

**О.П. Паюк¹, І.М. Ліщинський²,
О.В. Стронський¹, М. Влчек³, А.О. Губанова⁴,
Ц.А. Криськов⁴, П.Ф. Олексенко¹**

**ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ СТЕКОЛ As_2S_3
ПРИ ЛЕГУВАННІ РІДКОЗЕМЕЛЬНИМИ
ТА ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ:
DSC ДОСЛІДЖЕННЯ
ТА РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ**

Наведено результати досліджень впливу легування на магнітні та термічні властивості, а також структуру склоподібних напівпровідників системи As—S, легованих марганцем масова частка (1, 2, 5, 8 %), хромом (масова частка 0,5, 0,75 %) й іттербієм (масова частка 0,5, 1, 2 %), за допомогою SQUID-магнітометра, диференційного сканувального калориметра та комбінаційного розсіювання світла. Оцінено енергію активації процесу переходу в скло з використанням формули Кісінджера.

Ключові слова: парамагнетик, фазовий перехід, закон Кюри—Вейса, енергія активації.

ВСТУП

Інтенсивне використання халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) у техніці, особливо в електроніці та оптоелектроніці, внаслідок їх унікальних фізичних властивостей (оптична прозорість в ІЧ-діапазоні, широка область склоутворення, велика різноманітність фотоіндукованих ефектів: фотозатемнення та фотопросвітлення, фотокристалізація, фотоіндукована анізотропія, фотодифузія металів та ін., стійкість в агресивних середовищах), зумовлює більш різностороннє вивчення цих властивостей. У склоподібному стані атоми халькогенідів мають добре визначене координаційне число [1]. У головному стані електронна конфігурація зовнішньої оболонки елементів S, Se і Te — s^2p^4 . У склі типу $A_2^V B_3^VI$ (A=As, Sb; B=S, Se, Te) структурою є сітка з повністю насиченими двома і трьома ковалентними зв'язками елементів B^VI і A^V . Кожен із атомів As пов'язаний з трьома атомами халькогеніда. Унаслідок координації з двома зв'язками у кожного з атомів халькогеніда залишається пара незв'язаних електронів — так звана одиночна парна орбіталь. Ця вільна пара електронів не бере участі в утворенні хімічних зв'язків. Органічним наслідком методик виготовлення халькогенідних стекол є наявність у них великої кількості дефектів: вакансії, розірвані зв'язки та атоми без зв'язків.

В цьому контексті цікавим для досліджень є вплив легування сполук As_2S_3 атомами з великим значенням власного магнітного моменту Cr, Mn та Yb, за рахунок електронної конфігурації атомів As_2S_3 .

Результати досліджень свідчать, що ХСН, до складу яких входять іони рідкоземельних елементів та перехідних металів, зазнають суттєвих змін не тільки електричних, термофізичних, механічних та магнітних, а й оптичних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Склоподібні сплави систем As—S—Cr (з масовою часткою Cr 0,5 та 0,75 %), As—S—Mn (з масовою часткою Mn 1, 2, 5, 8 %) та As—S—Yb (з масовою часткою Yb 0,5, 1 та 2 %) синтезувалися у вакуумо-

© О.П. Паюк, І.М. Ліщинський, О.В. Стронський, М. Влчек, А.О. Губанова,
Ц.А. Криськов, П.Ф. Олексенко, 2011

ваних до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах методом вакуумної сублимації. Чистота початкових елементів становила 99,999 %. Ампули нагрівали у двозонних електропечах зі швидкістю 80 К/год та витримували за температури 1010 К протягом 80 год з подальшим охолодженням в технологічній печі зі швидкістю 10 К/год. Склоподібні зразки для оптичних та калориметричних вимірювань отримано у вигляді стержнів діаметром 10 мм.

Аморфна структура стекол перевірялась за кімнатної температури за допомогою X-дифрактометра SEIFERT XRD 3000 PTS з джерелом випромінювання CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Відсутність гострих піків на дифрактограмах підтверджує склоподібну природу стекол.

Фазові переходи і температури переходу в склоподібний стан (температури склування) досліджувалися за допомогою диференційного сканувального калориметра NETZSCH DSC 404 (з точністю $\pm 0,5 \text{ K}$). Калориметричні вимірювання проводилися на порошкоподібних зразках масами ~ 20 мг в атмосфері аргону за змін температури 40–250 °С. Швидкість нагрівання становила $q = 5, 10, 15, 20 \text{ K/хв}$. Температурні та енергетичні калібрування калориметра виконували під час розплаву чистих металів In, Sn, Bi, Pb, Al, Cu з відомими точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

Спектри комбінаційного розсіювання (КР) світла вивчалися за кімнатної температури із використанням ІЧ фур'є-спектрометра BRUKER IFS55 EQUINOX з приставкою FRA-106 та Nd:YAG-лазера з довжиною хвилі 1,06 мкм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

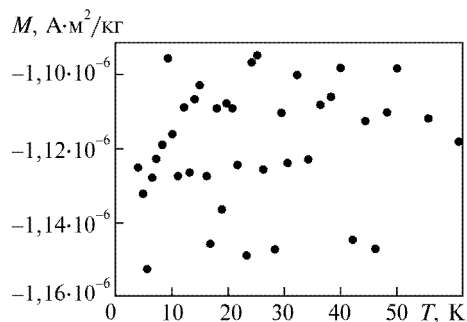
Відомо, що XCN є діамгнетиками, зокрема As_2S_3 (рис. 1). Наявність домішок Cr, Mn та Yb у матриці скла As_2S_3 змінює магнітні властивості зразків [2, 3, 5, 6]. Так, у постійному магнітному полі (порядку $B = 5 \text{ T}$) існує залежність питомого магнітного моменту $M = M(T)$, характерна парамагнетикам та феромагнетикам у парамагнітній області температур [6], та описується законом Кюрі—Вейса [4]. Однак для As_2S_3 , легованого марганцем за менших полів та низьких температур ($0 < T < 25 \text{ K}$), спостерігається фазовий перехід, причому подібний до переходу у феромагнітний стан [6].

На рис. 2 подано термограми стекол системи As—S—Cr з різним вмістом хрому за швидкості нагрівання 10 К/хв. Як бачимо, введення масової частки Cr до 0,75 % суттєво не впливає на значення T_g та зі зростанням рівня легування Cr призводить до його зменшення. Для стекол, легованих Yb 2 %, спостерігається різке зниження температури склування. Значення T_g визначалися як початок склоутворення. Більш детально досліджувалися стекла з різним вмістом марганцю за швидкостей нагрівання 5, 10, 15, 20 К/хв. Зазначимо, що із збільшенням швидкості нагрівання значення T_g зміщується в напрямі вищих температур.

Для аналізу залежності T_g від швидкості нагрівання α застосовували два способи. Перший із них — за емпіричним співвідношенням такого вигляду:

$$T_g = A + B \cdot \log \alpha, \quad (1)$$

Рис. 1. Температурна залежність питомого магнітного моменту стекол As_2S_3



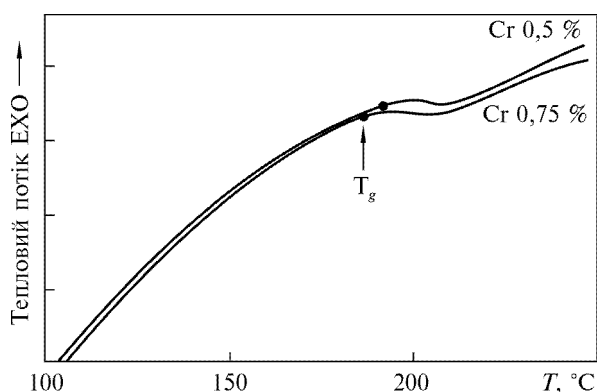


Рис. 2. Термограма As_2S_3 з різним вмістом Cr. Швидкість нагрівання — 10 К/хв

де A та B — константи. Значення A та B для різних стекел наведено в таблиці. Залежність T_g від $\log \alpha$ зображена на рис. 3. Параметр A дорівнює температурі склування за швидкості нагрівання 1 К/хв, а B —

стала, яка характеризує композиційний склад скла, зокрема різні дослідники пов'язують нахил B із (1) зі швидкістю охолодження розплаву: чим нижча швидкість, тим менше значення B . Фізичний зміст B полягає у відклику конфігураційних змін в області склування і означає те, що за різних її значень скла набувають різних структуральних конфігурацій.

Другий спосіб аналізу T_g ґрунтується на лінійній залежності Кісінджера:

$$\ln(T_g^2/\alpha) = E_a/RT_g + \text{const}, \quad (2)$$

де E_a — енергія активації переходу в скло. Залежність $\ln(T_g^2/\alpha)$ від $(1000/T_g)$ для стекел As_2S_3 , легуваних Mn різної концентрації, наведено на рис. 4. Звідси можна оцінити енергію активації переходу в скло. Значення E_a наведені в таблиці. Як бачимо з отриманих даних, зростання рівня легування марганцем стекел As_2S_3 призводить до помітного зменшення температури склування, а отже, і енергії активації переходу в скло. Зниження T_g в стеклах системи As—S—Mn спостерігається тоді, коли S заміщується Mn. Структура As_2S_3 складається із сітки тривимірних $\text{AsS}_{3/2}$ структурних одиниць. Коли S заміщується Mn, структура тривимірної сітки трансформується в шарувату структуру з ланцюжками. Виникнення вандерваальсівських зв'язків між цими ланцюжками призводить до зменшення T_g . Домішка Mn руйнує деякі трикутні пірамідальні структурні одиниці, які утворюються за участю атомів S і може взаємодіяти з вільними S-ланцюжками. Це спричиняє низькотемпературну гетерогенну

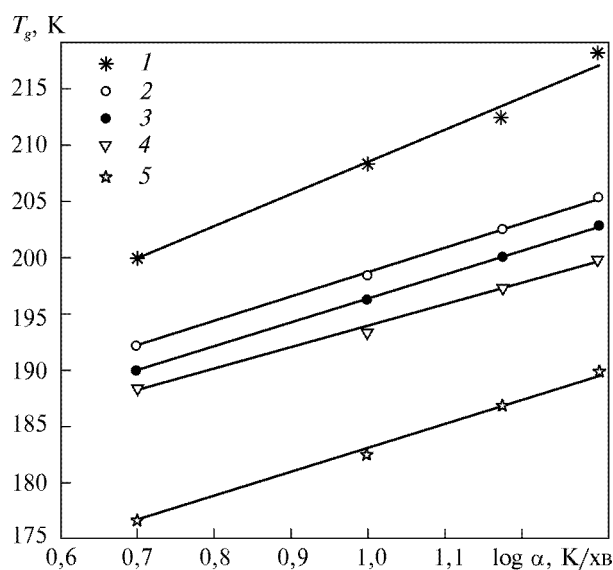


Рис. 3. Залежність T_g від $\log \alpha$ для стекел As_2S_3 з різною масовою часткою Mn, %: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 8

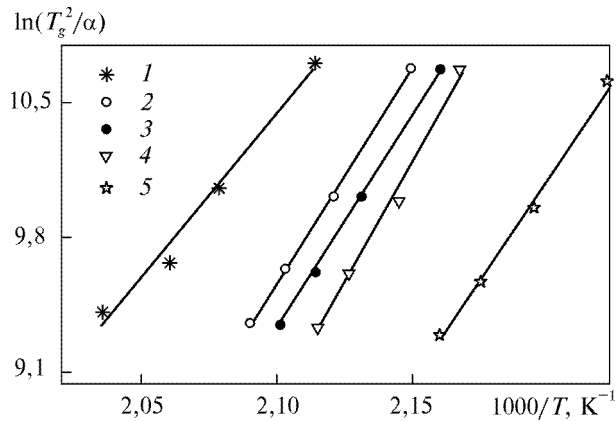


Рис. 4. Залежність $\ln(T_g^2/\alpha)$ від $(1000/T_g)$ для стекол As_2S_3 з різною масовою часткою Mn. Позначення такі самі, як на рис. 3

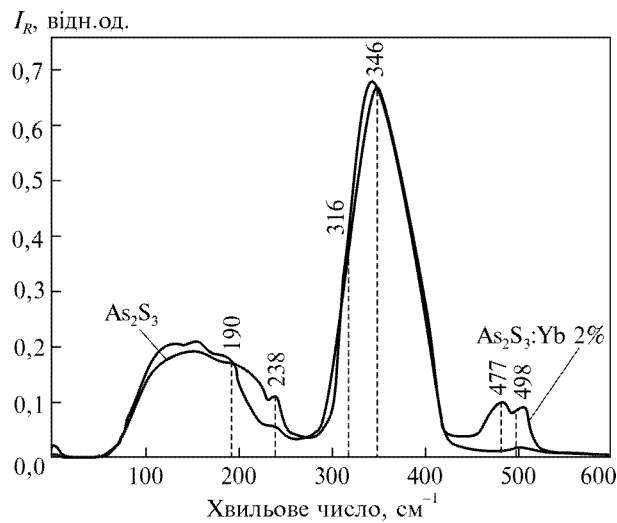


Рис. 5. Спектри КР стекол As_2S_3 та $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Yb}$ 2%. Спектри нормовані на інтенсивність $\sim 346 \text{ cm}^{-1}$

нуклеацію, тоді як стійкіші структурні пірамідальні одиниці можуть формувати однорідне ядро [7–11].

Спектри комбінаційного розсіяння (КР) світла використовувалися для отримання інформації про основну структуру стекол As_2S_3 , легованих Mn, Cr та Yb. Наявність домішок з великим значенням власного магнітного моменту (Mn, Cr та Yb) у матриці скла зумовлює збільшення інтенсивності смуг 192, 227, 236, 365 cm^{-1} , що відповідають коливанням нестехіометричних молекулярних фрагментів As_4S_4 . Також зразки проявляють слабку лінію поблизу 496 cm^{-1} , яку відносять до коливання гомополярних S–S хімічних зв'язків та інтенсивність якої з легуванням зменшується (для $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Yb}$ 2% різко збільшується, також виникають смуги поблизу 476 cm^{-1} , характерних для коливань атомів у кільцях S_8 (рис. 5)). Інтенсивність смуги при 315–317 cm^{-1} зростає зі зменшенням концентра-

Кінетичні параметри склування

Склад стекол	Співвідношення (1)		Співвідношення (2)
	A, К	B, хв	E_a , кДж/моль
As_2S_3	179,3	29,2	142
$\text{As}_2\text{S}_3:\text{Mn}$ 1%	176,6	22,0	141
$\text{As}_2\text{S}_3:\text{Mn}$ 2%	174,8	21,5	140
$\text{As}_2\text{S}_3:\text{Mn}$ 5%	174,5	19,3	130
$\text{As}_2\text{S}_3:\text{Mn}$ 8%	161,3	21,7	101

ції хрому, марганцю та іттербію, яка може бути пов'язана з пірамідальними структурними одиницями AsS_3 з додатковими атомами сірки, включеними в $(-\text{S}-\text{S}-)$ ланцюжки, що з'єднують пірамідальні фрагменти.

В області $130-190 \text{ cm}^{-1}$ з'являються смуги, які можуть бути зумовлені утворенням нових сірковмісних структурних одиниць, подібних до MnS молекулярних фрагментів [1, 14–18].

ВИСНОВКИ

Термічні властивості і структура стекел As_2S_3 , легованих Mn , Cr та Yb , досліджувалися за допомогою диференційної сканувальної калориметрії і раманівської спектроскопії. Визначено температури переходу в скло для стекел As_2S_3 , легованих Mn , Cr та Yb різної концентрації. Дослідження показали, що у разі збільшення вмісту Mn і Cr температура склування зменшується, а для стекел із вмістом іттербію 2 % відбувається різке зниження температури склування.

Оцінено енергію активації процесу переходу в скло для стекел As_2S_3 із масовою часткою марганцю 1, 2, 5, 8 %.

Поява додаткових смуг, окрім подібних до коливань основних структурних одиниць стекел As_2S_3 — пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ та нестехіометричних молекулярних фрагментів для стекел $\text{As}-\text{S}$, що містять гомополярні $\text{S}-\text{S}$ та $\text{As}-\text{As}$ зв'язки, не спостерігається. Головна особливість КР спектрів полягає у зміні відносної концентрації основних та нестехіометричних структурних елементів, властивих для стекел As_2S_3 .

**O.P. Paiuk, I.M. Lishchynsky, A.V. Stronski,
M. Viček, A.A. Gubanova, Ts. A. Kryskov, P.F. Oleksenko**

CHANGE OF PROPERTIES OF As_2S_3 GLASSES DOPED WITH RARE-EARTH AND TRANSITION METALS: DSC AND RAMAN SPECTROSCOPY STUDY

The results are presented of investigations of doping influence on magnetic and thermal properties and structure of chalcogenide vitreous semiconductor of $\text{As}-\text{S}$ samples doped with manganese (1, 2, 5, 8 % of weight), chromium (0.5 and 0.75 % weight), ytterbium (0.5, 1, 2 % of weight) and investigated with the use of SQUID-magnetometer, DSC and Raman scattering. The activation energy of glass transition was estimated using Kissinger's formula.

Keywords: paramagnetics, phase transition, activation energy, Curie-Weiss law.

1. *Фотостимулированные* процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение / Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский. — Киев: Академперіодика, 2007. — 283 с.
2. *Some magnetic properties of chalcogenide glasses As_2S_3 and As_2Se_3 , doped by Cr, Mn, and Yb* / A. Gubanova, Ts. Kryskov, O. Paiuk et al. // Int. Conf.: Materials Science and Condensed Matter Physics, Sept. 23–26, 2008, Chisinau, Moldova. Abstracts. — P. 46.
3. *Influence of admixtures Cr, Mn and Yb on magnetic properties As_2S_3* / A.A. Gubanova, Ts.A. Kryskov, A.V. Stronski, O.P. Paiuk // Proc. Int. Conf.: Electronics and Applied Physics, Oct. 23–25, 2008, Kyiv, Ukraine. — P. 68, 69.
4. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. — М.: Наука, 1971. — 1032 с.
5. *Magnetic behavior of the diluter magnetic semiconductor $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$* / C.J. Denissen, Sun Dakun, K. Kopinga et al. // Phys. Rev. B. — 1987. — **36**, N 10. — P. 5316–5325.
6. *Some magnetic properties of chalcogenide glasses As_2S_3 and As_2Se_3 , doped by Cr, Mn and Yb* / A. Gubanova, Ts. Kryskov, O. Paiuk et al. // Moldavian J. Phys. Sci. — 2009. — **8**, N 2. — P. 178–185.
7. *Comparative analysis of calorimetric studies in $\text{Se}_{90}\text{M}_{10}$ (M=In,Te,Sb) chalcogenide glasses* / N. Mehta, A. Kumar // J. Thermal Anal. — 2007. — **87**, N 2. — P. 342–348.
8. *Study of characteristic temperatures and nonisothermal crystallization kinetics in $\text{As}-\text{Se}-\text{Te}$ glass system* / V.S. Shiryayev, J.-L. Adam, X.H. Zhang, M.F. Churbanov // Solid State Sci. — 2005. — **7**. — P. 209–215.

9. *Calorimetric studies of $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Bi}_x$ bulk samples* / N. Suri, K. S. Bindra, P. Kumar, R. Tangaraj // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2007. — **353**. — P. 1264—1267.
10. *Калориметрія аморфних сплавів As—Te* / І.М. Лішинський, І.Г. Кабан, В. Гоєр // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2006. — **7**, № 4. — С. 663—669.
11. *The selenium based chalcogenide glasses with low content of As and Sb: DSC, StepScan DSC and Raman spectroscopy study* / J. Holubová, Z. Černošek, E. Černošková // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2009. — **355**. — P. 2050—2053.
12. *Study of microstructure in $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{100-x}$ chalcogenide glasses* / S. Stehlik, P. Knoteč, T. Wagner et al. // *Ibid.* — 2009. — **355**. — P. 2054—2058.
13. *The glass transition and crystallization kinetic studies on $\text{BaNaB}_9\text{O}_{15}$ glasses* / R. Vaish, K. V. R. Varma // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2009. — **42**. — P. 1—7.
14. *Raman spectra and electron microscopic investigations of the sections of modified As_2S_3 glasses* / N. Mateleshko, V. Mitsa, E. Borkach // *Semiconductor Phys., Quant. Electronics and Optoelectronics.* — 2004. — **7**, N 3. — P. 235—238.
15. *The temperature dependence of photoinduced fluidity in chalcogenide glasses: a Raman spectroscopic study* / D.Th. Kastrissios, S.N. Yannopoulos // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2002. — **299—302**. — P. 935—939.
16. *Spectroscopic study of As_2S_3 glasses doped with Dy, Sm and Mn* / M.S. Iovu, S.D. Shutov, A.M. Andriesh et al. // *Ibid.* — 2003. — **326—327**. — P. 306—310.
17. *Structure and optical properties of chalcogenide glasses doped with Pr^{3+} and Yb^{3+} ions* / V. Frumarova, M. Frumar, J. Oswald, M. Kincl, M. Vlček // *Ibid.* — 2009. — **355**. — P. 306—310.
18. *Бозонний пик в спектрах комбінаційного розсіяння стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$* / Д. Арсова, Я. Булметис, К. Рапчис и др. // *ФТП.* — 2005. — **39**, № 8. — С. 995—997.

¹Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ

Отримано 15.03.2011

²Прикарпатський національний університет
ім. В. Стефаника
Кафедра теоретичної і експериментальної фізики
Вул. Шевченка, 57
76025 Івано-Франківськ

³University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
573, Studentská Str.
53210 Pardubice, Czech Republic

⁴Кам'янець-Подільський національний університет
ім. І. Огієнка
Кафедра фізики
Вул. Огієнка, 61
32300 Кам'янець-Подільський