup>1</sup>, A. Feher<sup>2</sup>, S.Petretskij<sup>1</sup>, R.Holomb<sup>1</sup>, V.Tkac<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Uzhorod National University, Ukraine, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhgorod  
e-mail: v.mitsa@gmail.com, f-physics@uzhnu.edu.ua

<sup>2</sup>P.J.Safarik University in Kosice, Institute of Physics, Park Angelinum 9

## LOW-TEMPERATURE THERMAL CONDUCTIVITY AND BOSON PEAK IN THE GLASSY g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

**Background:** Thermal conductivity and heat capacity with low temperature anomalies, the Boson peak in the in glassy materials are still not clearly understood and are matter of debate.

**Materials and methods:** We studied thermal conductivity in g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> between 2 and 100 K, depends  $k(T)$  for cycles cooling and heating.

**Results:** Thermal conductivity is weakly temperature  $\kappa(T)$  dependent from 2 to 10 K showing a plateau region during both cooling and heating.

The jump of value in  $\kappa(T)$  dependence compare with cooling  $\kappa(T)$  curves was found during heating g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The values show that the jump of  $\kappa(T)$  is greater than the accuracy of the measurement producing an appreciable deviation from  $k$  values taken during cooling. The appearance of hysteresis of  $\kappa(T)$  during heating was found in range of temperature from 11 to 60 K. Difference curve of  $\kappa(T)$  (heating minus cooling) is complex asymmetric peak in energy range from 1 to 10 meV and reproduces the experimental low-temperature Boson peak (BP). Intensity of it being proportional to the density of states ( $g(\omega)$ ) by the rule of  $g(\omega) / \omega^2$ . Our spectroscopic theoretical and

experimental studies of glass structure in cluster approximation have shown that the nature of excitations in the low frequency region of the spectrum might be originate from rich a variety of vibrational properties clusters vibrations resulting from atomic scale disorder. In order to understand how these low frequency-modes depended on system clusters size we focus of attention in this work on the modes which might have vibrational character and be involved in measured low temperature thermal conductivity anomalies and Boson peak in g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

**Conclusion:** In region the cryogenic temperatures in g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> when heating and cooling first discovered hysteresis temperature dependence of the thermal conductivity  $k(T)$ . In g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> regardless of  $k(T)$  in the range of 3.6K to 10K (0,31-0,92 meV) confirmed the presence of «plateau» ( $\text{tg}\alpha = 0$ ).

**Keywords:** chalcogenide glass, Raman spectroscopy, thermal conductivity of glass, Boson peak.

PACS Number: 44.10.+i, 33.15.Bh, 78.30.-J.

## REFERENCES

- Bermann, R. (1976) "Thermal conduction in solids", Clarendon Press, Oxford.
- Keller, R. C., Pohl, R. (1971), "Thermal Conductivity and Specific Heat of Non-crystalline Solids", Phys. Rev., B-4, pp. 2029-2041.
- Stephens, R. B. (1973) "Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids", Phys. Rev., B-8., pp. 2896-2903.
- Holomb, R., Mitsa, V. (2004) "Boson peak of As<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> glasses and theoretical calculations of low frequencies clusters vibrations", Solid State Commun., 129, pp. 655-659.
- Leadbetter, A.J., Jeapes, A.P., Waterfield, C.G., Maynard, R., "Conduction thermique des verres aux basses temperatures", Journal de Physique, 38 (1), pp. 95-99.
- Malinovsky, V.K., Novikov, V.N., Parshin, P.P., Sokolov, A.P., Zemlyanov, M.G. (1990), "Universal form of the low-energy (2-10 meV) vibrational spectrum of glasses", Europhysics Letters, 11, pp. 43-47.
- Sokolov, A.P., Kisliuk, A., Quitmann, D., Duval, E. (1993), "Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra", Phys.Rev., 48, pp. 7692-8002.
- Nakayama, T., Orbach, R.L. (1999), "On the increase of thermal conductivity in glasses above the plateau region", Physica B, Vol. 263-264, pp. 261-263.
- Jagannathan, A., Orbach, R., Entin-Wohlman, O. (1989), "Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau", Phys. Rev. B, Vol. 39, pp. 13465–1377
- Feher, A., Yurkin, I.M., Deich, L.I., Orendach, M., Turyanitsa, I.D. (1994) "The comparative analysis of some low-frequency vibrational state density models of the amorphous materials — applied to the As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass" Physica B, Vol. 194 – 196, pp. 395 - 396.
- Vateva, E., Terziyska, B., Arsova, D. (2007), "Low-temperature specific heat and thermal conductivity of ternary chalcogenide glasses", Journal of Optoelectronics and end Advanced materials, Vol. 9, pp. 1965 – 1973.
- Mitsa, V., Holomb, R., Veres, M., Koós, M. (2009), "Raman szórás nanoszerkezetű kalkogenid üvegekben". Hungarian Academy of Sciences., Budapest: Intermix Kiadó, pp. 104.
- Holomb, R. M., Mitsa, V. M. (2004), "Simulation of raman spectra of As<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> glasses by the results of ab initio calculations of As<sub>n</sub>Sm clusters vibrations", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 6, pp. 1177 – 1184.