

УДК 539.213;535.21

В. Міца¹, С. Петрецький¹, О. Фегер², Р. Голомб¹, В. Ткач²

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

²Університет Павла Йозефа Шафарика, вул. Шробарова, 2, Кошіце, 04154, Словаччина
e-mail: v.mitsa@gmail.com, f-physics@uzhnu.edu.ua

ПРУЖНІ МОДУЛІ, РАМАНІВСЬКІ СПЕКТРИ ТА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКЛАХ СИСТЕМИ Ge-As-S

При різному способі зміни складу вздовж розрізів $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$ середня координація не визначає одні і ті ж самі пружні властивості і таку ж структуру ближнього порядку. При відхиленні складу потрійних стекел від складу стекел псевдобінарного розрізу $As_2S_3-GeS_2$ і збільшенні відношення Ge/S від 0.50 (GeS_2) до 0.66 (Ge_2S_3) в крайніх членах розрізів $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, відповідно, в матриці структури потрійних стекел $As_2S_3-Ge_2S_3$, з ростом відношення Ge/S в області проміжних складів наростає виділення нанофаз реальгару, парареальгару (As_4S_4) та диморфіту (As_4S_3). Для обох розрізів в області проміжних складів з нанофазними виділеннями спостерігається зменшення теплопровідності.

Ключові слова: халькогенідні стекла, Раманівська спектроскопія, нанофазні включення, середнє координаційне число, реальгар, теплопровідність стекел, повздовжні пружні модулі.

Вступ

Проблема структуроутворення некристалічних твердих тіл є фундаментальною в фізиці твердого тіла [1]. Обширна область склоутворення в потрійній системі Ge-As-S допускає неперервну зміну оптичних параметрів, що важливо при пошуку складів з суцільно ув'язаною матрицею структури для створення променевостійких елементів оптики потужних лазерів, нелінійної та інтегральної оптики видимого та ІЧ діапазону, оптичних покриттів і плівкових поляризаторів [2-4]. Стримуючим фактором для практичного використання халькогенідних стекел в силовій оптиці є відсутність відомостей про взаємозв'язок їх структури та теплопровідності. Низька теплопровідність стекел може зменшувати відвід тепла при дії потужного випромінювання і приводити до утворення теплових лінз [2]. Імовірнісний термохімічний аналіз прогнозує для склоподібних систем типу Ge-As-S утворення просторово різнотипних структурних одиниць (с.о.) [5], і тому при варіації складу вздовж різних розрізів слід очікувати найбільш виражених змін фізичних властивостей. Метою даної роботи було дослідження взаємозв'язку

структури, пружних модулів та теплопровідності при зміні складу вздовж різних розрізів стекел системи Ge-As-S.

Матеріали та методика експерименту

Процес синтезу германієвмісних потрійних стекел був наступним. Спочатку ампула з шихтою нагрівалась зі швидкістю 250 К/год до температури 800 К і витримувалась в такому стані протягом 5 годин. Це дозволило зменшити тиск парів сірки у ампулах і запобігти їх розриву в процесі синтезу. Потім температура синтезу підвищувалась до 1200 К з швидкістю порядку 100 К/год. Розплав при цій температурі витримувався протягом 10 год, а потім охолоджувався з швидкістю $1.5 \cdot 10^2$ К/с (охолодження у воді). Отримані зразки були однорідними і не містили включень кристалічної фази. Дослідження теплопровідності проводилося на установці Physical Property Measurement System (PPMS) з системним забезпеченням Thermal Transport Option (ТТО) [6]. Експеримент проводився при кімнатній температурі, з рівнем вакууму в камері $\sim 10^{-4}$ Тор. Досліджувані зразки (Рис. 1) мали форму пластинок розмірами 5·5 мм та товщиною 2.5 мм.

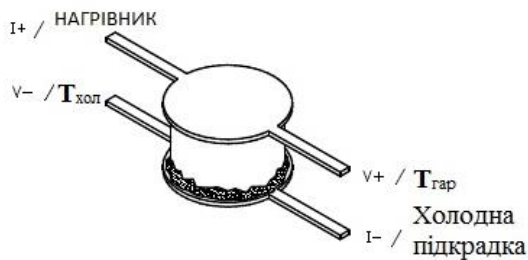


Рис. 1. Форма тримача зразків для дослідження теплопровідності.

Суть експерименту з вимірів теплопровідності полягала в нагріванні одного боку зразка та фіксації зміни температури з іншого боку. Для розрахунків коефіцієнта теплопровідності (k) використовувалося співвідношення:

$$k = (P/\Delta T)(l/S),$$

де P - потужність нагрівника (мВт); ΔT - різниця температур між холодним та гарячим боками зразка; l - відстань між термометрами; S - площа поперечного перерізу зразка. Похибка вимірювань складала 3% [6]. Запис Раманівських спектрів було здійснено на експериментальній установці Renishaw System 1000. В якості джерела збудження використовувався діодний лазер, що працював на довжині хвилі 785 нм. Дослідження швидкості ультразвуку проводилися ехо-імпульсним методом. Густина стекло (ρ) визначалась стандартним методом.

Результати та їх обговорення

Згідно з уявленнями топологічно-кластерної теорії Філіпса-Торпа, в напівпровідникових стеклах при значенні середнього координаційного числа $z=2.4$ повинен відбуватися перехід від одомірної 1D до двомірної 2D матриці структури (Рис. 2) [7], з подальшим ростом зв'язності структури при зростанні z . В моделі Танаки [8] перехід від 2D до трьохмірної 3D структури повинен відбуватися при $z=2.67$.

Експериментально нами виявлено, що для різних розрізів стекло системи $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{1-x-y}$ залежність поздовжніх пружних модулів ($C_1=v^2\rho$) має свої особливості (Рис. 3). При різному способі зміни складу середня координація z не визначає одні і ті ж самі пружні властивості (Рис. 3) і структуру ближнього порядку (Рис. 4, Рис. 5).

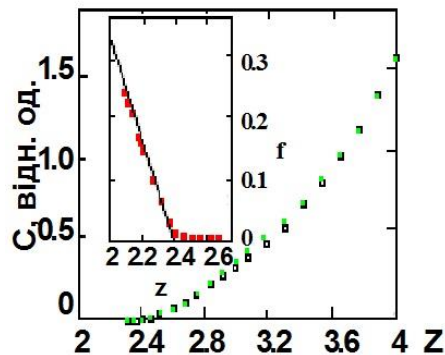


Рис. 2. Теоретична координаційна залежність C_1 в моделі Філіпса-Торпа [7].

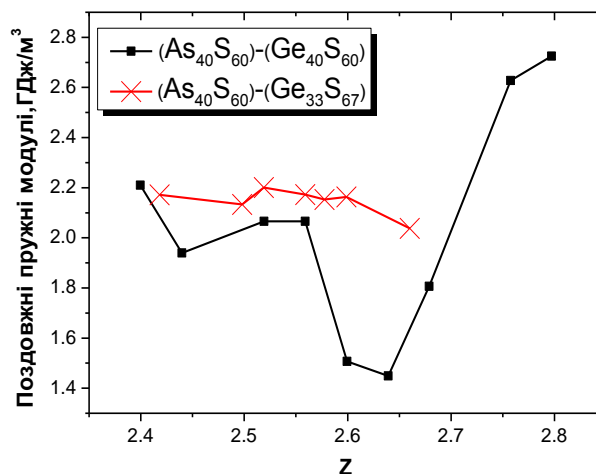


Рис. 3. Координаційна залежність поздовжніх пружних модулів у стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{100-x-y}$.

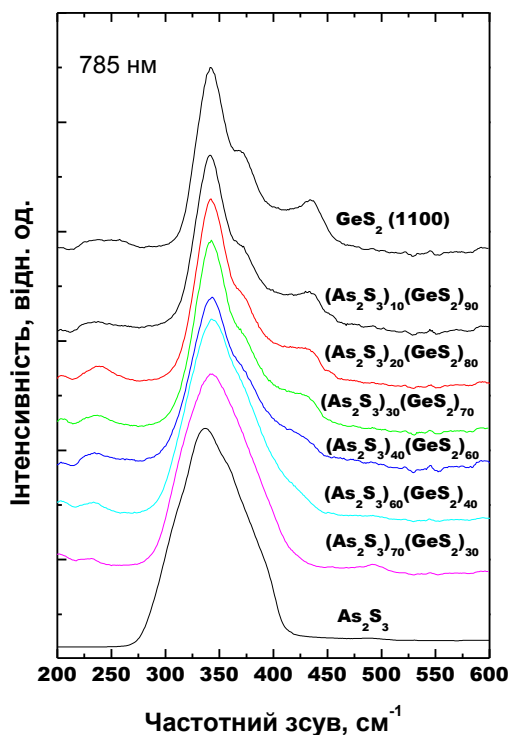


Рис. 4. Раманівські спектри стекло розрізу $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ ($\lambda_{36}=785$ нм).

Результати аналізу Раманівських спектрів вказують для стекол розрізу $As_2S_3-GeS_2$ максимуми, характерні для $c-GeS_2$, починають проявлятися в Раманівських спектрах стекол, що містять не менше 40 мол. % GeS_2 (Рис. 4). В Раманівському спектрі складу $(As_2S_3)_{60}(GeS_2)_{40}$, крім найбільш інтенсивної смуги при 340 см^{-1} , спостерігається перегин біля 375 см^{-1} і виникає новий максимум біля 435 см^{-1} . В рамках кластерної моделі будови стекол максимуми при 375 і 435 см^{-1} можна віднести до коливань чотирьохчленних кілець із тетрадрів $GeS_{4/2}$, зв'язаних ребрами [9]. Дійсно, смуги при 375 і 435 см^{-1} однаково підсилюються в резонансних спектрах КР при використанні в якості джерела збудження аргонного лазера з $\lambda=488\text{ нм}$ [9,10]. Для стекол $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ при $60 \leq x \leq 100$ слабоінтенсивні смуги в області $190-300\text{ см}^{-1}$ можна розглядати як результат накладання смуг, що зумовлені коливаннями атомів в нанофазних включеннях $\beta-As_4S_4$ при $187, 222\text{ см}^{-1}$ та парареальгару $p-As_4S_4$ біля 200 та 230 см^{-1} [11,12]. Із зростанням відношення Ge/S до 0.5 в потрійних стеклах при $x \leq 40$ в області $200-300\text{ см}^{-1}$ проявляється слабоінтенсивна складна смуга з максимумом біля 250 см^{-1} , характерна для коливань кластерів $Ge_3S_{5+4/2}$ з $Ge-Ge$ зв'язками [10].

Особливо помітні відхилення експериментальних значень C_1 від теоретично передбачуваних [7] (Рис. 3) для стекол розрізу $As_{40}S_{60}-Ge_{40}S_{60}$. Тому розглянемо далі еволюцію Раманівських спектрів розрізу $(Ge_2S_3)_x-(As_2S_3)_{100-x}$. Легко бачити, що положення основних смуг в Раманівському спектрі скла цього розрізу з $x=80$ подібне до положення смуг в $c-Ge_2S_3$ (Рис. 5). Для $x=60$ в Раманівському спектрі стекол $(Ge_2S_3)_x-(As_2S_3)_{100-x}$ чітко проявляються смуга при 270 см^{-1} , яка є однією із найбільш інтенсивних смуг в Раманівському спектрі кристалічного As_4S_3 [13,14], сформованого замкнутими кластерами As_4S_3 . В області $180-240\text{ см}^{-1}$ в Раманівському спектрі цього скла з'являються смуги, характерні для реальгару та парареальгару [11,12]. Смуга при 340 см^{-1} скла з $x=60$ вказує на присутність в матриці структури кілець $Ge_3S_{3+6/2}$, а смуги з максимумом біля 250 і

400 см^{-1} – на наявність кілець $Ge_3S_{5+4/2}$ ($Ge-Ge$) [10]. Із зменшенням x від $x=60$ до $x=10$, інтенсивність смуги при 270 см^{-1} зменшується, а інтенсивність коливань характерних для $p-As_4S_4$ та $r-As_4S_4$ до $x=20$ в області $180-240\text{ см}^{-1}$ залишається значною (Рис. 5). Одночасно із зменшенням x відповідно зменшенню відношення Ge/S в потрійних стеклах відповідно зменшується інтенсивність коливань в області $400-450\text{ см}^{-1}$. Це свідчить про зменшення долі в матриці структури стекол цього скла шестичленних кілець $Ge_3S_{3+6/2}$ та п'ятичленних кілець $Ge_3S_{5+4/2}$ ($Ge-Ge$) [10]. При наближенні до $c-As_2S_3$ ($x=10$) Раманівський спектр потрійного скла (Рис. 5) подібний до Раманівського спектру бінарного $c-As_2S_3$.

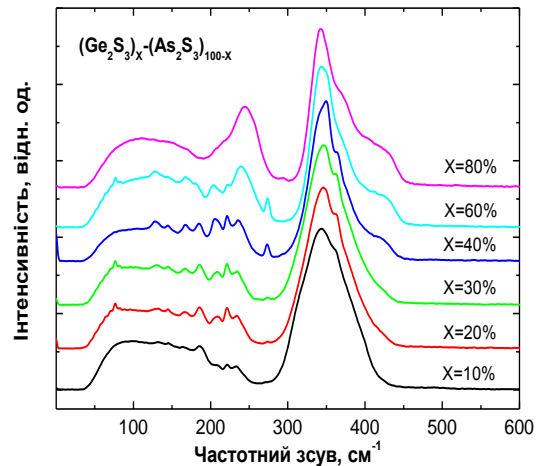


Рис. 5. Раманівський спектри стекол розрізу $(Ge_2S_3)_x-(As_2S_3)_{100-x}$ ($\lambda_{36}=1064\text{ нм}$).

Таблиця 1
Теплопровідність стекол системи $As_{40}S_{60}-Ge_{33}S_{67}$

	$k(\text{Вт/К}^*\text{м})$ (100К)
Ge_2S_3	0.098
GeS_2	0.080
$(As_2S_3)0.2-(GeS_2)0.8$	0.084
$(As_2S_3)0.4-(GeS_2)0.6$	0.047
$(As_2S_3)0.6-(GeS_2)0.4$	0.033
As_2S_3	0.075
As_2S_5	0.037

Поява нанофазних включень в структурі стекол $(Ge_2S_3)_x-(As_2S_3)_{100-x}$ в області проміжних складів зменшує їх зв'язність,

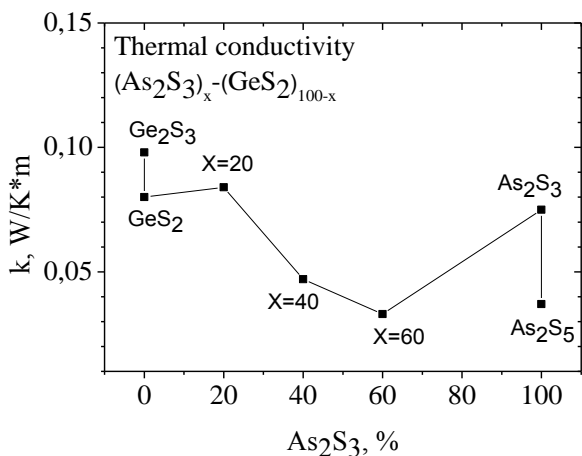


Рис. 6. Зміна теплопровідності стекел системи $As_{40}S_{60}-Ge_{33}S_{67}$.

що приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності (k) при $T=100$ К від 0.075 ($x=0$) до 0.03 Вт/К*м ($x=40$). Для $x=1$ значення $k=0.098$ Вт/К*м. Зменшення зв'язності матриці структури в потрійних стеклах внаслідок нанофазних виділень зменшує теплопровідність і тому в стеклах квазібінарного розрізу $As_{40}S_{60}-Ge_{33}S_{67}$ (Табл. 1, Рис. 6), очевидно, зменшується відвід тепла в зоні опромінення при дії імпульсного когерентного випромінювання,

що і приводить до зменшення променевої стійкості таких стекел [4].

Висновки

При різному способі зміни складу вздовж розрізів $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$ однакова середня координація не визначає одні і ті ж самі пружні властивості і таку ж структуру ближнього порядку. При відхиленні складу потрійних стекел від складу стекел псевдобінарного розрізу $As_2S_3-GeS_2$ і збільшенні відношення Ge/S від 0.50 (GeS_2) до 0.66 (Ge_2S_3) в крайніх членах розрізів $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, відповідно, в матриці структури потрійних стекел $As_2S_3-Ge_2S_3$, з ростом відношення Ge/S в області проміжних складів наростає виділення нанофаз реальгару, парареальгару (As_4S_4) та диморфіту (As_4S_3). Для обох розрізів в області проміжних складів з нанофазними виділеннями спостерігається зменшення теплопровідності. Теплопровідність при 100 К зростає в ряду бінарних стекел As_2S_3, GeS_2, Ge_2S_3 від 0.075, 0.080 до 0.098 Вт/К*м, відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Mitsa V., Holomb R., Veres M., Koós M. Raman szórás nanoszerkezetű kalkogenid üvegekben. Hungarian Academy of Sciences. Budapest: Intermix Kiadó, - 2009. - 104 p.
2. Sparks M. Material for high-power window and mirror coatings and multilayers dielectric reflectors // U.S. Dep. Commer. NBS Publ. – 1976. №462. – P. 203–213.
3. Fekeshgazi I., May K., Mitsa V., and Vakaruk A. In “Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics”, edited by A. Andriesh, and M. Bertolotti, Kluwer Academic Publishers// NATO ASI Series 3, High Technology., – 1997 – Vol.36. -243 p.
4. Mitsa V., Holomb R., Veres M., Marton A., Rosola I., Fekeshgazi I., Koós M. Non-linear optical properties and structure of wide band gap non-crystalline semiconductors. // *Phys. Stat. Sol. C*. 2011. – Vol.8, №.9. – pp. 2696-2700.
5. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние // Химия твердого тела. – Л.: Изд. ЛГУ, 1965. – С. 9–63.
6. Quantum Design. Physical Property Measurement System: AC Transport Option User's Manual. // -2001. - Part Number 1684-100B. –P. 77.
7. Thorpe M., Cai J. Mechanical and vibrational properties of network structure // *J. Non-Cryst. Sol.* –1989. – Vol.114, N 1. – P. 19–24.
8. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // *Phys. Rev.* – 1989. – V. 39. – P. 1270-1279.
9. Кондрат А.Б., Попович Н.И., Мица В.М., Савченко Н.Д.. Область структурной корреляции в стеклах $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{1-x}$ // *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 31.* – 2012. – P. 71-78.

10. Mitsa V., Holomb R., Lovas G., Veresh M., Borkach E., Kovacs T., Rigo I. // Effect of fragments of low-and high-temperature crystalline phases in germanium disulfide formation of mixed middle order in the technologically modified glassy c-GeS₂: difference Raman spectra and first principle calculations (Ukrainian) // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences, I(2), Issue: 15, – 2013. Pp.62-66.
11. Holomb R., Mitsa V., Johansson P., Mateleshko N., Matic A., Veresh M. Energy-dependence of light-induced changes in g-As₄₅S₅₅ during recording the micro-Raman spectra // Chalcogenide Letters - 2005. - Vol. 2, №.7. - pp. 63-69.
12. Holomb R., Mateleshko N., Mitsa V., Johansson P., Matic A., Veres M. New evidence of light-induced structural changes detected in As-S glasses by photon energy dependent Raman spectroscopy // J. Non-Cryst. Sol. - 2006. - Vol.352. - P. 1607-1611.
13. Gamulin O., Ivanda M., Mitsa V./ Spectroscopy studies of structural phase transitions of chalcogenide glass thin films Ge₂S₃-As₂S₃ at coordination number 2.67 // Solid State Communication. - 2005. - Vol.135. - P.753-758.
14. Gamulina O., Ivanda M., Mitsa V., Balarina M., Kosović M. /Monitoring structural phase transition of (Ge₂S₃)_x(As₂S₃)_{1-x} chalcogenide glass with Raman spectroscopy// Journal of Molecular Structure. -2011.-Vol. 993, Issues 1–3.- pp. 264–268.

Стаття надійшла до редакції 08.06.2015

V. Mitsa¹, S. Petretskiy¹, A. Feher², R. Holomb¹, V. Tkáč²

¹Uzhhorod National University, Voloshyna str., 54, Uzhhorod, 88000

²Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Šrobárova str., 2, Košice, 04154, Slovakia

ELASTIC MODULI, RAMAN SPECTRA AND THERMAL CONDUCTIVITY OF CHALCOGENIDE Ge-As-S GLASS SYSTEM

Different way of changing composition along As₂S₃-GeS₂, As₂S₃-Ge₂S₃ lines the mean coordination does not determine the same elastic properties and the same short range order structure. At deviation in composition in ternary glasses from composition of pseudo-binary As₂S₃-GeS₂ line and increase Ge/S ratio from 0.50 (GeS₂) to 0.66 (Ge₂S₃) in terminal terms of As₂S₃-GeS₂, As₂S₃-Ge₂S₃ lines, respectively, the realgar, pararealgar (As₄S₄) and dimorphite (As₄S₃) phase separation in the structural matrix of ternary As₂S₃-Ge₂S₃ glasses in intermediate composition region is increases with increasing Ge/S ratio. The decrease in thermal conductivity is observed for both lines in the region of intermediate composition with nanophase inclusions.

Keywords: chalcogenide glass, Raman spectroscopy, nanophase inclusions, the mean coordination number, realgar, thermal conductivity of glass, longitudinal elastic moduli.

В. Мица¹, С. Петрецкий¹, А. Фегер², Р. Голомб¹, В. Ткач²

¹Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

²Университет Павла Йозефа Шафарика, ул. Шробарова, 2, Кошице, 04154, Словакия

УПРУГИЕ МОДУЛИ, РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Ge-As-S

При разном образе изменения состава вдоль разрезов As_2S_3 - GeS_2 , As_2S_3 - Ge_2S_3 средняя координация не определяет одни и те же упругие свойства и такую же структуру ближнего порядка. При отклонении состава тройных стекол от состава стекол псевдо-бинарного разреза As_2S_3 - GeS_2 и увеличении отношения Ge/S от 0.50 (GeS_2) до 0.66 (Ge_2S_3) в крайних членах разрезов As_2S_3 - GeS_2 , As_2S_3 - Ge_2S_3 , соответственно, в матрице структуры тройных стекол As_2S_3 - Ge_2S_3 , с ростом отношения Ge/S в области промежуточных составов нарастают выделения нанофаз реальгара, парареальгара (As_4S_4) и диморфита (As_4S_3). Для обоих разрезов в области промежуточных составов с нанофазными выделениями наблюдается уменьшение теплопроводности.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, Раман спектроскопия, нанофазные включения, среднее координационное число, реальгар, теплопроводность стекол, продольные упругие модули.