

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ c-Se

О.Г. Гуранич, В.М. Рубіш, П.П. Гуранич

Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ
НАН України, 88000, м. Ужгород, вул. Замкові сходи 4
e-mail.center_uzh@email.uz.ua

Приведені результати досліджень характеру зміни краю фундаментального поглинання склоподібного селену (c-Se) у залежності від умов одержання, температури та гідростатичного тиску. Встановлено, що збільшення тиску і температури приводить до зсуву краю поглинання в область менших енергій. Визначені значення енергетичного положення краю поглинання E_g^α . На кривих $E_g^\alpha \sim f(p)$ невідпалених стекел при певних тисках p_k залежить від температури гомогенізації розплаву і швидкості його охолодження. Зроблені висновки про структуру і структурні зміни в стеклах при дії тиску.

Вступ

Найбільш розповсюдженою некристалічною формою селену, яка має надзвичайно важливе прикладне значення, є склоподібний селен. Він є вихідним матеріалом при виробництві випрямних елементів, варісторів, стабісторів, помножувачів напруги, фотоелементів, відіконів, в електрофотографії. Крім того, селен входить у склад великої кількості бінарних, потрійних та багатокомпонентних стекел, які використовуються в системах запису і обробки оптичної інформації, фотоелектричних перетворювачах енергії, телевізійні і електронній техніці.

Однак, незважаючи на таке широке використання склоподібного селену, велику кількість робіт, присвячених його вивченню, багато теоретичних і прикладних питань залишаються нев'ясненими. До таких питань відноситься проблема відтворюваності фізичних властивостей, відсутні ефективні методи управління ними. На даний час не має одностайної думки про структуру і властивості c-Se. Вважається, що склоподібний стан включає в себе різні форми селену, які відрізняються співвідношенням, розмірами і формою структурних одиниць [1, 2].

Дуже мало даних про вплив режимів одержання (температура перегріву розплаву над лінією ліквідуса, час гомогенізації розплаву і швидкість його охолодження) і зовнішніх чинників (особливо, гідростатичного тиску) на структуру і властивості, в т.ч. і оптичні c-Se та селеновмістких стекел.

В даній роботі приведені результати досліджень характеру зміни краю власного поглинання склоподібного селену в залежності від технологічних режимів одержання, температури та високого гідростатичного тиску.

Експериментальна частина

Склоподібний селен був одержаний з Se марки ОСЧ 17-4 методом вакуумного плавлення (~0,01 Па) у кварцових ампулах від температур гомогенізації (T_h) 620 і 770 К при швидкостях охолодження розплавів (Q) ~0,03, 0,3 і 5 К/с. Час гомогенізації – 12-24 год. періодично розплави перемішувались. Критерієм склоподібного стану були – характерний раковистий злом, відсутність гострих ліній на дифрактограмах і мікрокристалічних включень при спостереженні в поляризаційному мікроскопі.

Енергетичне положення краю поглинання E_g^α визначалось із вимірювань спек-

тальної залежності краю поглинання на рівні поглинання α , який відповідає середині інтервалу $0,3 \leq \alpha d \leq 3$ (d – товщина зразка). При цьому використовувався метод, суть якого полягає у підтримці постійного значення величини пропускання світла зразком на певному рівні поглинання при зміні зовнішньої дії [3]. Це досягається з допомогою зміни у процесі вимірювань довжини хвилі падаючого світла. Спектральне розділення складало не більше 10^{-3} еВ. Баричні залежності краю досліджувались за допомогою трьохвіконної оптичної камери високого гідростатичного тиску. Дослідження проводилися в інтервалі температур 250-300 К і тисків від 0,1 до 350 МПа.

Результати та їх обговорення.

Температурні та баричні дослідження краю поглинання склоподібного селену показали, що у досліджуваних інтервалах температур і тисків та при невисоких рівнях поглинання ($\alpha < 100 \text{ см}^{-1}$) край поглинання має урбахівську форму, а спектральні залежності коефіцієнта поглинання описуються співвідношенням [1]

$$\alpha(h\nu) = \alpha_g \exp\left[\frac{(h\nu - E_g^\alpha)}{W}\right], \quad (1)$$

де W – енергетична ширина краю поглинання (величина, яка є мірою ступеня розупорядкованості структурної сітки скла). Спектральні залежності краю поглинання склоподібного селену, типові для всіх досліджених нами матеріалів, наведені на рис.1 і 2. Слід відмітити, що урбахівську форму край поглинання досліджених стекол має і при $\alpha > 100 \text{ см}^{-1}$ [4, 5].

З рис. 1 і 2 видно, що із збільшенням температури і тиску край поглинання зсувається в область менших енергій. При цьому баричний зсув проходить без зміни нахилу краю поглинання. Визначені при $p=0,1$ МПа значення енергетичного положення краю поглинання E_g^α (ширина псевдозабороненої зони) склоподібного селену, одержаного в

різних режимах, знаходяться в межах 1,68 – 1,82 еВ.

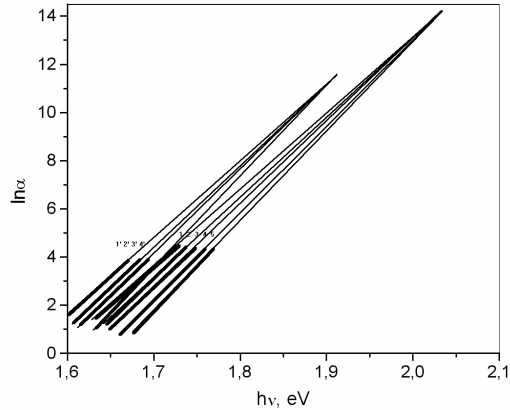


Рис.1. Спектральні залежності $\ln \alpha$ для склоподібного Se ($T_h=770$ К, $Q=0,03$ К/с) при $P=0,1$ МПа (1–5) і $P=300$ МПа (1'–4'). Температура, К: 1, 1' – 293; 2, 2' – 283; 3, 3' – 273; 4, 4' – 258; 5 – 255

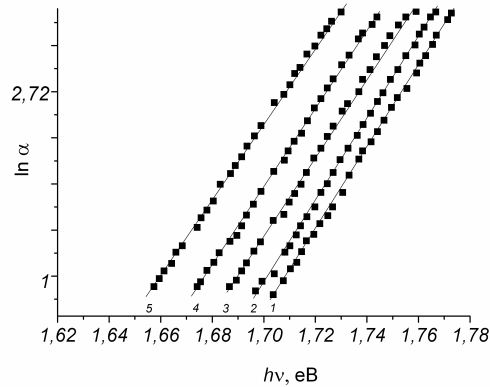


Рис.2. Спектральні залежності $\ln \alpha$ для склоподібного Se ($T_h=620$ К, $Q=0,3$ К/с) при $T=293$ К. Тиск, МПа: 1-0,1; 2-50; 3-125; 4-200; 5-300

Температурна зміна краю поглинання досліджених стекол описується експоненціальною залежністю [6]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[\frac{\sigma^*(T)}{kT}\right](h\nu - E_0), \quad (2)$$

де α_0 , E_0 , $\sigma^*(T)$ – параметри співвідношення Урбаха. Для склоподібного селену, одержаного охолодженням розплаву від 770 К із швидкістю 0,03 К/с при $p=0,1$ МПа точка збіжності залежностей $\ln \alpha(h\nu)$ знаходиться при значенні $\ln \alpha_0=14.5$ (рис. 1). Цьому зна-

ченню відповідає величина $E_0=2,0$ еВ. Умовно E_0 може бути співставлена з шириною псевдозабороненої зони при $T=0$ К. Зміна тиску приводить до зміщення точки збіжності у область менших енергій при одночасному зменшенні $ln\alpha_0$. Аналіз залежності $\sigma^*(T)$ показав, що із ростом температури провідність σ^* зростає і добре апроксимується формулою [6]

$$\sigma^*(T) = \sigma_0^* \frac{2kT}{h\nu_0} \ln \frac{h\nu_0}{2kT}. \quad (3)$$

Тут σ_0^* - константа, яка характеризує силу електрон-фононої взаємодії; $h\nu_0$ – енергія ефективного фонона, який формує край поглинання. Значення σ_0^* для склоподібного Se одержаного в різних режимах складають 0,50 – 0,60. Знайдені значення $\sigma_0^* < 1$ свідчать на користь переважання у формуванні

краю поглинання електрон – фононої взаємодії.

З ростом тиску для всіх досліджених стекел як E_g^α , так і E_g^* , зменшуються [4]. Залежність E_g^α від p може бути описана виразом

$$E_g^\alpha(p, T_k) = E_g^\alpha(0, T_k) + \left(\frac{\partial E_g^\alpha}{\partial p}\right)_T p, \quad (4)$$

де $T_k - 293$ К; $(\partial E_g^\alpha / \partial p)_T$ – коефіцієнт баричної зміни ширини псевдо забороненої зони. Однак, на ізоабсорбційних кривих ($E_g^\alpha \sim f(p)$) деяких стекел, при певних тисках p_k спостерігається злом (рис.3). Величина p_k залежить від умов одержання стекел. В області критичних тисків змінюється і коефіцієнт баричного зсуву краю поглинання dE_g^α / dp (табл.1).

Таблиця 1. Залежності параметрів краю поглинання склоподібного Se від гідростатичного тиску і умов одержання

T _h , К	Q, К/с	E_g^α , еВ	$\partial E_g^\alpha / \partial P$ еВ/ГПа	$\partial E_g^\alpha / \partial P$ еВ/ГПа	P _к , МПа
		P=0,1 МПа	P < P _к	P > P _к	
620	0.3	1.750	0.167	-	-
770	0.03	1.695	0.045	0.09	230
	0.3	1.690	0.060	0.10	240
	5	1.685	0.100	0.15	250

Подібні результати були одержані і при вивченні стекел систем Sb-Se [5] та As-S-Se [7]. З ростом тиску край поглинання цих матеріалів зміщується у довгохвильову область. В область менших енергій зсувається край поглинання і при збільшенні вмісту сурми у складі стекел Sb_xSe_{1-x} . Зменшення оптичної щільності викликане структурною перебудовою при переході від Se до Sb_2Se_3 . Нахил краю при цьому зростає, що свідчить про упорядкування структурної сітки стекел. Значення E_g^α стекел з вмістом Sb до 15 ат. % , визначені при атмосферному тиску, знаходяться в межах

1,60-1,68 еВ. Зміна нахилу баричних залежностей енергетичного положення краю поглинання E_g^α спостерігається в інтервалі тисків 160-170 МПа. Для значень $x=0.05, 0.10$ і 0.15 величина p_k складає $\sim 170, 167$ і 163 МПа, відповідно. Для $p < p_k$ коефіцієнти баричного зсуву краю поглинання цих же стекел рівні $-0.06, -0.07$ і -0.065 еВ/ГПа. Значення ж dE_g^α / dp в області тисків $p > p_k$ у 1.5-2 рази більше.

Порівняно низькі величини p_k виявлені у невідпалених стеклах системи As-S-Se [5, 7]. Наприклад, для невідпаленого скла $As_{40}S_{50}Se_{10}$ значення p_k складає ~ 70 МПа,

коефіцієнт $(\partial E_g^\alpha / \partial p)_T = -0,070$ еВ/ГПа при $p < p_k$ і $-0,112$ еВ/ГПа при $p > p_k$. З ростом вмісту Se у складі стеклоподібних величина p_k зменшується, що може свідчити про більшу ступінь упорядкованості їх структури.

Така поведінка оптичних параметрів може бути обумовлена частковою зміною структури стеклоподібних або, що більш ймовірно, зменшенням в них кількості і об'єму мікропорожнин під впливом високого гідростатичного тиску.

Це припущення цілком виправдане, оскільки об'єм (або кількість) мікропорожнин в селеномістких стеклах значний [2, 8-10]. При цьому кількість мікропорожнин найбільша у стеклах, одержаних в більш жорстких умовах, тобто від великих температур розплаву і при великих швидкостях охолодження. У цьому випадку «заморожується» структура розплаву. Розплав же Se, температура якого значно більша температури плавлення, містить значну кількість молекул Se_8 [1]. Відповідно, значною є концентрація цих молекул і в склоподібному Se, а також в стеклах системи Sb-Se, які можна одержати тільки в умовах жорстокого гартування розплаву [9, 11].

При збільшенні тиску до $p = p_k$ можливий розрив цих кільцеподібних структурних одиниць (Se_8) з утворенням конфігурацій, які відповідають фрагментам ланцюгів Se_n . Такі перетворення супроводжуються ущільненням скла за рахунок схлопування мікропорожнин і, відповідно, зменшенням енергетичного положення краю поглинання E_g^α . Звідси випливає, що чим більший об'єм мікропорожнин і, відповідно, більша розупорядкованість структурної сітки скла, тим більшим є значення критичного тиску p_k (табл.1). Найбільше значення p_k (250 МПа) виявлене для склоподібного Se,

Література

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. – 556 с.

одержаного в найбільш жорстких умовах ($T_h = 770$ К і $Q = 5$ К/с). Для стеклоподібних величини p_k значно нижчі,

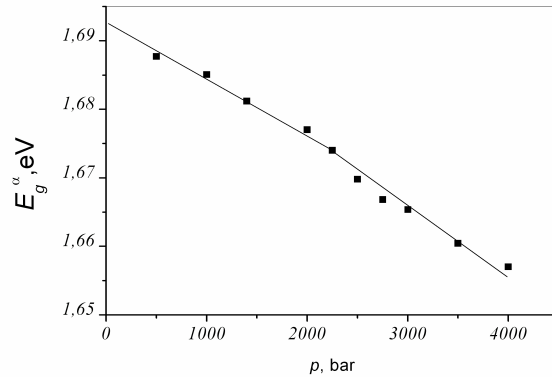


Рис.3. Залежність E_g^α від тиску для склоподібного Se ($T_h = 770$ К, $Q = 0,03$ К/с)

що свідчить про більшу упорядкованість їх структури. При збільшенні вмісту сурми у складі стеклоподібних відбувається перехід від одновимірної, переважно ланцюжкової структури Se, до випадкової двовимірної структури Sb_2Se_3 [11]. Цей перехід супроводжується значним зменшенням об'єму мікропорожнин V_h .

ВИСНОВКИ.

Спектральна залежність коефіцієнта поглинання склоподібного селену в області краю фундаментального поглинання описується правилом Урбаха.

При збільшенні температури і тиску край поглинання с-Se зсувається у довгохвильову область. При цьому баричний зсув проходить без зміни нахилу краю поглинання. Злом на ізоабсорбційних кривих $E_g^\alpha \sim f(p)$ невідпалених стеклоподібних структурними перетвореннями із зменшенням об'єму мікропустот у матриці стеклоподібних.

2. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 255 с.

3. Герзанич Е.И., Гуранич П.П., Сливка А.Г., Шуста В.С., Гурзан М.И., Кедюлич В.М. Барическая зависимость края фундаментального поглощения в области фазовых переходов собственных сегнетоэлектриков типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Изв. вузов, Физика. - 1997. – №8. – С.82–85.
4. Рубіш В.В., Гуранич О.Г., Рубіш В.М., Штець П.П., Семак Д., Герзанич О.І. Вплив умов одержання і гідростатичного тиску на край фундаментального поглинання склоподібного селену // Мат. II Міжнар. наук. конф. «Фізика неупорядкованих систем». – Львів, Україна, 2003. – С.77-78.
5. Мукаїло О.А., Гуранич О.Г., Рубіш В.М., Гасинетс С.М., Рубіш В.В., Риган М.Ю., Гуранич Р.Р. Influence of preparation conditions and hydrostatic pressure on the optical properties selenium-containing glasses // Abstr. Intern. conf. of physical chemistry ROMPHYSICHEM -12. – Bucharest, Romania, 2006. – P.190.
6. Шуста В.С., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П., Бобела В.А. Урбаховское поведение края поглощения сегнетоэлектрических кристаллов $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$ // Укр. физ. журн., 1992. – Т.37, №4. – С.561-565.
7. Rubish V.M., Guranich O.G., Shtets P.P., Rubish V.V., Shchurova T.N., Savchenko N.D., Perevuznik V.P., Guranich P.P. Preparation conditions and hydrostatic pressure effect on fundamental absorption edge for As-S-Se glasses // Abstr. III Intern. Conf. on Optoelectronic Information Technologies "Photonics-Ods 2005". – Vinnytsa, Ukraine, 2005. – P.185.
8. Штець П.П., Рубіш В.М., Биланич В.С., Якимчук М.Н., Туряница И.Д. Стеклообразование и физико-химические свойства стекол в системе сурма-селен // В сб.: «Получение и свойства сложных полупроводников». – К.: УМК ВО, 1991. – С.132–139.
9. Рубіш В.М., Штець П.П., Рубіш В.В. Здатність до склоутворення і властивості стекол у системі Sb-Se // Журн. фіз. досліджень, 2003. – Т.7, №3. – С.324–329.
10. Гуранич О.Г., Рубіш В.В., Гадьмаші З.П., Горват Ю.А., Дуркот М.О., Павлишинець Т.В., Микуланинець О.С., Пісак Р.П., Штець П.П. Діаграми „властивість-склад” і структура стекол в системі $\text{As}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$. Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. – 2004. – №15. – С.170–174.
11. Shtets P.P., Rubish, V.V., Malesh V.I., Rubish V.M., Semak D.G. Peculiarities of preparation and properties of glassy antimony chalcogenides // J. Optoelectronics and Advanced Mat., 2002. – V.4, №1. – P.159–162.

OPTICAL PROPERTIES OF g-Se

O.G. Guranich, V.M. Rubish, P.P. Guranich

Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording NASU, 88000
Uzhgorod, 4 Zamkovi Skhody Str.
e-mail.center_uzh@email.uz.ua

The results of the investigation absorption edge on preparation conditions, temperature and hydrostatic pressure for glassy Se (g-Se) are reported. The increase in pressure and temperature results in the shift of the absorption edge towards smaller energies. The energy positions of the absorption edge E_g^α determined at the pressure of 0,1 MPa depend on the preparation condition. For unannealed glasses at certain pressure pk a sharp curve is observed on $E_g^\alpha \sim f(p)$ curves. The pk value is dependent on the melt homogenization temperatures and cooling rates. Conclusions about the structure and structural changes in glasses under pressure action have been reached.