

КОМПОЗИЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНИХ ТА РЕФРАКТОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СКЛОВИДНИХ СПЛАВІВ $x\text{HgSe}(100-x)\text{As}_2\text{Se}_3$

І. І. Шпак, З. П. Гадьмаші, Д. Г. Семак
Ужгородський національний університет
вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна

(Отримано 13 серпня 2001 р.; в остаточному вигляді — 3 лютого 2003 р.)

Наведено експериментальні результати комплексного дослідження фізико-хімічних та оптико-рефрактометричних параметрів скловидних сплавів системи Hg–As–Se по розрізу $x\text{HgSe}(100-x)\text{As}_2\text{Se}_3$, $x = 0 \div 20$ моль.%. Збільшення вмісту HgSe приводить до немонотонної поведінки показника заломлення n , його температурної похідної $\Delta n/\Delta T$, оптичної псевдощільності E_g^* , густини ρ , температури склування T_g , атомної поляризації $P_{\text{ат}}$ та молекулярної рефракції R . Найсуттєвіші зміни досліджуваних властивостей характерні для концентраційної ділянки 1–2 моль.% HgSe. Вказано на існування взаємозв'язку між ділянками сплавів з конкретною структурно-хімічною будовою та їхніми фізико-хімічними параметрами.

Ключові слова: структурна одиниця (с. о.), фізико-хімічні та оптико-рефрактометричні параметри, композиційне розупорядкування, дисперсія, йонність зв'язку, поляризація.

PACS number(s): 78.20.Ci, 78.66.Jg

І. ВСТУП

У скловидних сплавах існує можливість забезпечити зміну їх властивостей у широких межах шляхом співвідношення компонентів. Відомо, що введення ртуті (~2 ат.%) у цих сплавах системи As–Se значно збільшує коефіцієнт акустооптичної якості M_2 , тим самим поліпшуючи акустооптичні параметри модуляторів випромінювання на основі As_2Se_3 і As_2Se_5 [1,2] та їх радіаційну стійкість [3–5]. У зв'язку з цим дуже цікавим є експериментальне дослідження змін фізико-хімічних та оптико-рефрактометричних параметрів сплавів систем Hg–As–Se по розрізу $x\text{HgSe}(100-x)\text{As}_2\text{Se}_3$ при композиційному розупорядкуванні (зміні складу).

ІІ. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У цій статті подано результати вивчення дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ та краю власного поглинання скловидних сплавів по розрізу $x\text{HgSe}(100-x)\text{As}_2\text{Se}_3$, молярний уміст HgSe $x = 0 \div 20$ %. Зразки синтезовані за технологією, описаною в [6]. Аморфність зразків контролювали за характерним раковистим зломом, відсутністю неоднорідностей при перегляді під мікроскопом МИМ-8. Аналіз концентраційного вмісту компонентів проводили рентгенографічним методом. Похибка становила 2–3 %. Визначали показник заломлення сплавів методом призми (нормальне падіння). Використовували призми розміром 5×10 мм² із заломлюючими гранями, полірованими до 14 класу чистоти; заломлюючим кутом $\sim 12^\circ$. Вимірювали кути відхилення світлового променя за допомогою приставки, зібраної на базі оптичної розподільної головки ОДГ-10, яка дозволяє відраховувати

кутові величини з точністю до $10''$. Спектральні залежності n знімали на ИКС-21, сигнал від болометра БКМ-3 подавали на вхід резонансного підсилювача ИМЭИК і на самописець. Похибка у визначенні n не перевищувала $\Delta n = \pm 2 \times 10^{-4}$. Для вимірювання коефіцієнта поглинання α в ділянці краю фундаментального поглинання використовували зразки різних товщин ($d = 50 \div 200$ мкм), розрахунки проводили з урахуванням багатократних відбивань.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Залежність коефіцієнта поглинання α від енергії фотонів $h\nu$ в ділянці краю фундаментального поглинання описуємо виразом: $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g^*}{W}\right)$, де E_g^* — оптична псевдощільність, яку визначаємо як енергію, що відповідає рівню поглинання $\alpha = 10^3$ см⁻¹, W — характеристична енергія, яка визначає ступінь неупорядкованості структури [7]. Величину W обчислюємо за нахилом кривих $\alpha(h\nu)$ в ділянці експоненціального росту поглинання як $W = \Delta h\nu / \Delta \ln \alpha$.

На рис. 1 наведено залежності $E_g^*(x)$ та $W(x)$, з яких випливає, що концентраційні залежності оптичної псевдощільності та нахилу краю є нелінійними функціями складу. Незначна зміна величини оптичної псевдощільності при зміні складу дає змогу розглядати ці стекла як потрібні сплави HgSe, As_2Se_3 і AsSe. Утворення AsSe ($E_g^* = 1.9$ eV) повинно приводити до зростання E_g^* , тоді як утворення HgSe ($E_g^* = 0.18$ eV) — до зменшення, у результаті чого отримуємо компенсацію цих внесків і, відповідно, незначне зменшення E_g^* зі зміною складу.

Концентраційні залежності густини ρ , показника n і молярної рефракції R по розрізу $x\text{HgSe}(100-x)\text{As}_2\text{Se}_3$ показано на рис. 2. Монотонний хід кривих

“склад-властивість” порушується при введенні $\sim 1-2$ моль.% HgSe; подальше збільшення вмісту HgSe приводить до незначного збільшення ρ і n . Слід відзначити, що аналогічний вигляд кривих “склад-властивість” характерний для всіх багатокомпонентних скловидних систем, у які входить ртуть [8,9], причому порушення монотонного ходу цих кривих ($\sim 1-3$ ат.% Hg, HgSe) практично незмінне.

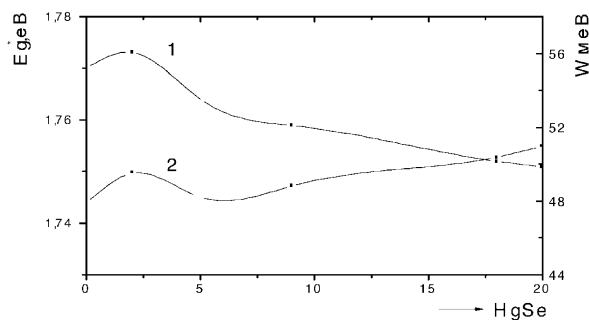


Рис. 1. Композиційна залежність $E_g^*(x)$ (1) та $W(x)$ (2) для скловидних сплавів $x\text{HgSe}$ ($100 - x$) As_2Se_3 .

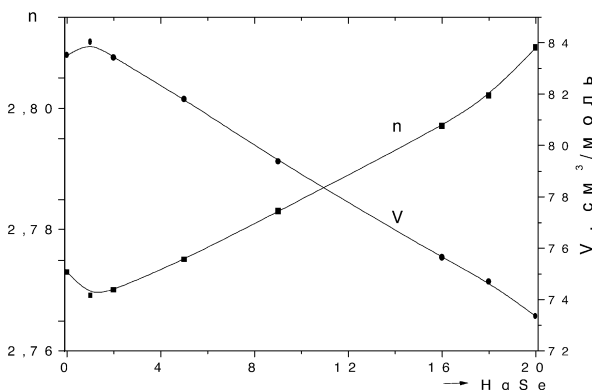


Рис. 2. Концентраційна залежність показника заломлення n і молярного об'єму для скловидних сплавів $x\text{HgSe}$ ($100 - x$) As_2Se_3 .

Немонотонний характер зміни фізико-хімічних параметрів досліджуваних сплавів відображає суттєву перебудову вихідної матриці з уведенням навіть незначної кількості ртуті. Концентраційна поведінка поляризації $P = \frac{\epsilon^2 - 1}{\epsilon^2 + 2} \frac{\mu}{\rho}$, рефракції $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\mu}{\rho}$ та $P_{\text{ат}} = P - R$ дає змогу виділити чотири ділянки, які відрізняються структурно-хімічною будовою (рис. 3). При малих x відбувається руйнування структурного мотиву AsSe_3 у стрічкоподібних шарах As_2Se_3 внаслідок утворення конфігурації HgSe_4 [8] (ділянки I і II). Максимальне значення R при $x = 1$ моль.% HgSe відображає той факт, що при цьому складі атоми Hg характеризуються максимально можливим значенням координаційного числа за другим елементом

(у цьому випадку Se), тобто характеризуються мінімальною кількістю дефектів. Це впливає із загальної закономірності збільшення рефракції при переході з вільного у зв'язаний стан (передбачається, що атоми Hg тут є катіонами) [10]. При $x > 1$ моль.% HgSe відбувається порушення проміжкового порядку в As_2Se_3 [11], що приводить до статистичного розподілу атомів, тобто до хімічної однорідності (ділянка III). Цьому випадку відповідає гладка крива $R(x)$ у деякій ділянці зміни складу x [12].

Подальше збільшення вмісту ртуті приводить до поступового переходу від двомірної шаруватої структури скла As_2Se_3 до структури випадкової неперервної сітки [13]. Тут ми маємо розподіл вихідних компонентів за ділянками більшого або меншого об'єму, які характеризуються однорідним хімічним складом як щодо розподілу атомів, так і щодо с.о. (ділянка III). Зменшення R в ділянці IV слід, мабуть, пов'язати із кристалізацією HgSe; ця ділянка є на межі склоутворення. Зменшення R загалом при збільшенні вмісту HgSe відображає зменшення ефективних розмірів електронних оболонок зі зміною співвідношення компонентів.

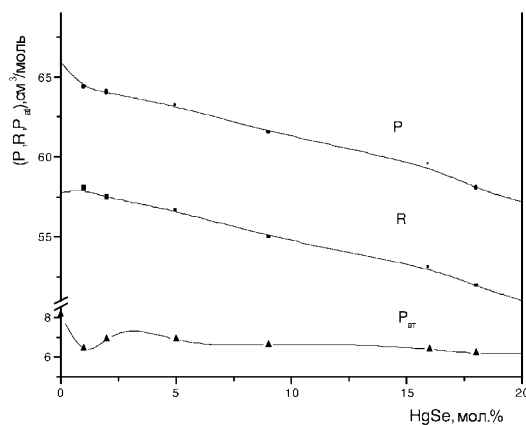


Рис. 3. Залежність рефракції R та атомної поляризації $P_{\text{ат}} = P - R$ від вмісту HgSe для сплавів по розрізу $x\text{HgSe}$ ($100 - x$) As_2Se_3 .

Результати дослідження температурних змін показника заломлення n наведено в таблиці 1. Склад із $x = 1$ характеризується мінімальним значенням температурної похідної показника заломлення ($\Delta n / \Delta T$). Відомо, що ковалентні матеріали характеризуються позитивними значеннями $\Delta n / \Delta T$ [14]. Ми розраховали степінь йонності досліджуваних сплавів, використовуючи формулу Філіпса [10]: $f_i = \frac{\epsilon - n^2}{\epsilon - 1}$, де ϵ — статистична діелектрична проникливість. У розрахунках використовували експериментальні значення ϵ праці [8]. Як видно з таблиці 1, ступінь йонності змінюється незначно, а її величина характерна для ковалентних матеріалів ($f_i^{\Phi} < 0.40$).

Склад	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 5$	$x = 9$	$x = 16$	$x = 18$	$x = 20$
Параметри								
$H \cdot 10^{-4}$, Па	6.5	7.0	6.7	6.1	6.2	6.9	7.0	7.0
T_g , К	447	443	441	436	434	424	420	417
ρ , г/см ³	4.62	4.59	4.61	4.65	4.75	4.83	4.92	4.98
$n(\lambda = 5 \text{ мкм})$	2.773	2.768	2.771	2.775	2.783	2.797	2.802	2.810
$\Delta n/\Delta T \cdot 10^3$, К ⁻¹	5.20	5.10	5.19	5.38	5.60	6.00	—	6.30
f_i^Φ , %	25.7	32.1	32.4	32.9	34.2	35.4	35.9	36.2

Таблиця 1. Мікротвердість H , температура T_g , густина ρ , показник заломлення n , температурна похідна показника заломлення $\Delta n/\Delta T$, степінь йонності f_i^Φ сплавів $x\text{HgSe}(100-x)\text{As}_2\text{Se}_3$.

IV. ВИСНОВКИ

Таким чином, комплексні дослідження фізико-хімічних та оптико-рефрактометричних параметрів сплавів системи Hg-As-Se вказують на тісний взаємозв'язок між концентраційними ділянками з конкретною структурно-хімічною будовою і властивостями сплавів цих ділянок. Найсуттєвіші структурні перебудови характерні для ділянки 1–2 моль.% HgSe, подальше збільшення вмісту ртуті викликає незначні зміни параметрів сплавів. Характер залежності $E_g^*(x)$ досліджуваних стекол у всьому кон-

центраційному інтервалі $x = 0 \div 20$ % дає змогу трактувати їх як аморфні сплави псевдобінарної системи $\text{As}_2\text{Se}_3\text{—HgSe}$. Нелінійний характер відповідних концентраційних залежностей фізико-хімічних та рефрактометричних параметрів сплавів цієї системи слід пов'язувати, очевидно, з існуванням специфічних для багатокомпонентних халькогенідних стекол структурно-хімічних і топологічних фазових переходів, що відбуваються при широкій варіації їхнього хімічного складу (чи середнього координаційного числа) [15,16].

-
- [1] Ф. В. Сопко, Б. И. Зинзиков, А. Н. Борец, И. Д. Олексюк, *Стеклообразование, оптические свойства и пороги перколяции в системе Hg-As-Se* (Деп. в ВИНТИ, 1980).
- [2] А. Н. Борец, И. Д. Туряница, Д. М. Берча, *Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение)* (Вища школа, Львів, 1987).
- [3] I. I. Shpak, I. V. Sokolyuk, V. A. Stefanovich, Z. P. Hadmashi, P. P. Shtets, V. V. Rubish, *Abstracts First Intern. Workshop on "Amorphous and nanostructured chalcogenides"*, (Bucharest, Romania, June 25–28, 2001) p. 102.
- [4] I. I. Shpak, Z. P. Hadmashi, P. P. Shtets, *Abstracts Intern. Meeting on Parametric Optics "Paraopt-2001"*, (Lviv, Ukraine, Sept. 17–19, 2001) p. 55.
- [5] I. I. Shpak, I. V. Sokolyuk, V. A. Stefanovich, Z. P. Hadmashi, D. G. Semak, V. V. Rubish, *Abstracts Intern. Meeting on Parametric Optics "Paraopt-2001"*, (Lviv, Ukraine, Sept. 17–19, 2001) p. 56.
- [6] И. Д. Олексюк, П. М. Бабидорич, Н. А. Товтин, И. М. Стойка, Ф. П. Сопко, *Структура и физические свойства тонких пленок* (Из-во Саратовского университета, 1983).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Мир, Москва, 1982).
- [8] S. Srb, D. Lezal, Y. Misek, L. Kratena, V. Tihral, *Amorphous semiconductors* (GDR, 1974).
- [9] L. Gervinka, V. Tihral, D. Lezal, *J. Non-Cryst. Solids* **23**, 217 (1977).
- [10] С. С. Баранов, *Структурная рефрактометрия* (Высшая школа, Москва, 1976).
- [11] N. Mori, T. Arai, *J. Non-Cryst. Solids* **59–60**, 867 (1983).
- [12] М. С. Гутенев, Е. С. Каспарова, Л. А. Байдаков, *Физ. хим. стекла* **11**, 587 (1985).
- [13] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).
- [14] В. Bendow, *J. Electron. Mater.* **3**, 101 (1974).
- [15] К. Tanaka, *Phys. Rev. B* **39**, 1270 (1989).
- [16] J. C. Phillips, M. F. Thorpe, *Solid State Commun.* **53**, 699 (1985).

**COMPOSITIONAL DEPENDENCE OF OPTICAL AND REFRACTOMETRIC
PARAMETERS OF VITREOUS ALLOYS $x\text{HgSe} (100 - x)\text{As}_2\text{Se}_3$**

I. I. Shpak, Z. P. Hadymashi, D. G. Semak
*Uzhgorod National University,
46 Pidgirna Str., Uzhgorod, UA-88000, Ukraine*

The experimental results of a comprehensive investigation of physical-chemical and optical-refractometric parameters of glassy alloys in Hg-As-Se system along the section of $x\text{HgSe} (100 - x)\text{As}_2\text{Se}_3$, $x = 0 \div 20$ mol% are presented. An increase in HgSe content results in a non-monotonic behaviour of the refractive coefficient n , its temperature derivative $\Delta n/\Delta T$, optical gap E_g^* , density ρ , vitrification temperature T_q , atomic polarization P_{at} and molecular refraction R . The most pronounced changes of the characteristics studies are found for the region of HgSe concentrations 1–2 mol%. The existence of correlation between the regions of the alloys with a concrete structural-chemical composition and physical-chemical parameters is shown.