

УДК 54.05:546.[289+681]²221.1:539.21:543.442:544.174:544.016:544.18

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Марчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. М. Янчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. В. Галян – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики та методики викладання фізики Волинського національного університету імені Лесі Українки

Синтез та властивості стекол $\text{Ge}_9\text{Ga}_2\text{S}_{21}$ і $\text{Ge}_8\text{Ga}_4\text{S}_{22}$

Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Отримано склоподібні сплави потрійної системи Ge – Ga – S на перерізі $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Визначено їх термічні й оптичні характеристики та мікротвердість. Запропоновано квантово-хімічну модель отриманих стекол.

Ключові слова: халькогенідні стекла, термічні характеристики, ширина забороненої зони, мікротвердість, квантово-хімічна модель.

Олексюк І. Д., Марчук О. В., Янчук А. Н., Галян В. В. Синтез и свойства стекол состава $\text{Ge}_9\text{Ga}_2\text{S}_{21}$ и $\text{Ge}_8\text{Ga}_4\text{S}_{22}$. Получены стеклообразные сплавы тройной системы Ge – Ga – S на разрезе $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Определены их термические и оптические характеристики, микротвердость. Предложена квантово-химическая модель полученных стекол.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, термические характеристики, ширина запрещенной зоны, микротвердость, квантово-химическая модель.

Olekseiuk I. D., Marchuk O. V., Yanchuk O. M., Galian V. V. Synthesis and Properties of Glass Composition $\text{Ge}_9\text{Ga}_2\text{S}_{21}$ and $\text{Ge}_8\text{Ga}_4\text{S}_{22}$. Glasses alloys on the basis of GeS_2 and Ga_2S_3 were synthesized. It was determined by their thermal properties, optical bandgap, the microhardness. Quantum chemical model of glass was proposed.

Key words: chalcogenide glasses, thermal characteristics, bandgap microhardness, quantum chemical model.

Постановка наукової проблеми та її значення. Пошук перспективних для практичного застосування напівпровідникових матеріалів сприяв дослідженню системи Ge – Ga – S, у якій виявлено склоподібні сплави на основі GeS_2 . Завдяки високій прозорості в ІЧ області спектра їх використовують як матеріал для одержання лінз, призм та фільтрів. У поєднанні високої прозорості із значними показниками коефіцієнта заломлення халькогенідні напівпровідникові стекла (ХНС) можна застосовувати в акустооптичних приладах для модуляції лазерного випромінювання [2].

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Одним із об'єктів дослідження в останні роки є халькогенідні напівпровідникові стекла, до складу яких входять халькогеніди германію та галію [1; 6; 7]. Склоподібні сплави, до складу яких входять ці халькогеніди, є перспективними для використання у пристроях обчислювальної техніки, оптичного запису та збереження інформації, нелінійній оптиці.

Метою роботи є отримання стекол системи Ge – Ga – S на перерізі $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ доевтектичного та заевтектичного складів $\text{Ge}_9\text{Ga}_2\text{S}_{21}$ та $\text{Ge}_8\text{Ga}_4\text{S}_{22}$ відповідно; встановлення їх термічних, оптичних та механічних характеристик, а також побудова квантово-хімічної моделі.

Матеріали і методи. Синтез стекол проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % у вакуумованих і запаяних кварцевих ампулах. Відпал проводили за температури 1170 К протягом 10 год, після чого розплави загартувували у холодій воді.

Рентгенівський аналіз сплавів проводився методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання, діапазон сканування – $10 \leq 2\Theta \leq 75^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці – 1 с). Фазовий аналіз проводили з використанням пакетів програм DRWin та Powder Cell [9].

Для дослідження спектрів поглинання використовували зразки у вигляді плоскопаралельних полірованих пластин товщиною 0,1–1,2 мм. Якість обробки поверхні контролювалась інтерферометром МІІІ-4. Вимірювання спектрів поглинання проводилося на установці, блок-схема якої представлена на рисунку 1.

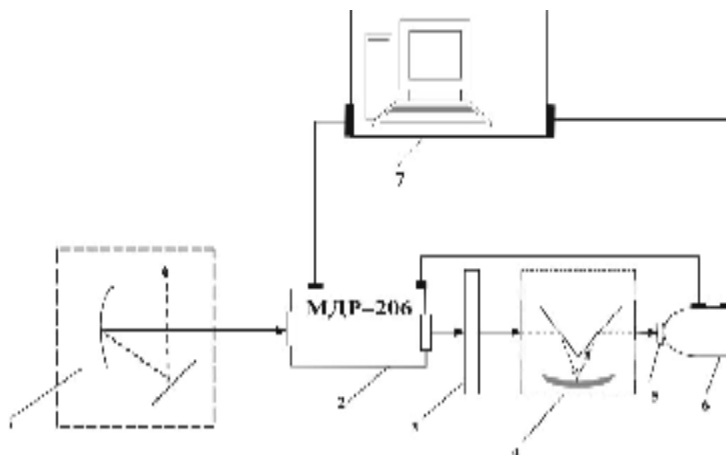


Рис. 1. Схема установки для дослідження спектрів оптичного поглинання: 1 – галогенна лампа із фокусуючим коліматором; 2 – монохроматор; 3 – затемнююча діафрагма; 4 – дзеркальний конденсор; 5 – зразок; 6 – фоточувлива матриця на основі кремнію; 7 – комп’ютер Pentium IV

Криві диференційно-термічного аналізу записували з використанням Pt/Pt-Rh термопари на установці, що складається із печі регульованого нагріву типу Термодент, блока підсилення сигналу термопари та ПЕОМ. Швидкість нагрівання зразків – 11 К/хв, охолодження проводилося в режимі вимкненої печі.

Мікротвердість склоподібних зразків визначалася методом Вікерса на мікротвердометрі Leica VMHT AUTO [10] з алмазним наконечником, що має форму піраміди з двограним кутом при вершині 136°.

Побудова квантово-хімічної моделі проводилася програмним комплексом GAMESS. Для розрахунку ненасичені зв’язки насичувалися атомами водню. Як вихідні дані використовували стандартні значення міжатомних відстаней та кутів. Розрахунок виконували за допомогою базисів RM3 та SBKJ3.

Вклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Згідно з дослідженням авторів [11], взаємодія компонентів у системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ має евтектичний характер. Координати евтектичної точки становлять 86 мол. % GeS_2 та 1013 К. Згідно з даними [8; 12] область склоутворення у цій системі сягає 53÷100 мол. % GeS_2 . Найбільшу здатність до склоутворення мають сплави, склад яких близький до евтектичної точки [3].

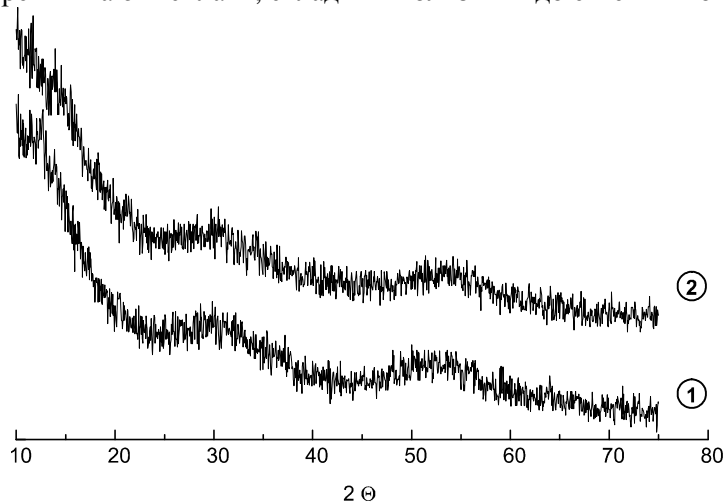


Рис. 2. Результати рентгенівського аналізу склоподібних сплавів $\text{Ge}_9\text{Ga}_2\text{S}_{21}$ (1) та $\text{Ge}_8\text{Ga}_4\text{S}_{22}$ (2)

Ми синтезували два склоподібні сплави $\text{Ge}_9\text{Ga}_2\text{S}_{21}$ та $\text{Ge}_8\text{Ga}_4\text{S}_{22}$. Ці сплави відрізнялися складом, один із них був доевтектичним (90 мол. % GeS_2 , 10 мол. % Ga_2S_3), інший – заевтектичним (80 мол. % GeS_2 , 20 мол. % Ga_2S_3). Склоподібний стан одержаних сплавів контролювався методом рентгенівського аналізу (рис. 2). Як видно із рисунка, на отриманих рентгенограмах немає будь-яких відбиттів рентгенівських променів, тобто обидва сплави є склоподібними.

Для склоподібних сплавів встановлено характеристичні температури (температура склування, кристалізації та плавлення). Отримані результати (рис. 3) вка-

зують на високу здатність до склоутворення та підтверджують теорію залежності між послідовністю формування структурних одиниць і їх властивостями [4; 5].

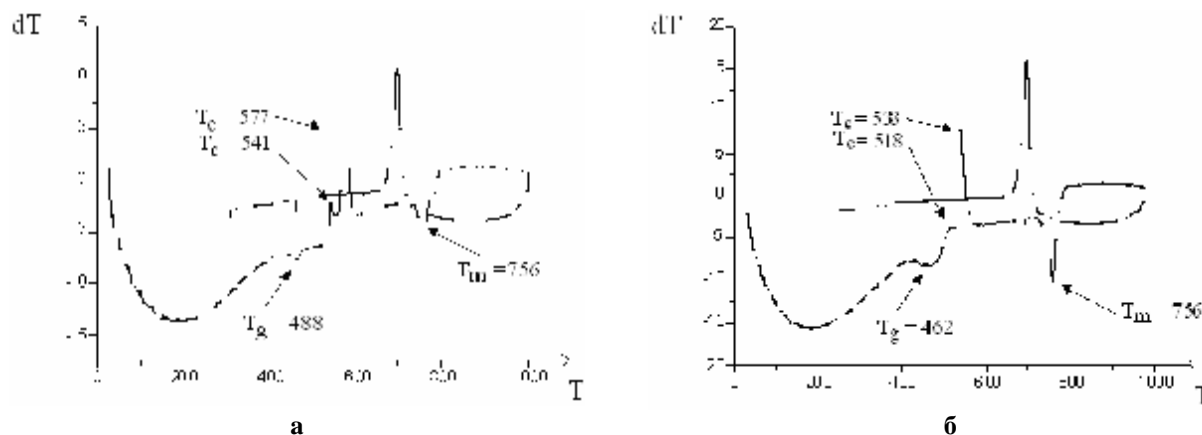


Рис. 3. Термограми склоподібних сплавів складу $Ge_9Ga_2S_{21}$ (а) та $Ge_8Ga_4S_{22}$ (б)

Отримані зразки досліджували на мікротвердість. Відбиток чотиригранної алмазної піраміди представлено на рисунку 4. Твердість для зразка складу $Ge_9Ga_2S_{21}$ становить 330, а для зразка складу $Ge_8Ga_4S_{22}$ – 298 кг/мм².



Рис. 4. Відбиток чотиригранної алмазної піраміди на поверхні склоподібних сплавів складу $Ge_9Ga_2S_{21}$ (а) та $Ge_8Ga_4S_{22}$ (б)

На рисунку 5 представлено спектральні залежності оптичного поглинання склоподібних сплавів у діапазоні 450–1000 нм. За даними спектрів поглинання оцінено ширину енергетичної щілини, яка становить для зразка $Ge_9Ga_2S_{21}$ 2,50 еВ, а для іншого зразка $Ge_8Ga_4S_{22}$ – 2,46 еВ. Як бачимо, нижче краю фундаментального поглинання не спостерігається жодної домішкової смуги, що характерне для халькогенідних склоподібних сплавів.

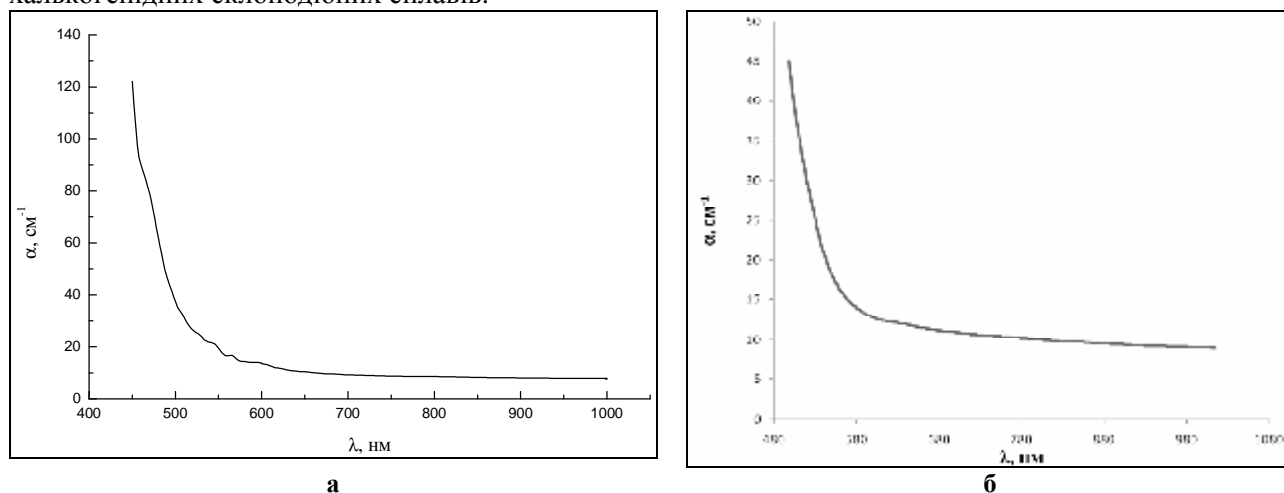


Рис. 5. Спектри поглинання склоподібних сплавів $Ge_9Ga_2S_{21}$ (а) та $Ge_8Ga_4S_{22}$ (б)

Було підібрано й отримано квантово-хімічну модель будови одержаних стекел. Як модель вибрано кластер із брутто-формулою $\text{Ge}_6\text{Ga}_6\text{S}_{30}\text{H}_{18}$, яка відображає склад, за якого однозначно утворюються склоподібні зразки. Додаткові атоми Сульфуру та Гідрогену насичують відповідні зв'язки у вибраному кластері. Розрахунок проводили з використанням двох базисних наборів PM3 (рис. 6) та SBKJС (рис. 7). Оптимізація геометрії відбулася для моделі, розрахованої з базисом PM3. Результатом розрахунку є обчислена теплота утворення кластера (-2231 ккал/моль), а також матриці електронної густини, заряди атомів, енергії молекулярних орбіталей.

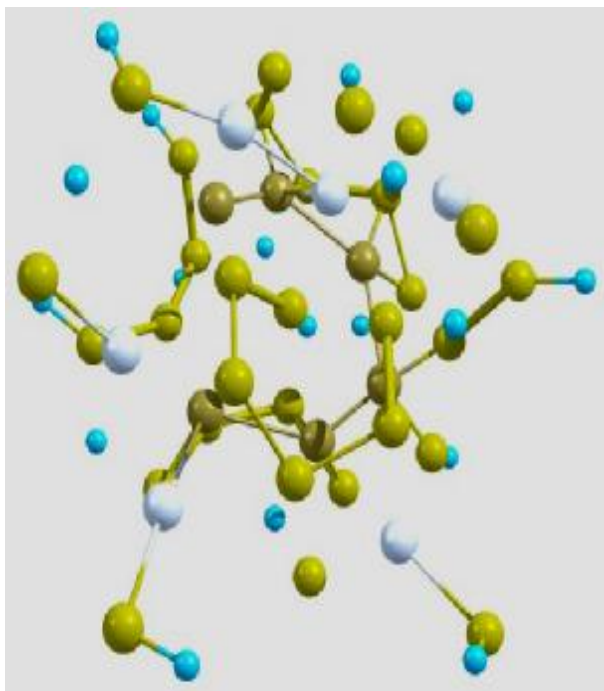


Рис. 6. Квантово-хімічна модель будови скла (базис PM3)

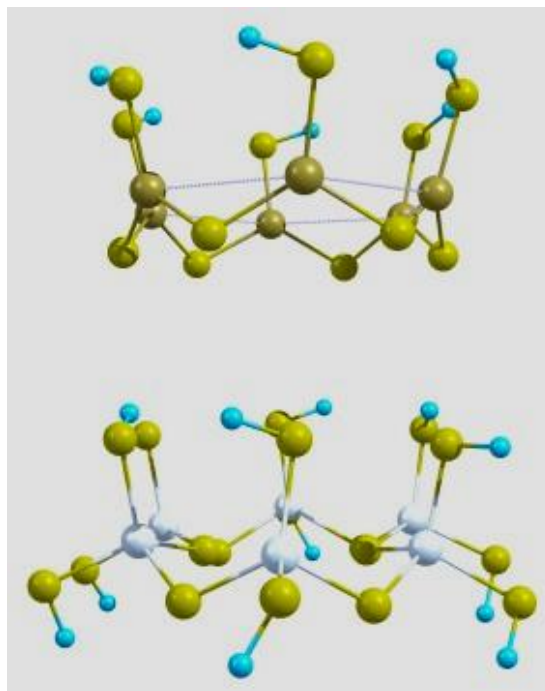


Рис. 7. Квантово-хімічна модель будови скла (базис SBKJС)

За різницею в енергії нижньої вакантної (НВМО) та вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) можна обчислити ширину енергетичної щілини між зонами провідності та валентною. Енергія ВЗМО становить $-0,3299$, а НВМО становить $-0,1888$ а. о. е. (одиниць Хартрі). Різниця буде становити $0,1411$ а. о. е., що відповідає $3,84$ еВ. Отримана модель свідчить про відсутність кристалічної ґратки. Основними елементами скла є спіральні ланцюги $(-\text{S}-)_n$ з середньою довжиною зв'язків $1,97$ Å і валентними кутами 110° , а також місцями зустрічаються циклічні структури. Атоми Сульфуру в цій моделі мають двократну координацію. Розраховані міжатомні відстані $\text{Ge} - \text{S}$, які рівні $2,37$ Å, що характерно для склоподібного GeS_2 . Міжатомні відстані $\text{Ga} - \text{S}$ рівні $2,38$ Å. Міжатомні відстані для $\text{Ga} - \text{Ge}$ рівні $2,48$ Å.

Розрахунок моделі з використанням складнішого базисного набору SBKJС (рис. 7) закінчився без оптимізації геометрії. Результат розрахунку – структура кластера більш подібна до кристалічної, ніж до аморфної. У структурі відсутні полісульфідні ланцюжки, а середні відстані між атомами є значно більшими, ніж вони є в аморфній речовині. Зокрема, відстані між атомами Сульфуру рівні $3,81$ Å, між атомами Германію – $3,90$ Å, між атомами Галію – $3,63$ Å, між атомами Галію і Германію – $7,55$ Å.

Висновки й перспективи подальших досліджень. Синтезовано склоподібні сплави зі складами $\text{Ge}_9\text{Ga}_2\text{S}_{21}$ та $\text{Ge}_8\text{Ga}_4\text{S}_{22}$. Склоподібна структура підтверджена рентгенівським та диференційно-термічним аналізами. Визначено край поглинання та розраховано ширину забороненої зони, яка рівна $2,50$ еВ та $2,46$ еВ відповідно. Збільшення вмісту германій сульфїду призводить до гіпсохромного зсуву краю поглинання та збільшення ширини забороненої зони. Мікротвердість зразків зростає зі збільшенням вмісту германій сульфїду від 298 до 330 кг/мм². Запропоновано квантово-хімічну модель будови скла на основі GeS_2 . Визначені термічні характеристики свідчать про те, що зразки відносяться до стекел із низькою кристалізаційною здатністю. Подальші дослідження будуть пов'язані з легуванням стекел на основі халькогенїду германію рідкісноземельними елементами.

Список використаної літератури

1. Александров В. В. Стеклообразование и ионная проводимость в стеклах системы $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ag}$) / В. В. Александров // Физ. и химия стекла. – 1990. – Т. 16. – С. 728–731.
2. Блинов Л. Н. Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фулеренхалькогенидных стеклообразных материалов / Л. Н. Блинов. – СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2003. – С. 7–9.
3. Борисова З. У. Взаимодействие металлов с халькогенидными стеклами / З. У. Борисова, Е. А. Бычков, Ю. С. Тверьянович. – Л. : ЛГУ, 1991. – 252 с.
4. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах / Г. З. Виноградова. – М. : Наука, 1984. – 174 с.
5. Олексеюк І. Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах $\text{Me} - \text{V}^{\text{V}} - \text{C}^{\text{IV}}(\text{D}^{\text{VII}})$ / І. Д. Олексеюк. – Луцьк : РВВ «Вежа» Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 1995. – 348 с.
6. Оркина Т. Н. Электронно-микроскопическое исследование халькогенидных стекол на основе системы $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ / Т. Н. Оркина, Е. Е. Антонова // Физ. и химия стекла. – 1990. – Т. 16. – С. 150–151.
7. Электропроводность стекол в системе $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2 - \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$) / Ю. С. Тверьянович, В. В. Александров, И. В. Мушин, Е. Г. Недошovenko // Физ. и химия стекла. – 1998. – Т. 24. – С. 628–634.
8. Barnier S. Glass formation and structural studies of chalcogenide glasses in the $\text{CdS} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system / S. Barnier, M. Guittard, C. Julien // Mater. Sci. and Eng. – 1990. – Vol. 7, N 3. – P. 209–214.
9. Boulouf A. Powder pattern indexing with the dichotomy method / A. Boulouf, D. Louer // J. Appl. Cryst. – 2004. – Vol. 37. – P. 724–731.
10. Leica VMHT AUTO. Operation instructions. Bedienungsanleitung. – Wien, 1998.
11. Loireau-Lozac'h A. M. Systeme $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Diagramme de phase obtention et proprietes des verres / A. M. Loireau-Lozac'h // Annales de Chimie. – 1975. – Vol. 10, № 2. – P. 101–104.
12. Structural investigations of $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CdS}$ chalcogenide glasses using Raman spectroscopy / X. F. Wang, S. Z. Gu, J. G. Yu et al. // Solid State Communications. – 2004. – Vol. 130. – P. 459–464.

Статтю подано до редколегії
12.10.2011 р.