

СИНТЕЗ И ИЗСЛЕДВАНЕ СТРУКТУРАТА НА ОБЕМНИ ХАЛКОГЕНИДНИ СЪКЛА

Ани Стоилова

Химикотехнологичен и металургичен университет, София
e-mail: ani_st@web.de

Абстракт

Цел на проведеното изследване е получаването на обемни образци от системата Ge-Se-In, от които на по-късен етап да бъдат отложени аморфни тънки слоеве, за да се изследва възможността за осъществяването на оптичен запис на информация в тях.

Ключови думи: халкогенидни съкла, структура, аморфни тънки слоеве, оптичен запис на информация.

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Метал-съдържащите халкогенидни съкла намират приложение в разнообразни сфери, но възможността за използването им при осъществяването на холографски запис на информация в днешно време може би е най-перспективна за тяхната комерсиализация. Технологията за холографски запис на информация се характеризира освен с възможността за огромен капацитет за съхранение на данни и с други предимства, като например значително по-високите скорости при трансфер на данни от тези на сегашните оптични устройства, относително голямата трайност на съхранената информация и високото ниво на защита на съдържанието [1].

2. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Цел на проведеното изследване е получаването на сложни тройни халкогенидни съкла от системата Ge-Se-In и изследване на тяхната структура. От така получените обемни съкла на по-късен етап от изследването на тези материали ще бъдат отложени тънки слоеве, за да се изследва възможността за осъществяването на холографски запис на информация в тях.

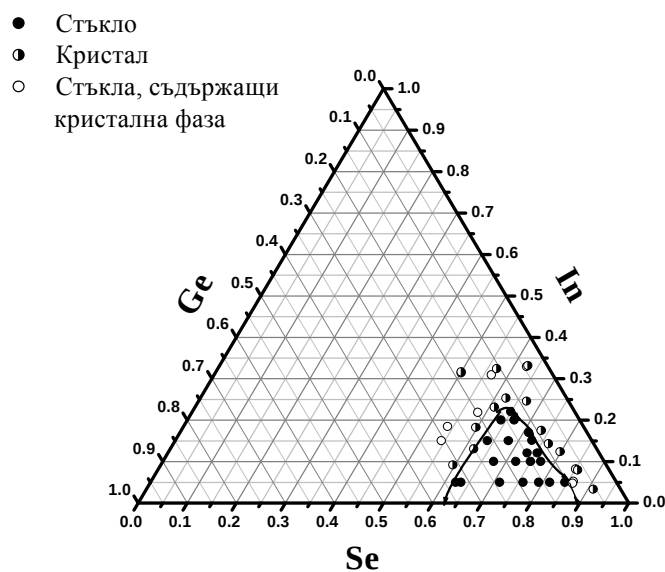
3. МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

За получаването на обемните образци от системата Ge-Se-In със състав $(\text{GeSe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{In}_x$, където $x=0; 5; 10; 15; 20$ мол. ч. в %, е приложен методът на директния еднотемпературен синтез в затворен обем.

Табл. 1: Състав на синтезираните обемни образци

№	Състав, мол. ч. в %
1.	$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$
2.	$\text{Ge}_{19}\text{Se}_{76}\text{In}_5$
3.	$\text{Ge}_{18}\text{Se}_{72}\text{In}_{10}$
4.	$\text{Ge}_{17}\text{Se}_{68}\text{In}_{15}$
5.	$\text{Ge}_{16}\text{Se}_{64}\text{In}_{20}$
6.	$\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$
7.	$\text{Ge}_{16}\text{Se}_{79}\text{In}_5$
8.	$\text{Ge}_{15}\text{Se}_{75}\text{In}_{10}$
9.	$\text{Ge}_{14}\text{Se}_{71}\text{In}_{15}$
10.	$\text{Ge}_{13}\text{Se}_{67}\text{In}_{20}$
11.	$\text{Ge}_{14}\text{Se}_{86}$
12.	$\text{Ge}_{14}\text{Se}_{81}\text{In}_5$
13.	$\text{Ge}_{13}\text{Se}_{77}\text{In}_{10}$
14.	$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{73}\text{In}_{15}$
15.	$\text{Ge}_{11}\text{Se}_{69}\text{In}_{20}$

Съставът на синтезираните обемни образци, е избран съобразно границата на областта на стъклообразуване в изследваната система представен на фиг. 1, съгласно експериментални резултати на Миткова-Бончева [2], според които стъкло в системата се получава при добавянето на индий до 23 мол. ч. в %.



Фиг. 1: Област на стъклообразуване в системата Ge-Se-In, определена от Миткова-Бончева [2]

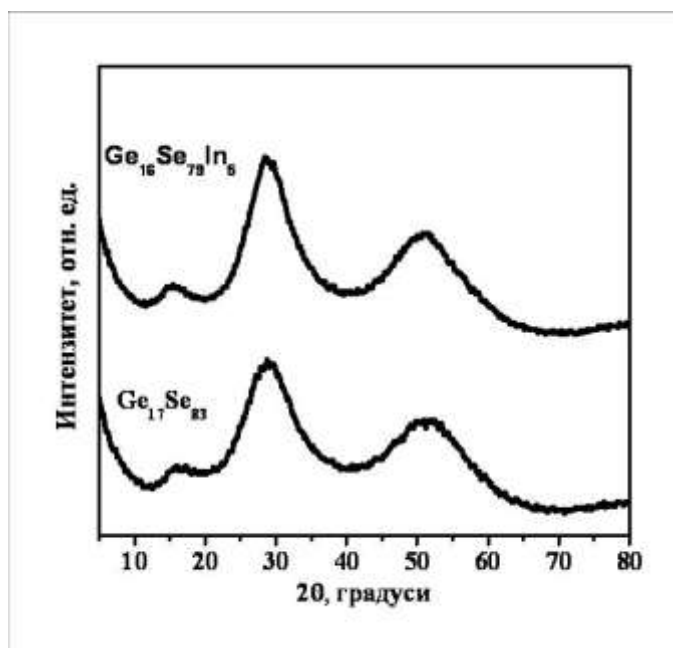
4. РЕЗУЛТАТИ

Анализът на структурата и химичния състав на синтезираните обемни материали от системата Ge-Se-In е необходим, тъй като те са изходна база за получаването на тънки аморфни слоеве, използвани за осъществяването на холографски запис на информация. За изучаване състава и структурата на синтезираните обемни материали са използвани методи като рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, раманова спектроскопия, сканираща електронна микроскопия, абсорбционна рентгенова спектроскопия, неутронография и други.

Методът на рентгеновата дифракция е приложен за изследване структурата на синтезираните обемни образци от системата Ge-Se-In, със състав посочен в таблица 1. От обемните образци са приготвени фино стрити прахови проби. Изходните рентгенограми са получени при стайна температура, за време 480 s, при постоянна скорост на сканиране и ъгъл на отражение θ в интервала $5\div 80^\circ$ със стъпка $0,2^\circ$. Рентгенограмите са снети с помощта на рентгенов дифрактометър "APD-15 2139 Phillips" с геометрия θ - 2θ Bragg-Brentano, използващ CuK_α с Ni филтър като източник на рентгеново лъчение и графитен монохроматор за отразените лъчи.

При прилагане на метода на рентгеновата дифракция анализираният образци се дефинират като стъкла, ако в дифрактограмите липсват забележими дифракционни пикове, а се наблюдава широко хало при малките ъгли, което е указание за липса на далечен порядък в структурата. Състави, в чиито спектри присъстват върху халото слаби кристални пикове се класифицират като стъклокристални образци.

На фиг. 2 са представени рентгенограмите на два от синтезираните обемни образци. Снетите дифрактограми и на останалите образци показват, че синтезираните материали от трите изследвани сечения на системата Ge-Se-In са рентгенографски аморфни.



Фиг. 2: Рентгенограми на обемни образци от изследваната система

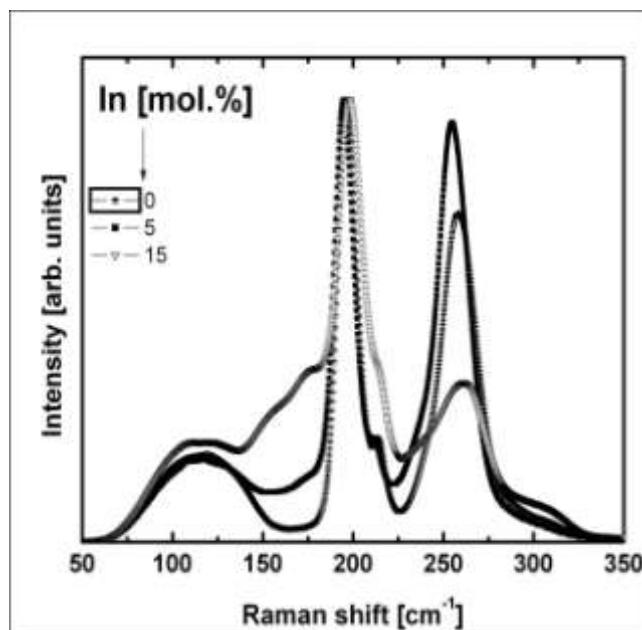
Рамановите спектри са получени в областта $25\div 40\cdot 10^{-6}$ m в режим на отражение (фиг. 3). Изследването е проведено с помощта на Раман-спектрометър „FRA 106/S, „Bruker“ със стандартна геометрия, източник на светлина HeNe лазер, с дължина на вълната $314\div 457\cdot 10^{-9}$ m и изходна мощност на снопа $250\cdot 10^{-3}$ W. Сигналът се улавя с помощта на охладени Ge и InGaAs детектори, притежаващи висока чувствителност и малък шум в близката инфрачервена област.

Интерпретацията на получените Раманови спектри е направена чрез сравняването им с Раманови спектри на бинарната система Ge-Se и тройната система Ge-Se-Me (Me=Ga, Sb, B, Ag, As). На всички спектри се наблюдават три силно изразени пика приблизително при 117, 200 и 261 cm^{-1} .

Пикът при 117 cm^{-1} се свързва със селенови атоми, подредени във верига [4].

Пикът при 200 cm^{-1} се отнася за връзка Ge-Se и тетраедрична структура $\text{GeSe}_{4/2}$ [4]. При $\alpha\text{-GeSe}$ този пик е при 208 cm^{-1} , а за GeSe_2 при 213 cm^{-1} . Индият се внедрява в селеновите вериги.

Пикът при 261 cm^{-1} се определя от селенови атоми, подредени в осем атомни селенови пръстени [5].



Фиг. 3: Раманови спектри на обемни образци от системата $(\text{GeSe}_6)_{100-x}\text{-In}_x$, $x=5; 15$ мол. ч. в %.

Резултатите от проведените анализи показват, че синтезираните материали от трите изследвани сечения на системата Ge-Se-In са рентгенографски аморфни, с основна структурна единица $\text{GeSe}_{4/2}$. Възможните връзки в стъклата са: Ge-Se, In-Se и Se-Se.

При описване структурата на аморфните материали се налага определяне на координатите на всеки атом, поради отсъствието на симетрия и периодичност от далечен порядък, което за реален образец е невъзможно. Извеждането на структурата на дадено

некристално твърдо тяло се осъществява най-вече на базата на модели, основаващи се на резултатите от дифракционните, спектроскопските и микросондовите експериментални методи, а през последните години и въз основа на компютърно моделирани структури. Компютърното моделиране чрез симулации на структурите използва координати на атомите или електроните за извършване на изчисленията и позволява да се сравнят експерименталните резултати с теоретичните модели. По тази причина понастоящем то играе все по-важна роля в структурния анализ на материалите.

По-нататъшните изследвания включват отлагането на тънки аморфни слоеве от синтезираните обемни материали от системата Ge-Se-In чрез вакуумно-термично изпарение, анализ на състава и структурата на получените кондензати, изследване на кинетиката на изпарение и кондензация, изучаването на повърхностните и механичните отнасяния на слоевете, изследване на оптичните свойства на тънките слоеве и възможността за осъществяването на оптичен запис на информация в тях.

5. ИЗВОДИ

От направените до момента изследвания върху стъклообразните материали от системата Ge-Se-In може да се заключи, че структурата на синтезираните масивни образци е изградена от мрежа, съставена от структурни единици тетраедричен $\text{GeSe}_{4/2}$ и пирамидален $\text{InSe}_{3/2}$, свързани с допълнителни атоми Se, а останалите атоми Se са свързани в спирални вериги $\text{SeSe}_{2/2}$ и осематомни пръстени Se_8 . Добавянето на In води до "омрежване" структурата на стъклото, броят на дефектните връзки нараства, както в процеса на застъкляване, така и при облъчване със светлина с дължина на вълната, близо до края на собствено поглъщане, което е важна структурна предпоставка за фотоиндуцираните изменения в стъклата, които са основа за осъществяване на оптичен запис на информация в тях.

Достоверността на направените предположения за реалната структура на синтезираните стъклообразни материали от системата Ge-Se-In е възможно да се провери чрез компютърно моделиране. За целта се планира да бъде използвана програмата RMCPP, базирана на метода Reverse Monte Carlo.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fritzsche H., Insulating and semiconducting glasses, ed. P. Boolchand, World Scientific, Singapore, 1999.
2. Bonchewa-Mladenowa Z., Mitkova M. I., Ivanova Z. G., Einige Untersuchungen ueber die glasartigen Phasen im System Ge-Se-In, Bericht der bulgarischen Akademie der Wissenschaft, Band 26 № 5, 1973.
3. Крисчън Г., О' Рейли Д., Инструментален анализ, изд. Климент Охридски, София, 1998.

4. Qu T., Georgiev D. G., Boolchand P. and Micoulaut M., Materials Research Society, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 754, 2003.
5. Takeshi U, Fumiaki A., Osamu U., Yasuo K., Toshio N. and Masaki S., Structure Changes during Amorphization of Ge–Se Alloys by Mechanical Milling, Materials Transactions, Vol. 44, No. 3 (2003) pp. 344 to 350.