

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ ТРИСЕЛЕНІДУ МИШ'ЯКУ ДОПОВАНИХ МАРГАНЦЕМ

Л. О. Ревуцька^{1, a}

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Анотація

У роботі представлено результати дослідження впливу перехідного металу (марганцю Mn) на структурні властивості халькогенідних стекол допованих марганцем. Дослідження структури проводились за допомогою методів спектроскопії комбінаційного розсіювання та дифракції рентгенівських променів. Було отримано функцію радіального розподілу атомної густини та проведено її аналіз.

Ключові слова: халькогенідні стекла, метод рентгенівської дифракції, функція радіального розподілу атомної густини, ближній порядок, комбінаційне розсіювання.

Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) мають широке коло різноманітних практичних застосувань в оптиці і оптоелектроніці, нано- та інформаційних технологіях. Практичне використання ХСН базується на унікальних властивостях халькогенідних стекол і плівок таких як: квазістабільність; фотоіндукована зміна властивостей; прозорість в ІЧ області спектру, яка сприяє широкому використанню ХСН як пасивних оптичних компонент у цій області спектру; йонна провідність фотолегованих ХСН та ін. Сучасні дослідження ХСН здебільшого сфокусовані на вивченні фотоструктурних перетворень, розширенні функціональних можливостей, застосуванні унікальних властивостей ХСН в області голографії, оптоелектроніки, технологій запису, зберігання інформації.

Метою роботи є дослідження впливу допущення металом перехідної групи (Mn) на структурні властивості халькогенідного склоподібного напівпровідника As_2Se_3 .

1. Методика досліджень

Стекля As_2Se_3 з масовою концентрацією марганцю від 0 до 5 % виготовлялись методом розплаву-загартування.

Рентгенодифрактометричні (XRD) вимірювання здійснювались на установці ARL X'tra (Thermo scientific). Експерименти проводили на дифрактометрі з використанням монохроматичного випромінювання $CuK\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Напруга на променевій трубці становила – 45 кВ, струм – 30 мА. Кут ковзання рентгенівських променів складав декілька градусів. Дифракційні спектри прописувались $\theta - \theta$ – скануванням в діапазоні 2 – 140 градусів при кімнатній температурі. Виміри проводились у

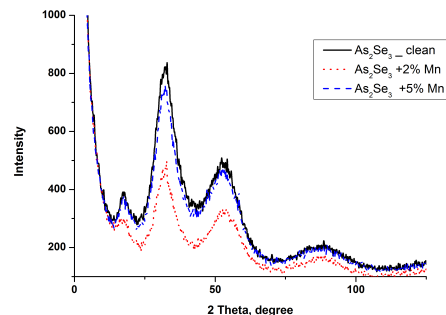


Рис. 1. Кутова залежність інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання As_2Se_3 , допованого Mn у різних концентраціях.

покроковому режимі з кроком сканування 0.15° та часом набору в точці 5 секунд.

Раманівська спектроскопія проводилась при кімнатній температурі, використовуючи Фур'є-спектрофотометр Bruker IFS-55 Equinox з приставкою FRA-106 (з кроком вимірювання 1 cm^{-1}). Збудження випромінювання здійснювалось Nd:YAG лазером з довжиною хвилі $1,06 \text{ мкм}$.

2. Обговорення результатів дослідження

2.1. Дифракція рентгенівських променів

Отримані результати рентгенодифракційних експериментів (представлені на рис. 1) підтверджують аморфну природу халькогенідних стекол, що є неупорядкованими системами, в яких відсутній дальній порядок і трьохвимірна періодичність. Наявність максимумів на графіку (рис. 1) доводить, що у досліджуваних стеклах присутній ближній порядок, при якому розташування атомів довкола будь-якого із атомів системи можна охарактеризувати функцією радіального розподілу атомів (ФРРА).

В основі методу ФРР атомної густини лежить залежність функції радіального розподілу $RDF(r)$ та

^aliubov.revutska@gmail.com

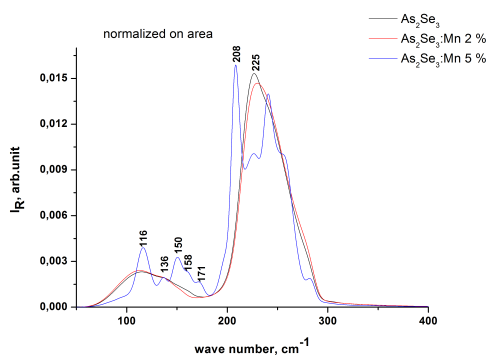


Рис. 3. Спектр комбінаційного розсіювання As_2Se_3 допованого Mn у різних концентраціях.

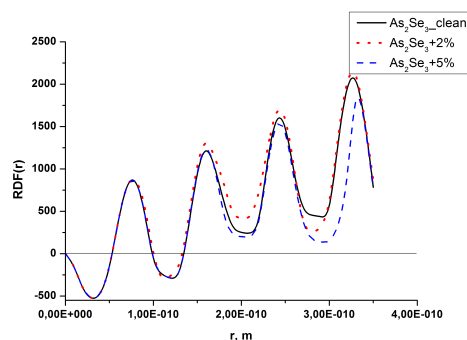


Рис. 2. Функція радіального розподілу атомної густини для As_2Se_3 .

інтенсивності когерентного розсіювання рентгенівських променів під час дифракції. У випадку моноатомних систем цей зв'язок у сферичних координатах описується рівнянням:

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

$$\rho_0 = \frac{dN_A}{M},$$

$$s = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda},$$

де r – міжатомна відстань, ρ_0 – середня атомна густина в одиниці об'єму, d – пікнометрична густина, N_A – число Авогадро, M – молекулярна маса, s – модуль вектора оберненого простору, θ – кут Вульфа-Брегга, λ – довжина хвилі випромінювання, $i(s)$ – інтенсивність когерентного розсіювання – величина, отримана із експериментальної інтенсивності і дифракційного розсіювання, з рахуванням поправок на різні фактори [1, 2, 3, 4].

У роботі було обраховано функції радіального розподілу атомної густини для недопованих зразків As_2Se_3 та допованих Mn з концентрацією 2 % і 5 %.

Аналіз кривої ФРП (рис. 2) показав, що додавання марганцю не суттєво впливає на структуру зразка, про що свідчить розташування піків, які відображають інформацію про радіуси перших координаційних сфер. Отримані у роботі дані про положення пер-

шої координаційної сфери (2.4 Å) для недопованого зразка As_2Se_3 співпадає з даними у літературних джерелах [3, 4].

2.2. Спектри комбінаційного розсіювання

З Фур'є-спектрів комбінаційного розсіювання (КР) було отримано картину структурних змін у As-Se стеклах після доповання марганцем (рис. 3).

Підтверджено, що додавання марганцю до досліджуваних зразків призводить до збільшення інтенсивності смуг (112, 138, 148, 158, 171, 180 cm^{-1} та ін.) що відповідають нестехіометричним молекулярним фрагментам з гомополярними As-As зв'язками. Найбільш інтенсивні смуги при 208, 225 cm^{-1} КР спектрів стеклок As_2Se_3 в рамках молекулярного наближення можуть бути віднесені до антисиметричних та симетричних коливань пірамідальних структурних одиниць As_2Se_3 .

Відомо, що халькогенідні стекла, зокрема As_2Se_3 , є діамagnetиками. Вимірювання питомого магнітного моменту M у полі 5 Тл у температурному діапазоні від 1 до 350 К дали значення для As_2Se_3 $M_{\text{mid}} = -6.7 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. У роботі [5, 6] було показано, що доповання марганцем змінює магнітні властивості халькогенідних стеклок.

Висновки

Таким чином, дослідження показали, що введення перехідних металів (зокрема, марганцю) суттєво не впливає на положення радіусів перших координаційних сфер As_2Se_3 . Додавання марганцю призводить до збільшення відносної інтенсивності смуг спектру КР, що відповідають нестехіометричним молекулярним фрагментам з гомополярними As-As зв'язками.

Перелік використаних джерел

1. А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. — М. : Высшая школа, 1980. — С. 328.
2. Б.К. Вайнштейн. К теории метода радиального распределения. — Кристаллография, 1957. — С. 29–37.
3. Ю.Г. Полтавцев. Рентгенографические исследования структуры стеклообразных As_2Se_3 и As_2S_3 . — 1973. — С. 915.
4. А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. — 1986. — С. 556.
5. A.Gubanova Ts. Kryskov O. Paiuk R. Laiho E. Lahderanta, Stronski A. Some magnetic properties of chalcogenide glasses As_2S_3 , and As_2Se_3 doped by Cr, Mn, Yb. // Mold. J. Phys. Sci. — 2009. — no. 8. — P. 178–185.
6. A.Stronski O.Paiuk A. Gudymenko V.Klad'ko, other. Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses. // Ceramics International. — 2015. — P. 7543–7548.