ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 1 (2003) с. 114–117

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 1 (2003) p. 114–117

КОМПОЗИЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНИХ ТА РЕФРАКТОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СКЛОВИДНИХ СПЛАВІВ xHgSe$(100-x)$As$_2$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-хемічних та оптико-рефрактометричних параметрів скловидних сплавів системи Hg–As–Se по розрізу xHgSe$(100-x)$As$_2$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 псевдощілини $E_{\rm g}^*$, густини ρ, температури склування $T_{\rm q}$, атомної поляризації $P_{\rm ат}$ 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-хемічною будовою та їхніми фізико-хемічними параметрами.

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

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

I. 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 якости M_2, тим самим поліпшуючи акустооптичні параметри модуляторів випромінювання на основі As$_2$Se$_3$ і As$_2$Se$_5$ [1,2] та їх радіяційну стійкість [3–5]. У зв'язку з цим дуже цікавим є експериментальне дослідження змін фізико-хемічних та оптико-рефрактометричних параметрів сплавів систем Hg–As–Se по розрізу xHgSe$(100-x)$As$_2$Se$_3$ при композиційному розупорядкуванні (зміні складу).

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У цій статті подано результати вивчення дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ та краю власного поглинання скловидних сплавів по розрізу xHgSe$(100-x)$As$_2$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 рентґенографічним методом. Похибка становила 2–3 %. Визначали показник заломлення сплавів методом призми (нормальне падіння). Використовували призми розміром $5{\times}10$ мм^2 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, сиґнал 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.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Залежність коефіцієнта поглинання α від енерґії фотонів $h\nu$ в ділянці краю фундаментального поглинання описуємо виразом: $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_{\rm g}^*}{W}\right)$, де $E_{\rm g}^*$ — оптична псевдощілина, яку визначаємо як енерґію, що відповідає рівню поглинання $\alpha = 10^3$ см$^{-1}$, W — характеристична енерґія, яка визначає ступінь невпорядкованости структури [7]. Величину W обчислюємо за нахилом кривих $\alpha(h\nu)$ в ділянці експоненціяльного росту поглинання як $W = \Delta h\nu/\Delta \ln\alpha$.

На рис. 1 наведено залежності $E_{\rm g}^*(x)$ та $W(x)$, з яких випливає, що концентраційні залежності оптичної псевдощілини та нахилу краю є нелінійними функціями складу. Незначна зміна величини оптичної псевдощілини при зміні складу дає змогу розглядати ці стекла як потрійні сплави HgSe, As$_2$Se$_3$ і AsSe. Утворення AsSe ($E_{\rm g}^* = 1.9$ еВ) повинно приводити до зростання $E_{\rm g}^*$, тоді як утворення HgSe ($E_{\rm g}^* = 0.18$ еВ) — до зменшення, у результаті чого отримаємо компенсацію цих внесків і, відповідно, незначне зменшення $E_{\rm g}^*$ зі зміною складу.

Концентраційні залежності густини ρ, показника n і молярної рефракції R по розрізу xHgSe$(100-x)$As$_2$Se$_3$ показано на рис. 2. Монотонний хід кривих "склад–властивість" порушується при введенні ∼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 (∼1–3 ат.% Hg, HgSe) практично незмінне.

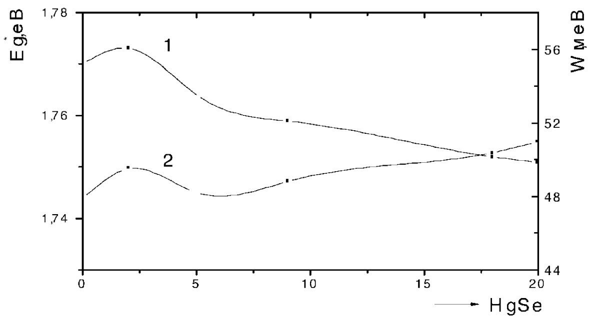

Рис. 1. Композиційна залежність $E_g^*(x)$ (1) та $W(x)$ (2) для скловидних сплавів xHgSe $(100-x)As_2Se_3$.

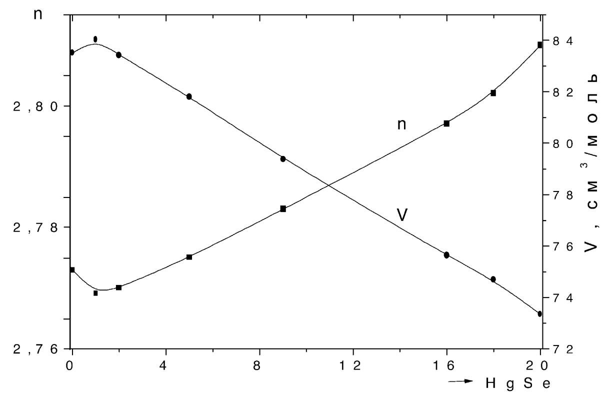

Рис. 2. Концентраційна залежність показника заломлення n і молярного об'єму для скловидних сплавів xHgSe $(100-x)As_2Se_3$.

Немонотонний характер зміни фізико-хемічних параметрів досліджуваних сплавів відображає суттєву перебудову вихідної матриці з уведенням навіть незначної кількости ртуті. Концентраційна поведінка поляризації $P = \frac{\varepsilon^2-1}{\varepsilon^2+2}\frac{\mu}{\rho}$, 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-хемічною будовою (рис. 3). При малих x відбувається руйнування структурного мотиву $AsSe_3$ у стрічкоподібних шарах As_2Se_3 внаслідок утворення конфіґурації $HgSe_4$ [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 випливає із загальної закономірности 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 хемічної однорідности (ділянка II). 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 хемічним 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.

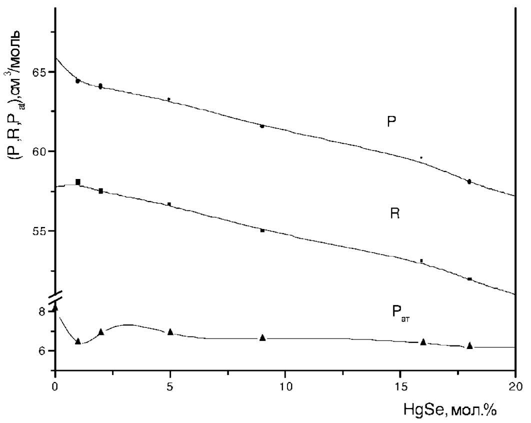

Рис. 3. Залежність рефракції R та атомної поляризації $P_{\text{ат}} = P - R$ від умісту HgSe для сплавів по розрізу xHgSe $(100-x)As_2Se_3$.

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 матеріяли характеризуються позитивними значеннями $\Delta n/\Delta T$ [14]. Ми розрахували степінь йонности досліджуваних сплавів, використовуючи формулу Філліпса [10]: $f_{\text{i}} = \frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon - 1}$, де ε — статистична діелектрична проникливість. У розрахунках використовували експериментальні значення ε праці [8]. Як видно з таблиці 1, ступінь йонности змінюється незначно, а її величина характерна для ковалентних матеріялів ($f_{\text{i}}^{\Phi} < 0.40$).

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
$n(\lambda = 5$ мкм$)$	2.773	2.768	2.771	2.775	2.783	2.797	2.802	2.810
$\Delta n/\Delta T \cdot 10^5$, 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 йонности f_i^Φ сплавів xHgSe$(100 - x)$As$_2$Se$_3$.

IV. ВИСНОВКИ

Таким чином, комплексні дослідження фізико-хемічних та оптико-рефрактометричних параметрів сплавів системи Hg-As-Se вказують на тісний взаємозв'язок між концентраційними ділянками з конкретною структурно-хемічною 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 залежности $E_g^*(x)$ досліджуваних стекол у всьому концентраційному інтервалі $x = 0 \div 20$ % дає змогу трактувати їх як аморфні сплави псевдобінарної системи As$_2$Se$_3$–HgSe. Нелінійний характер відповідних концентраційних залежностей фізико-хемічних та рефрактометричних параметрів сплавів цієї системи слід пов'язувати, очевидно, з існуванням специфічних для багатокомпонентних халькогенідних стекол структурно-хемічних і топологічних фазових переходів, що відбуваються при широкій варіяції їхнього хемічного складу (чи середнього координаційного числа) [15,16].

[1] Ф. В. Сопко, Б. И. Зинзиков, А. Н. Борец, И. Д. Олексеюк, *Стеклообразование, оптические свойства и порог перколяции в системе Hg–As–Se* (Деп. в ВИНИТИ, 1980).

[2] А. Н. Борец, И. Д. Туряница, Д. М. Берча, *Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и прыменение)* (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. Олексеюк, 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 процесы в некристаллических веществах* (Мир, Москва, 1982).

[8] S. Srb, D. Lezal, Y. Misek, L. Kratena, V. Tihral, *Amorphous semiconduktors* (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 стеклообразныенеорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).

[14] B. Bendow, J. Electron. Mater. **3**, 101 (1974).

[15] K. 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 xHeSe $(100-x)As_2Se_3$

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 xHeSe $(100-x)As_2Se_3$, $x = 0 \div 20$ 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.