

О.І. Шпак, І.П. Студеняк, І.І. Шпак

## Вплив композиційного розупорядкування на оптико-рефрактометричні параметри скловидних халькогенідних сплавів системи *Ag-As-Se*

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

Досліджено вплив композиційного розупорядкування в скловидних сплавах системи *Ag-As-Se* по розрізам  $(Ag_2Se)_x \cdot (As_2Se_3)_{100-x}$  і  $(Ag_2Se)_y \cdot (As_2Se_5)_{100-y}$  на їх оптико-рефрактометричні (ОР) параметри: густину, показник заломлення і оптичну псевдощілину. Встановлено симбатну концентраційну поведінку густини і показника заломлення, нелінійне зменшення величини оптичної псевдощілини при збільшенні вмісту срібла.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, оптико-рефрактометричні параметри, показник заломлення, оптична псевдощілина, молярна рефракція

Стаття поступила до редакції 29.11.2010; прийнята до друку 15.09.2011.

### Вступ

Халькогенідні скловидні напівпровідники (*XCH*) з значним вмістом срібла використовуються в якості іонселективних мембран та твердотільних джерел струму [1 - 4]. Збільшення кількості срібла при синтезі скловидних напівпровідників в системі *Ag-As-Se* приводить до значної зміни їх фізико-хімічних властивостей, що обумовлює інтерес до дослідження концентраційної залежності параметрів цих стекел. Так густина, мікротвердість, електрофізичні параметри стекел найбільш різко змінюється при вмісті *Ag* до ~ 5 ат.%, а при концентрації срібла більше 8 – 10 ат.% сплави *Ag-As-Se* – одні з небагатьох халькогенідних стекел, які володіють високою іонною провідністю [2, 4 - 6]. Відповідно, основна увага зверталася на дослідження електричних і діелектричних параметрів цих матеріалів, в той же час, оптичні властивості вивчені недостатньо.

Для стекел, синтезованих по розрізу  $(Ag_2Se)_y \cdot (As_2Se_5)_{100-y}$ , при малих змінах пропускання в області прозорості був встановлений суттєвий зсув високоенергетичного краю пропускання в довгохвильову область при збільшенні концентрації срібла [7]. В [8] на основі оптико-рефрактометричної закономірності і моделі експоненціального краю поглинання зроблено висновок, що по розрізу  $Ag_2Se-As_2Se_5$  повинна мати місце більш сильніша, в порівнянні з розрізом  $Ag_2Se-As_2Se_3$ , залежність оптико-рефрактометричних (ОР) параметрів від вмісту срібла.

В роботі наведені експериментальні результати

дослідження композиційної поведінки ОР-параметрів (густина, показника заломлення, величини оптичної псевдощілини) та молярної рефракції скловидних сплавів системи *Ag-As-Se* по двом розрізам  $(Ag_2Se)_x \cdot (As_2Se_3)_{100-x}$  (I) і  $(Ag_2Se)_y \cdot (As_2Se_5)_{100-y}$  (II),  $x, y = 0 - 15$  моль.%

### I. Отримання зразків і методи їх дослідження.

Скловидні сплави системи *Ag-As-Se* були синтезовані згідно технології, розробленій в [9, 10]. Вакуумовані ампули з вихідними компонентами нагрівалися в силітовій печі до 600 °С з швидкістю 30 - 40 град/год і витримувались при цій температурі 8 годин. Потім температура підвищувалась до 950 °С, яка не змінювалась 2-2,5 год., а далі проводилось охолодження до 600 °С з швидкістю 100 град/год з наступним загартуванням зрізів на повітрі. Для обох розрізів було отримано оптично прозорі стекла з максимальним вмістом до 15 моль.% *Ag\_2Se*. Скловидний стан контролювався рентгенофазовим та мікроструктурним аналізами. Густина стекел визначалася методом гідростатичного зважування в толуолі з похибкою – 0,5 %.

Вимірювання показника заломлення *n* проводилося методом призми в спектральному діапазоні 1-10 мкм на зразках, механічно полірованих до 14 класу чистоти. Площа робочих поверхонь складала ~ 5×10 мм<sup>2</sup>, величина заломлюючих кутів призм ~ 11-12°, для визначення яких використовувався гоніометр ГС-1.5. Вимірювання

кутів відхилення світлового променя здійснювалося за допомогою приставки, зібраної на базі оптичної ділильної головки ОДГ-10, яка дозволяє відраховувати кутові величини до  $10^\circ$ . Похибка визначення  $n$  в усій спектральній області складала  $2 \cdot 10^{-4}$ . Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $a(h\nu)$  отримані на основі експериментальних досліджень пропускання і відбивної здатності. Для досліджень використовувались зразки різної товщини ( $d = 40 - 200$  мкм), похибка у визначенні коефіцієнту поглинання складала  $\Delta a/a < 10\%$  при  $1 \leq ad \leq 3$  [11].

## II. Результати досліджень та їх обговорення.

Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання  $a(h\nu)$  для скловидних сплавів системи  $Ag - As - Se$  по розрізам  $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{100-x}$  (I) і  $(Ag_2Se)_y(As_2Se_3)_{100-y}$  (II) показало, що в області краю власного поглинання характеризується експоненціальною залежністю [12]:

$$a(E, T) = a_0 \exp \left[ \frac{(E - E_g^*)}{W(X, T)} \right] \quad (1)$$

де  $E_g^*$  – оптична псевдощілина, яка відповідає енергетичному положенню краю поглинання при фіксованому ( $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) рівню поглинання,  $W(X, T)$  – енергетична ширина експоненціального краю поглинання, яка визначається композиційним і динамічним розупорядкуванням.

Аналіз концентраційних залежностей  $E_g^*(x, y)$  (рис. 1) показує, що зміна  $E_g^*$  при концентраційному

розупорядкуванні є нелінійною функцією складу цих сплавів і може бути представлена квадратичною функцією  $x$  і  $y$  як  $E_g^*(\eta) = E_g^*(0) + a \cdot \eta + b \cdot \eta^2$ , де  $\eta = x, y$ ,  $a$  і  $b$  – постійні величини для досліджуваних сплавів [13, 14]. Відхилення залежності  $E_g^*(x, y)$  відносно лінійної (вниз або вгору) визначається параметром нелінійності  $b$ , який називається параметром згину. Експериментально встановлено, що величина і знак цього параметру визначається тим, наскільки є значною відмінність фізико-хімічних і структурних параметри вихідних бінарних компонентів, а величини коефіцієнтів  $a$  і  $b$  визначаються такими факторами: перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними хімічними зв'язками та впливом геометричного розупорядкування [15].

Відхилення залежності  $E_g^*(x, y)$  від лінійної поведінки має структурне походження і пов'язано зі зміною довжин хімічних зв'язків при аніон-катионному заміщенні компонентів скловидного сплаву, а також з дефектами і домішками. Однією з причин спотворення хімічних зв'язків є напруги, які виникають в структурній сітці потрійного сплаву за рахунок різниці аніонних (катионних) радіусів бінарних сполук. Величина відхилення від лінійності обернено пропорційна рівню структурної і хімічної досконалості скловидних сплавів і може служити його мірою [13].

Відносну зміну  $\Delta E_g^*$  з складом для сплавів  $Ag_2Se-As_2Se_3$  складає не більше ніж  $\sim 0,2$  еВ, в той час для сплавів розрізу  $As_2Se-As_2Se_5$  вона досягає  $\sim 0,8$  еВ, при цьому залежність  $E_g^*(x)$  зі згином вниз, а  $E_g^*(y)$  зі згином вгору відносно лінійного закону.

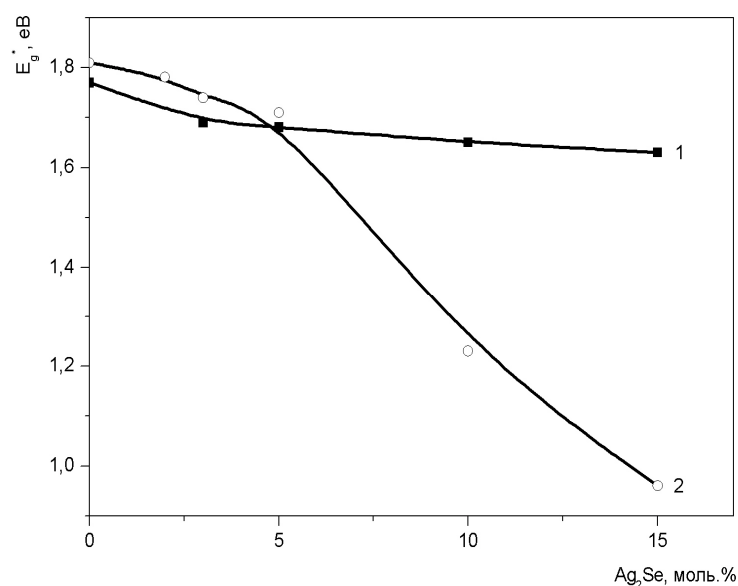


Рис. 1. Концентраційна залежність  $E_g^*(x, y)$  по розрізам  $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{100-x}$  (1) і  $(Ag_2Se)_y(As_2Se_5)_{100-y}$  (2).

Обробка результатів по методу найменших квадратів показала, що для сплавів по розрізам I і II добре апроксимується квадратичними функціями з такими параметрами: по розрізу I  $a = -1,85 \cdot 10^{-2}$  еВ і  $b = 5,51 \cdot 10^{-4}$  еВ, по розрізу II  $a^* = 5,44 \cdot 10^{-2}$  еВ і  $b^* = 8,1 \cdot 10^{-4}$  еВ. Фізико-хімічні параметри, степінь іонності, електронегативність і ковалентні радіуси As, Se і Ag відрізняються досить суттєво [16]. Це приводить до зростання впливу конфігураційної взаємодії і посилення тенденції до утворення особливих дефектів, проміжкових комплексів та зміни середньої координації [15], наслідком чого є збільшення флуктуацій потенціалу в сплавах, пропорційних різниці електронегативностей катіонних (аніонних) компонентів сплаву, що і є причиною нелінійної поведінки відповідних концентраційних залежностей  $E_g^*(x,y)$ .

Порівняння енергій активації електропровідності  $E_a$ , приведених до ширини електричної забороненої зони  $2E_a$  [17 - 21] і  $E_g^*$  досліджуваних сплавів при кімнатній температурі показує, що в області незначного вмісту срібла  $2E_a > E_g^*$ , а при  $x, y \geq 5$  різниця  $2E_a - E_g^*$  залишається незмінною. Цей факт свідчить про значний вклад електростатичного потенціалу у викривлення енергетичних зон [15, 22]. Згідно [13] така поведінка концентраційної залежності величини оптичної псевдощільності з складом типова для скловидних сплавів з мікрогетерогенною будовою, що дає можливість розглядати скловидні сплави системи Ag - S - Se як тверді розчини на основі стехіометричних сполук  $As_2Se_3$ ,  $As_2Se_5$  і  $Ag_2Se$  [20 - 22], варіація співвідношення між якими приводить до нелінійної зміни величини  $E_g^*$ : зменшення від величин, які відповідають скловидним  $As_2Se_3(Se_5)$

( $E_g^* = 1,773$  еВ і  $E_g^* = 1,812$  еВ відповідно) та  $Ag_2Se$  ( $E_g = 0,18$  еВ) [16], тобто визначається парціальними вкладками  $E_g^*$  вихідних сполук для конкретного складу досліджуваного розрізу.

Результати дослідження концентраційної поведінки показника заломлення  $n(x,y)$  по розрізам I і II наведені на рис. 2. Нормальний хід дисперсії в області прозорості свідчив про відсутність смуг поглинання в досліджуваній частині (1 - 12 мкм) спектру, а нелінійне збільшення показника заломлення при збільшенні вмісту  $Ag_2Se$  відповідно корелює з зміною величини  $E_g^*(x,y)$  при варіації складу. З рис. 2 видно, що в області прозорості показника заломлення при  $\lambda = 5$  мкм збільшується від 2,773 до 2,859 при переході від  $x = 0$  до  $x = 15$ , і, відповідно, від 2,609 до 2,742 при зміні складу від  $y = 0$  до  $y = 15$ . Для розрахунку молярних рефракцій  $R(x)$  використовувалися значення  $n(x)$  в області несуттєвої дисперсії і експериментальні значення  $\rho(x)$  за допомогою формули

$$R(x) = \frac{m(x)n^2(x) - 1}{r(x)n^2(x) + 2}, \quad (2)$$

концентраційна залежність якої показана на рис. 3

Порівняльний аналіз концентраційних залежностей експериментальних  $R(x)$  і розрахованих по рекомендованим в [16] кристалічним ковалентним  $R_{кк}$  і нормальним ковалентним  $R_{нк}$  рефракціями (табл. 12.16 відповідно), а також в моделі «скловидних»  $R_{ск}$  рефракцій [23] показує, що при розрахунку з використанням  $R_{кк}$  і  $R_{нк}$  ми отримуємо занижені величини рефракції (відносно експериментальних), а при  $R_{ск}$  - завищені. Для одержання реальних значень рефракцій компонентів досліджуваних сплавів (Ag, As і Se) нами проведені вимірювання  $n$  і  $\rho$  скловидного селену, і, згідно (2) отримали  $R_{Se} = 11,8$  см<sup>3</sup>/моль. Виходячи з принципу

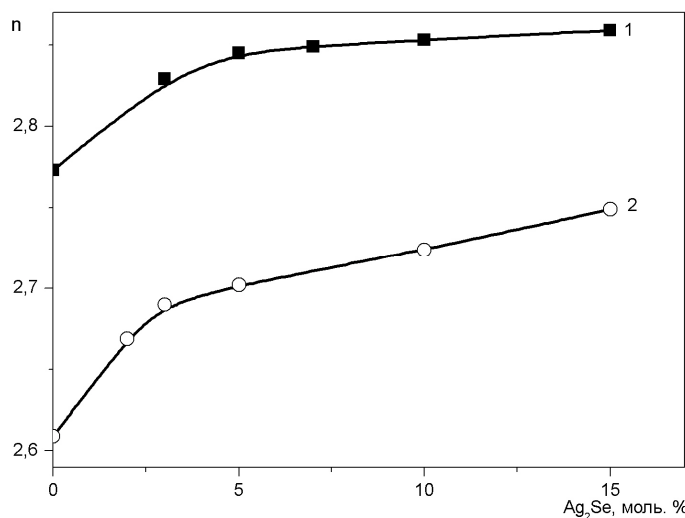


Рис. 2. Залежність показника заломлення ( $\lambda=5$  мкм) від складу для сплавів  $(Ag_2Se)_x \cdot (As_2Se_3)_{100-x}$  і  $(Ag_2Se)_y \cdot (As_2Se_3)_{100-y}$ : 1 -  $n(x)$ , 2 -  $n(y)$ .

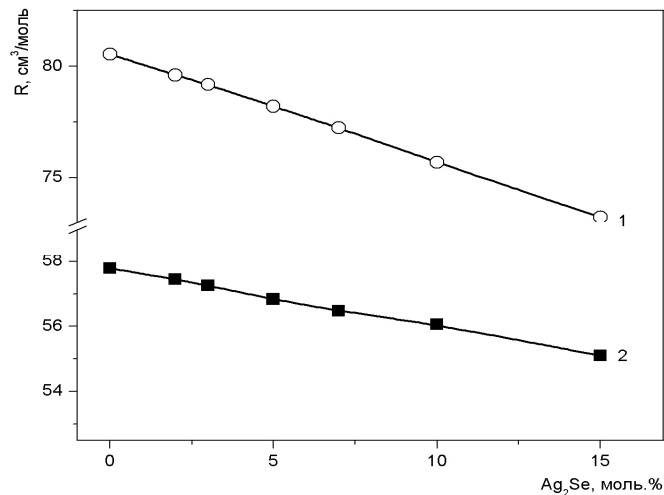


Рис. 3. Концентраційна залежність молярної рефракції  $R(x,y)$  по розрізам  $(Ag_2Se)_y \cdot (As_2Se_5)_{100-y}$  (1) і  $(Ag_2Se)_x \cdot (As_2Se_3)_{100-x}$  (2).

адитивності можна отримати величини ковалентних рефракцій відповідно мишяку ( $R_{As} = 11,2 \text{ см}^3/\text{моль}^3$ ) та використавши значення іонної рефракції срібла (табл. 4[16]), можна отримати величину рефракції будь-якого складу по розрізам I і II системи.  $Ag - As - Se$ . Екстраполяція до  $x,y = 100$  дає величину рефракції  $RAg_2Se = 40,49 \text{ см}^3/\text{моль}^3$  по розрізу I і  $RAg_2Se = 32,12 \text{ см}^3/\text{моль}^3$  для розрізу II, що, очевидно, відображає суттєво різний характер хімічної взаємодії  $Ag(Ag_2Se)$  з матрицею  $As_2Se_3(Se_5)$ .

Згідно сучасним уявленням [24 - 26], структура скла являє собою складну систему молекулярних кластерів, нараховуючих декілька десятків атомів, на периферії яких навіть в стехіометричних складах наявні атоми халькогену, що зв'язані гомополярними зв'язками (наприклад, пари  $Se - Se$ ). Структура таких стекел є рихлою – порожнечі представляють собою проміжки між кластерами. Комплекси з домішкових атомів  $Ag$  та атомів матриці формуються очевидно, на межах поверхонь структурних фрагментів або ж в міжмолекулярному просторі. Збільшення вмісту  $Ag_2Se$  приводить до зменшення сумарної площі граничних поверхонь, тобто проходить процес їх накопичення і укрупнення. Утворюються ділянки з пониженими (підвищеними) напругами, але до певної концентрації срібла вони не пов'язані між собою і  $Ag$  відіграє роль домішки. Відповідно, можливо припустити, що у випадку розрізу I невеликі добавки срібла збільшують густину локалізованих станів в хвоста зон, що призводить до утворення станів акцепторного типу і зсуву рівня Фермі до вершини валентної зони. Відповідно при незначних концентраціях  $Ag$  ( $y \leq 5$ ) для розрізу II в ролі кластерів виступають тверді розчини  $(As_2Se_3 + 2Se) \cdot Ag_2Se$ , що пояснює незначну зміну  $E_g^*$  в цій

концентраційній області.

Несумісність переважно ковалентно-ув'язаної структурної сітки вихідного скла і утворення при введенні срібла фрагментів структури (кластерів, що в своєму складі містять іонний зв'язок  $Ag^+ - Se^-$ , стимулює, очевидно, виділення останніх у вигляді мікронеоднорідностей. Подальше збільшення вмісту срібла приводить до інтенсивного «зшивання» таких структурних фрагментів. Сильна взаємодія між молекулярними кластерами приводить до утворення асоційованого сплаву, в якому роль структурних елементів відіграють не окремі атоми  $Ag$ , а комплекси та структурні групи з структурою і складом впроваджуваної сполуки. В подальшому ріст та укрупнення таких кластерів може привести до часткового чи повного хімічного впорядкування, тобто можна стверджувати, що в сплавах з великим вмістом срібла в якості кластерів виступає сполука  $Ag_2Se$ . Відповідно в області концентрацій срібла ( $x,y \geq 5$  моль. %  $Ag_2Se$ ) концентраційні залежності  $E_g^*(x,y)$  є практично лінійними.

## Висновки

Таким чином, збільшення вмісту срібла в стеклах системи  $Ag - As - Se$  по розрізам  $As_2Se - As_2Se_5$  та  $Ag_2Se - As_2Se_3$ , приводить нелінійного зменшення  $E_g^*$  при одночасному збільшенні показника заломлення  $n$  ( $\lambda = 5 \text{ мкм}$ ). Лінійний характер концентраційної поведінки молярної рефракції зі складом для досліджуваних сплавів вказує на виконання правила адитивності для рефракцій і підтвердженням утворення ряду твердих розчинів і суттєво різної ролі срібла в цих сплавах при зміні складу.

[1] S.Miyatani. Ionic Conductivity in Silver Chalcogenides. // *J. of Phys. Soc. J.*, **50**(10), pp. 3415-3418 (1981).

- [2] З.У. Борисова, А.В. Богданов, Е.А. Казакова, Т.С. Рыкова, И.А. Соколов. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты. // *Физ. и хим. стекла*, **8**(5), сс. 578- 581 (1982).
- [3] K.Tanaka, Y.Mijamoto, M.Itoh, E.Bychkov. Ionic Conduction in Glasses // *Phys.stat.sol.(a)*, **137**(2), pp. 317-322. (1999).
- [4] M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel. Ion transport in chalcogenide glasses dynamics and structural studies. // *J.of Optoelektronics and Advenced Materials*, **3**(3), pp. 665-674. (2001).
- [5] R. Tomova, R. Stoycheva-Topolova, A. Buroff. Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses. // *J.of Optoelektronics and Advenced Materials*, **7**(3), pp. 1399-1406 (2005).
- [6] Б.И. Зинзиков. Фотомодуляционные и фотоселектрические исследования некристаллических полупроводников Cu-Sb-S-I и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - As<sub>2</sub>Se(HgSe). Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – Черновцы, -27 с. (1985).
- [7] А.Н. Борец, В.В. Химинец, И.Д. Туряница, А.А. Кикинеши, Д.Г. Семак. *Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства, применение)*. – Львов: Вища школа, 186 с. (1986).
- [8] М.В. Поторий. Получение и исследование физико-химических свойств тройных селенидов, образующихся в системах Me-B5-Se: *Автореф. дис. . канд. хим. наук.* – Львов - 31 с. (1980).
- [9] Г.З. Виноградова. *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах*. М., Наука, 176 с. (1984).
- [10] I.I. Shpak, M. Kranjcec, I.P. Studenyak. Optical constant of electron-irradiated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses. // *J. Opt. and Adv. Mat.*, **7**(4), pp. 2017-2020 (2005).
- [11] І.П. Студеняк, М. Краньчкц, М.В. Курик. *Оптика розупорядкованих середовищ*. Ужгород: Гражда, 220 с. (2008).
- [12] K. Shimakawa. On the compositional dependence of the optical gap in amorphous semiconductor alloys // *J. Non-Gryst. Solids.*, **43**(2), pp.229-244 (1981).
- [13] D. Richardson, R. Hill. The origins energy bowings in substitutional semiconductor alloys // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**(8), pp.321-327 (1972).
- [14] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*. Под ред. Цэндина К.Д. – СПб.: Наука, 486 с.(1996).
- [15] С.С. Бацанов. *Структурная рефрактометрия*. М. Высш. школа, 304 с. (1976).
- [16] M.Kitao, T.Ichikawa, S.Yamada. Estimation of ionic conductivity in glassy As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> : Ag // *J. Non-Gryst. Solids.*, **79**(1-2), pp.205-207 (1986).
- [17] V. Zima, T. Wagner, M. Vlcek, I. Benes., S.O. Kasap, M.Frumar. Electrical conductivity of Ag<sub>x</sub>(As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>)<sub>100-x</sub> bulk glasses. // *J. Non-Gryst. Solids*, **326**(327), pp.159-164.(2003).
- [18] K. Shimakawa, S. Nitta, M. Mori. Influence of silver additive on electronic and ionic natures in amirphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // *Phys. Rev.B.*, **18**(8), pp.4348-4354.(1978).
- [19] T. Ichikawa, M. Kitao, A. Aka, S. Yamada. Electrical and optical properties of amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Ag<sub>x</sub> system // *Phys. Stat. sol(a)*, **57**(1), pp. 373-379 (1980).
- [20] Руснак В.В., Шпак И.И., Зубань В.А., Борец А.Н. Зависимость оптической псевдощели и показателя преломления от состава стеклообразных сплдавов  $xAg_2Se_{(100-x)}As_2Se_3$  // *УФЖ*, **34**(7), сс. 1010-1013.(1989).
- [21] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедева, Н.А. Рогачев. Влияние примесей на электрические и оптические свойства стеклообразного селенида мышьяка // *ФТП*, **6**(3), сс. 545-549 (1974).
- [22] М.Д. Бальмаков, М.С. Гутенев, Л.А. Байдаков. Рефракции атомов халькогенидных стеклообразных полупроводников. // *Физ. и хим. стекла*, **3**(5), сс.537-539 (1977).
- [23] C.J. Benmore, P.H. Salmon. Structure of fast-ion conducting chalcogenide glasses the Ag – As – Se system. // *J. Non-Gryst. Solids*, **156**(159), pp. 720-724 (1993).
- [24] M. Itoh. Electronic structures of Ag(Cu) – As – Se glasses. // *J. Non-Gryst. Solids*, **210**(2-3), pp.178-176 (1993).
- [25] V. Mastelaro, S. Benazeth, H. Dexspert. EXAFS study of Ag–As–Se and Ag–As–S ionic conductor glasses // *Journal de Physique IV*, **3**(1), pp.C2-195 – C2-200 (1992)

О.И. Shpak, I.P.Studenyak, I.I. Shpak

## Effect of Compositional Disordering on Optical-Refractometric Parameters for Chalcogenide Glassy Alloys of Ag- As –Se Family

*Uzhgorod National University, 46 Pidhirna St., 88000 Uzhgorod, Ukraine*

We have investigated the effect of compositional disordering in glassy alloys of Ag-As-Se family over (Ag<sub>2</sub>Se)<sub>x</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub> and (Ag<sub>2</sub>Se)<sub>y</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>)<sub>100-y</sub> composition lines on the following optical-refractometric parameters: density, refractive index and optical pseudogap. Symbate compositional behaviour for density and refractive index, and non-linear decrease in optical pseudogap value with increase of silver content has been found.