

# ДІАГРАМИ “ВЛАСТИВІСТЬ-СКЛАД” І СТРУКТУРА СТЕКОЛ $As_{40}S_{60-x}Se_x$

**О.Г. Гуранич, В.В. Рубіш, З.П. Гадьмаші, Ю.А. Горват,  
М.О. Дуркот, О.С. Микуланинець, Р.П. Пісак,  
Т.В. Павлишинець, П.П. Штець**

Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ  
НАН України, 88000, Ужгород, вул.Замкові сходи, 4а

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина. 54

Наведені результати досліджень деяких фізико-хімічних і оптичних параметрів стекол системи  $As_2S_3 - As_2Se_3$ . У рамках концепції флуктуаційного вільного об'єму розраховані енергія утворення  $E_h$  і об'єм  $V_h$  мікропорожнин у склах. Проаналізовано композиційні залежності досліджених і розрахованих параметрів стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ , зроблено висновки про їх структуру

## Вступ

Серед всіх відомих халькогенідних стекол найбільш вивченими є  $As_2S_3$  і  $As_2Se_3$ . Завдяки унікальному поєднанню різноманітних властивостей, можливості зміни структури і параметрів при варіації технологічних режимів і під дією зовнішніх факторів (температури, тиску, електричного поля, світлового випромінювання), різноманітному застосуванню [1-5] вони стали модельними і зайняли особливе місце серед інших неупорядкованих матеріалів.

Відповідно, значний інтерес викликають скла системи  $As_2S_3 - As_2Se_3$ . Численні дослідження [6-8] показали можливість створення на їх основі негативних і позитивних фоторезистів з високою роздільною здатністю. Однак, найбільша увага до цього часу була приділена склам і плівкам  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ , які містять у своєму складі велику кількість селену. Скла даної системи з малим вмістом селену практично не вивчені.

У даній роботі наведені результати дослідження деяких фізико-хімічних і оптичних параметрів стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ , на основі композиційних залежностей яких зроблено висновок про структуру стекол.

## Методика експерименту

Синтез стекол здійснювався шляхом сплавлювання елементарних компонентів класифікації ОСЧ у вакуумованих кварцевих ампулах. Температура гомогенізації вибиралася для кожного складу і не перевищувала температуру плавлення більше, ніж на 50-100К. Швидкість охолодження сплавів складала  $\sim 10$ К/с. Характеристичні температури теплових ефектів (склування  $T_g$ , кристалізації  $T_c$  і плавлення  $T_m$ ) визначалися на основі даних диференціально-термічного аналізу (ДТА) при швидкості нагрівання  $\sim 0,08$ К/с. Точність визначення температур складала  $\pm 0,5$ К.

Густина стекол ( $\rho$ ) визначалася методом гідростатичного зважування в толуолі, а мікротвердість (Н) вимірювалася на приладі ПМТ-3 при навантаженні індентора 20 і 50 г. Похибка вимірювань становила :  $\rho - 0,5\%$ ,  $H - 5-10\%$ .

Ширина псевдозабороненої зони стекол  $E_g^*$  визначалася з вимірювань спектральної залежності краю фундаментального поглинання. Спектральне розділення – не більше  $10^{-3}$ еВ.

Показник заломлення  $n$  стекол вимірювався методом призми з точністю

$2 \cdot 10^{-4}$  у спектральній області 0,63-10,00 мкм.

### Експериментальні результати та їх Обговорення

Дослідження кривих ДТА стеклової системи  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  показали, що на них спостерігаються ефекти розм'якшення, кристалізації і плавлення закристалізованої фази. Виняток становить склоподібний  $As_{40}S_{60}$ , який за кристалізувати нам не вдалося навіть при дуже низьких швидкостях нагрівання. При переході від  $As_{40}S_{60}$  до  $As_{40}Se_{60}$  температура плавлення  $T_m$  зростає (від 592 до 638K), а температура склування  $T_g$  зменшується (від 458 до 447K), причому композиційні залежності  $T_m$  і  $T_g$  практично лінійні. Ці температури відіграють стабілізуючу роль кінетичних чинників при незмінній структурі у процесі охолодження розплавів. Переходу у склоподібний стан сприяє як зниження рівноважного ліквідусу, так і високі значення  $T_g$ , оскільки при цьому можливо скоротити час перебування розплаву в температурному інтервалі утворення кристалічних зародків. Схильність до склоутворення корелює з наведеною температурою склування  $T_{gr} = T_g/T_m$  [3]. Чим більша величина  $T_g$  сплавів, тим менша їх кристалізаційна здатність [9]. У склоутворювальних системах, згідно з емпіричним правилом Каузмана [3], параметр  $T_{gr} \sim 2/3$ . Для досліджених нами стеклової розрізу  $As_2S_3 - As_2Se_3$  цей параметр знаходиться в межах 0,76-0,69, що свідчить про їх низьку здатність до кристалізації і можливість одержання при дуже малих швидкостях охолодження розплавів [10].

Якщо при збільшенні вмісту селену у складі стеклової системи  $As_{40}S_{60-x}Se_x$   $T_g$  практично не змінюється, то густина і мікротвердість значно зростають (рис.1). Це може бути пов'язано зі зростанням зв'язності структурного остову стеклової системи.

Згідно з теорією флуктуаційного вільного об'єму [11,12] зв'язність (жорсткість) сітки скла зв'язана з наявністю в її об'ємі певної кількості мікропорожнин

(“дірок“) атомних або молекулярних розмірів, які характеризуються об'ємом  $V_h$  і

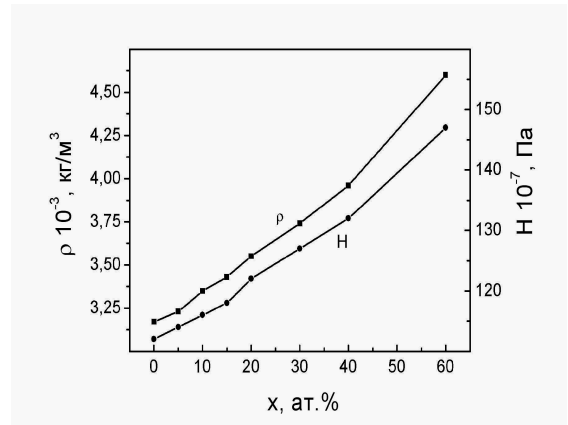


Рис.1. Композиційні залежності  $\rho$  і  $H$  стеклової системи  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ .

енергією утворення  $E_h$ . Ці величини можуть бути оцінені із відомих співвідношень [11]:

$$E_h = 3kT_g; \quad (1)$$

$$V_h = 3kT_g/H. \quad (2)$$

Тут  $k$  – постійна Больцмана,  $H$  – мікротвердість. Композиційні залежності розрахованих значень  $E_h$  і  $V_h$  стеклової системи  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  наведені на рис.2. Об'єм мікропорожнин у досліджуваних матеріалах

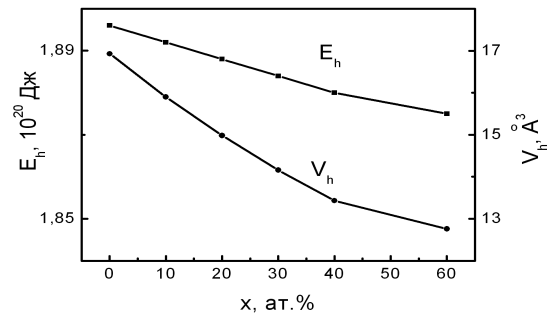


Рис.2. Композиційні залежності  $E_h$  і  $V_h$  стеклової системи  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ .

у декілька разів більший за об'єм мікропорожнин у силікатних і боратних склах ( $4-8 \text{ А}^3$ ) [11], які характеризуються тривимірною сітчастою структурою. Така різниця значень  $V_h$  силікатних чи боратних і халькогенідних стеклової системи стає зрозумілою, якщо зважити на той факт, що для склоподібних  $As_2S_3$  і  $As_2Se_3$  характерна двовимірною сітчастою структурою на основі пі-

рамідальних угруповань  $As_2S_{3/2}$  і  $As_2Se_{3/2}$  [13]. Крім того, матриця цих стекел містить і значну кількість структурних фрагментів з “неправильними” зв’язками As-As, S(Se)-S(Se), які теж сприяють розпушуванню структурного остову стекел і, відповідно, збільшенню  $V_h$ . Як правило, з ростом зв’язності сітки скла енергія утворення мікропорожнин збільшується, а об’єм їх зменшується [9,11,12]. У нашому випадку при переході від  $As_2S_3$  до  $As_2Se_3$  і  $E_h$  і  $V_h$  зменшуються (рис.2). Таку поведінку композиційних залежностей  $E_h$  і  $V_h$  стекел  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  можна пояснити, прийнявши, що при збільшенні вмісту селену в їх складі відбувається не тільки утворення структурних одиниць  $As_2S_2Se$ , а й утворення і зростання кількості структурних фрагментів з гомополярними зв’язками Se-Se (не виключена і можливість утворення зв’язків S-Se). Утворення зв’язків Se-Se є більш імовірним, оскільки воно енергетично вигідніше, ніж заміна атомів сірки в пірамідах  $AsS_3$  на атоми Se (енергії зв’язків As-S, As-Se і Se-Se складають 260, 230 і 225 кДж/моль, відповідно [3]). При цьому може збільшуватися і число структурних фрагментів з гомозв’язками As-As – 200 кДж/моль.

Наявність гнучких селенових ланцюжків, які зв’язують більш складні структурні одиниці ( $AsS(Se)_3$ ,  $As_4S(Se)_4$ ,  $AsS_2Se$ ), сприяє їх більш щільній упаковці. Крім того, селенові ланцюжки можуть вплітатися в структурну сітку, побудовану пірамідами  $AsS(Se)_{3/2}$ . Відповідно, атоми селену, які формують такі ланцюжки, частково заповнюють існуючі мікропорожнини, зменшуючи  $V_h$ . З цієї ж причини зменшується і енергія утворення (ліквідації) мікропорожнин  $E_h$ .

Зростання зв’язності структурного остову стекел  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  з ростом  $x$  проявляється і у збільшенні їх показника заломлення (рис.3). Слід відмітити добру кореляцію наших результатів з одержаними (для деяких складів) раніше [14]. Композиційна залежність  $n$  практично лінійна. За майже лінійним законом змінюється і

ширина псевдозабороненої зони  $E_g^*$  (рис.3) вивчених стекел.

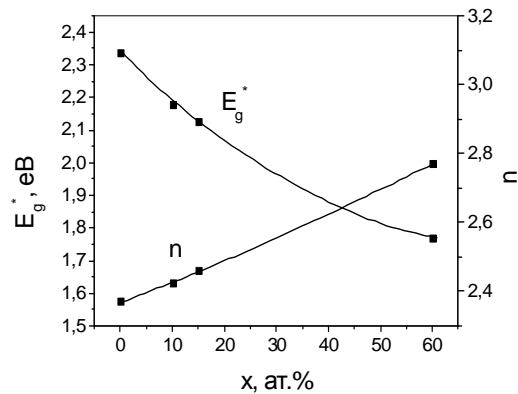


Рис.3. Композиційні залежності  $n$  (на  $\lambda=5\text{мкм}$ ) і  $E_g^*$  стекел  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ .

У системі  $As_2S_3$ – $As_2Se_3$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів [15]. Їх утворення відбувається шляхом переважної заміни атомів Se атомами S в ланцюгах As–Se і характеризується укороченням міжатомних віддалей, тобто взаємодія між атомами відрізняється від статистичного змішування. Невелике від’ємне відхилення концентраційної залежності мольного об’єму від адитивності підтверджує це припущення [3]. Невеликі відхилення від адитивності спостерігаються і на концентраційних залежностях досліджених ( $\rho$ ,  $H$ ,  $n$ ,  $E_g^*$ ) і розрахованих ( $E_h$  і  $V_h$ ) нами параметрів стекел  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ . Вони свідчать про певне розупорядкування структури стекел при переході від бінарних ( $As_2S_3$ ) до потрійних ( $As_{40}S_{60-x}Se_x$ ) складів, яке проявляється у збільшенні кількості структурних одиниць з гомополярними зв’язками. Результати досліджень структури стекел методом КР-спектроскопії [13, 16] підтверджують цей висновок.

### Висновки

У результаті досліджень стекел  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  встановлено, що при переході від  $As_2S_3$  до  $As_2Se_3$  зв’язність структурного остову стекел зростає. Важлива роль у цьому процесі належить селеновим ланцюжкам, довжина і кількість яких зростає

зі збільшенням вмісту селену в складі стекол  $As_{40}S_{60-x}Se_x$ . Невеликі відхилення від адитивності на композиційних залежностях досліджених ( $\rho$ ,  $N$ ,  $n$ ,  $E_g^*$ ) і розрахованих ( $E_h$  і  $V_h$ ) параметрів свідчать про пев-

не розу порядкування структури стекол (за рахунок збільшення кількості структурних груп з гомополярними зв'язками) при переході від бінарних до потрійних ( $As_{40}S_{60-x}Se_x$ ) складів.

### Література

1. Мотт М., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах (М.: Мир, 1982). – т.1, 386с.-т.2, 658с.
2. Аморфные полупроводники/под ред. М.Бродски (М.: Мир, 1982). – 419с.
3. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела (М.: Мир, 1986). – 556с.
4. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів (Ужгород : Закарпаття, 1999). – 392с.
5. Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники. (Ужгород: Закарпаття, 2001). – 152 с.
6. Костюкевич С.А., Индутный И.З., Шепелявый П.Е. Лазерная запись рельефных микроструктур на слоях  $As_{40}S_{40}Se_{20}$  // Реестрация, збереження і обробка даних, 1999, т.1, №2.-С.19-24.
7. Петров В.В., Крючин А.А. Шанойло С.М., Атамась В.А.,Христин В.Н., Бородин Ю.А. Особенности получения рельефных изображений на слоях позитивных фоторезистов дисковод-оригиналов// Реестрация, збереження і обробка даних, 2001, т.3, №3.-С.3-8.
8. Teteris J., Reinfelde M. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies// J.Optoelectronics and Advanced Materials, 2003, v.5, N5.- P.1355-1360.
9. Рубіш В.В., Штець П.П., Рубіш В.М. Здатність до склоутворення і властивості стекол у системі Sb-Se// Ж. фіз.досліджень, 2003, т7, №3.-С.294-299.
10. Рубіш В.М., Куценко Я.П., Полтавцев О.Ю., Туряница С.И., Михалев Н.И., Попов А.И. Локальная структура халькогенидных и оксидных стеклообразных сплавов на основе полупроводниковых соединений мышьяка и сурьмы // Тр. МЭИ, 1993. – Вып.667. – С.31–45.
11. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 255 с.
12. Мельниченко Т.М., Феделеш В.І., Юркін І.М.,Рубіш В.М. Залежність енергії утворення і об'єму мікропорожнин від структури скла в потрійних системах As-S(Se)-I // Вісник Ужгородського ун-ту, сер.Фізика,1998,Вип.2.-С.27-30.
13. Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С., Тарнай А.А., Кириленко В.К. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2004. – Т.2, №2. – С.417–440.
14. González-Leal J.M., Prieto-Alcón R., Angel J.A., Márquez E. Optical properties of thermally evaporated amorphous  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  films // J. Non-Cryst. Solids, 2003. – Vol.315. – P.134–143.
15. Жуков Э.Г. Джебпаридзе О.И., Дембовский С.А. Поля первичного выделения фаз в склообразующей системе As-S-Se // Физ. и химия стекла, 1976, т.2.-С.178-179.
16. Stronski A.V., Vlček M., Oleksenko P.F. Fourier Raman spectroscopy studies of the  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  glasses // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2001. – Vol.4, N3. – P.210–213.

## **DIAGRAMS “PROPERTY-COMPOSITION” AND STRUCTURE OF THE $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ GLASSES**

**O.G. Guranich, V.V. Rubish, Z.P. Hadmashy, Yu.A. Horvath,  
M.O. Durkot, O.S. Mikulaninets, R.P. Pisak, T.V. Pavlishinets,  
P.P. Shtets.**

Uzhgorod scientific-technological center of materials for optical in information carriers IPRI  
NASU, Zamkovy schody str., 4A, 88000, Uzhgorod, Ukraine.

Uzhgorod National University, Voloshin str., 54, 88000, Uzhgorod, Ukraine.

The results of investigations of some physico-chemical and optical parameters of glasses in  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{As}_2\text{Se}_3$  system have been given. Within fluctuation free volume conception the void formation energy  $E_d$  and the void volume  $V_h$  in glasses have been calculated. Compositional dependences of the studied and calculated parameters of  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  glasses have been analyzed. Some conclusions about their structure have been made.