

УДК 621.315.592; 539.213.2; 535.853.31

ISSN 1729-4428

О. Паюк¹, І. Ліщинський², О. Стронський¹, Ц. Криськов³, А. Губанова³, Г. Прібилова⁴,
М. Влочек⁴

Властивості стекел As_2S_3 легованих марганцем: калориметричні дослідження та Раманівська спектроскопія

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, 03028 Київ, Україна

² Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, кафедра теоретичної і експериментальної фізики, 76000 Івано-Франківськ, Україна

³ Кам'янець-Подільський національний університет, кафедра фізики, 32300 Кам'янець-Подільський, Україна

⁴ Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

За допомогою диференційного скануючого калориметра визначено температури переходу в скло аморфних склоподібних напівпровідників системи As-S легованих марганцем (1, 2, 5, 8 % ваги). Оцінено енергію активації процесу переходу в скло використовуючи формулу Кісінджера.

Ключові слова: диференційна скануюча калориметрія, енергія активації.

Стаття постуила до редакції 17.02.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Халькогенідні стекла належать до важливого класу аморфних напівпровідників та мають широке технічне застосування в електроніці та оптоелектроніці, зокрема в лазерних технологіях, системах копіювання, сучасних пристроях зберігання та передачі даних, фоторезистивних та голографічних елементах, оптичних фільтрах та сенсорах, нелінійних елементах, завдяки унікальним фізичним та оптичним властивостям, до яких відносяться: оптична прозорість в ІЧ діапазоні до 20 мкм, широка область склоутворення, велика різноманітність фотоіндукованих ефектів (фотозатемнення та фотопросвітлення, фотокристалізація, фотоіндукована анізотропія, фотодифузія металів та ін.), стійкість в агресивних середовищах [1-3]. Ці властивості можна змінювати шляхом введення в матрицю ХСН деяких елементів, таких як Ag, Mn, Sb, Cr та ін. Наприклад, відомо, що легування стекел As_2S_3 марганцем чи хромом викликає зміну магнітних властивостей: перехід з діаманітного до парамагнітного стану (у випадку з Cr) та феромагнітного чи антиферомагнітного станів, пов'язаних із вмістом Mn, а за деяких умов (концентрація, температура, величина магнітного поля) ХСН переходять у фазу спінового скла [4].

Метою даної роботи є вивчення впливу легування Mn на термічні властивості та структуру As_2S_3 методом DSC дослідження та Раманівської спектроскопії.

I. Експериментальні методи

Халькогенідні напівпровідникові сполуки As_2S_3 з концентрацією від 1, 2, 5 8% Mn синтезувалися у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах методом вакуумної сублімації. Чистота початкових елементів становила 99,9999. Ампули нагрівали у двозонних електропечах зі швидкістю 80 К/год та витримували при температурі 1010 К протягом 80 год з подальшим охолодженням в технологічній печі зі швидкістю 10 К/год. Склоподібні зразки були отримані у вигляді стержнів

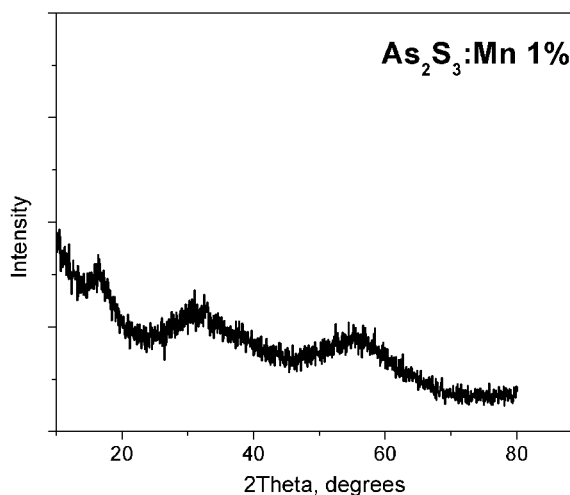


Рис. 1. Рентгенограма стекла As_2S_3 :Mn 1%.

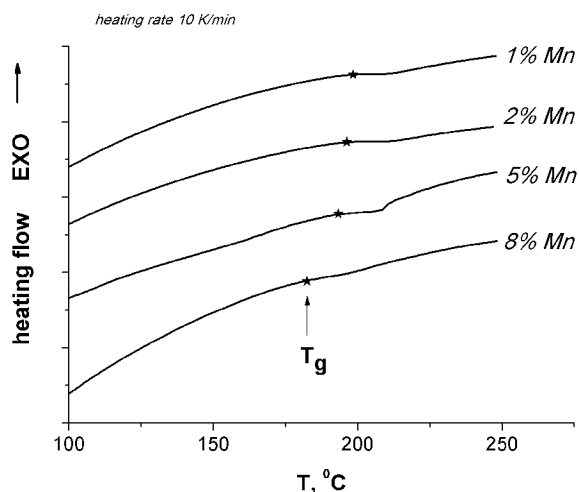


Рис. 2. Термограми As₂S₃ з різним вмістом Mn. Швидкість нагрівання – 10 К/хв.

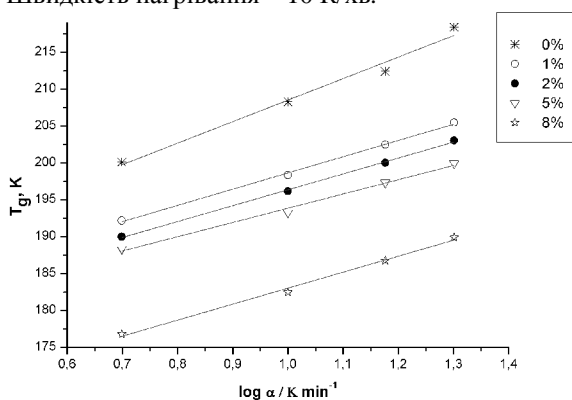


Рис. 3. Залежність T_g від $\log \alpha$ для стекел As₂S₃ з різним вмістом Mn.

з діаметром 10 мм для оптичних та калориметричних вимірювань.

Фазові переходи і температури переходу в склоподібний стан (температури стеклування) досліджувалися за допомогою диференційного скануючого калориметра NETZSCH DSC 404 (з точністю $\pm 0,5$ К). Калориметричні вимірювання проводилися на порошкоподібних зразках масами ~ 20 мг в атмосфері аргону, при змінах температури 40 – 250 °С. Швидкість нагрівання становила $q = 5, 10, 15, 20$ К/min. Температурні і енергетичні калібрування калориметра проводилися при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Pb, Al, Cu з відомими точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

Спектри комбінаційного розсіювання (КР) світла вивчалися при кімнатній температурі із

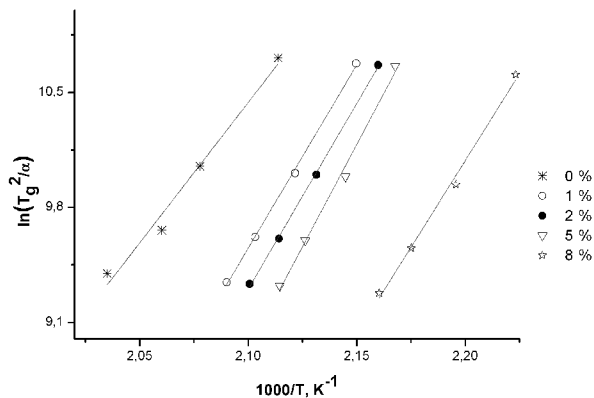


Рис. 4. Залежність $\ln(T_g^2/\alpha)$ від $(1000/T_g)$ для стекел As₂S₃ з різним вмістом Mn.

використанням ІК фур'є-спектрометра BRUKER IFS55 EQUINOX з приставкою FRA-106 та Nd:YAG лазера з довжиною хвилі 1,06 мкм.

II. Результати та їх обговорення

Аморфна структура стекел перевірялась за допомогою X-дифрактометра SEIFERT XRD 3000 PTS з джерелом випромінювання CuK α ($\lambda = 1,5418$ Å). Рентгенограми усіх чотирьох зразків були зняті при кімнатній температурі. Відсутність гострих піків на рис. 1 підтверджує склоподібну природу стекла As₂S₃:Mn 1%. Подібні рентгеновські дифрактограми були отримані для інших трьох стекел.

На рис. 2 подані термограми стекел системи As-S-Mn з різним вмістом марганцю при швидкості нагрівання 10 К/min. Зазначимо, що із збільшенням швидкості нагрівання, величина T_g зміщується в напрямку вищих температур. Значення T_g визначалися як початок склоутворення. Як видно з рис. 2, введення Mn до концентрації 8 % ваги суттєво не впливає на значення T_g та із зростанням рівня легування Mn веде до її зменшення. Для аналізу залежності T_g від швидкості нагрівання α використовувалися два підходи. Перший – емпіричне співвідношення наступного вигляду:

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

де A та B – константи. Значення A та B для різних стекел, подані в Таб. 1.

Залежність T_g від $\log \alpha$ зображена на рис. 3. Величина A рівна температурі стеклування при швидкості нагрівання 1 К/хв, а B – стала, яка характеризує композиційний склад стекла, зокрема різні дослідники пов'язують нахил B із (1) зі

Таблиця 1

Склад стекел	Кінетичні параметри стеклування		Співвідношення (2) E _a кДж/моль
	Співвідношення (1)		
	A/К	B/хв	
As ₂ S ₃	179,3	29,2	142
As ₂ S ₃ :Mn 1%	176,6	22,0	141
As ₂ S ₃ :Mn 2%	174,8	21,5	140
As ₂ S ₃ :Mn 5%	174,5	19,3	130
As ₂ S ₃ :Mn 8%	161,3	21,7	101

швидкістю охолодження розплаву: чим нижча швидкість, тим менше значення B . Фізичний зміст B полягає у відклику конфігураційних змін в області стеклування і означає те, що при різних її значеннях, стекла зазнають різних структуральних конфігурацій.

Другий підхід для аналізу T_g ґрунтується на формулі Кісінджера:

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

де E_a – енергія активації переходу в скло. Залежність $\ln(T_g^2/\alpha)$ від $(1000/T_g)$ для стекол As_2S_3 , легованих Mn різної концентрації, зображено на рис. 4. З рис. 4 можна оцінити енергію активації переходу в скло. Значення E_a наведені в таб.1. Як видно з отриманих даних, із зростанням рівня легування марганцем стеклок As_2S_3 призводить до помітного зменшення температури стеклування, а відтак і енергії активації переходу в скло. Зниження величини T_g в стеклах системи As-S-Mn спостерігається тоді, коли S заміщується Mn. Структура As_2S_3 складається із сітки трьохвимірних $AsS_{3/2}$ структурних одиниць. Коли S заміщується Mn, структура трьохвимірної сітки трансформується в шарувату структуру з ланцюжками. Виникнення Ван дер Ваальсових 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 нуклеацію. Тоді як, більш стійкіші структурні пірамідальні одиниці можуть формувати однорідне ядро [1, 2, 5, 6].

Сpektри комбінаційного розсіяння світла використовувалися для отримання інформації про основну структуру стекол As_2S_3 , легованих Mn. Введення марганцю призводить до збільшення інтенсивності смуг 192, 227, 236, 365 cm^{-1} , що відповідають коливанням нестехіометричних молекулярних фрагментів As_4S_4 . Інтенсивність смуги при 496 cm^{-1} , характерної для коливання S-S зв'язків, зменшується. В області 130–190 cm^{-1} з'являються смуги, які можуть бути пов'язані з утворенням нових сірковмісних структурних одиниць, подібних до MnS молекулярних фрагментів [7-10].

Висновки

За допомогою диференційної скануючої калориметрії визначено температури переходу в скло для стекол As_2S_3 , легованих Mn різної концентрації. Дослідження показало, що при збільшенні вмісту Mn, температура стеклування зменшується.

Оцінено енергію активації процесу переходу в скло для стекол As_2S_3 із вмістом марганцю 1, 2, 5, 8 % ваги.

Головна особливість КР спектрів полягає у зміні відносної концентрації основних та нестехіометричних структурних елементів, властивих для стекол As_2S_3 .

- [1] N. Mehta, A. Kumar. Comparative analysis of calorimetric studies in $Se_{90}M_{10}$ (M=In,Te,Sb) chalcogenide glasses // *J. of Thermal Anal.* **87** (2), pp. 342-348 (2007).
- [2] N. Suri, K. S. Bindra, P. Kumar, R. Tangaraj. Calorimetric studies of $Se_{80-x}Te_{20}Bi_x$ bulk samples // *J. of Non-Cryst. Solids.* **353**, pp. 1264-1267 (2007).
- [3] І.М. Ліщинський, І.Г. Кабан, В. Гоер. Калориметрія аморфних сплавів As-Te // *Фізика і хімія твердого тіла.* **7** (4), сс. 663-669 (2006).
- [4] A. Gubanov, Ts Kryskov, A. Paiuk, et al. Some magnetic properties of chalcogenide glasses As_2S_3 and As_2Se_3 doped with Cr, Mn and Yb // *Moldavian J. of Phys. Sciences.* **8** (2), pp. 178-185 (2009).
- [5] V.S. Shiryaev, J.L. Adam, X.H. Zhang, M.F. Churbanov. Study of characteristic temperatures and nonisothermal crystallization kinetics in As-Se-Te glass system // *Solid State Sciences.* **7**, pp. 209-215 (2005).
- [6] R. Vaish, K B R Varma. The glass transition and crystallization kinetic studies on Ba Na B₉ O₁₅ glasses // *J. of Phys. D: Appl. Phys.* **42**, pp. 1-7 (2009).
- [7] Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский. *Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение.* Академперіодика, К. 283 с. (2007).
- [8] S. Stehlik, P. Knotec, T. Wagner, et al. Study of microstructure in $Ag_x(As_{0.33}Se_{0.67})_{100-x}$ chalcogenide glasses // *J. of Non-Cryst. Solids.* **355**, pp. 2054-2058 (2009).
- [9] N. Mateleshko, V. Mitsa, E. Borkach. Raman spectra and electron microscopic investigations of the sections of modified As_2S_3 glasses // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* **7** (3), pp. 235-238 (2004).
- [10] M. S. Iovu, S. D. Shutov, A. M. Andriesh, et al. Spectroscopic study of As_2S_3 glasses doped with Dy, Sm and Mn // *J. Non-Cryst. Solids.* **326-327**, pp. 306-310 (2003).

O. Paiuk¹, I. Lishchynskyy², A. Stronski¹, Ts. Kryskov³, A. Gubanova³, H. Pribylova⁴,
M. Vlček⁴

Properties As_2S_3 Glasses Doped with Manganese: Calorimetric Study and Raman Spectroscopy

¹ V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS Ukraine, 41, Nauki av., Kyiv, 03028, Ukraine, E-mail: Paiuk@ua.fm

² Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

³ Kamianets-Podilsky National University, 61, Ogienko Str., Kamianets-Podilsky, 32300, Ukraine

⁴ Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

As–S glassy semiconductors doped with Mn (1, 2, 5, 8 % wt) have been investigated by differential scanning calorimetry. The glass transition temperature was determined for all compositions. The activation energy of glass transition was estimated with Kissinger's formula.

Key words: glassy semiconductor, differential scanning calorimetry, activation energy.