

*УДК 539.213.2***А. П. ПАЮК, А. В. СТРОНСКИЙ,
Н. В. ВУЙЧИК, П. Ф. ОЛЕКСЕНКО****ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СРЕДНЕМ
ИК-ДИАПАЗОНЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ As_2S_3 ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ***Институт физики полупроводников имени В. Е. Лашкарева НАН Украины,
Киев, Украина*

Исследовано влияние легирования переходными металлами (марганцем или хромом) стеклообразных полупроводников As_2S_3 на прозрачность стекол в ближнем и среднем ИК-диапазоне спектра. Проанализированы изменения основных полос примесного ИК-поглощения, которые следует учитывать при использовании стекол, легированных переходными металлами в ИК-оптическом приборостроении.

In this paper the influence of transitional metals (manganese or chromium) doping on the transmittance of As_2S_3 chalcogenide glasses in the near and middle IR spectral range was investigated. The changes in the main absorption bands in the IR spectra of admixtures were analyzed that have to be taken into account in the IR optical devices instrumentation.

Ключевые слова: стеклообразные полупроводники, халькогениды, легирование, ИК-спектры, примеси марганца и хрома.

Key words: glassy semiconductors, chalcogenides, doping, IR-spectra, manganese or chromium admixtures.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) нашли широкое применение во многих отраслях науки и техники. Уникальность свойств данных материалов позволяет применять их в различных устройствах телекоммуникации, интегральной оптики и сенсорной техники [1–5]. Основанием для этого служат высокая прозрачность в широком диапазоне длин волн в инфракрасной (ИК) области, широкая область стеклообразования, большое разнообразие фотоиндуцированных эффектов (фотопотемнение и фотопросветление, фотокристаллизация, фотоиндуцированная анизотропия, фотодиффузия металлов и др.), устойчивость в агрессивных средах и возможность менять в больших пределах показатель преломления [3–5]. Особый интерес представляют ХСП, содержащие в своем составе ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов, которые, как известно, изменяют электрические, термодинамические, механические, магнитные и оптические свойства исходного материала в результате структурных и электронных изменений сетки стекла [6]. Например, присутствие ионов РЗЭ или переходных металлов способствует переходу из диамагнитного состояния в парамагнитное или ферромагнитное [7].

Ограничивающим фактором для применения ХСП в изготовлении телекоммуникационных и сенсорных устройств, элементов волоконной и интегральной оптики ближнего ИК-диапазона является необходимость синтеза образцов с высокой химической и физической чистотой, с низкой концентрацией или отсутствием гидроксильных, оксидных и углеродных групп и низким уровнем физических дефектов. Известно, что недостаточно высокая чистота химических компонентов и интенсивное влияние окружающей среды после синтеза обуславливают появление примесных зон в ближнем ИК-спектральном диапазоне. Процессы примесного поглощения зависят от среднего числа ковалентно-ионных связей и структурно-топологических особенностей ХСП [8].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния легирования стекол на основе As_2S_3 марганцем и хромом на их оптические свойства.

Исследования структурных изменений проводили методом комбинационного рассеяния (КР) света в области $100\text{--}600\text{ см}^{-1}$, поскольку в этой области расположены основные колебательные полосы стехиометрических и нестехиометрических молекулярных фрагментов As_2S_3 . Оптические свойства чистых и легированных ХСП изучали методом ИК-спектроскопии на пропускание в области $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются полосы примесного поглощения гидроксильных, оксидных и углеродных групп.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез ХСП As_2S_3 , легированных хромом или марганцем, с концентрацией примесей 0,1; 1; 2; 5 масс. % Mn и 0,5; 1 масс. % Cr осуществляли сплавлением соответствующих количеств реактивов полупроводниковой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре синтеза $850\text{ }^\circ\text{C}$ во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Массивное стекло было порезано на пластинки толщиной 1 мм, которые были отполированы для оптических измерений. Изучение аморфной структуры полученных стекол при комнатной температуре с помощью X-дифрактометра SEIFERT XRD 3000 PTS с источником эмиссии CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) показало отсутствие кристаллических включений.

Основную структуру стекол определяли методом КР при комнатной температуре с использованием ИК-Фурье-спектрометра BRUKER IFS55 EQUINOX с приставкой FRA-106 и Nd : YAG лазера с длиной волны 1,06 мкм.

Оптические свойства стекол исследовали методом пропускания в диапазоне длин волн $\lambda = 1,4\text{--}25\text{ мкм}$ ($\nu = 700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) на ИК-Фурье-спектрометре «Perkin Elmer» Spectrum VII при температуре 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров КР стекол показывает, что легирование ХСП системы As–S марганцем и хромом заметно влияет на структуру стекла [6]. По нашим данным, спектры КР стекол характеризуются интенсивной основной полосой при

346 см^{-1} , которую относят к симметричным валентным колебаниям As—(S)—As в пирамидах $\text{As}(\text{S})_{3/2}$. В результате введения примесей Mn и Cr наблюдается рост полос при $192, 227, 236 \text{ см}^{-1}$, связанных с внутренними колебаниями структурных единиц As_4S_4 , содержащих As—As связи, и полосы 365 см^{-1} , соответствующей As—S колебаниям As_4S_4 . Интенсивность полосы при 496 см^{-1} , характерной для колебаний связей S—S, при этом, наоборот, уменьшается. Таким образом, исследование структуры стекол показало, что они микрогетерогенны (наногетерогенны) и состоят из $\text{As}(\text{S})_{3/2}$ и других молекулярных структурных единиц ($\text{As}_4\text{S}_4, \text{S}_8, \text{S}_n$), относительное содержание которых изменяется с уровнем концентрации Mn и Cr.

Полосы примесного поглощения в области прозрачности As_2S_3 определяли из ИК- спектров пропускания чистого и легированных стекол, которые представлены на рис. 1 и рис. 2. Кривые поглощения чистого стекла As_2S_3 и стекла, легированного переходными металлами, различаются. Вместе с тем кривые примесного поглощения в случае хрома и марганца схожи между собой, однако наблюдаются некоторые различия в композиционных особенностях основных зон примесного поглощения. Полосы поглощения стекол приведены в таблице и идентифицированы с использованием известных литературных данных [8–15].

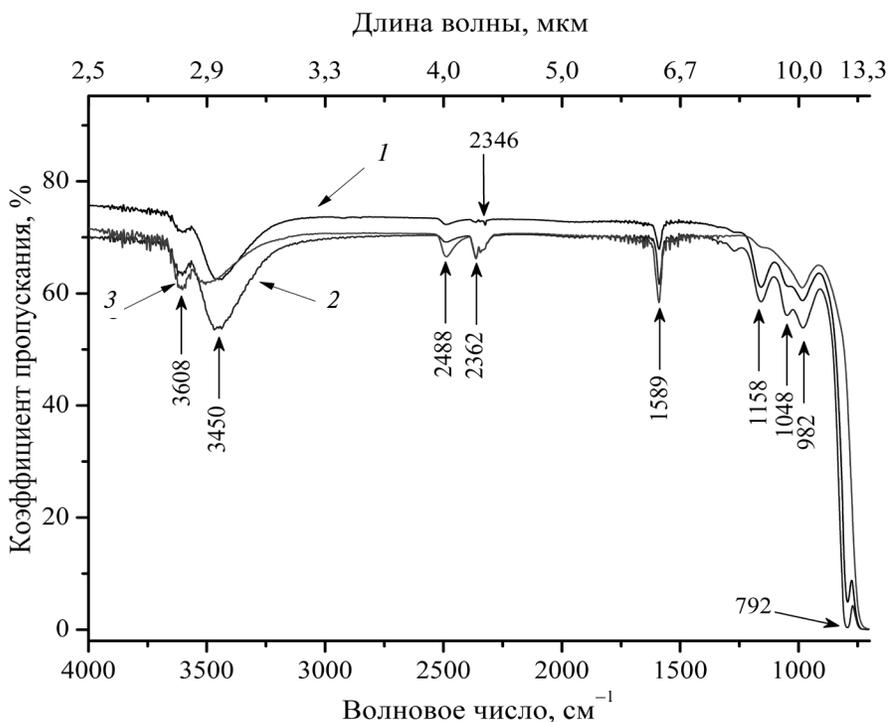


Рис. 1. Спектры пропускания стекол:
1 — As_2S_3 ; 2 — $\text{As}_2\text{S}_3 + 0,5 \text{ масс. \% Cr}$; 3 — $\text{As}_2\text{S}_3 + 1,0 \text{ масс. \% Cr}$

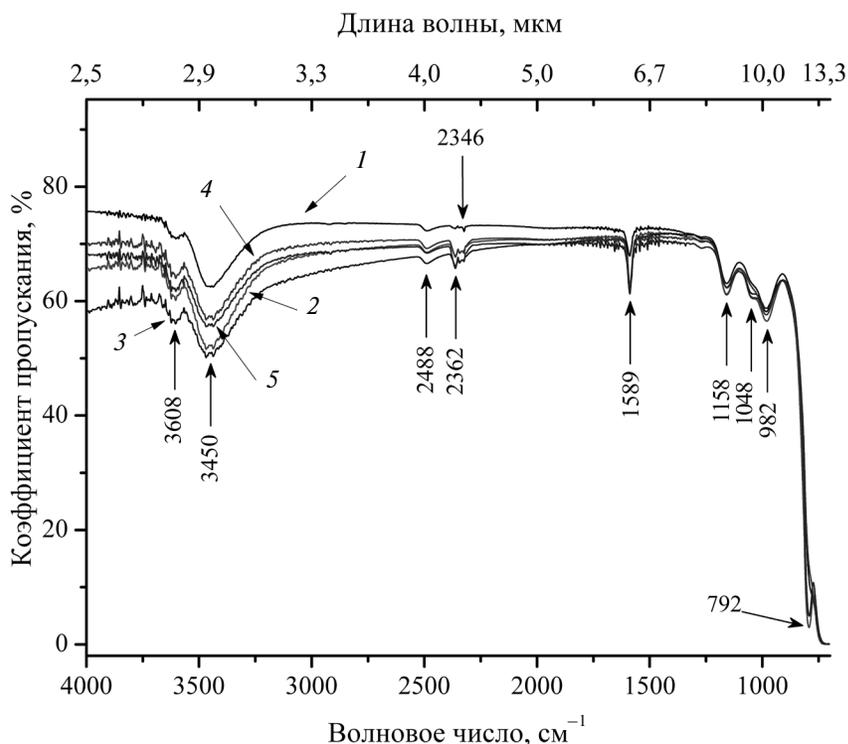


Рис. 2. Спектры пропускания стекол: 1— As_2S_3 ; 2— As_2S_3 + 0,1 масс. % Mn; 3— As_2S_3 + 1 масс. % Mn; 4— As_2S_3 + 2 масс. % Mn; 5— As_2S_3 + 5 масс. % Mn

ИК-колебательная полоса молекулярной воды при $3600\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ — самая интенсивная в спектрах пропускания. В спектре наблюдается полоса поглощения при 2488 см^{-1} , связанная с комплексами $-S-H$, а также пики при 1589 см^{-1} (соответствует молекулярно адсорбированной H_2O), при 1158 см^{-1} (принадлежит сульфоксидным группам), при 1048 и 792 см^{-1} (соответствует разным формам оксида мышьяка). Полоса поглощения при 982 см^{-1} может быть отнесена к связям $As-O$ и/или $As-H$, она имеет относительно слабую интенсивность. Другие исследователи [13, 14] идентифицируют полосу при 982 см^{-1} как колебание связей $As-S$ и/или $S-S$. Двойной пик при 2362 и 2346 см^{-1} обусловлен присутствием молекул CO_2 . Полоса поглощения молекулярного H_2S (2323 см^{-1}) обусловлена наличием атомов структурной сетки ХСП и имеет наименьшую интенсивность. Тем не менее авторы [13] утверждают, что полоса при 2323 см^{-1} соответствует колебательной полосе молекулы CO_2 .

Согласно рис. 1 и 2 интенсивность, спектральная позиция и форма всех полос примесного поглощения ХСП зависит от химического состава стекол, то есть от уровня легирования. В результате легирования стекол хромом или марганцем (0,5 % Cr или 0,1 % Mn) интенсивности полос молекулярно ад-

Полосы поглощения в ИК-спектрах стекол

Состав стекла	Полосы поглощения, см ⁻¹										
	O—H	H ₂ O	S—H	CO ₂	CO ₂	H ₂ S [9] или CO ₂ [14, 15]	H ₂ O	SO ₂	As—O [14, 15]	As—O As—H As—S S—S [14, 15]	AsO ₄
As ₂ S ₃	3601	3450	2488	—	2346	2323	1589	1158	1048	982	792
As ₂ S ₃ + 0,5 % Cr	3608	3451	2488	2362	2344	—	1588	1158	1047	981	793
As ₂ S ₃ + 1 % Cr	3604	3489	2486	2362	2344	—	1589	1159	—	984	—
As ₂ S ₃ + 0,1 % Mn	3608	3451	2488	2362	2342	—	1587	1158	1048	980	792
As ₂ S ₃ + 1 % Mn	3608	3450	2487	2361	2342	—	1587	1159	—	981	—
As ₂ S ₃ + 2 % Mn	3605	3451	2486	2361	2343	2324	1588	1158	—	982	—
As ₂ S ₃ + 5 % Mn	3607	3451	2488	2362	2343	2324	1588	1157	1048	981	792

сорбированной воды при 3450 и 1589 cm^{-1} немного возрастают. Наблюдается также незначительное возрастание интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп при 3601 cm^{-1} для стекол, легированных хромом, но эта полоса остается неизменной для образцов, в состав которых входит марганец. Таким образом, концентрационные изменения групп ОН не согласовываются в обеих ХСП-системах, и можно предположить, что примесные комплексы ОН структурно связаны с атомами серы, относительное содержание которых изменяется с уровнем легирования и природы легирующего элемента [8, 9, 15].

Интенсивность колебательной полосы при 2488 cm^{-1} , обусловленной наличием комплексов $-S-H$, монотонно возрастает с ростом концентрации примеси хрома и практически не зависит от концентрации марганца. Такие особенности полностью соответствуют концентрационным изменениям структурной компактности исследуемых стекол [8]. Уменьшение компактности влечет за собой формирование «свободного объема» в сетке стекла и обуславливает возникновение своеобразных «микропор». Можно допустить, что комплексы $-S-H$ образуются на внутренних поверхностях этих микропор в результате быстрого охлаждения расплава стекла.

Известно, что большинство оборванных S-связей возникают в процессе образования ХСП [4]. Такие связи становятся неактивными или насыщенными на последнем этапе этого процесса. Таким образом, насыщение связей серы происходит не только за счет образования структурных цепочек из атомов серы, но и путем связывания их с атомами водорода. При синтезе ХСП имеет место параллельный процесс насыщения оборванных связей серы атомами кислорода (полоса при 1158 cm^{-1} , относящаяся к SO_2 примеси), адсорбированными из атмосферы или сформированными при высокотемпературном расщеплении H_2O . Другая возможность образования связей $As-O$ (полосы при 1048 cm^{-1} и 792 cm^{-1}) и связей $S-S$ – это встраивание молекул SO_2 в сетку стекла, причем разрывается связь $As-As$ и образуется связь $>As-O-S-O-As<$ [13–15]. Интенсивность пиков, соответствующих связям $As-O$ и $S-S$, возрастает при уменьшении интенсивности полосы SO_2 . Понятно, что эти процессы сравнительно слабые, потому как структурные цепочки стекла замыкаются не полностью, а только частично, образуя мостики между соседними атомами, фрагментами и блоками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные КР-исследований структуры стекол показывают, что они микрогетерогенны (наногетерогенны) и состоят из $As(S)_{3/2}$ и других нестехиометрических молекулярных структурных единиц (As_4S_4 , S_8 , S_n), относительное содержание которых изменяется с уровнем концентрации легирующих примесей марганца и хрома.

В результате проведенных исследований установлено, что стеклообразный As_2S_3 имеет высокое пропускание в области спектра 4000–1000 cm^{-1} , что де-

лает его привлекательным объектом для применения в качестве активных и пассивных составляющих элементов инфракрасных оптических систем. Введение примесей Сг и Мп в ХСП состава As_2S_3 в интервале исследованных концентраций (0,1–5 масс. %) слабо влияет на пропускание в области прозрачности As_2S_3 . Возрастание и/или снижение примесного поглощения зависит от концентрации и природы легирующего элемента. Полученные данные следует учитывать при изготовлении ИК-оптических устройств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Aggarwal I. D., Sanghera I. S. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2002. Vol. 4, № 3. P. 665–678.
2. Andriesh A. M., Iovu M. S., Shutov S. D. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2002. Vol. 4, № 3. P. 631–647.
3. Tolmachov I. D., Stronski A. V. // Optoelectronics and Semiconductor Technics. 2009. Vol. 44. P. 5–23.
4. Venger E. F., Melnichuk A. V., Stronski A. V. Photostimulated processes in chalcogenide vitreous semiconductors and their practical applications. Kiev : Academperiodika, 2007.
5. Sundaran S. K., Johnsen B. R., Schweiger M. I. [et al.] // SPIE Proc. 2004. Vol. 5359. P. 234–246.
6. Paiuk O., Lishchynskyy I., Stronski A. [et al.] // Physics and Chemistry of Solid State. 2011. Vol. 12, № 3. P. 618–62.
7. Gubanova A., Kryskov Ts, Paiuk A. [et al.] // Moldavian J. of Phys. Sciences. 2009. Vol. 8, № 2. P. 178–185.
8. Kavetskyy T. S., Kovalskiy A. P., Pamukchieva V. D., Shpotyuk O. I. // Infrared Physics & Technology. 2000. Vol. 41. P. 41–45.
9. Kavetskyy T. S., Shpotyuk O. I., Dovbeshko G. I. [et al.] // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 2009. Vol. 2. P. 22–25.
10. Handbook of Spectroscopy. Edited by Günter Gauglitz and Tuan Vo-Dinh, 2003. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
11. Roddick-Lanzilotta A. J., McQuillan A. J., Craw D. // Applied Geochemistry. 2002. Vol. 17, № 4. P. 445–454.
12. Sucasaire I. W., Matsuoka M., Lopes K. C. [et al.] // J. Braz. Chem. Soc. 2006. Vol. 17, № 6. P. 1163–1169.
13. Snopatin G. E., Matveeva M. Yu., Butsyn G. G. [et al.] // Inorg. Mater. 2006. Vol. 42, № 12. P. 1388–1392.
14. Snopatin G. E., Shiryaev V. S., Plotnichenko V. G. [et al.] // Inorg. Mater. 2009. Vol. 45, № 13. P. 1439–1460.
15. Kavetskyy T., Golovchak R., Shpotyuk O. [et al.] // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2004. Vol. 6, № 4. P. 1141–1146.

Поступила в редакцию 11.01.2013.