

**Л.О. Ревуцька, О.П. Паюк¹, О.В. Стронський¹,
О.Й. Гудименко¹, А.О. Губанова², Ц.А. Криськов²**

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ As_2S_3 , ЛЕГОВАНИХ СРІБЛОМ

Наведено результати дослідження впливу срібла на структурні властивості халькогенідних стекол As_2S_3 . Дослідження структури проведено за допомогою методів дифракції рентгенівських променів та спектроскопії комбінаційного розсіювання. Було отримано та проаналізовано функцію радіального розподілу атомної густини і спектри комбінаційного розсіювання. З функції радіального розподілу можна зробити висновок про певне збільшення радіуса першої координаційної сфери після введення срібла у скло As_2S_3 . Спектри КР показують, що основний ефект, що спостерігається при введенні срібла в As_2S_3 , є зміна відносної концентрації основних і нестехіометричних одиниць, характерних для структури As_2S_3 стекол.

Ключові слова: халькогенідні стекла, функція радіального розподілу атомної густини, спектри комбінаційного розсіювання.

1. ВСТУП

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) є типовими представниками неоксидних стекол. Такі склоподібні сплави складаються з елементів п'ятої (As, Sb) або четвертої (Si, Ge) груп періодичної таблиці і халькогенів (S, Se, Te). ХСН мають широке коло різноманітних практичних застосувань в оптиці та оптоелектроніці, нано- та інформаційних технологіях (запис, зберігання та передача інформації). Практичні використання базуються на таких унікальних властивостях халькогенідних стекол і плівок, як квазістабільність, фотоіндукована зміна властивостей, прозорість у ІЧ області спектра (завдяки цій якості ХСН широко використовуються як пасивні оптичні компоненти в цій області спектра), іонна провідність фотолегованих ХСН та ін. Сучасні дослідження ХСН фокусуються на вивченні фотоструктурних перетворень, розширенні функціональних можливостей, застосуванні унікальних властивостей ХСН в області голографії, оптоелектроніки, технологій запису, зберігання інформації.

Особливий інтерес для практичних застосувань представляють ХСН, леговані рідкоземельними і перехідними металами, оскільки вони змінюють електричні, теплофізичні, механічні, магнітні та оптичні властивості ХСН через зміни у структурі [1-5].

У даній роботі було вивчено вплив легування перехідним елементом (Ag) на структурні властивості халькогенідних напівпровідникових стекол As_2S_3 .

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Халькогенідні стекла As_2S_3 з концентрацією срібла 0, 10, 15, 20 мас.% синтезувалися у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах методом сплаву вихідних компонентів. Чистота початкових елементів становила 99,9999. Ампули нагрівали у двозонних електропечах зі швидкістю 80 К/год та витримували при температурі 1010 К протягом 80 годин з подальшим охолодженням у технологічній печі зі швидкістю 10 К/год.

Рентгенодифрактометричні (XRD) вимірювання були проведені на установці ARL X'tra компанії Thermo scientific. Дифракційні спектри прописувались θ - θ -скануванням у діапазоні 2–140 градусів при кімнатній температурі. Використовували трубку з мідним

© Л.О. Ревуцька, О.П. Паюк, О.В. Стронський,
О.Й. Гудименко, А.О. Губанова, Ц.А. Криськов, 2016

анодом ($\lambda = 0,154$ нм), напруга на трубці становила 45 кВ, струм – 30 мА. Вимірювання проводились у покроковому режимі з кроком сканування $0,2^\circ$ та часом набору у точці 4 с.

Спектри комбінаційного розсіювання (КР) світла вивчались при кімнатній температурі із використанням спектрографа IsoPlane SCT-320 з CCD PyLoN 400BR eXcelon, Princeton Instruments (роздільна здатність вимірювань становила 1 см^{-1}). Для збудження випромінювання використовували лазер StarBright 785 XM з довжиною хвилі 785 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Отримані криві рентгенодифракційних експериментів (наведені на рис. 1) підтверджують аморфну природу халькогенідних стекел, що є неупорядкованими системами, в яких відсутній дальній порядок і тривимірна періодичність. Проте у них присутній ближній порядок, при якому розташування атомів довкола будь-якого з атомів системи можна охарактеризувати функцією радіального розподілу атомів (ФРП).

Основою методу ФРП атомної густини є залежність функції радіального розподілу $\rho(r)$ та інтенсивності когерентного розсіювання рентгенівських променів під час дифракції. Цей зв'язок у сферичних координатах описується рівнянням (1):

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0(r) + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin(sr) ds, \quad (1)$$

$$\rho_0 = \frac{dN_A}{M}, \quad (2)$$

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, \quad (3)$$

де r – міжатомна відстань; ρ_0 – середня атомна густина в одиниці об'єму, обчислюється за формулою (2); d – пікнометрична густина; N_A – число Авогадро; M – молекулярна маса; s – модуль вектора оберненого простору, отримується з (3); θ – кут Вульфа–Брегга; λ – довжина хвилі випромінювання; $i(s)$ – інтенсивність когерентного розсіювання – величина, отримана з експериментальної інтенсивності і дифракційного розсіювання, з урахуванням поправок на різні фактори [6-10].

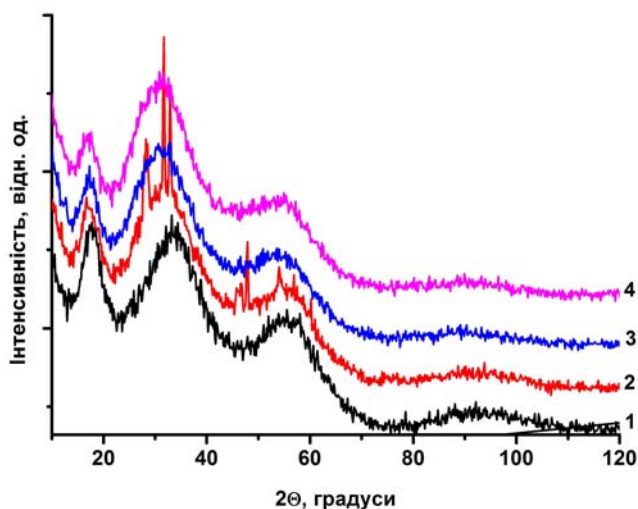


Рис. 1. Кутова залежність інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання As_2S_3 , легованого сріблом у різних концентраціях. 1 – As_2S_3 ; 2 – As_2S_3 : Ag 10 мас.%; 3 – As_2S_3 : Ag 15 мас.%; 4 – As_2S_3 : Ag 20 мас.%.

З отриманих дифрактограм (рис. 1) видно, що піки зразків As_2S_3 з різним вмістом срібла дещо зсунуті в область менших кутів відносно чистого As_2S_3 . Зразок As_2S_3 з концентрацією срібла 10 мас.% до того ж має певну кількість кристалічного Smithite AgAsS_2 , оскільки присутні відповідні кристалічні піки.

У роботі було розраховано функції радіального розподілу атомної густини для нелегованих зразків As_2S_3 та легованих Ag з концентрацією 10, 15 і 20 мас.%. На рис. 2 наведено ФРР, з яких можна зробити висновок про збільшення міжатомних відстаней.

Зі спектрів комбінаційного розсіювання (КР) світла (рис. 3) було отримано інформацію про структурні зміни у стеклах As_2S_3 , легованих сріблом [11-15]. У спектрах КР цих стекел спостерігається інтенсивна смуга 340 см^{-1} , що відповідає симетричним $\text{As}(\text{S})\text{-As}$ валентним коливанням у $\text{AsS}_{3/2}$ пірамідах. Крім цієї сильної смуги 340 см^{-1} , є додаткова смуга 314 см^{-1} , яка може бути віднесена до асиметричної моди від $\text{AsS}_{3/2}$ пірамід. Слабкі смуги 187 , 222 та 231 см^{-1} відповідають наявності нестехіометричних молекулярних фрагментів нанофаз As_4S_4 [16]. Легування скла As_2S_3 сріблом викликає невелике збільшення інтенсивності смуг 187 , 222 та 231 см^{-1} . Слабка смуга в області 475 см^{-1} пояснюється присутністю сірки в надлишку і характеризує коливання гомополярних S-S зв'язків.

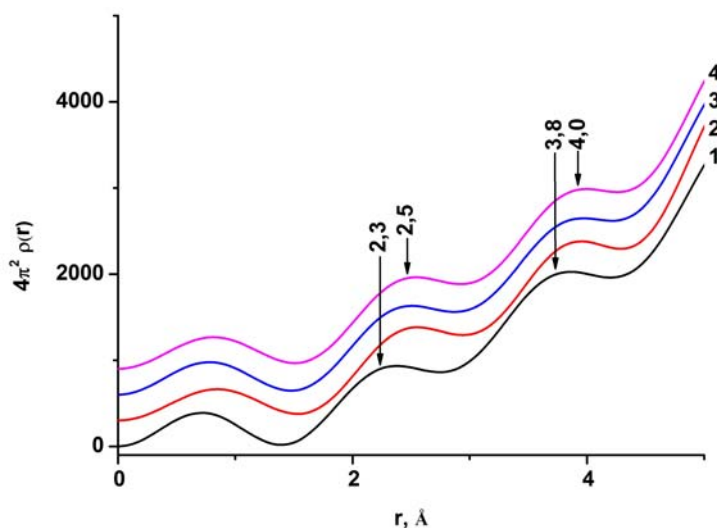


Рис. 2. Функції радіального розподілу атомної густини досліджуваних зразків. 1 – As_2S_3 ; 2 – As_2S_3 : Ag 10 мас.%; 3 – As_2S_3 : Ag 15 мас.%; 4 – As_2S_3 : Ag 20 мас.%.

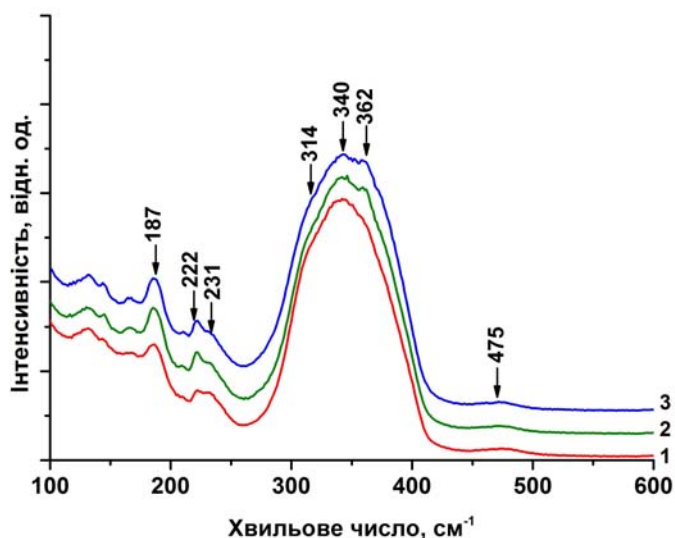


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання As_2S_3 , легованого сріблом у різних концентраціях: 1 – As_2S_3 : Ag 10 мас.%; 2 – As_2S_3 : Ag 15 мас.%; 3 – As_2S_3 : Ag 20 мас.%. Спектри нормовані на значення інтенсивності 340 см^{-1} і зміщені на однакову відстань для кращого порівняння.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, у роботі було розраховано функції радіального розподілу атомної густини для нелегованих зразків As_2S_3 та легованих Ag з концентрацією 10, 15 і 20 мас.%. З ФРП можна зробити висновок про певне збільшення міжатомних відстаней після введення срібла. Спектри КР показують, що основний ефект, який спостерігається при введенні срібла в As_2S_3 , є зміна відносної концентрації основних і нестехіометричних структурних одиниць, характерних для As_2S_3 стекол.

**L.O. Revutska, O.P. Paiuk, A.V. Stronski, A.Yo. Gudymenko,
A.A. Gubanova, Ts.A. Kryskov**

STRUCTURAL PROPERTIES OF CHALCOGENIDE GLASSES As_2S_3 DOPED WITH SILVER

Investigation results on the effect of silver doping on the structural properties of chalcogenide glasses As_2S_3 have been presented. The study of the structure has been performed using the method of X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The functions of radial distribution of atomic density and Raman spectra have been obtained and analyzed. Using radial distribution functions, one can conclude about certain increase of the first coordination sphere radius after introduction of silver into As_2S_3 . Raman spectra show that the main effect observed after introduction of silver into As_2S_3 glass matrix is the change of the relative concentration of the main and non-stoichiometric structural units typical for As_2S_3 glasses.

Keywords: chalcogenide glass, radial distribution function of the atomic density, Raman spectra.

1. Zha C., Smith A., Prasad A. Properties and structure of Ag-doped As_2Se_3 glasses. *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* 2007. **16**, No. 1. P. 49–57.
2. Stronski A., Paiuk O., Gudymenko A. et al. Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses. *Ceram. Intern.* 2015. **41**, P. 7543–7548.
3. Gubanova A., Kryskov Ts., Paiuk O., Laiho R., Lahderanta E., and Stronski A. Some magnetic properties of chalcogenide glasses As_2S_3 and As_2Se_3 doped with Cr, Mn and Yb. *Moldav. J. Phys. Sci.* 2009. **8**, No. 2. P. 178–185.
4. Boidin R., LeCoq D., Cuisset A., Hindle F., Brubach J.-B., Michel K., Bychkov E. Study of the pseudo-ternary $Ag_2S-As_2S_3-HgI_2$ vitreous system. *J. Solid State Chem.* 2013. **199**. P. 264–270.
5. Stronski A.V., Vlcek M., Stetsun A.I., Sklenar A., Shepeliavyi P.E. Raman spectra of Ag- and Cu-photo-doped $As_{40}S_{60-x}Se_x$ films. *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. **270**. P. 129–136.
6. Скрышевский А.Ф. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел.* М.: Высш. школа, 1980. 328 с.
7. Вайнштейн Б.К. К теории метода радиального распределения. *Кристаллография.* 1957. **2**, № 1. С. 29–37.
8. Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.* М.: Мир, 1986. 556 с.
9. Полтавцев Ю.Г., Позднякова В.М., Рубцов В.П. Рентгенографические исследования структуры стеклообразных As_2Se_3 и As_2S_3 . *Укр. физ. журн.* 1973. **18**. С. 915–919.
10. Мороз Э. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов. *Успехи химии.* 2011. **80**, № 4. С. 315–334.
11. Wagner T., Perina V., Mackova A. The tailoring of the composition of Ag–As–S amorphous films using photo-induced solid state reaction between Ag and $As_{30}S_{70}$ films. *Solid State Ionics.* 2001. **141–142**. P. 387–395.
12. Wagner T. Photo- and thermally-induced diffusion and dissolution of Ag in chalcogenide glasses thin films. *J. Optoelectron. and Adv. Mater.* 2002. **4**, No. 3. P. 717–727.
13. Kyriazis F., Chrissanthopoulos A., Dracopoulos V., Krbal M., Wagner T., Frumar M., Yannopoulos S.N. Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As–S glasses: Raman and SEM studies. *J. Non-Cryst. Solids.* 2009. **355**. P. 2010–2014.

14. Tasseva J., Todorov R., Babeva Tz. and Petkov K. Structural and optical characterization of Ag photo-doped thin $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ films for non-linear applications. *J. Opt.* 2010. **12**. 065601 (9 pp).
15. Yannopoulos S.N., Andrikopoulos K.S., Kastrissios D.Th., and Papatheodorou G.N. Origin of photoinduced defects in glassy As_2S_3 under band gap illumination studied by Raman scattering: A revisory approach. *phys. status solidi (b)*. 2012. **249**, No. 10. P. 2005–2012.
16. Messaddeq S.H., Boily O., Santagneli S.H., El-Amraoui M., Messaddeq Y. As_4S_4 role on the photoinduced birefringence of silver-doped chalcogenide thin films. *Opt. Mater. Exp.* 2016. **6**, No. 5. P. 1451–1463.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського»
37, проспект Перемоги
03056 Київ, Україна
E-mail: liubov.revutska@gmail.com

Отримано: 21.11.2016

¹Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
41, проспект Науки
03680 Київ, Україна

²Кам'янець-Подільський національний університет
Кафедра фізики
61, вул. Огієнка,
32300 Кам'янець-Подільський, Україна