

УДК 544.236.2

Цісар О.В., асп.; Піскач Л.В., к.х.н., доц.; Марушко Л.П., к.х.н., доц.; Олексеюк І.Д., д.х.н., проф; Замуруєва О.В., к.ф.-м.н., н.сп.; Парасюк О.В., к.х.н., доц.

СКЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна; e-mail: oksana_tsisar@i.ua*

Халькогенідне напівпровідникове скло є технологічно важливими матеріалами, які мають цікаві фізичні властивості, включаючи низьку енергію фононів, значну оптичну нелінійність, велику світлочутливість і високу іонну провідність. Вони широко використовуються в багатьох галузях оптики та електроніки завдяки високій прозорості в ІЧ області спектра [1]. Одним із шляхів розширення застосування та просування у нові області є легування та модифікація матеріалів. Додавання талію в халькогенідні стекла супроводжується помітною зміною їх структурних і фізичних властивостей, які можуть бути потенційно використані, наприклад, в акустооптичних пристроях [2].

В останніх дослідженнях системи $Tl_2Se-GeSe_2$ [3] було встановлено існування трьох тернарних фаз, які відрізняються характером плавлення: Tl_4GeSe_4 і Tl_2GeSe_3 – утворюються конгруентно при 661 К і 706 К відповідно, а $Tl_2Ge_2Se_5$ – інконгруентно при 778 К.

Склоутворення в системі $Tl-Ge-Se$ досліджено в працях [4-9]. Область склоподібного стану в цій системі за даними [4] локалізована поблизу бінарної системи $Ge-Se$. Максимальний вміст талію в складі скла досягає ~ 35% в режимі загартування розплаву на повітрі. В області, що прилягає до сполуки $GeSe_2$, яка не утворюється як скло, в застосовуваному режимі загартування отримуються кристалічні сплави. По перерізах $GeSe_2-Tl$, $GeSe_2-Tl_2Se$ $GeSe_2-TlSe$ склоподібні сплави одержані лише при вмісті талію більше 22 ат.%. У системі $Tl_2Se-GeSe_2$ згідно [5, 6] склоутворення виявлено в інтервалі концентрацій 50–63 мол.% $GeSe_2$ і за даними [7, 8] до 73 мол.% $GeSe_2$. У системі $Tl_4GeSe_4-GeSe_2$ в склоподібному стані одержано сплави із вмістом $GeSe_2$ 55–75 мол.% [9]. Одержані скла стійкі до водних розчинів

мінеральних кислот-неокисників, але реагують з розбавленими лугами. Стекла системи $Tl-Ge-Se$ показали індуковану тиском кристалізацію, яка має застосування в оптико-електронних приладах [10].

Дані про склоутворення і властивості стекел у системі $Ga-Ge-Se$ описані в роботах [11-13]. Стекла отримували шляхом загартування у льодяну воду від температури 1270 К. Область склоутворення витягнута від бінарної системи $Ge-Se$ вздовж перетину $Ga_2Se_3-GeSe_2$. Максимальна кількість галію, що входить до складу скла – 23 ат.%. Авторам [14] при режимі гарту від 1270 К вдалося ввести в склад скла системи $Ga_2Se_3-GeSe_2$ 28 мол.% Ga_2Se_3 . Германій селенід є ефективним склоутворювачем, що привернув увагу як матриця функціональних мембран для іоноселективної потенціометрії, особливо для іонів важких металів.

Експериментальна частина

Для дослідження області склоутворення в системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ було синтезовано 60 сплавів. Шихта компонува-лася із високочистих елементів (не менше 99,99 мас. %). Всі зразки поміщали у кварцеві ампули і відкачували до тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Для запобігання розбризкування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками ампул використовували термостатування їх верхньої частини шнуровим азбестом. Після цього проводився нагрів із швидкістю 20-30 К/год до 1300 К. Витримування при максимальній температурі становило 6 годин, після чого ампули із розплавом загартувалися в холодній воді.

Скловидний стан сплавів контролювався рентгенофазовим (дифрактометр ДРОН-4-13, CuK_{α} -випромінювання) та

металографічним (мікротвердометр Leica, VMHT Awto, збільшення $\times 3811$) аналізами.

Визначення характеристичних температур проводилося диференційно-термічним методом аналізу на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, з використанням Pt/Pt–Rh термопари. Нагрів печі здійснювали зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі.

Оптичні вимірювання проводилися за допомогою монохроматора МДР-208 за кімнатної температури 297 К. При цьому виготовлялись плоско-паралельні зразки товщиною ~ 0.1 мм з відполірованими поверхнями оптичної якості.

На рис. 1. показана встановлена область склоутворення у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$. Більшість виготовлених зразків розташовані по шести променях.

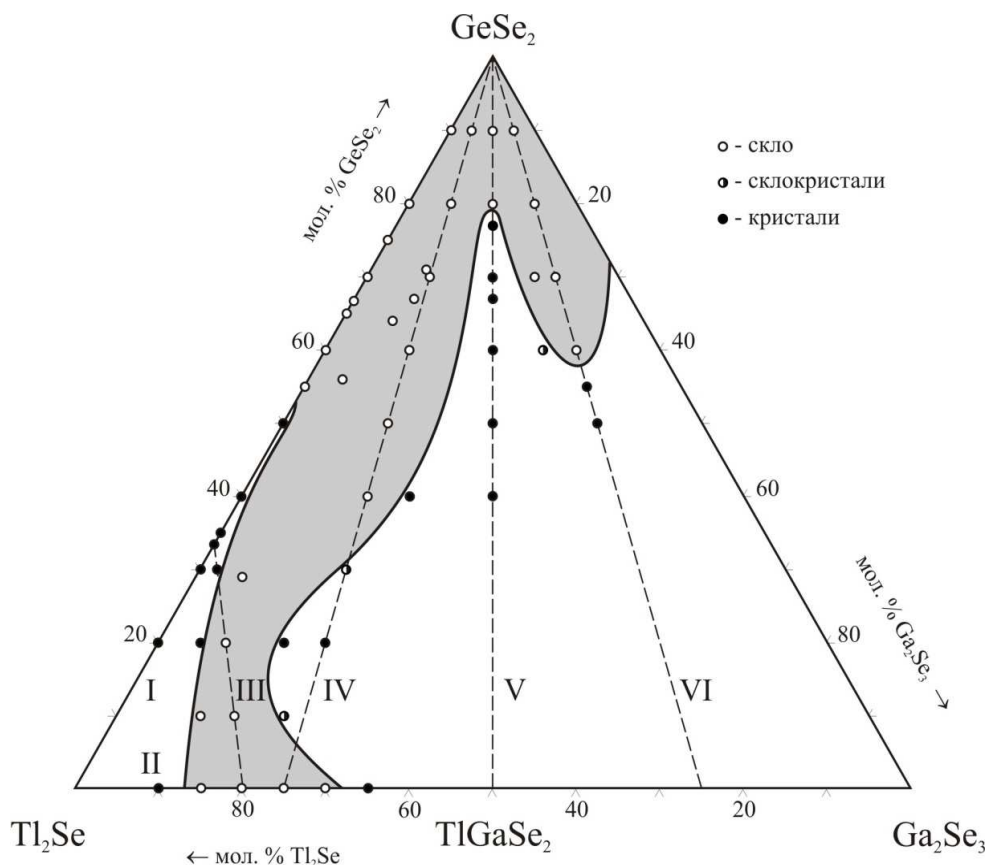


Рис. 1. Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$.

При вибраному режимі гарту у склоподібному стані на стороні $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ отримуються сплави із максимальним вмістом Tl_2Se 45 мол. %. Існує вузька неперервна смуга склоутворення від 13 до 33 мол. % Ga_2Se_3 , яка перетинає весь концентраційний трикутник. По променю із GeSe_2 на сторону $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (75 мол. % Tl_2Se) спостерігається розрив області

склоутворення. По променю $\text{GeSe}_2-\text{TlGaSe}_2$ в область склоутворення вдалося ввести 10 мол. % Tl_2Se . По променю із GeSe_2 на сторону $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (25 мол. % Tl_2Se) максимальний вміст Ga_2Se_3 становить 33 мол. %, що є більше ніж у системі $\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$. Дифрактограми стекел системи по досліджуваних променях подано на рис. 2.

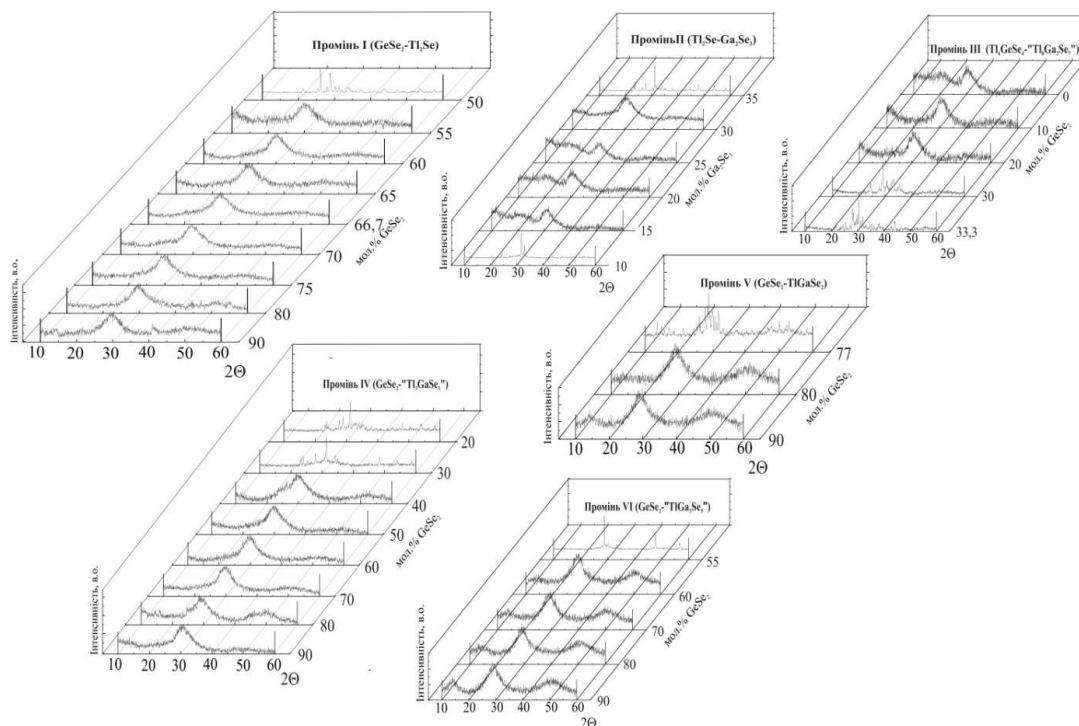


Рис. 2. Дифрактограми сплавів системи $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$ загартованих від 1300 К по досліджуваних променях: I – $Tl_2Se-GeSe_2$, II – $Tl_2Se-Ga_2Se_3$, III – $Tl_4GeSe_4-Tl_8Ga_2Se_7$, IV – $GeSe_2-Tl_3GaSe_3$, V – $GeSe_2-TlGaSe_2$, VI – $GeSe_2-TlGa_3Se_5$ (склади подано в координатах квазіпотрійної системи).

Для деяких склоподібних сплавів системи встановлено характеристичні температури (температура склування T_g , криста-

лізації T_c та плавлення T_m) і на їх основі розраховано приведені температури склування ($T_{gr} = T_g/T_m$) (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристичні параметри скла і ширина енергетичної щілини склоподібних сплавів квазіпотрійної системи $Tl_2Se-Ga_2Se_3-GeSe_2$

№з /п	Склад сплаву, мол. %			T_g, K	T_c, K	T_m, K	T_{gr}, K	E_g, eV
	Tl_2Se	Ga_2Se_3	$GeSe_2$					
1	2,5	7,5	90	500	749	959	0.52	1.97
2	5	15	80	497	730	920	0.54	1.95
3	7,5	22,5	70	490	696	913	0.54	1.89
4	10	30	60	483	675	928	0.52	1.93
5	5	5	90	577	719	962	0.60	1.84
6	10	10	80	561	690	976	0.57	1.88
7	23	6	71	491	571	760	0.65	-
8	30	6	64	480	532	754	0.64	-
9	40	3	57	461	532	695	0.66	-
10	26	7	67	495	554	756	0.65	-
11	40	-	60	483	544	751	0.64	-
12	35	-	65	464	530	769	0.60	-
13	30	-	70	473	552	770	0.61	-
14	80	20	-	479	543	988	0.48	-

Спектральні залежності коефіцієнтів поглинання α від енергії фотонів $h\nu$ при кімнатній температурі склоподібних сплавів

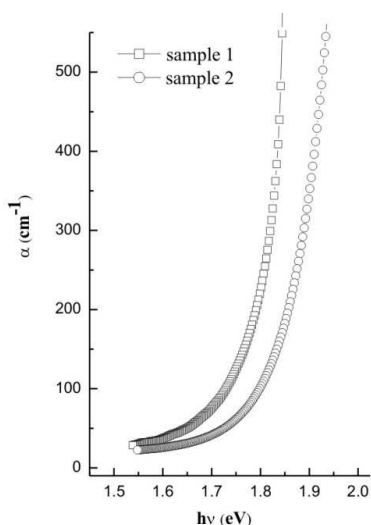


Рис. 3. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання для: sample 1 – $5\text{Tl}_2\text{Se}-90\text{GeSe}_2-5\text{Ga}_2\text{Se}_3$; sample 2 – $2,5\text{Tl}_2\text{Se}-90\text{GeSe}_2-7,5\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

При введенні до GeSe_2 (склоутворювач) сполук Tl_2Se та Ga_2Se_3 ($2 \leq x \leq 33$) (модифікатори) спостерігається зміщення краю поглинання в високоенергетичну область спектра. В області прозорості (в низькоенергетичній області) домішкових максимумів не виявлено.

За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено ширину енергетичної щілини E_g (за енергією квантів світла для яких $\alpha \approx 550 \text{ cm}^{-1}$). В табл. 1 подано залежність E_g від складу склоподібних сплавів. Збільшення E_g при збільшенні концентрації Tl_2Se та Ga_2Se_3 (модифікаторів), на нашу думку пов'язано з деформацією склоутворюючої матриці при введенні іонів Tl^+ та Ga^+ які мають більший радіус в порівнянні з Германієм [15]. Наслідком позиційного розупорядкування положення атомів некристалічних матеріалів є утворення хвостів щільності станів на краю дозволених енергетичних зон, що веде до появи експоненційної залежності коефіцієнта поглинання. Така експоненційна залежність $\alpha(h\nu)$ спостерігається зі сторони високоенергетичної ділянки спектра, що свідчить про виконання правила Урбаха,

системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ по ізоконцентраціях 90, 80 мол.% GeSe_2 в представлені на рис. 3, 4.

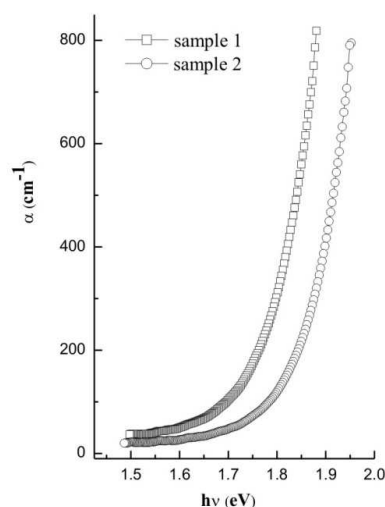


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання для: sample 1 – $10\text{Tl}_2\text{Se}-80\text{GeSe}_2-10\text{Ga}_2\text{Se}_3$; sample 2 – $5\text{Tl}_2\text{Se}-80\text{GeSe}_2-15\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

який описує край смуги власного поглинання неупорядкованих систем [16]. З енергетичної залежності коефіцієнта поглинання та правила Урбаха визначена характеристична енергія ($\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$), що визначає ступінь розмиття краю поглинання. Параметр Δ для всіх досліджуваних зразків лежить в діапазоні 0,10-0,20 еВ і узгоджується з даними робіт [17, 18], в яких стверджується, що параметр нахилу урбахівського краю для найрізноманітніших склоподібних систем має значення $\Delta \approx 0,05-0,25$ еВ. У нашому випадку величина Δ залежить від складу склоподібних сплавів. При збільшенні концентрації (модифікаторів) Tl_2Se та Ga_2Se_3 спостерігається збільшення крутизни краю поглинання (зменшення розмиття), що можна інтерпретувати зменшенням величини випадкового потенціального рельєфу для електронів в хвостах щільності станів, які примикають до країв зон.

Висновки

Методом рентгенофазового аналізу встановлено область склоутворення у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$. Для стекол системи визначено характеристичні

температури. Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів. Встановлено, що оптична ширина забороненої зони змінюється від 1.84 до 1.97 eV.

Список використаних джерел

1. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. С. 176.
2. Abdel-Aziz M.M., El-Metwally E.G., Fadel M., Labib H.H., Afifi M.A. Optical properties of amorphous Ge–Se–Tl system films. *Thin Solid Films*. 2001, 386, 99–104.
3. Glukh O.S., Sabov M.Yu., Barchii I.E., Tsigika V.V., Sidei V.I. Formation of ternary compounds in the Tl_2Se – $GeSe_2$ system. *Inorg. Mater.* 2009, 45(10), 1092–1096.
4. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: ЛГУ, 1983. С. 344.
5. Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А. Системы Tl_2Se – $GeSe_2$ и $TlSe$ – $GeSe$ ($GeSe_2$). *Журн. неорган. химии*. 1983, 28(6), 1557–1560.
6. Linke D., Giiter M., Krug F. Glasbildung und Phasentrennung in den Systemen Tl – Ge – Se und Pb – Ge – Se . *Z Anorg. Allg. Chem.* 1978, 444(7), 217–236.
7. Михайлов М.Д., Тверьянович А.С. Способность к стеклообразованию в системах As – Te и Tl_2Se – $GeSe_2$. *Химия и физика твердого тела*. 1980, 831, 28–34.
8. Туркина Е.Ю., Орлова Г.М. Взаимодействие компонентов и стеклообразование в системе $TlSe$ – Tl_4GeSe_4 – $GeSe_2$. *Журн. неорган. химии*. 1983, 28 (8), 2083–2086.
9. Староста В.И. Взаимодействие в системах $Tl_2S(Se)$ – $Si(Ge,Sn)S_2(Se_2)$ и получение моно-

кристаллов образующихся сложных халькогенидов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, УжДУ. Ужгород, 1984.

10. Naik G.M., Parthasarathy G., Gopal E.S.R., Narayanan P.S. Crystallization of bulk Tl – Ge – Se glasses under high pressure. *J. Mater. Sci. Lett.* 1985, 4, 1017–1020.
11. Mitkova M.I., Boncheva-Mladenova Z. Glasbildung im system Ge – Se – Ga . *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 1975, 28(2), 189–193.
12. Thiebault C., Guen L., Eholie R. Contribution a l'etude du systeme ternaire Ga – Ge – Se . *Bull. Soc. Chim. France*. 1975, 122(5/6), 967–972.
13. Ollitrault-Fichet R., Eholie R., Rivet J. Etude des verres de chalcogenures. Formers dans le ternaire Ga – Ge – Se . *Ann. Chim. France*. 1977, 2(1), 31–40.
14. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Божко В.В., Галян В.В., Петрусь І.І. Склоутворення в квазіпотрійних системах $Zn(Cd,Hg)Se$ – Ga_2Se_3 – $GeSe_2$. *Наукові записки Рівненського пед-інституту*. 1997, 3, 148–152.
15. Саван Я. Исследование кристаллизации стекол в системе Cu – As – Se . *Неорган. материалы*. 1969, 5(3), 492.
16. Parasyuk O.V., Reshak A.H., Klymuk T.L., Mazurets I.I., Zamuruyeva O.V., Myronchuk G.L., Owsik J. Photothermal poling of glass complexes Ag_2S – Ga_2S_3 – P_2S_5 . *Opt. Commun.* 2013, 307, 1–4.
17. Клява Я.Г. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах. *Физ. тв. тела*. 1985, 27(5), 1350–1353.
18. Вайнштейн И.А., Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Щапова Ю.В. Правило Урбаха в стеклах PbO – SiO_2 . *Физ. тв. тела*. 2000, 42(2), 224–229.

Стаття надійшла до редакції: 18.05.2017.

GLASS FORMATION IN THE Tl_2Se – Ga_2Se_3 – $GeSe_2$ SYSTEM

**Tsisar O.V., Piskach L.V., Marushko L.P., Olekseyuk I.D.,
Zamuruyeva O.V., Parasyuk O.V.**

Glass-formation region in the quasi-ternary system Tl_2S – Ga_2S_3 – GeS_2 was investigated by quenching molten alloys from 1300 K using X-ray phase analysis method. Glassy alloys with a maximum Tl_2Se content of 45 mol.% were obtained on the side Tl_2Se – $GeSe_2$. A continuous narrow strip of glass formation from 13 to 33 mol.% Ga_2Se_3 crosses the entire concentration triangle. A gap in the glass formation area is observed on the ray from $GeSe_2$ to the side Tl_2Se – Ga_2Se_3 at 75 mol.% Tl_2Se . Up to 10 mol.% Tl_2Se could be introduced into glasses at the $GeSe_2$ – $TlGaSe_2$ ray. Maximum content of 33 mol.% Ga_2Se_3 was found in the glasses on the ray from $GeSe_2$ to the side Tl_2Se – Ga_2Se_3 at 25 mol.% Tl_2Se . Characteristic thermal parameters and optical absorption spectra of the glasses of the system were investigated. The variations of the bandgap energy were determined.