

УДК 535.399

PACS 78.20.Ci; 42.70.-a

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.98-105

І.Й. Росола, О.І. Чобаль, А.М. Халус, В.М. Різак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна 46

e-mail: ivan.rosola@uzhnu.edu.ua

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА РЕФРАКТОМЕТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛОПОДІБНОГО As_2S_5

Досліджено вплив умов синтезу на оптико-рефрактометричні (ОР) властивості склоподібного As_2S_5 . Розраховано значення ОР-квазіконстант η_s , характеристичних енергій дисперсії E_s і долі іонності зв'язку f в ОР-шкалі. За зміною квазіконстанти η_2 зроблено висновок про оптимальні умови синтезу склоподібного As_2S_5 .

Ключові слова: синтез, склоподібний, рефракція, квазіконстанти, характеристичні енергії.

Вступ

На відміну від сполуки As_2S_3 , яка існує як в кристалічному, так і в склоподібному станах, халькогенідну сполуку As_2S_5 виявлено тільки в склоподібному стані при дослідженні концентраційних залежностей фізико-хімічних параметрів і властивостей (енергії активації в'язкої течії, поляризаційного парамагнетизму Ван-Флека, температури розм'якшення, показника заломлення, коефіцієнта температурного розширення та інших властивостей) [1-3].

Відомо, що умови синтезу впливають на фізико-хімічні та оптичні властивості склоподібних матеріалів, оскільки в залежності від умов одержання вони можуть знаходитися в одному із багаточисельних метастабільних станів, яким відповідають різні атомні конфігурації. У роботах [3-8] показано, що температура розм'якшення, густина, показник заломлення, ширина забороненої зони, коефіцієнт теплового розширення та інші параметри стекол залежать від температури синтезу і швидкості охолодження розплаву.

При дослідженні спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) склоподібного As_2S_5 у залежності від умов одержання встановлено, що зі збільшенням

температури синтезу зона структурної кореляції (середній порядок) зменшується [7, 8]. Зміна умов синтезу не впливає на відносну інтенсивність смуг, зв'язаних з коливаннями гомополярних зв'язків As-As і S-S.

Аналіз високочастотної частини спектру КРС ($300-400\text{ см}^{-1}$) показує, що зі збільшенням температури синтезу (умови одержання T_3V_2) спостерігається деяке зростання відносної інтенсивності смуг при 320 і 356 см^{-1} . Збільшення температури синтезу приводить і до зростання густини склоподібного As_2S_5 [7, 8]. Оскільки відносна інтенсивність вказаних ліній змінюється симбатно зі зміною густини речовини, то було зроблено висновок, що за ці моди відповідальна структура з більш високою щільністю упаковки структурних одиниць.

Поряд зі спектральними дослідженнями, в останні роки спостерігається підвищення інтересу до рефрактометричних методів дослідження. В даній роботі експериментальні результати дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ стекол As_2S_5 описано за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення Борця [9] та визначено ОР-квазіконстанти η_s і характеристичні енергії дисперсії E_s . Знаючи показник заломлення світла і густину речовини, можна знайти її

молекулярну рефракцію, тобто електронну поляризованість [10]. Поляризованість є фундаментальною характеристикою речовини, тому за допомогою вимірювання і розрахунку рефракції можна розв'язувати такі задачі, як визначення координації атомів, природи хімічного зв'язку, а також для аналізу інших властивостей.

Вибір для дослідження сполуки As_2S_5 обумовлено тим, що в літературі наведено експериментальні результати впливу умов синтезу на вище перераховані властивості склоподібного As_2S_3 [3, 4, 6] і цікаво було їх порівняти з аналогічними результатами, одержаними для As_2S_5 . Ці сполуки близькі за структурою, але відрізняються параметрами ближнього порядку.

Методика експерименту

Синтез склоподібного As_2S_5 здійснювали із елементарних компонент чистоти "ОСЧ" В-5 при різних температурах розплаву і швидкостях охолодження. Умови синтезу вибирали з таких міркувань: $T_1=820$ К – мінімальна температура, при якій можна в реальному масштабі часу синтезувати склоподібний As_2S_5 ; $T_2=1070$ К – усереднена по літературним даним температура, яка прийнята за оптимальну; $T_3=1320$ К – максимальна температура, при якій ще можна синтезувати склоподібний As_2S_5 у кварцових контейнерах; швидкості охолодження V_1 (10^{-2} К/с) і V_3 ($1,5 \cdot 10^2$ К/с) визначалися експериментальними можливостями, а V_2 (1,5 К/с) – є оптимальною для одержання склоподібних матеріалів даного класу [7, 8]. Синтез стекол масою ~ 10 г проводили у кварцових ампулах, відкачаних до $2 \cdot 10^{-5}$ Торр. З метою видалення залишкових напруг, які виникають внаслідок загартування, всі зразки відпалювали.

Дисперсію показника заломлення досліджували по методиці, описаній в [11]. Заломлюючий кут призми визначали гоніометром ГС-1,5 з точністю до 2". Величину показника заломлення розраховували за формулою [12]:

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin(\varphi)}, \quad (1)$$

де δ – кут відхилення променя, який пройшов через призму, φ – кут призми. Оскільки використовувався метод нормального падіння променя, то величина кута призми не перевищувала $\arcsin(0,8/n)$ [13]. Точність визначення показника заломлення була не гірше 0,001.

Рефрактометричні дослідження

Виходячи з експериментальних значень показника заломлення n і густини d для якогось складу халькогенідного скла можна за формулою:

$$R_e = \frac{\mu n^2 - 1}{d n^2 + 2} \quad (2)$$

розрахувати експериментальні молярні рефракції R_e і співставити їх із розрахованими рефракціями при різних схемах хімічного зв'язку (μ -молекулярна вага). Це дає можливість зробити висновок про переважаючий тип хімічного зв'язку у розглянутих матеріалах. Одержано, що найкраще співпадіння з експериментом для As_2S_5 дав розрахунок за адитивними ковалентними рефракціями елементів [14].

У роботах Уемпла і Ді-Доменіко [15,16] на основі рефрактометричних досліджень було уточнено взаємозв'язок між показником заломлення і шириною забороненої зони іонних і ковалентних кристалів, а також аморфних напівпровідників. Замість відомого співвідношення Мосса [13]:

$$n^4 \cdot E_g = const, \quad (3)$$

де n - показник заломлення, E_g - ширина забороненої зони, було запропоновано співвідношення [15, 16]:

$$(n^2 - 1) \cdot E_t = \frac{3}{2} \beta \cdot N_c \cdot N_e \cdot Z_a, \quad (4)$$

де N_c – координаційне число, Z_a – формальна хімічна валентність аніона, N_e – загальне число валентних електронів, $\beta=(0,37 \pm 0,04)$ еВ для ковалентних матеріалів.

Виходячи із необхідності врахування внутрішнього поля (для ізотропних речовин) О.М.Борець [9] в одноосциляторному наближенні запропонував оптико-рефрактометричне співвідношення, що зв'язує ширину забороненої зони,

показник заломлення і енергію плазмових коливань електронів E_{pv} :

$$\frac{n^2(h\nu)-1}{n^2(h\nu)+2} = \frac{1}{3} \frac{E_{pv}^2}{\left(\eta_2 \frac{E_{pv} + E_g}{2}\right)^2 - (h\nu)^2}, \quad (5)$$

де η_2 - квазіконстанта (малозмінний параметр).

На основі аналізу оптико-рефрактометричних параметрів і оптико-рефрактометричних співвідношень показано, що [9]:

$$L = \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu)+2}{n^2(h\nu)-1} = \left(\frac{\eta_s}{2}\right)^s \cdot \left(1 + \frac{E_g}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (6)$$

для середньої ($S=2$) і високоенергетичної ($S=3$) частин областей прозорості, E_s – характеристична енергія дисперсії. Оптико-рефрактометричні закономірності (5,6) описують взаємозв'язок деяких колективних змінних (d , L , η_s , E_g). Як показали результати нашого аналізу, оптико-рефрактометричне співвідношення (5,6) краще описує взаємозв'язок показника заломлення n і ширини забороненої зони E_g , ніж співвідношення (3,4) [3,14].

Величини ОР-квазіконстант η_2 для аморфних напівпровідників займають проміжкові положення між значеннями для ковалентних та іонних кристалів, тобто в халькогенідних склоподібних напівпровідниках долю іонності зв'язків можна оцінити за ОР-шкалою іонності [9]:

$$f_i = 3.15(\eta_2 - 1.18), \quad (7)$$

яка погоджується з шкалою Філіпса ($f_i^\phi = 0$ для Si і $f_i^\phi = 0,73$ для NaCl).

На рис.1 наведено результати дослідження дисперсії показника заломлення склоподібного As_2S_5 в залежності від умов синтезу. В області прозорості дисперсія n має нормальний хід, а різке зростання n у короткохвильовій області обумовлене краєм власного поглинання. Використовуючи експериментальні результати дисперсії n , E_g та d із залежностей, які наведені на рис.2,3, знайдено ОР-

параметри η_s і E_s для склоподібного As_2S_5 , одержаного при різних умовах синтезу (табл.1). Видно, що в залежності від умов одержання склоподібного As_2S_5 квазіконстанта η_2 змінюється в межах $\eta_2 = 1,330 \pm 0,002$.

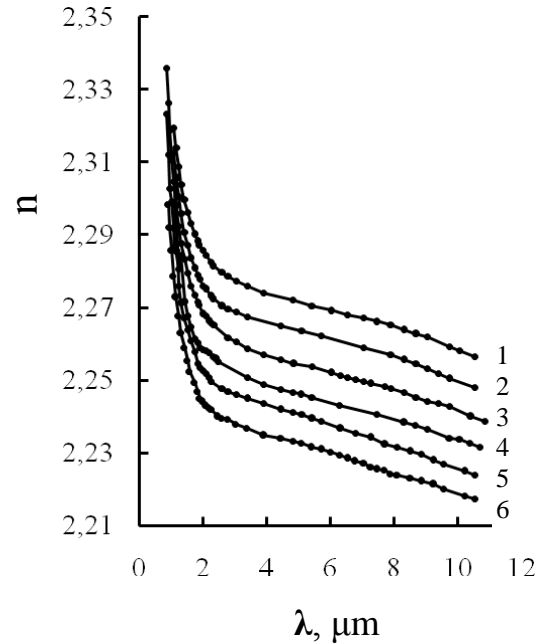


Рис.1. Дисперсія показника заломлення склоподібного As_2S_5 одержаного при різних умовах синтезу (1- T_1V_1 , 2- T_2V_1 , 3- T_3V_2 , 4- T_2V_2 , 5- T_3V_3 , 6- T_1V_2).

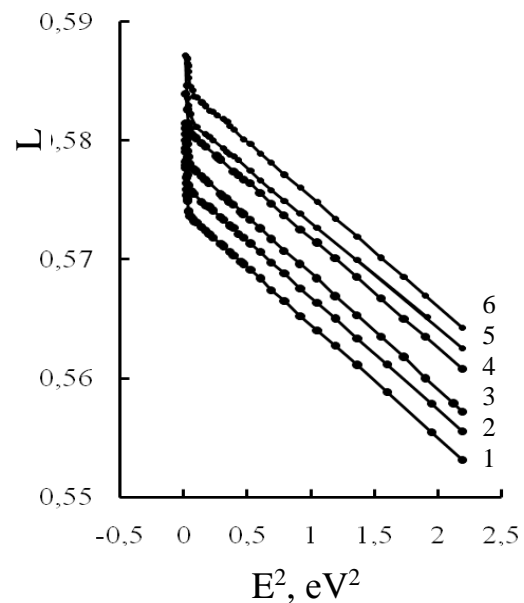


Рис.2. Залежність $L = \frac{1}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = f(h\nu)^2$ склоподібного As_2S_5 , одержаного в умовах синтезу 1- T_1V_1 , 2- T_2V_1 , 3- T_3V_2 , 4- T_2V_2 , 5- T_3V_3 , 6- T_1V_2).

Таблиця 1.

Густина (d), ширина забороненої зони (E_g), ОР - квазіконстанти (η_2, η_3), характеристичні енергії (E_2, E_3), та ступінь іонності зв'язків (f_i) склоподібного As_2S_5 в залежності від умов одержання.

Умови синтезу	$d, \text{г/см}^3$	E_g, eV	η_2	η_3	E_2, eV	E_3, eV	$f_i, \%$
T ₁ V ₁	2,790	2,45	1,327	1,454	10,26	5,40	46
T ₂ V ₁	2,780	2,48	1,328	1,453	10,29	5,37	47
T ₃ V ₂	2,760	2,50	1,328	1,453	10,21	5,44	47
T ₂ V ₂	2,759	2,51	1,330	1,455	10,40	5,39	47
T ₃ V ₃	2,751	2,52	1,331	1,455	10,60	5,39	47
T ₁ V ₂	2,749	2,54	1,332	1,455	10,43	5,33	48

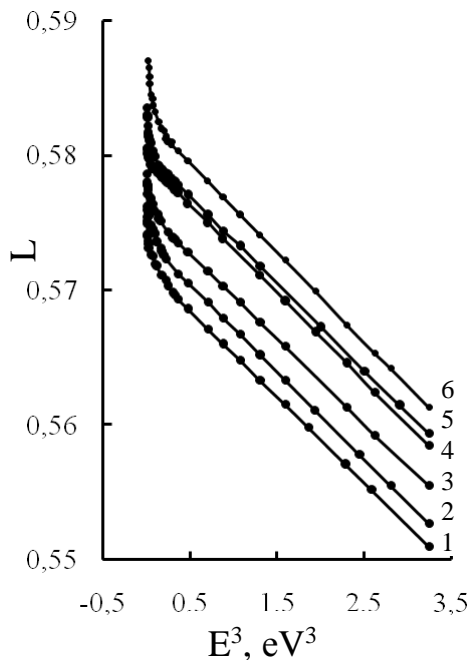


Рис.3. Залежність $L = \frac{1}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = f(h\nu)^3$ склоподібного As_2S_5 , одержаного в умовах синтезу 1-T₁V₁, 2-T₂V₁, 3-T₃V₂, 4-T₂V₂, 5-T₃V₃, 6-T₁V₂.

Використовуючи одержані результати, можна за формулою [9]:

$$R_p = \frac{\mu}{3 \cdot d} \frac{E_{pv}^2}{\left(\eta_2 \frac{E_{pv} + E_g}{2} \right)^2 - (h\nu)^2} \quad (8)$$

розрахувати мольну рефракцію для даного матеріалу і порівняти її з експериментальною рефракцією (рис.4). Із аналізу експериментальних і теоретичних даних мольної рефракції показано (рис.4), що знаючи значення ширини забороненої зони E_g , густини d , молекулярної ваги μ достатньо виміряти показник заломлення n у якійсь “лазерній” точці, то це дасть можливість із точністю ~2% у діапазоні від 0,75 до 10 мкм розрахувати показник заломлення n в області прозорості склоподібного As_2S_5 .

Крім того, у табл.1 наведено значення іонності зв'язків в ОР-шкалі, отримані за експериментально визначеною квазіконстантою η_2 , що змінюються від 46 до 48 %.

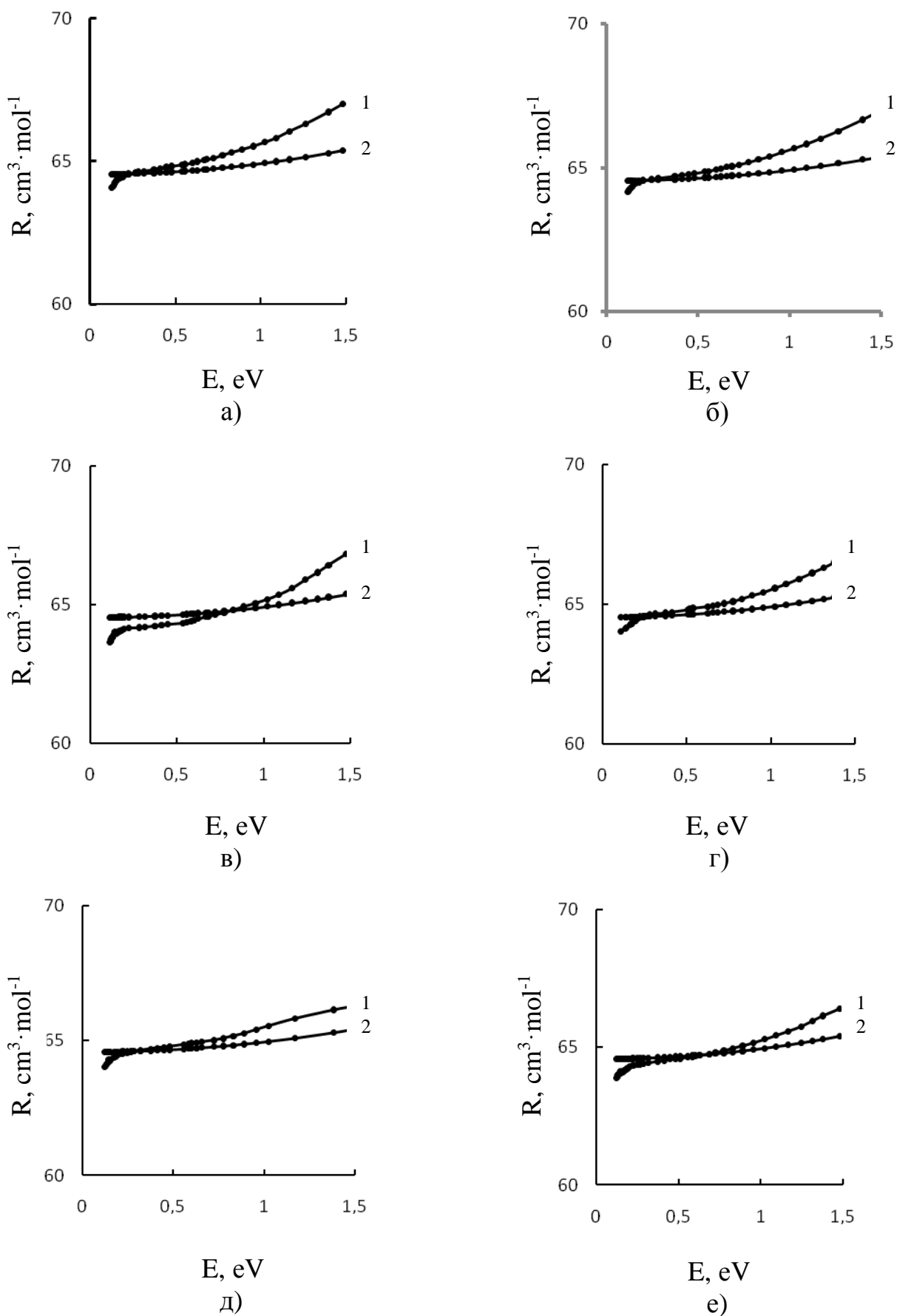


Рис.4. Дисперсія експериментальної (1) та розрахованої (2) рефракції склоподібних As_2S_5 , одержаних в умовах синтезу: T_1V_1 (а), T_2V_1 (б), T_3V_2 (в), T_2V_2 (г), T_3V_3 (д), T_1V_2 (е).

Висновок

Експериментальні результати дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ склоподібного As_2S_5 описано за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення Борця та визначено ОР-квазіконстанти η_s і характеристичні енергії дисперсії E_s , розраховано долі іонності зв'язків в ОР-шкалі. Одержано, що значення ступеня іонності зв'язків f_i змінюється у межах від 46 % (умови синтезу T_1V_1) до 48 % (умови синтезу T_1V_2). За зміною квазіконстанти η_2

зроблено висновок, що оптимальною температурою синтезу склоподібного As_2S_5 є температура $T_2=1070$ К і швидкість охолодження розплаву $V_2=1,5$ К/с. Із аналізу експериментальних і теоретичних даних мольної рефракції показано, що знаючи значення ширини забороненої зони E_g , густини d , молекулярної ваги μ достатньо виміряти значення показника заломлення n на якійсь фіксованій довжині хвилі λ , то це дасть змогу з точністю ± 2 % розрахувати значення n в області прозорості досліджуваних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вязкость и структура стекол системы сера-мышьяк / [Виноградова Г.З., Дембовский С.А., Кузьмина Т.Н., Чернов А.П.] // ЖНХ. -1967. –Т.12, №12. –С. 3240–3247.
2. Борисова З.У. Полупроводниковые халькогенидные стекла. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. –343 с.
3. Росола И.И. Исследование структуры стеклообразных полупроводников системы Ge-As-S-J методами ИК и КР спектроскопии //Автореф. дис. канд. физ.-мат.наук. –Кишинев, 1985. –20 с.
4. Kosec F., Chlebny J., Cimpl Z., Masek J. Structural and physical properties of the AsS_x system // Phil. Mag. B. –1983. – V.47, №6. –P. 627–639.
5. Влияние условий получения на оптические и электрические свойства стеклообразных $As_2B_3^{VI}$ / [Химинец В.В., Баранова Л.П., Бажан В.И. и др.] //Сб. докладов конф. "Аморфные полупроводники-82", 30 августа – 4 сентября 1982 г. –Бухарест :Издатели Радуга Григоровичи, Ана Ванку, 1982. –С. 114–116.
6. Tanaka K., Gohda S., Odajima A. Interrelations between optical absorption edges and structural order in glassy As_2S_3 // Solid State Commun. –1985. –V.56, №10. –P. 899–903.
7. Росола І.Й. Вплив умов одержання на лінійне розширення і структуру склоподібного As_2S_5 / Росола І.Й., Цигика В.В. - Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Фізика. – 2010. – Вип. 28. – С. 117-123.
8. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства и спектры КРС стеклообразного As_2S_5 / [Росола И.И., Зацаринная Т.А., Химинец О.В., Стефанович В.А., Химинец В.В.]; УФЖ. –1989. –Т.34, №2. –С.236-239.
9. Борец А.Н. Соотношение между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ //УФЖ. –1980. –Т.25, №4. –С.680-681.
10. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. –М.: Высшая школа, 1979. –302 с.
11. Температурная рефрактометрическая установка на базе оптической делительной головки ОДГ-10 / [Пуга П.П., Ковач Д.Ш., Зубань В.А., Борец А.Н.] //Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника. – Ужгород, 1984. –С.43-47.
12. Иоффе Б.Т. Рефрактометрические методы химии. –2-е изд. перераб. и доп. –Л.: Химия, 1974. –400 с.
13. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. –М.: Изд-во Иностранной литературы, 1961. –304 с.
14. Росола І.Й., Дисперсійні властивості стекол As_xS_{1-x} / Росола І.Й., Левко І.В. - Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. –2013. –Вип.33. –С. 7-14.

15. Wemple S.H., Di Domenico M. Behavior of the dielectric constant in covalent and ionic materials. //Phys. Rev. B. –1971. – V.3, No.4. –P.1338-1352.

16. Wemple S.H. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glass. //Phys. Rev. B. –1973. –V.7, No.8. – P.3767-3777.

Стаття надійшла до редакції 15.06.2016

И.И. Росола, А.И. Чобаль, А.М. Халус, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНОГО As_2S_5

Исследовано влияние условий синтеза на оптико-рефрактометрические свойства стеклообразного As_2S_5 . Рассчитаны значения ОР-квазиконстант η_s , характеристических энергий дисперсии E_s и величины ионности связей в ОР-шкале. По изменению квазиконстанты η_2 сделано вывод об оптимальных условиях синтеза стеклообразного As_2S_5 .

Ключевые слова: синтез, стеклообразный, рефракция, квазиконстанты, характеристические энергии.

I.J. Rosola, O.I. Chobal, A.M. Khalus, V.M. Rizak
Uzhgorod National University, 88000, Uzhhorod, st. Pidhirna, 46

EFFECT OF TECHNOLOGICAL MODIFICATION ON REFRACTOMETRICAL PROPERTIES OF As_2S_5 GLASS

Purpose: Determine the effect of synthesis conditions As_2S_5 glass in its optical-refractometric (OR) properties.

Methods: The synthesis was carried out with glassy As_2S_5 elementary component cleanliness "OSCH" B-5 melt at different temperatures ($T_1=820$ K; $T_2=1070$ K; $T_3=1320$ K) and cooling speeds ($V_1=10^{-2}$ K / s, $V_2=1,5$ K / s; $V_3=1,5 \cdot 10^2$ K / s). Dispersion of the refractive index determined using temperature refractometric system based on optical divisional heads ODG-10.

Results: The paper presents the results of a study of dispersion of the refractive index of the vitreous As_2S_5 , obtained under different synthesis conditions. The values OP-quasi constant η_s , characteristic energy dispersion E_s and fate ionicity due to f in OP -scale agents for vitreous samples studied. Show that the value of the degree of ionicity f_i connections varies between 46% (synthesis conditions T_1V_1) to 48% (synthesis conditions T_1V_2).

Conclusion: The changes quasi constant η_2 concluded that the optimum temperature synthesis vitreous As_2S_5 temperature is $T_2 = 1070$ K and the melt cooling rate $V_2 = 1,5$ K / s. From the analysis of experimental and theoretical data molar refraction shown that knowing the value of band gap E_g , density d , molecular weight μ enough to measure the refractive index n for some fixed wavelength λ , it will help with accuracy of $\pm 2\%$ to calculate the value of n in field of transparency of the material.

Keywords: synthesis, glassy, refraction, quasi constants, characteristic energy.

REFERENCES

1. Vinogradov, G.Z., Dembovskyy, S.A., Kuzmina, T.N., Chernov, A.P. (1967), "Viscosity and structure of glass system sulfur – arsenic" ["Vyazkost' y struktura stekol systemy sera-mysh'yak"], ZNH, T.12, No. 12, pp. 3240-3247.
2. Borisova, Z.U. (1983) "Semiconductor chalcogenide glass" ["Poluprovod-"]

- nikovoye khal'kogenidnoye steklo”], - L: Publishing House of Leningrad State University, 1983.-343 p.
3. Rosola, I.J. (1985), “Investigation of the structure of glassy semiconductors of the Ge-As-S-J system by IR and Raman spectroscopy” [“Issledovaniye struktury steklovidnykh poluprovodnikov sistemy Ge-As-S-J metodami IK- i KR-spektroskopii”], Author's abstract of the thesis. Candidate of physical and mathematical sciences - –Kishinev, pp.20.
 4. Kosec F., Chlebny J., Cimpl Z., Masek J. Structural and physical properties of the AsS_x system // Phil. Mag. B. –1983. –V.47, №6. –P. 627–639.
 5. Khiminets, V.V., Baranova, L.P., Bazhan, V.I. and etc. (1982), “Influence of the preparation conditions on the optical and electrical properties of vitreous $As_2B_3^{VI}$ ” [“Vliyaniye usloviy polucheniya na opticheskiye i elektricheskiye svoystva stekloobraznykh $As_2B_3^{VI}$ ”], Coll. reports of conf. "Amorphous semiconductors-82", August 30 - September 4, 1982 - Bucharest: Publishers Radu Grigorovichi, Ana Vanku, pp. 114-116.
 6. Tanaka K., Gohda S., Odajima A. Interrelations between optical absorption edges and structural order in glassy As_2S_3 // Solid State Commun. –1985. –V.56, №10. –P. 899–903.
 7. Rosola, I.J., Tsyhyka, V.V. (2010), ”Effect of Preparation Conditions on linear expansion and glassy structure As_2S_5 ” [“Vplyv umov oderzhannya na liniyne rozshyrennya i strukturu sklopodibnoho As_2S_5 ”], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No. 28, pp. 117-123.
 8. Rosola, I.J., Zatsarinnaya, T.A., Khiminets, A.A., Stefanovich, V.A., Khiminets, V.V.(1989), “Influence of synthesis conditions on physicochemical properties and KRS spectra of glassy As_2S_5 ” [“Vliyaniye usloviy sinteza na fiziko-khimicheskiye svoystva i spektry KRS steklovidnogo As_2S_5 ”], UFZH. V.34, No.2, pp. 236-239.
 9. Borets, A.N. (1980), “The relationship between the pseudogap width and the refractive index of non metallic substances” [“Sootnosheniye mezhdru shirinoy psevdoshcheli i pokazatelem prelomleniya nemetallicheskiikh veshchestv “], UFZH. V.25, No.4, pp. 680-681.
 10. Batsanov, S.S.(1979), “Structural refractometry” [“Strukturnaya refraktometriya”], -M.: Higher School, pp.302.
 11. Puga, P.P., Kovach, D.S., Zuban, V.A., Borets, A.N. (1984), “Temperature refractometric installation based on an optical separating head ODG-10” [“Temperaturnaya refraktometricheskaya ustanovka na baze opticheskoy delitel'noy golovki ODG-10”], Metrological support of production and instrumentation. -Uzhgorod, pp. 43-47.
 12. Joffe, B.T. (1974), “Refractometric methods of chemistry” [“Refraktometricheskiye metody khimii”], - 2 th ed. pererab. and additional. -L. : Chemistry, pp. 400.
 13. Moss, T.(1961), “Optical properties of semiconductors” [“ Opticheskiye svoystva poluprovodnikov”], -M. : Foreign Publish. House Literature, pp. 304.
 14. Rosola, I.J., Levko, I.V.(2013), “Dispersion of power glasses As_xS_{1-x} ” [“Dispersiyni vlastivosti stekol”], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No. 33, pp. 7-14.
 15. Wemple S.H., Di Domenico M. Behavior of the dielectric constant in covalent and ionic materials. //Phys. Rev. B. –1971. – V.3, No.4. –P.1338-1352.
 16. Wemple S.H. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glass. //Phys. Rev. B. –1973. –V.7, No.8. – P.3767-3777.