ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 3 (2007) С. 477-480

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 3 (2007) P. 477-480

УДК 539.2/3; 539.2/9.1

ISSN 1729-4428

В.М. Рубіш[1], О.Г. Гуранич[1], П.П. Гуранич[2]

Край фундаментального поглинання стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$

[1]*Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ НАН України*
вул. Замкові сходи 4, 88000, м. Ужгород, e-mail.center_uzh@email.uz.ua
[2]*Ужгородський національний університет,*
вул. Волошина 54, 88000, м. Ужгород, Україна

Наведені результати досліджень температурних та баричних залежностей краю фундаментального поглинання стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ ($0 \le x \le 20$). Встановлено, що збільшення вмісту селену у складі стекол, температури, тиску призводить до зсуву краю поглинання у довгохвильову область. Визначені значення енергетичного положення краю поглинання E_g^{α} На ізоабсорбційних кривих $E_g^{\alpha} \sim f(p)$ невідпалених стекол при певних тисках $P_к$ виявлені злами, зумовлені виключенням впливу флуктуаційного вільного об'єму на їх структурне упорядкування.

Ключові слова: халькогенідні стекла, структура, край фундаментального поглинання, коефіцієнт поглинання, ширина псевдозабороненої зони.

Стаття поступила до редакції 25.01.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Унікальне поєднання різноманітних властивостей в халькогенідних стеклах, можливість суттєвої зміни параметрів при модифікуванні (зміна хімічного складу та технології одержання, дія зовнішніх чинників) зумовлює широкий спектр їх практичного застосування в голографії і мікролітографії, системах запису і відтворення інформації, оптоелектроніці, інфрачервоній і нелінійній оптиці, сенсориці, електронній техніці [1-6]. В цьому плані безсумнівний інтерес представляють стекла системи As-S-Se. Однак, на даний час більша увага приділялась дослідженню властивостей склоподібних As_2S_3 і As_2Se_3 та стеклам з підвищеним вмістом селену. Стекла ж $As_{40}S_{60-x}Se_x$ з малим вмістом Se($0<x<20$) практично не вивчені.

В даній роботі приведені результати досліджень характеру зміни краю власного поглинання стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ в залежності від технології одержання, температури та гідростатичного тиску.

I. Експериментальна частина

Склоподібні зразки системи As-S-Se готувалися шляхом прямого синтезу з особливо чистих елементарних компонентів (ОСЧ 17-4) у вакуумованих кварцових ампулах. Температура гомогенізації розплаву T_h вибиралася для кожного складу і не перевищувала температуру плавлення більше, ніж на 50-100 К. Час гомогенізації – 24-30 год. Періодично розплави перемішували. Охолодження розплавів проводилося на повітрі. Для зняття залишкових механічних напружень стекла відпалювали протягом 1-2 год. при температурах T_g – 20 К (T_g – температура склування).

Енергетичне положення краю поглинання E_g^{α} визначалось із вимірювань спектральної залежності краю на рівні поглинання α, який відповідає середині інтервалу $0{,}3 \le \alpha d \le 3$ (d – товщина зразка). При цьому використовувався метод, суть якого полягає у підтримці постійного значення величини пропускання світла зразком на певному рівні поглинання при зміні зовнішньої дії [7]. Це досягається з допомогою зміни у процесі вимірювань довжини хвилі падаючого світла. Спектральне розділення складало не більше 10^{-3} еВ. Баричні залежності краю досліджувались за допомогою трьохвіконної оптичної камери високого гідростатичного тиску. Дослідження проводилися в інтервалі температур 290-350 К і тисків від 0,1 до 350 МПа.

II. Результати та їх обговорення

Дослідження краю власного поглинання стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ показали, що у вказаних інтервалах температур і тисків та при рівнях поглинання $\alpha < 100$ см$^{-1}$ він має урбахівську форму, а спектральні залежності коефіцієнта поглинання описуються

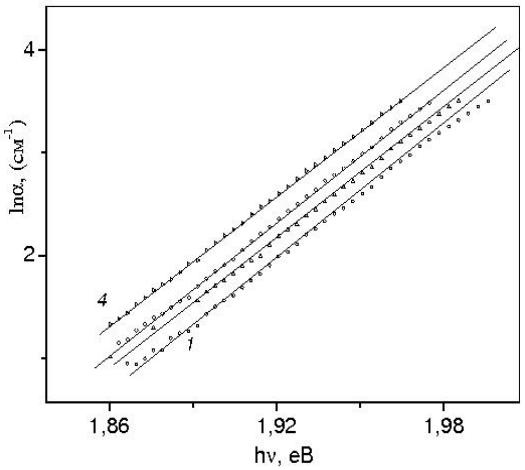

Рис. 1. Спектральні залежності lnα скла $As_{40}S_{50}Se_{10}$ при різних температурах. Т, К: 1 – 291;2 – 307; 3 – 316; 4 – 333.

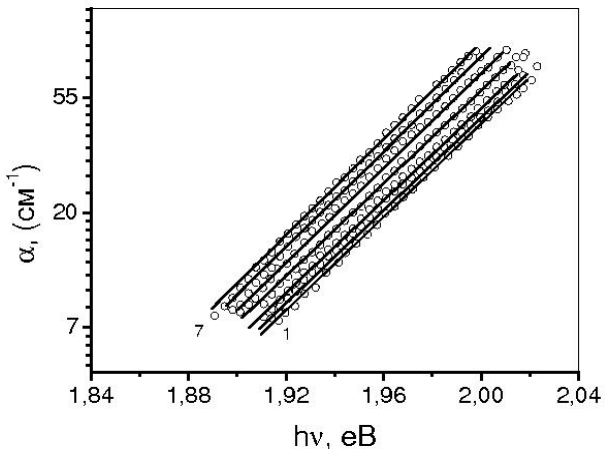

Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання скла $As_{40}S_{50}Se_{10}$ при Т = 293 К та різних значеннях гідростатичного тиску. Р, МПа: 1 – 0,1; 2 – 70; 3 – 90; 4 – 150; 5 – 250; 6 – 290; 7 – 350.

співвідношенням [8]

$$\alpha(h\nu)=\alpha_g \exp\left[\frac{(h\nu-E_g^{\alpha})}{W}\right], \qquad (1)$$

де W – енергетична ширина краю поглинання. Величину E_g^{α} при α = 1000 см$^{-1}$ вважають оптичною шириною псевдозабороненої зони E_g^{α}.

На рис. 1 і 2 наведені типові для всіх досліджених стекол спектральні залежності краю поглинання скла $As_{40}S_{50}Se_{10}$. Слід зазначити, що урбахівську форму край поглинання стекол системи As–S–Se має і при рівнях поглинання α = 100 см$^{-1}$ [9,10]. При збільшенні вмісту Se у складі стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ край поглинання зсувається в область менших енергій, відображаючи зменшення їх ширини псевдозабороненої зони. Визначені при Р = 0,1 МПа значення E_g^{α} стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ складають 2.34 (x = 0), 2.18 (x = 10), 2.13 (x = 15), 2.08 (x = 20) і 1.77 еВ (x = 60). Зменшення оптичної щілини викликане структурною перебудовою при переході від As_2S_3 до As_2Se_3. Нахил краю поглинання при зростанні концентрації Se майже не змінюється. Це означає, що тип структурної матриці стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ при заміні сірки на селен практично однаковий. Основними структурними одиницями, які формують просторово розгалужену сітку скла, є тригональні піраміди $AsS_{3/2}$ ($AsSe_{3/2}$). Незначні відхилення від адитивності свідчать про статистичний характер розподілу структурних угруповань у матриці стекол і наявності певної кількості молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками.

З рис. 1 і 2 видно, що зі збільшенням температури і тиску край поглинання зміщується у довгохвильову область. При цьому баричний зсув проходить без зміни нахилу краю поглинання. Залежність E_g^{α} від Р може бути описана виразом [11]

$$E_g^{\alpha}(P,T_к)=E_g^{\alpha}(0,T_к)+\left(\frac{\partial E_g^{\alpha}}{\partial P}\right)_T P, \qquad (2)$$

де $T_к$ = 293 К; $(\partial E_g^{\alpha}/\partial P)$ – коефіцієнт баричної зміни енергетичного положення краю поглинання. Для відпалених при T_g-20 К стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ E_g^{α} практично лінійно зменшується з ростом тиску (рис. 3, криві 3, 4). Для стекол $As_{40}S_{50}Se_{10}$ і $As_{40}S_{45}Se_{15}$ значення коефіцієнтів баричного зсуву краю поглинання в інтервалі 0,1-350 МПа складають -0,095 і -0,108 еВ/ГПа, відповідно. Розрахунки показали, що при збільшенні тиску до 350 МПа енергетична ширина краю поглинання W, яка є мірою ступеня розупорядкованості структурної сітки скла, практично не змінюється. Це свідчить про те, що прикладення гідростатичного тиску суттєво не впливає на структуру ближнього порядку стекол цієї системи. Збільшення Р призводить до зменшення міжатомних відстаней і, як наслідок, до зростання перекривання хвильових функцій валентних електронів.

Для невідпалених стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ при певних тисках $P_к$, величина яких залежить від хімічного складу, на ізоабсорбційних кривих $E_g^{\alpha} \sim f(P)$

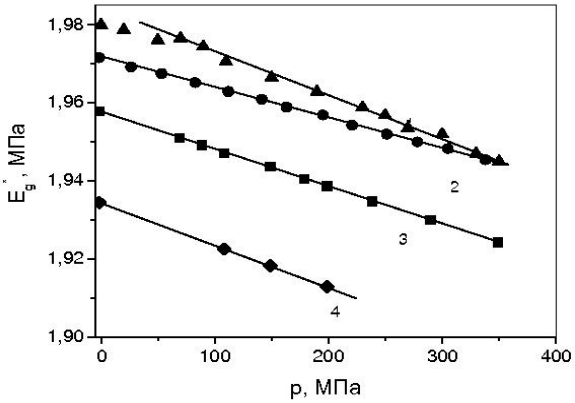

Рис. 3. Баричні залежності E_g^{α} (α = 23 см$^{-1}$) стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$. 1, 2, 3 – $As_{40}S_{50}Se_{10}$ (1 – свіжоприготованого, 2 – після зняття тиску 350 МПа, 3 – відпаленого), 4 – $As_{40}S_{45}Se_{15}$ (відпаленого).

спостерігаються зломи (рис. 3, крива 1). В області критичних тисків $P_к$ змінюються і коефіцієнти баричного зсуву краю поглинання. Наприклад, для невідпаленого скла $As_{40}S_{50}Se_{10}$ значення $P_к$ складає ~70 МПа, а коефіцієнт $(\partial E_g^{\alpha}/\partial P)$ = -0,070 еВ/ГПа при $P < P_к$ і -0,112 еВ/ГПа при $P > P_к$.З ростом вмісту Se у складі стекол величина $P_к$ зменшується. Подібні результати були одержані при вивченні склоподібного селену, одержаного в різних режимах (від різних температур гомогенізації T_h і з різними швидкостями охолодження розплаву Q), та стекол системи Sb-Se [11,12]. При цьому значення критичного тиску $P_к$ для них значно вищі (230-250 МПа для Se і 160-170 МПа для стекол Sb_xSe_{100-x} (x = 5-15)). Така поведінка баричних залежностей E_g^{α} стекол може бути обумовлена виключенням впливу флуктуаційного вільного об'єму на їх структурне упорядкування. З усіх вивчених матеріалів найбільшим вільним об'ємом V_h (найбільшою кількістю мікропорожнин) володіє склоподібний селен (3,0-3,7 нм). При цьому вільний об'єм вищий у стекол, одержаних у режимі жорсткого гартування розплаву (високі T_h і Q). Наприклад, для склоподібного Se, охолодженого від T_h = 770 К зі швидкістю Q = 5 К/с, величина V_h складає 3,7 нм. Дещо менші значення V_h характерні для стекол системи Sb-Se та As-S-Se [13,14]. Звідси випливає, що чим більший об'єм мікропорожнин і, відповідно, більша розупорядкованість структурної сітки скла, тим вищим є значення критичного тиску.

На основі співвідношення (2), температурну зміну краю поглинання досліджених стекол можна описати експоненціальною залежністю [15]

$$\alpha=\alpha_0 \exp\frac{\sigma^*(T)}{kT}(h\nu-E_0), \qquad (3)$$

де α_0, E_0, $\sigma^*(T)$ – параметри співвідношення Урбаха, причому $\sigma^*(T)/kT = W$. Для скла $As_{40}S_{50}Se_{10}$ при P = 0,1 МПа точка збіжності залежностей $\ln\alpha(h\nu)$ знаходиться при значенні $\ln\alpha$ = 12.7. Цьому значенню відповідає величина E_0 = 2,4 еВ. Умовно E_0 може бути співставлена з шириною псевдозабороненої зони при T = 0 К. Зростання тиску призводить до зміщення точки збіжності в область менших енергій при одночасному зменшенні $\ln\alpha_0$. Аналіз залежності $\sigma^*(T)$ показав, що з ростом температури параметр $\sigma^*(T)$ зростає і апроксимується формулою [15]

$$\sigma^*(T)=\sigma_0^*\frac{2kT}{h\nu_0}\,\mathrm{th}\frac{h\nu_0}{2kT}. \qquad (4)$$

Тут σ_0^* – константа, яка характеризує силу електрон-фононної взаємодії; $h\nu_0$ – енергія ефективного фонона, який формує край поглинання. Значення σ_0^* для стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ складають 0,41-0,45. Знайдені значення $\sigma_0^* < 1$ свідчать на користь переважання у формуванні краю поглинання електрон-фононної взаємодії.

На рис. 4 наведено температурні залежності енергетичного положення урбахівського краю поглинання E_g^{α} (α = 23 см$^{-1}$) (криві 1, 2) та

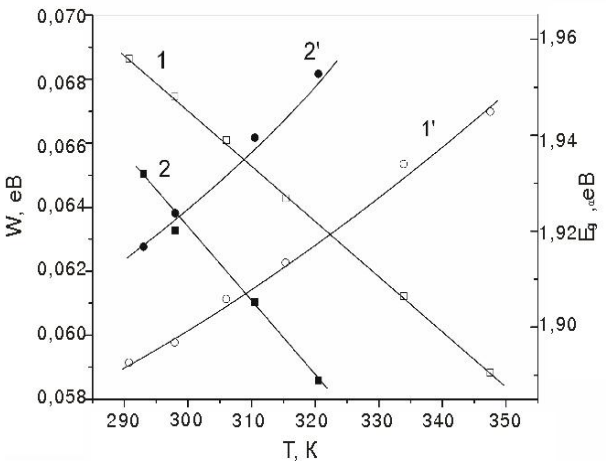

Рис. 4. Температурні залежності E_g^{α} (*1, 2*) та W(1',2') для стекол $As_{40}S_{50}Se_{10}$ (1, 1') і $As_{40}S_{50}Se_{15}$ (2, 2').

енергетичної ширини W (криві 1', 2') краю поглинання. Видно, що із збільшенням температури E_g^{α} зменшується, причому температурний коефіцієнт $(\partial E_g^{\alpha}/\partial T)_{300K}$ вищий у стеклах із більшим вмістом атомів Se ($-1{,}16\cdot10^{-3}$ еВ/К для $As_{40}S_{50}Se_{10}$ та $-1{,}49\cdot10^{-3}$ еВ/К для $As_{40}S_{45}Se_{15}$). Величина W зростає як при збільшенні температури, так і при збільшенні концентрації селену у складі стекол.

Аналіз одержаних результатів показав, що температурні залежності E_g^{α} та W добре описуються у рамках моделі Ейнштейна для системи невзаємодіючих осциляторів [16, 17]

$$E_g^{\alpha}(T)=E_g^{\alpha}(0)-S_g^{\alpha}k\theta_E\left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T)-1}\right] \qquad (5)$$

$$W=W_0+W_1\left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T)-1}\right] \qquad (6)$$

де S_g^{α}– безрозмірна константа взаємодії, θ_E – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи не взаємодіючих осциляторів, W_0 та W_1 – постійні величини, Розрахунки показали, що θ_E з ростом концентрації Se монотонно зменшується (від 510 К для $As_{40}S_{60}$ до 267 К для $As_{40}Se_{60}$). Величина S_g^{α} стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ мінімальна для x = 0 (10,7) та x = 60 (8,1). Для стекол проміжних складів значення цієї константи значно вищі (15,6 для $As_{40}S_{50}Se_{10}$ і 17,8 для $As_{40}S_{45}Se_{15}$). Для стекол $As_{40}S_{60}$ та $As_{40}Se_{60}$ мінімальними є значення W(0,051 і 0,048 еВ) та її складових W_0 і W_1. Підвищення температури та вмісту атомів селену у складі стекол $As_{40}S_{60-x}Se_x$ приводить до збільшення енергетичної ширини W краю поглинання (рис. 4, криві 1', 2') за рахунок температурного та композиційного розу порядкування, відповідно.

Висновки

В області краю фундаментального поглинання спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекол системи As-S-Se описуються правилом Урбаха. У формуванні краю поглинання переважаюча роль належить електрон-фононній

взаємодії. При збільшенні вмісту селену у складі стекол, температури і тиску край поглинання зміщується у довгохвильову область, відображаючи зменшення ширини псевдозабороненої зони. Температурні і баричні коефіцієнти ($\partial Eg^*/\partial T$) 300 К і ($\partial Eg^*/\partial P$) Т більші у стеклах з вищою концентрацією селену. Злом на ізоабсорбційних кривих $Eg\alpha \sim f(P)$ невідпалених стекол обумовлений виключенням впливу флуктуаційного вільного об'єму на їх структурне упорядкування.

[1] V.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. Active and passive chalcogenide glass optical fibes for IR applications: a review // *J. Non-Cryst. Solids*, **256-257**, pp. 6-16 (1999).

[2] G.F. Zhou. Materials aspects in phase-change optical recording // *Mat. Sci. Eng. A*, **304-306**, pp. 73-80 (2001).

[3] T. Ohta, M. Birukawa, N. Yamada, K. Hirao. Optical recording: phase-change and magneto-optical recording // *J. Magnetism & Magnetic Mat*., **242-245**, pp. 108-115 (2002).

[4] A.M. Andries, M.S. Iovu, S.D. Shutov. Chalcogenide non-crystalline semiconductors in optoelectronics // *J. of Optoelectronics and Advanced Mat*., **4**(3), pp. 631-648 (2002).

[5] A.V. Stronski, M. Vlcek. Photosensitive properties of chalcogenide vitreous semiconductors in diffractive and holographic technologies applications // *J. of Optoelectronics and Advanced Mat*., **4**(3), pp. 699-704 (2002).

[6] В.В. Петров, А.А. Крючин, С.М. Шанойло, С.А. Костюкевич, В.Г. Кравець, А.С. Лапчук. *Оптические диски: история, состояние, перспективы развития.* Київ, Наукова думка, 176 с. (2003).

[7] Е.И. Герзанич, П.П. Гуранич, А.Г. Сливка, В.С. Шуста, М.И. Гурзан, В.М. Кедюлич. Барическая зависимость края фундаментального поглощения в области фазовых переходов собственных сегнетоэлектриков типа $Sn_2P_2S_6$ // *Изв. Вузов. Физика,* 8, сс. 82-85 (1997).

[8] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.* М., Мир, 556 с. (1986).

[9] V.M. Rubish, O.G. Guranich, P.P. Shtets, V.V. Rubish, T.N. Shchurova, N.D. Savchenko, V.P. Perevuznik, P.P. Guranich. Preparation conditions and hydrostatic pressure effect on fundamental absorption edge for As-S-Se glasses // *Abstr. III Intern. Conf. on Op-toelectronic Information Technologies "Photonics-Ods 2005"*, Vinnytsa, Ukraine, p. 185 (2005).

[10] O.A. Mykajlo, O.G. Guranich, V.M. Rubish, S.M. Gasinets, V.V. Rubish, M.Yu. Rigan, P.P. Guranich. Influence of preparation conditions and hydrostatic pressure on the optical properties selenium-containing glasses // *Abstr. Intern. conf. of physicals chemistry ROMPHYSCHEM – 12*, Bucharest, Romania, p. 190 (2006).

[11] О.Г. Гуранич, В.М. Рубіш, П.П. Гуранич. Оптичні властивості c-Se // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика,* **19**. сс. 63-67 (2006).

[12] В.В. Рубіш, О.Г. Гуранич, В.М. Рубіш, П.П. Штець, Д. Семак, О.І. Герзанич. Вплив умов одержання і гідростатичного тиску на край фундаментального поглинання склоподібного селену // *Мат.II Міжнар. наук. конф. «Фізика невпорядкованих систем»,* Львів, Україна, сс. 77-78 (2003).

[13] А.П. Шпак, В.М. Рубіш. *Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми*. Київ ІМФ НАНУ, 120 с. (2006).

[14] О.Г. Гуранич, В.В. Рубіш, З.П. Гадьмаші, Ю.А. Горват, М.О. Дуркот, Т.В. Павлишинець, О.С. Микуланинець-Мешко, Р.П. Пісак, П.П. Штець. Діаграми «властивість-склад» і структура стекол в системі As_2S_3–As_2Se_3 // *Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика 15,* сс. 170-174 (2004).

[15] В.С. Шуста, Е.И. Герзанич, А.Г. Сливка, П.П. Гуранич, В.А. Бобела. Урбаховское поведение края поглощения сегнетоэлектрических кристаллов $(Pb_xSn_{1-x})P_2S_6$ // *Укр. физ. журн*., **37,** сс. 561-565 (1992).

[16] M. Beaudoin, A.J.G. Devries, S.R. Johnson, H. Laman, T. Tiedje. Optical absorption edge of semiinsulating GaAs and In P at high temperatures // *Appl. Phys. Lett.,* **70**, pp. 3540-3542 (1997).

[17] Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney, M.A. Harry, K.J. Reeson. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting $FeSi_2$ // *J. Appl. Phys.,* **78**(3), pp. 1958-1963 (1995).

V.M.Rubish[1], O.G.Guranich[1], P.P.Guranich[2]

Fundamental Absoption Edge of $As_{40}S_{60-x}Se_x$

[1]*Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording NASU NASU, Ukraine*
[2]*Uzhgorod National University, Ukraine*

The investigation results of temperature and baric dependences for absorption edge of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ glasses ($0 \le x \le 20$) are reported. It`s been determined that the increase of Se content in the glass composition, of temperature and pressure results in absorption edge shift towards the longwave spectrum range. The energy positions values of E_g^{α} absorption edge have been determined. Breaks caused by exclusion of fluctuation free volume effect on their structural order were found out on isoabsorbing curves $E_g^{\alpha} \sim f(P)$ of unannealed glasses at certain pressures P_k.