

УДК 535.243.321

В.В. Цигика, І.Й. Росола

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

ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ (GeS₂)_x(AsSBr)_{1-x}

Розглянуто особливості синтезу, результати досліджень коливних спектрів та теплового розширення халькогалогенідних стекол розрізу (GeS₂)_x(AsSBr)_{1-x}. На основі вивчення інфрачервоних спектрів, спектрів комбінаційного розсіювання, температурних залежностей відносного видовження зразків зроблено висновки про особливості будови та структурної релаксації даних матеріалів.

Ключові слова: синтез, склоподібний, структура, коливні спектри, комбінаційне розсіювання, термічне розширення.

Вступ

Халькогенідні стекла, в склад яких входить бром, перспективні для застосування в якості оптичних герметиків, імерсійних середовищ, хвилеводів, реєструючих середовищ для запису інформації [1, 2]. Бромхалькогенідні стекла вперше синтезовані ще всередині 70-х років минулого сторіччя [3]. Проте, насамперед, у зв'язку з проблемами синтезу таких матеріалів, їх фізичні властивості досліджені недостатньо, немає єдиної думки про їх структурно-хімічну будову [2]. В даній публікації розглянуто особливості синтезу стекол системи Ge-As-S-Br, обговорюються питання формування їх структури згідно даних коливної спектроскопії, наведено результати досліджень температурних залежностей відносного видовження зразків по розрізу (GeS₂)_x(AsSBr)_{1-x}.

Особливості синтезу

Головною проблемою синтезу бромістких стекол є те, що при завантаженні шихти в ампулу і її вакуумуванні порушується стехіометрія вихідного складу. Для запобігання цьому явищу, завантаження шихти здійснювали згідно методики, запропонованої в [4]. Методика полягає в застосуванні тонкостінної капсули з бромом, яку поміщають у кварцову ампулу з попередньо наваженими, згідно відомої кількості галогену, компонентами. Після відкачування повітря капсулу розкривають

струшуванням. Схожа методика компоновки вихідних компонентів застосовувалась і в більш пізніх роботах [5].

У зв'язку з різкою відмінністю температур плавлення компонентів (T_{пл} Ge складає 1230 К, Br – 270 К) синтез сплавів здійснювали в декілька етапів [6, 7]. Попередньо шихту нагрівали до 470 К з послідуною витримкою при даній температурі протягом 4–5 годин. На даному етапі вільні сірка і бром вступали в реакцію із миш'яком, утворюючи сульфід і бромід. На другому етапі температуру піднімали до 770 К. Температуру гомогенізації, при якій розплав витримували протягом 10–15 годин, вибирали згідно особливостей хімічної взаємодії компонентів. В залежності від вмісту галогену температура гомонізації знаходилась в інтервалі 970–1170 К. Вибір швидкості охолодження розплаву здійснювали згідно кристалізаційної здатності сплавів. Максимальна швидкість охолодження для складів на границі області склоутворення складала ~50 К/с.

Область склоутворення досліджували по розрізам GeS₂-As₂S₃-AsBr₃, Ge-As₂S₃-AsBr₃ і Ge-S-Br. Необхідно зауважити, що в роботі [5] область склоутворення в потрійній системі Ge-S-Br вивчалась відносно недавно (2010 р.), а результати, отримані авторами, корелюють з даними [6, 7]. Тобто, застосовані методики синтезу бромхалькогенідних стекол є достатньо надійними, оскільки забезпечують відтворюваність результатів.

Коливні спектри

В інфрачервоних (ІЧ) спектрах пропускання стекол розрізу $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$ зафіксовані смуги, які дозволяють ідентифікувати наявність в даних матеріалах трьох типів структурних одиниць [6]. Зокрема, спостерігаються смуги поглинання, характерні для валентних зв'язків Ge-S в склоподібному GeS_2 , As-S, As-Br, які реалізуються в AsSBr.

На рис. 1 наведено спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС), дослідження яких проводили при кімнатній температурі з використанням He-Ne – лазера ЛГ-38 і спектрометра ДФС-24 при 90-градусній конфігурації лазерного збудження. Для досліджуваних матеріалів в спектрах КРС характерними є достатньо різка лінія в області $250\text{-}280\text{ см}^{-1}$ і широка розмита смуга в області $320\text{-}420\text{ см}^{-1}$, які спостерігаються і в ІЧ спектрах пропускання [4-6].

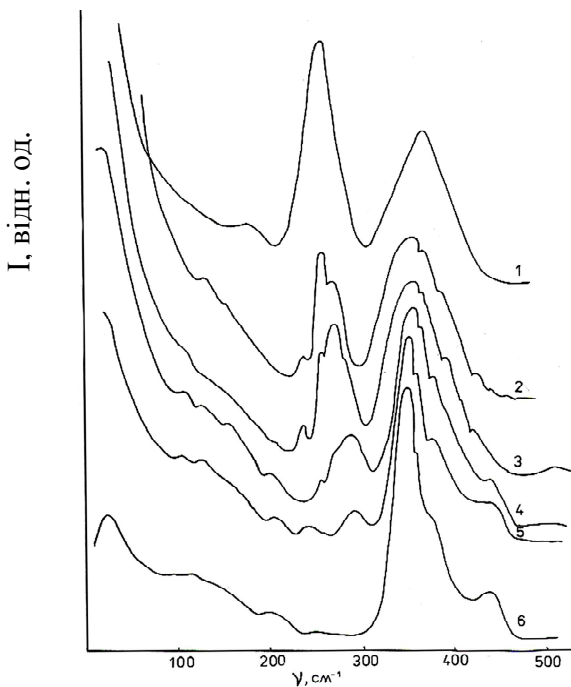


Рис. 1. Спектри КРС стекол розрізу $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$: 1 - AsSBr; 2 - $(\text{GeS}_2)_{0,2}(\text{AsSBr})_{0,8}$; 3 - $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{AsSBr})_{0,6}$; 4 - $(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{AsSBr})_{0,4}$; 5 - $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{AsSBr})_{0,2}$; 6- GeS_2 .

Співставлення даних спектрів КРС та ІЧ спектрів для склоподібних і кристалічних сполук As_2S_3 , GeS_2 , AsSBr, кристалічного AsBr_3 [7], дозволяє зробити висновок, що смуги в області частот $300\text{-}400\text{ см}^{-1}$ обумовлені коливаннями зв'язків As-S і

Ge-S, а смуга в області $255\text{-}290\text{ см}^{-1}$ відповідає за коливання зв'язків As-Br, які реалізуються в AsSBr [6, 8]. При збільшенні концентрації AsSBr у складі стекол даного розрізу спостерігається зміщення максимуму низькочастотної смуги від 287 см^{-1} ($x=0,8$) до 255 см^{-1} ($x=0,0$), а високочастотної смуги – від 342 (для GeS_2) до 356 см^{-1} (для AsSBr). При цьому інтенсивність низькочастотної смуги в області $255\text{-}290\text{ см}^{-1}$ збільшується. Для склоподібного GeS_2 ця смуга відсутня, а спостерігається смуга в області $300\text{-}400\text{ см}^{-1}$.

Для стекол досліджуваного розрізу смуги, характерні для дисульфиду германію, чітко фіксуються вже при 20 мол.% GeS_2 . Даний факт, а також аналіз даних [6, 8] дає можливість висунути припущення, що каркас стекол розрізу $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$, які містять менше 50 мол.% AsSBr побудований, в основному, тетраедричними структурними одиницями $\text{GeS}_{4/2}$, серед яких статистично розподілені структурні одиниці $\text{AsS}_{2/2}\text{Br}$, які частково дисоційовані на $\text{AsS}_{3/2}$ та AsBr_3 .

Теплове розширення

Теплове розширення досліджували на кварцовому дилатометрі з ємнісним датчиком видовження [9] в режимі неперервного нагріву зі швидкістю 1.0 К/хв в інтервалі температур від кімнатної до температури початку деформації зразків $T_{п.д.}$. Хід температурних залежностей відносного видовження $\Delta l/l(T)$ склоподібних зразків виявляє ряд загальних закономірностей. Зокрема, видовження відпалених стекол носить лінійний характер до температури розм'якшення T_g . При температурах вище за T_g відбувається стрибкоподібна зміна коефіцієнта лінійного термічного розширення α (КЛТР). Для загартованих стекол при температурах $\sim 0.85T_g$ спостерігається протилежне явище – різке зменшення КЛТР, причому коефіцієнт лінійного термічного розширення може приймати навіть від'ємні значення. В якості ілюстрації типових температурних залежностей відносного видовження склоподібних зразків, на рис. 2 наведено залежності $\Delta l/l(T)$ для $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{AsSBr})_{0,6}$.

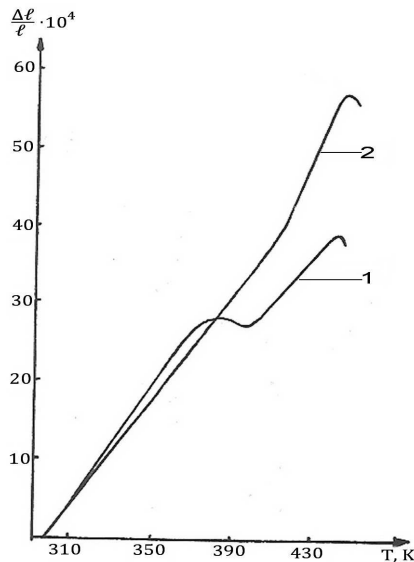


Рис. 2. Термічне розширення склоподібного $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{AsSBr})_{0,6}$: 1 – загартований зразок; 2 – відпалений зразок.

Подібний хід залежностей $\Delta l/l(T)$ узгоджується з релаксаційною моделлю склування [10], згідно якої він обумовлений релаксаційними процесами стабілізації структури даних матеріалів [11]. Для всіх досліджених матеріалів при температурах нижче $0.85T_g$ КЛТР загартованих стекел приймає більш високі значення, ніж відпалених. Для більшості зразків величина $\Delta\alpha$ складала $\sim 5\%$. Для GeS_2 виявлено відмінність від даної закономірності, яка полягає в суттєвій зміні КЛТР, а саме: в залежності від термічної передісторії зразків α змінюється від $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Концентраційні залежності фізико-хімічних параметрів стекел розрізу $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$, наведені в роботі [6], величини T_g , $T_{п.д.}$, α (для відпалених зразків), наведені нижче (табл. 1), досліджувались для значень $x < 0.2$. Область концентрацій, що прилягає до складу AsSBr , не була досліджена в зв'язку з легкоплавкістю сплавів, їх нестійкістю на повітрі і схильністю до ліквідації.

Концентраційні залежності фізико-хімічних параметрів, зокрема, тих, що визначені при вивченні теплового розширення, обумовлені особливостями формування структурної сітки стекел. Згідно даних коливної спектроскопії, в спектрах стекел розрізу $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$ ідентифікуються смуги, що відповідають зв'язкам

Ge-S , As-S , As-Br . Враховуючи, що одиничні ковалентні зв'язки незначно відрізняються за енергією, суттєве збільшення КЛТР при збільшенні концентрації AsSBr пояснюється вкладом слабких міжмолекулярних зв'язків між окремими структурними складовими.

Таблиця 1

Склад	T_g , К	$T_{п.д.}$, К	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}
GeS_2	683	770	11,4
$(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{AsSBr})_{0,2}$	585	621	17,8
$(\text{GeS}_2)_{0,6}(\text{AsSBr})_{0,4}$	497	529	23,5
$(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{AsSBr})_{0,6}$	409	447	32,5
$(\text{GeS}_2)_{0,2}(\text{AsSBr})_{0,8}$	376	406	54,0

Висновки

Завдяки такій особливості багатокомпонентних бромідних халькогенідних стекел як можливість зміни фізичних параметрів (температури розм'якшення, КЛТР, краю поглинання, показника заломлення та ін.) в широкому діапазоні шляхом варіації складу в межах області склоутворення, дані матеріали перспективні для практичного застосування в оптоелектроніці в якості оптичних герметиків, імерсійних середовищ.

Бромхалькогенідні стекла вимагають особливих технологічних прийомів компоновки шихти та режимів синтезу, застосування яких мінімізує відхилення складів від стехіометрії і забезпечує відтворюваність результатів.

Аналіз даних коливної спектроскопії дає можливість робити висновки, що каркас стекел розрізу $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$, які містять менше 50 мол.% AsSBr , побудований тетраедричними одиницями дисульфиду германію, серед яких статистично розподілені структурні одиниці $\text{AsS}_{2/2}\text{Br}$, які частково дисоційовані на $\text{AsS}_{3/2}$ та AsBr_3 .

Вивчення температурних залежностей відносного видовження зразків $\Delta l/l(T)$ є ефективним методом визначення характеристичних температур інтервалу склування, аналізу процесів структурної релаксації в склоподібних матеріалах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Цигика В.В., Добош М.В., Погорельский С.М., Качур И.М., Билинец Ю.Ю. Оптические герметизирующие покрытия на основе халькогенидных стекол для светоизлучающих структур видимого и ближнего ИК-диапазона спектра // В сб.: “Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники”, К., 1991. – С. 76-81.
2. Крылов Н.И. О структуре стекол систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br // ФХС. – 2010. – Т. 36, № 2. - С. 222-225.
3. Туряница И.Д., Химинец В.В., Химинец О.В. Исследование взаимодействия и стеклообразования в тройных системах As-S(Se, Te)-Br // ФХС. – 1975 – Т. 1, № 2. - С. 190-192.
4. А. с. СССР №1175125, 1985. Способ получения бромсодержащих халькогенидных стекол. Химинец В.В., Добош М.В., Химинец О.В., Бенке А.Ю.
5. Крылов Н.И., Михайлов М.Д. Особенности синтеза и структуры бромсодержащих халькогенидных стекол // Материалы 17 междунар. конф. “Высокие интеллектуальные технологии и инновации в образовании и науке”, С.-П., 2010 - Т.2. – С. 92-93.
6. Цигика В.В., Химинец В.В., Герасименко В.С., Добош М.В. Исследование стеклообразования, колебательных спектров и свойств стекол в системе Ge-As-S-Br // Электронная техника, сер. Материалы. – 1985. – Вып. 5 (204). - С. 39-42.
7. Химинец В.В., Цигика В.В., Химинец О.В., Добош М.В. Взаимодействие и процессы стеклообразования в системе Ge-As-S-Br // ЖНХ. – 1990. - Т. 35, вып. 11. - С. 2945-2947.
8. Росола И.Й., Цигика В.В., Добош М.В., Аврамов М.И., Петрович Д.М., Химинец В.В. Спектрофотометрические и рефрактометрические свойства стекол системы Ge-As-S-Br // УФЖ. – 1987. – Т. 32, № 12. - С. 1814-1819.
9. Цигика В.В. Кварцовый дилатометр // Тези доповідей 4-ї науково-техн. конф. “Приладобудування 2005: стан і перспективи”. – Київ, 2005. - С. 198-199.
10. Немилов С.В. Оптическое материаловедение: физическая химия стекла. Курс лекций. – С.-П.: Изд-во СПбГУ ИТМО, 2009. - 115 с.
11. Цигика В.В., Туряница І.І. Теплове розширення і структурна релаксація у неорганічних стеклах // УФЖ. - 1997. - Т. 42, № 11-12. - С. 1377-1380.

Стаття надійшла до редакції 14.01.2014

V.V. Tsyhyka, I.J. Rosola

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

PRODUCTION AND PROPERTIES OF GLASSES (GeS₂)_x(AsSBr)_{1-x}

The features of the synthesis, the results of studies of vibrational spectra and thermal expansion chalcogenide glasses cut (GeS₂)_x(AsSBr)_{1-x} are considered. Conclusions about structural features and structural relaxation of these materials are made on the basis of infrared spectra, Raman spectra, temperature dependence of the relative elongation of samples.

Keywords: synthesis, glassy structure, oscillating spectra, Raman scattering, thermal expansion.

В.В. Цигика, И.Й. Росола

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

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$

Рассмотрены особенности синтеза, результаты исследований колебательных спектров и термического расширения халькогалогенидных стекол разреза $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{1-x}$. На основании изучения инфракрасных спектров, спектров комбинационного рассеяния, температурных зависимостей относительного удлинения образцов сделано выводы об особенностях строения и структурной релаксации данных материалов.

Ключевые слова: синтез, стеклообразный, структура, колебательные спектры, термическое расширение.