

УДК 535.34

І.Й. Росола, І.В. Левко

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

e-mail: rosola@mail.ru

ДИСПЕРСІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ As_xS_{1-x}

Експериментальні результати дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ стекол As_xS_{1-x} описано за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення Борця та визначено OP -квзіконстанти η_s і характеристичні енергії дисперсії E_s . Для досліджуваних матеріалів найкраща кореляція з експериментом одержана, використовуючи адитивну ковалентну рефракцію.

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

1. Вступ

Усестороннє дослідження властивостей халькогенідних склоподібних напівпровідників (XCH) являється важливою задачею як у теоретичному, так і в прикладному плані. Поряд зі спектральними дослідженнями, в останні роки спостерігається підвищення інтересу до рефрактометричних методів дослідження. Знаючи показник заломлення світла і густину речовини, можна знайти її молекулярну рефракцію, тобто електронну поляризованість [1]. За допомогою вимірювання і розрахунку рефракції можна розв'язувати такі задачі, як визначення координації атомів, природи хімічного зв'язку. Знання рефракції можуть бути застосовані також для аналізу експериментальних даних по діелектричним та магнітним властивостям XCH .

На думку авторів [1], головною проблемою рефрактометрії залишається покращення точності обчислення мольних рефракцій речовин, а також необхідності врахування дисперсії рефракцій. Тому представляє інтерес перевірити, наскільки точно і в якому діапазоні енергій можна скористатися одноосциляторним наближенням для описання дисперсії рефракції якого-небудь напівпровідника [2]. У даній роботі такий аналіз зроблено для стекол As_xS_{1-x} , для яких проведено експериментальні дослідження показника заломлення у всій середній інфрачервоній області спектра. Інтерес до вивчення фізико-

хімічних і оптичних властивостей стекол системи $As-S$ можна пояснити існуванням на її основі ряду більш складних халькогенідних склоподібних напівпровідників, які мають практичне значення для оптоелектроніки, радіотехніки, акустооптики та інших областей приладобудування [3-6].

Оскільки стекла системи $As-S$ можуть бути одержані у широкій області складів ($5,9 \leq x \leq 44,0$), то вивчення їх властивостей можна проводити як в області складів, збагачених миш'яком, так і в області складів, збагачених сіркою по відношенню до стехіометричного As_2S_3 . Крім того, велика різниця атомних мас миш'яка і сірки дозволяє розрізнити коливні зв'язки $As-As$, $As-S$, і $S-S$ у спектрах комбінаційного розсіювання світла та інфрачервоного поглинання. Це вигідно відрізняє систему $As-S$ від інших склоутворюючих систем (наприклад, $As-Se$ і $Ge-Se$), у яких майже рівні атомні маси елементних компонент не дозволяють однозначно інтерпретувати результати структурних досліджень, одержаних методами коливної спектроскопії.

2. Методика експерименту

Синтез досліджуваних матеріалів проводили по методиці, описаній у [3, 5]. З метою видалення залишкових напруг, які виникають внаслідок загартування, всі зразки відпалювали.

Дисперсію показника заломлення досліджували по методиці, описаній в [7].

Заломлюючий кут призми визначали гоніометром ГС-1,5 з точністю до 2". Величину показника заломлення розраховували за формулою [8]:

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

де δ - кут відхилення променя, який пройшов через призму, φ – кут призми. Оскільки використовувався метод нормального падіння променя, то величина кута призми не перевищувала $\arcsin(0,8/n)$ [9]. Точність визначення показника заломлення була не гірше 0,001.

Статичне значення показника заломлення визначали за формулою [8]:

$$n_{\infty} = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\frac{\lambda_1^2}{\lambda_2^2} - 1}, \quad (2)$$

де n_1 – показник заломлення на $\lambda_1=3$ мкм, а n_2 – показник заломлення на $\lambda_2=6$ мкм.

3. Рефрактометричні дослідження стекол As_xS_{1-x}

Використання рефрактометрії для розв'язування структурних задач засновано на порівнянні експериментально-вимірних рефракцій з теоретично-розрахованими рефракціями для різних варіантів розміщення атомів у досліджуваній речовині. Оптико-рефрактометричний підхід набирає особливого значення у зв'язку з інтенсивним розвитком діелектричної теорії хімічного зв'язку Філліпса - Ван Фехтена, яка з успіхом використовується як для кристалічних, так і для некристалічних напівпровідників. У підручнику С.С.Бацанова [1] показано, що різниця розмірів однакових атомів у металічних і ковалентних структурах визначається, головним чином, координаційними числами, які для металів лежать у межах 8÷12, а для атомів ковалентних молекул, як правило, дорівнюють 1÷4.

Оскільки у наших розрахунках будемо користуватися таблицями із [1], то

коротко зупинимось на деяких поняттях про рефракцію. Атомні рефракції характеризуються поляризованістю вільних ізолюваних атомів. Ковалентні рефракції відображають властивості атомів, з'єднаних чисто ковалентними зв'язками у молекулах (нормальні ковалентні рефракції), або у кристалах (кристалічні ковалентні рефракції). Однак відомо, що у чисто ковалентному випадку електронна пара зміщена до одного з атомів, у так звану область хімічного зв'язку. Ця поляризована добавка може бути суттєвою і у випадку склоподібних матеріалів із великими координаційними числами [1].

Виходячи з експериментальних значень показника заломлення n і густини d для якогось складу халькогенідного скла можна за формулою (μ -молекулярна вага):

$$R_e = \frac{\mu n^2 - 1}{d n^2 + 2} \quad (3)$$

визначити експериментальні молярні рефракції R_e і співставити із розрахованими рефракціями при різних схемах хімічного зв'язку. Це дасть можливість зробити висновок про переважаючий тип хімічного зв'язку у розглянутих матеріалах.

В роботах Уемпла і Ді-Доменіко [10, 11] 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 [9]:

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

де n – показник заломлення, E_g – ширина забороненої зони, було запропоновано співвідношення [10, 11]:

$$(n^2 - 1) \cdot E_t = \frac{3}{2} \beta \cdot N_c \cdot N_e \cdot Z_a, \quad (5)$$

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

ріалів.

Виходячи із необхідності врахування внутрішнього поля (для ізотропних речовин) О.М. Борець [2] в одноосцятрному наближенні запропонував оптико-рефрактометричне співвідношення, що зв'язує ширину забороненої зони, показник заломлення і енергію плазмових коливань електронів E_{pv} :

$$\frac{n^2(h\nu)-1}{n^2(h\nu)+2} = \frac{1}{3} \frac{E_{pv}^2}{\left(\eta_2 \frac{E_{pv} + E_g}{2}\right)^2 - (h\nu)^2}, \quad (6)$$

$$E_{pv} = \sqrt{\frac{N_A \cdot d \cdot n_v}{m \cdot \epsilon_0 \cdot \mu}} = 28,82 \sqrt{\frac{d \cdot n_v}{\mu}}, \quad (7)$$

η_2 – квазіконстанта (малозмінний параметр), n_v – число валентних електронів із розрахунку на формульну одиницю речовини, e , m – заряд і маса електрона, N_A –

число Авогадро, ϵ_0 – діелектрична проникність вакуума у системі СІ.

На основі аналізу оптико-рефрактометричних параметрів і оптико-рефрактометричних співвідношень показано, що [2]:

$$L = \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu)+2}{n^2(h\nu)-1} = \left(\frac{\eta_s}{2}\right)^s \cdot \left(1 + \frac{E_g}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (8)$$

для середньої ($S=2$) і високоенергетичної ($S=3$) частин області прозорості, E_s -характеристична енергія дисперсії. Оптико-рефрактометрична закономірність (6, 8) описує взаємозв'язок деяких колективних змінних (d , L , η , E_g). Як показали результати нашого аналізу, оптико-рефрактометричне співвідношення (6, 8) краще описує взаємозв'язок показника заломлення n і ширини забороненої зони E_g , ніж співвідношення (4, 5). Результати аналізу наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Взаємозв'язок між n , E_g , E_{pv} , η_2 для стекол As_xS_{1-x}

Склад	n_∞	$E_g \approx E_t$, eB [12]	E_{pv} , eB	$(n_\infty^2 - 1) \cdot E_t$, eB	η_2	$n^4 \cdot E_g$, eB
As_2S_3	2,400	2,40	17,34	11,43	1,293	79,64
$As_2S_{4,7}$	2,232	2,49	17,41	9,91	1,336	61,80
As_2S_5	2,185	2,50	17,43	9,44	1,352	56,98
As_2S_6	2,167	2,57	17,46	9,49	1,353	56,62
As_2S_8	2,132	2,65	17,51	9,40	1,362	55,07
As_2S_{18}	2,015	2,78	17,53	8,51	1,401	45,82

На рис. 1 наведено результати дослідження дисперсії показника заломлення стекол As_xS_{1-x} . В області прозорості дисперсія показника заломлення має нормальний хід, а різке зростання показника заломлення у короткохвильовій області зв'язано з краєм власного поглинання.

Використовуючи експериментальні результати дисперсії n , E_g та d із залежностей, які наведені на рис. 2, 3, знайдено

OP-параметри η_s і E_s для склоподібних As_xS_{1-x} , одержаних при різних співвідношеннях компонент, значення яких наведено у табл. 1, 2. Це дало змогу за формулою:

$$R_p = \frac{\mu}{3 \cdot d} \frac{E_{pv}^2}{\left(\eta_2 \frac{E_{pv} + E_g}{2}\right)^2 - (h\nu)^2} \quad (9)$$

розрахувати мольну рефракцію для даного матеріалу і порівняти її із експериментальною рефракцією.

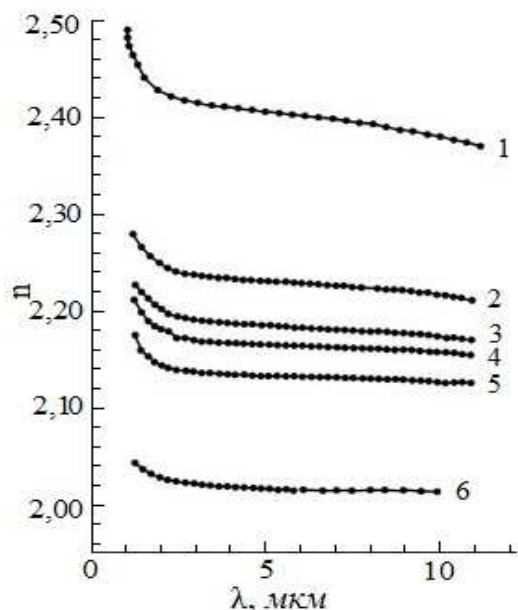


Рис. 1. Дисперсія показника заломлення стекол As_xS_{1-x} : $X=0,40(1)$; $0,30(2)$; $0,28(3)$; $0,25(4)$; $0,20(5)$; $0,10(6)$.

Величини OP -квзіконстант η_2 для аморфних напівпровідників займають проміжкові положення між значеннями для ковалентних і іонних кристалів, тобто у халькогенідних склоподібних напівпровідниках долю іонності можна оцінити по OP -шкалі іонності [2]:

$$f_i = 3,15(\eta_2 - 1,18), \quad (10)$$

яка погоджується зі шкалою Філіпса ($f_i^{\Phi}=0$ для Si і $f_i^{\Phi}=0,726$ для $NaCl$). У табл. 2 наведено значення іонності зв'язків в OP -шкалі по експериментально визначеній квзіконстанті η_2 . Одержано, що із збільшенням концентрації сірки у досліджуваних матеріалах доля іонності збільшується.

Нехтуючи у (8) величиною $(h\nu/E_3)^3$ при $S=3$, отримаємо [2]:

$$\frac{E_g}{E_{pv}} = \frac{2}{\eta_3} \left(\frac{1 n^2 + 2}{3 n^2 - 1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 = \frac{2}{\eta_3} \left(\frac{\mu}{3dR} \right)^{\frac{1}{3}} - 1. \quad (11)$$

Розрахунок значення ширини забороненої зони проведено за формулою (11), звівши її до вигляду:

$$E_{gp} = 28,82 \sqrt{\frac{n_v \cdot d}{\mu}} \left[\frac{2}{\eta_3} \left(\frac{\mu}{3 \cdot d \cdot R} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (12)$$

з використанням розрахованих рефракцій, які найбільш близькі до експериментальних рефракцій R_e (табл. 3).

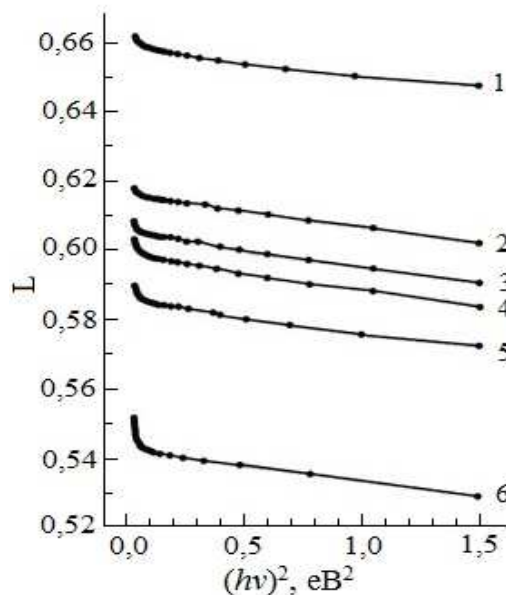


Рис. 2. Залежність $L = \frac{1 n^2 + 2}{3 n^2 - 1} = f(h\nu)^2$ стекол As_xS_{1-x} : $X=0,10$ (1); $0,20$ (2); $0,25$ (3); $0,28$ (4); $0,30$ (5); $0,40$ (6).

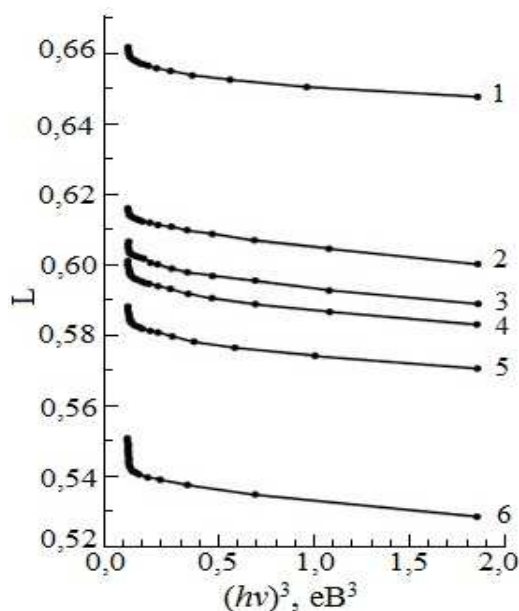


Рис. 3. Залежність $L = \frac{1 n^2 + 2}{3 n^2 - 1} = f(h\nu)^3$ стекол As_xS_{1-x} : $X=0,10$ (1); $0,20$ (2); $0,25$ (3); $0,28$ (4); $0,30$ (5); $0,40$ (6).

Густина (d), OP -квзіконстанта (η_3), характеристичні енергії (E_2, E_3), розрахована енергія ширини забороненої зони (E_{gp}) та доля іонності (f_i) стекол As_xS_{1-x}

As_xS_{1-x}	X	$d, g/cm^3$ [11]	η_3	E_2, eV	E_3, eV	E_{gp}, eV	$f_i, \%$
	0,40	3,182	1,430	10,68	5,61	2,46	35,5
	0,30	2,877	1,464	10,28	5,96	2,48	49,2
	0,28	2,837	1,469	9,81	5,84	2,57	54,1
	0,25	2,731	1,470	10,62	5,57	2,62	54,5
	0,20	2,585	1,474	10,35	5,59	2,68	57,3
	0,10	2,278	1,499	10,46	6,45	2,84	69,6

За експериментальними значеннями дисперсії n та густини d за формулою (3) обчислено величину мольної рефракції стекол As_xS_{1-x} при різних енергіях $h\nu$ у залежності від складу. 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 значення показника заломлення n у якійсь “лазерній” точці, то це дасть можливість із точністю $\sim 2\%$ у діапазоні від 1 до 4,6 мкм та з точністю $\sim 2\%$ у діапазоні 4,6 до 12 мкм розрахувати значення показника заломлення n в області прозорості склоподібного As_2S_3 . Із збільшенням концентрації сірки ці значення покращуються. Для склоподібного $As_{0,10}S_{0,90}$ у діапазоні довжин хвиль від 1 до 4 мкм значення експериментальних та розрахованих рефракцій співпадають з точністю $\sim 1\%$, а у діапазоні від 4 до 10 мкм – з точністю $\sim 0,5\%$. Звідси видно, що точність розрахунку рефракції доведена до рівня, при якому необхідно враховувати її дисперсію, хоча у сучасній структурній рефрактометрії [1] дисперсія рефракції фактично не враховується.

На рис. 5 наведено результати аналізу рефракцій стекол As_xS_{1-x} у залежності від складу. Для склоподібного As_2S_3 , який знаходиться на розглядуваному розрізі, рефрактометричний аналіз проведено у [11], де показано, що рефракції, які розраховані згідно С.С. Бацанова за нормальни-

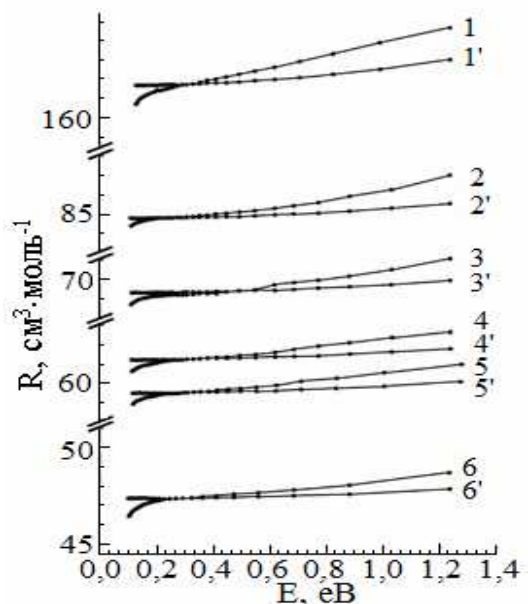


Рис. 4. Дисперсія експериментальної та розрахованої рефракції:
1, 1' – $As_{0,10}S_{0,90}$, 2, 2' – $As_{0,20}S_{0,80}$, 3, 3' – $As_{0,25}S_{0,75}$,
4, 4' – As_2S_5 , 5, 5' – $As_{0,30}S_{0,70}$, 6, 6' – As_2S_3 .

ми ковалентним рефракціям елементів ($\sum R_{нк}$ [1, табл. 12]), дещо занижені по відношенню до R_e , а розрахунок за системою рефракцій катіонів і кристалічних іонних рефракцій ($\sum R$ [1, табл. 40, 42]) дає дещо завищені значення рефракції. Найкраще співпадіння з експериментом для As_2S_3 дав розрахунок по адитивним ковалентним рефракціям елементів ($\sum R$ [1, табл. 9]).

При збільшенні концентрації сірки у складі стекол близькими до R_e є нормальні ковалентні рефракції елементів, а найкраще співпадають з R_e рефракції, розраховані

Експериментальні R_e^∞ та розраховані по таблицям [1] рефракції стекол системи As-S

Склад	R_e^∞	As^{3+} (табл. 42)	$\sum R_{\kappa i}$ (табл.42)	$\sum R$ (табл.9)	$\sum R_{HK}$ (табл.12)	$\sum R_{\kappa\kappa}$ (табл.15)	$\sum R_a$ (табл.19)	As^{3+} (табл.28)	$\sum R$ (табл.40,42)
		S (табл. 41)						S^{2-} (табл.42)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
As_2S_3	47,43	76,80	51,92	46,00	43,80	41,80	34,00	43,40	48,90
$As_2S_{4,7}$	59,37	113,52	74,53	58,92	56,72	54,72	42,50	66,01	71,51
As_2S_5	60,91	120,00	78,52	61,20	59,00	57,00	44,00	70,00	75,50
As_2S_6	69,15	141,82	91,82	68,80	66,60	64,60	49,00	83,30	88,80
As_2S_8	85,30	184,80	118,42	84,00	81,80	79,80	59,00	109,90	115,40
As_2S_{18}	161,13	400,80	251,42	160,00	157,80	155,80	109,00	242,90	248,40

також за адитивними ковалентним рефракціям елементів (рис. 5 та табл. 3). Це говорить про те, що у стеклах розгляданого розрізу існує переважаючий ковалентний тип хімічного зв'язку. Очевидно, принцип адитивності буде виконуватися тим краще, чим більше хімічний зв'язок відповідає ковалентному типу.

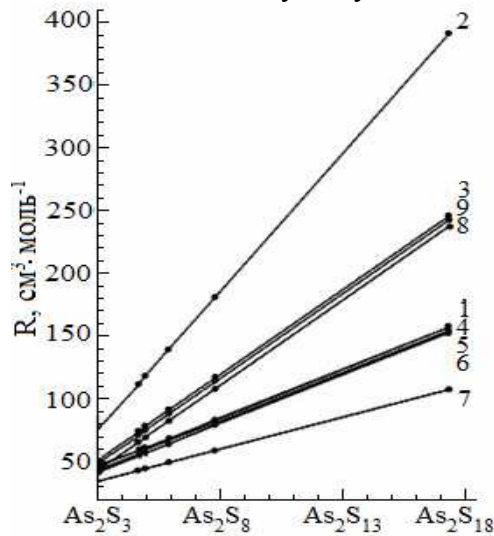


Рис. 5. Зміна експериментальних (крива 1) і розрахованих (криві 2-9) рефракцій стекел As_xS_{1-x} . Номера кривих відповідають позначенням у табл. 3.

4. Висновок

Експериментальні результати дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ стекел As_xS_{1-x} описано за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення Борця та визначено OP -квзіконстанти η_s і характеристичні енергії дисперсій E_s . Показано, що характеристична енергія E_s близька до середньої ширини забороненої зони по Пену [11]. Розраховано іонність зв'язків в OP -шкалі, яка із збільшенням концентрації сірки збільшується. Одержано, що для досліджуваних матеріалів найкраще співпадає з експериментом адитивна ковалентна рефракція. Обчислені значення енергій забороненої зони за адитивними ковалентними рефракціями для досліджених матеріалів співпадають з експериментальними значеннями із точністю $\sim 2\%$. Показано, що точність розрахунку рефракції доведена до рівня, при якому необхідно враховувати її дисперсію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. – М.: Высшая школа, 1979. – 302 с.
2. Борец А.Н. Соотношение между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ // УФЖ. – 1980. – Т.25, №4. – С. 680-681.
3. Росола И.И., Пуга П.П., Чепур Д.В. Приведенная плотность колебательных состояний и структурные особенности в стеклах системы As-S. – В кн.: Сложные полупроводники (получение, свойства, применение). – Ужгород: Изд-во Ужгородского ун-та, 1981. – С. 83-92.
4. Химинец В.В., Пинзеник В.П., Химинец О.В. и др. Новые стеклообразные полупроводники для оптоэлектроники // Проспект ВДНХ СССР. – Ужгород, 1982. – 7 с.
5. Химинец В.В., Пинзеник В.П., Химинец О.В., Росола И.И., Чепур Д.В. Халькогенидные стекла в системе Ge-As-S-J // Информационный листок о научно-техническом достижении. – Львов: Изд-во Львовского ИНТИ. – 1983, №59. – 4 с.
6. Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники: Монографія. – Ужгород: Закарпаття, 2001. – 152 с.
7. Пуга П.П., Ковач Д.Ш., Зубань В.А., Борец А.Н. Температурная рефрактометрическая установка на базе оптической делительной головки ОДГ-10 // Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника. – Ужгород, 1984. – С. 43-47.
8. Иоффе Б.Т. Рефрактометрические методы химии. – 2-е изд. перераб. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
9. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1961. – 304 с.
10. 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.
11. Wemple S.H. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glass // Phys. Rev. B. – 1973. – V.7, No.8. – P. 3767-3777.
12. 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.

Стаття надійшла до редакції 25.01.13

I. Rosola, I. Levko

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Pidhirna Str., 46, Ukraine

DISPERSION PROPERTIES OF GLASSES As_xS_{1-x}

The experimental results of dispersion of the refractive index, $n(\lambda)$ of As_xS_{1-x} glasses is described using optical-refractometric Borets ratio and OR -quasiconstant, η_s and characteristic dispersion energy, E_s were identified. For the studied materials the best correlation with the experiment is obtained using additive covalent refraction.

Keywords: vitreous, synthesis, refraction, quasiconstant, characteristic energy.

И.И. Росола, И.В. Левко

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ As_xS_{1-x}

Экспериментальные результаты дисперсии показателя преломления $n(\lambda)$ стекол As_xS_{1-x} описано при помощи оптико-рефрактометрического соотношения Борца и определено OP -квасиконстанты η_s и характеристические энергии дисперсии E_s . Для исследованных материалов наилучшая корреляция с экспериментом получена, используя аддитивную ковалентную рефракцию.

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