АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXIII 1977 Вып. 6

УДК 666.1:535.343.2

ОПТИЧЕСКИЕ И АКУСТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Hg — As — S — I

В. С. Герасименко, И. Д. Турянница, В. В. Химинец, В. В. Цитровский

Описаны режимы синтеза оптически однородных стекол системы Hg — As — S — I. Исследованы оптические и акустооптические параметры полученных стеклообразных сплавов. Обсуждаются их зависимости от состава по разрезам AsSI — x и As_2S_3 — x (где x – Hg, HgI, HgI_2). Показано, что ширина запрещенной зоны стекол уменьшается, а их показатель преломления и коэффициент акустооптического качества возрастают с увеличением концентрации Hg, HgI, HgI_2 в составе стеклообразных сплавов по исследованным разрезам. Методами колебательной спектроскопии установлено, что структурное строение стекол системы Hg — As — S — I определяется структурой бинарного As_2S_3 и тройного AsSI соединений стеклообразователей.

Известно [1], что коэффициент акустооптического качества многих стеклообразных материалов находится в прямой зависимости от их плотности. В частности, было показано [2], что введение ртути в стеклообразный трисульфид мышьяка существенным образом улучшает его акустооптические параметры. Для поисков высокоэффективных халькогенидных акустооптических материалов с целенаправленно изменяемыми физико-химическими параметрами нами было исследовано стеклообразование в четверной системе Hg—As—S—I [3]. Ниже приводятся результаты изучения акустооптических и оптических свойств стекол этой системы.

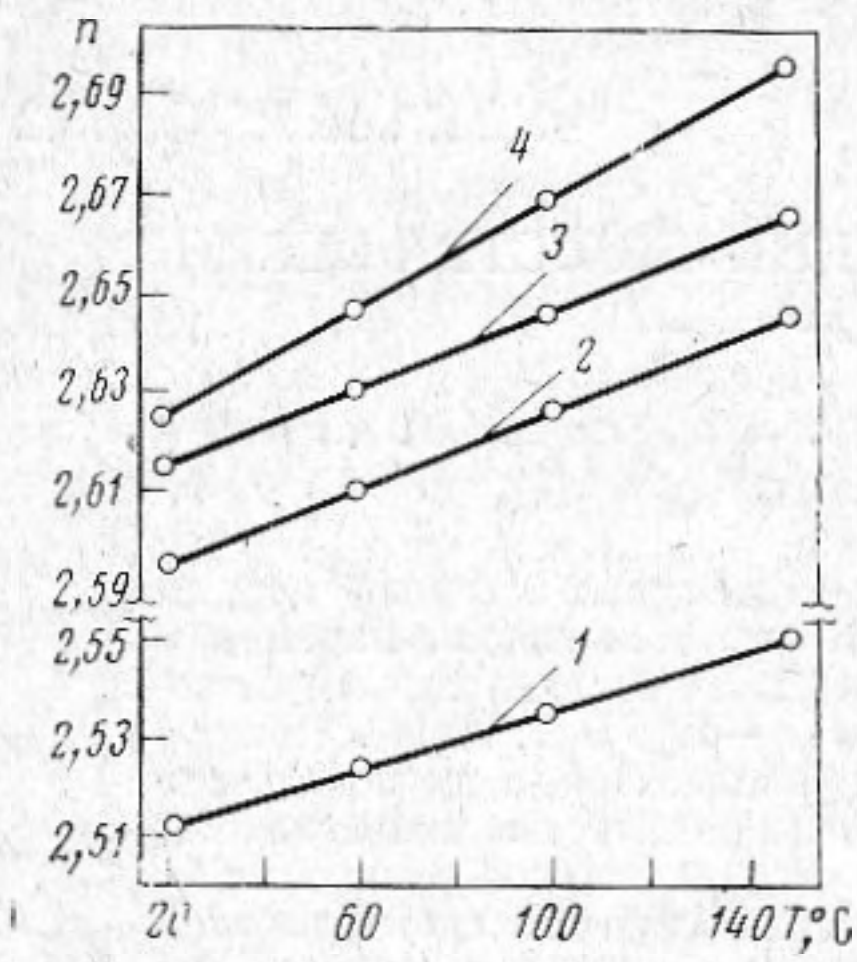
Синтез четверных сплавов осуществляется непосредственным сплавлением элементарных компонент высокой степени чистоты (примеси составляли не более 10^{-4} ат.%) в откачанных до 10^{-3} *тор* кварцевых ампулах. Вначале проводилось нагревание шихты со скоростью 50 *град/час* до 200° С с последующей выдержкой ее при этой температуре в течение 5 *час*. На первом этапе свободные сера и иод вступали в реакцию с мышьяком, образуя сульфиды и иодиды. Второй этап — нагревание со скоростью 200 *град/час* до 750° С и выдержка их при этой температуре в течение 10 *час*. Непосредственно на этом этапе происходит синтез четверных сплавов. Для получения стекла расплав охлаждался до комнатной температуры со скоростью ~300 *град/час*. При изготовлении образцов были проведены коноскопические исследования распределения остаточных механических напряжений в синтезированных слитках стекол и по семейству изостат определены их наиболее однородные области [4]. Из этих областей вырезались образцы размерами 10×10×10 *мм*^{3}, грани которых были отполированы. Измерения затухания и скорости распределения ультразвуковых колебаний проводились методом дифракции когерентного оптического излучения на ультразвуковых волнах в образце. В этом случае для скорости V и коэффициента затухания α ультразвуковых колебаний справедливы соотношения

$$(1)\qquad V=f\lambda/2\sin\theta,\qquad (2)\qquad \alpha=\frac{10}{X_1-X_2}\lg\frac{I_{X_2}}{I_{X_1}},$$

где λ — длина волны когерентного излучения; f — частота ультразвуковых колебаний; θ — внешний брегговский угол; X_1 и X_2 — точки на образце вдоль волнового вектора акустической волны, в которых происходит дифракция, а I_{X_1} и I_{X_2} — соответствующие им интенсивности дифракционного максимума первого порядка. Акустооптическая добротность M_2 измерялась методом Диксона — Коэна [5] и находилась из соотношения

$$M_2 = M_{2э}\left(\frac{I_{1X}I_{2X}}{I_{1э}I_{2э}}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $M_{2э}$ — акустооптическая добротность эталона (плавленого кварца), $I_{1э}$, $I_{2э}$ и I_{1X}, I_{2X} — интенсивность света в эталоне и исследуемом образце, рассеянного на ультразвуковой волне, распространяющейся соответственно из образца в эталон и обратно.



Фиг. 1. Температурные зависимости показателя преломления стекол системы Hg — As — S — I; 1 — $(As_2S_3)_{0,96}(HgI_2)_{0,04}$, 2 — $(As_2S_3)_{0,94}\cdot(HgI_2)_{0,06}$, 3 — $(As_2S_3)_{0,96}Hg_{0,04}$, 4 — $(As_2S_3)_{0,94}Hg_{0,06}$

Результаты акустооптических измерений приведены в табл. 1. Стекла системы Hg—As—S—I обладают существенно большими значениями M_2, чем Ag_3AsS_3 и CdS. Преимущество исследованных материалов состоит также в слабой зависимости скорости распространения ультразвука от температуры. Интересно отметить, что, несмотря на существенный рост коэффициента преломления четверных стекол (который определялся методом призмы на длине волны He—Ne лазера) с увеличением температуры (фиг. 1), интенсивность первого дифракционного максимума уменьшается. Объяснить причину этого явления можно термическим уменьшением упругости исследуемого материала, что приводит к увеличению затухания ультразвуковых колебаний в образце и снижению эффективности дифракции в нем когерентного излучения.

Таблица 1

Акустооптические параметры стекол системы

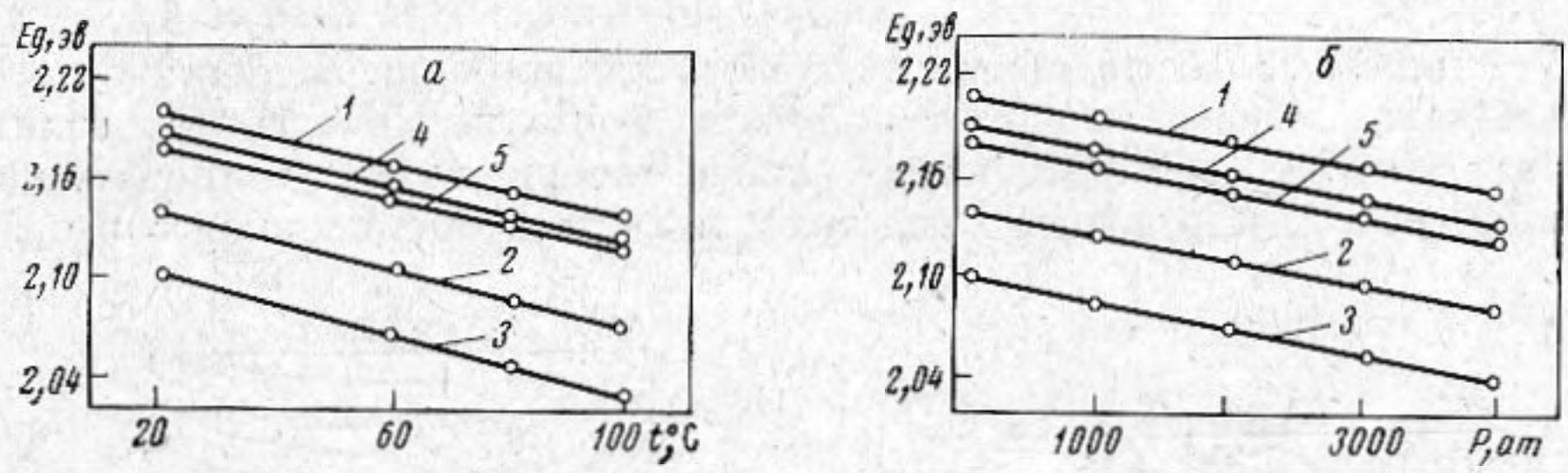
Состав	$V\cdot10^{-5}$, *см/сек*	M_2, отн. пл. кварца	α, *дб/см*	$n_{20°C}$ $\lambda=0,633$ *мкм*
$(As_2S_3)_{0,96}(HgI_2)_{0,04}$	2,38	295	5,0	2,51
$(As_2S_3)_{0,94}(HgI_2)_{0,06}$	2,36	306	6,0	2,59
$(AsSI)_{0,94}(HgI_2)_{0,06}$	2,25	380	6,5	2,70
$(As_2S_3)_{0,96}Hg_{0,04}$	2,30	320	4,0	2,61
$(As_2S_3)_{0,94}Hg_{0,06}$	2,28	360	5,5	2,62

Существенным требованием к акустооптическим материалам является стабильность к тепловым воздействиям. Температурные зависимости края собственного поглощения стекол Hg—As—S—I исследовались только в интервале от 20 до 100° C, так как дальнейшее повышение температуры могло привести к размягчению и деформации образцов. На фиг. 2, *а* представлены температурные зависимости ширины запрещенной зоны некоторых стекол системы Hg—As—S—I. Там же (фиг. 2, *б*) приведены зависимости величины E_g от давления.

Абсолютное значение коэффициентов dE_g/dT и dE_g/dP возрастает с увеличением в составе четверных стекол содержания иода и ртути. Однако

объяснить подобную зависимость только с точки зрения изменения их структуры с изменением состава не представляется возможным.

Инфракрасные спектры пропускания в диапазоне 33—400 $см^{-1}$ исследовались на двухлучевом спектрофотометре FIS-3, при этом порошок стеклообразного сплава запрессовывался в горячий полиэтилен при температуре 110° С (эффективная толщина образцов лежала в пределах 5—10 *мкм*).



Фиг. 2. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны стекол системы Hg — As — S — I (*а*): *1* — $(As_2S_3)_{0,96}(HgI_2)_{0,04}$, *2* — $(As_2S_3)_{0,94}(HgI_2)_{0,06}$, *3* — $(AsSI)_{0,94}\cdot(HgI_2)_{0,06}$, *4* — $(As_2S_3)_{0,96}Hg_{0,04}$, *5* — $(As_2S_3)_{0,94}Hg_{0,06}$; зависимость ширины запрещенной зоны от гидростатического давления Hg — As — S — I (*б*)

Исследование этих спектров в системе Hg—As—S—I показало, что введение ртути в соединение As_2S_3 не приводит к существенному изменению колебательного спектра трисульфида мышьяка. Наиболее интенсивная полоса поглощения с максимумом вблизи 320 $см^{-1}$ (фиг. 3), характерная для пирамидальных связей As—S, в стеклообразном As_2S_3 остается без каких-либо заметных изменений при введении в него до 10 ат.% ртути.

Следует заметить, что полосы поглощения, характерные для взаимодействия атомов иода с атомами ртути (HgI, HgI_2) и мышьяка (AsJ_3), в колебательном спектре четверных стекол не проявляются. Максимум наиболее интенсивной полосы поглощения пирамид $AsS_{3/2}$ остается вблизи 320 $см^{-1}$ даже при повышении концентрации HgI в составе четверного стекла до 10 мол.%, хотя при этом сама полоса становится более размытой. Аналогичная ситуация имеет место при введении ртути и ее иодидов в стекла на основе тройного соединения AsSI. Все четверные сплавы сохраняют характерный для стеклообразного AsSI (фиг. 4) спектр пропускания. Отметим, что по данным инфракрасной спектроскопии добавление 8 мол.% HgI_2 к стеклообразному Ag_2S_3 приводит к появлению в колебательном спектре полосы поглощения с максимумом около 380 $см^{-1}$, что указывает на начало образования в таком сплаве включений кристаллической фазы, обнаруживаемых просмотром в оптический микроскоп. Эти данные хорошо согласуются с размерами области стеклообразования в системе Hg—As—S—I, установленными методом ДТА [3]. Таким образом, введение определенного количества ртути и иода в бинарное As_2S_3 и тройное AsSI соединение не приводит к изменению инфракрасных спектров и характера структуры исследуемых сплавов. Это свидетельствует об отсутствии в стеклах Hg—As—S—I структурных изменений, способных объяснить трансформацию $(\partial E_g/\partial P)_T$ и $(\partial E_g/\partial T)_P$ во всем диапазоне их состава. Используя данные о величинах $(\partial E_g/\partial P)_T$ и $(\partial E_g/\partial T)_P$, можно определить значение деформационного потенциала запрещенной зоны, если известны упругостные константы материала [6]

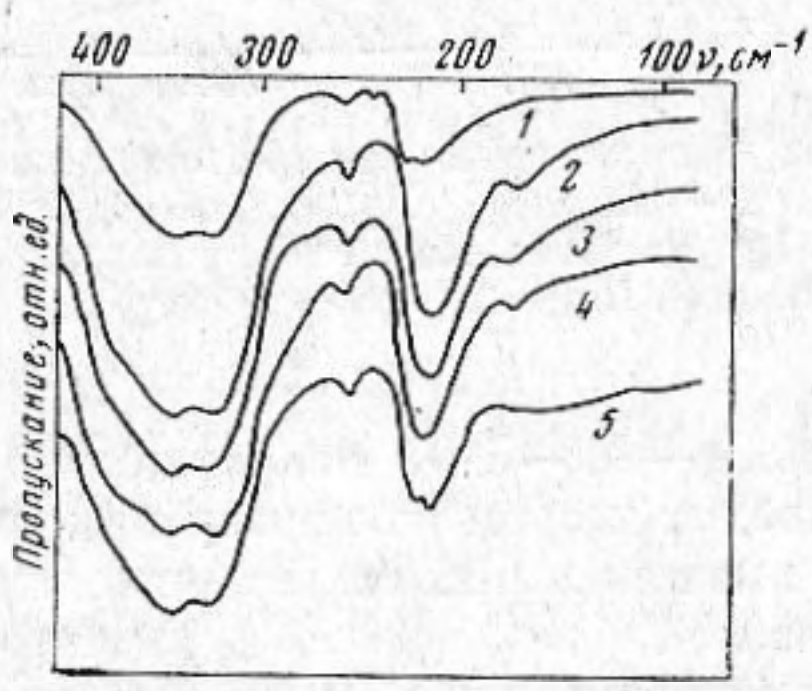
$$D_g = D_C + D_V = \frac{\Delta E_g}{\Delta P}\Big|\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta P} = \frac{1}{H}\frac{\partial E_g}{\partial P}, \tag{4}$$

$$H = \frac{3}{C_{11}+2C_{12}},$$

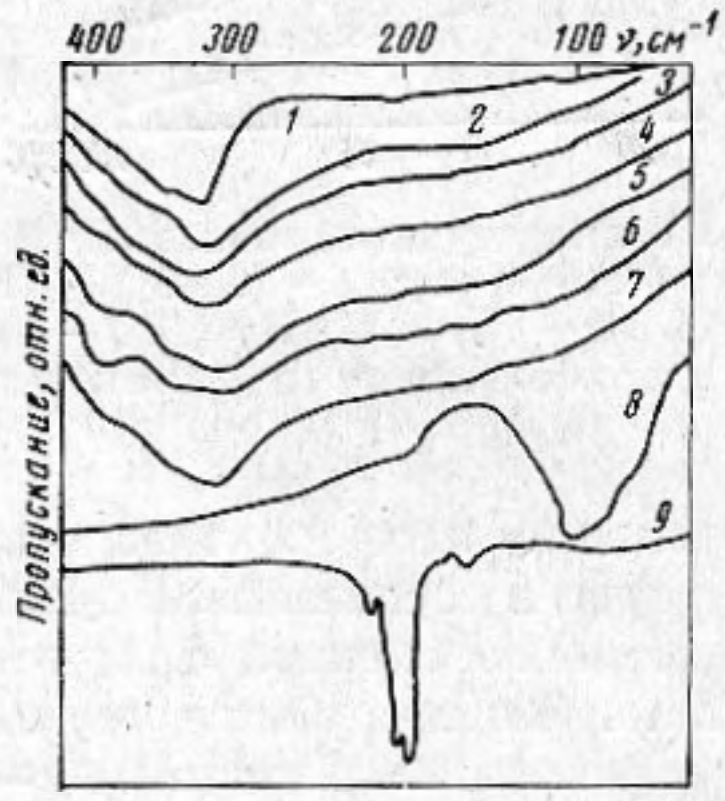
где H — объемная сжимаемость C_{11} и C_{12} — постоянные упругости, V — скорость распространения ультразвука, D_c и D_v — деформационные потенциалы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно. Температурный сдвиг ширины запрещенной зоны связан с величиной H следующим соотношением:

$$(5) \qquad (\partial E_p/\partial T)_p = (\partial E_g/\partial T)_V + (3\beta/H)(-\partial E_g/\partial P)_T,$$

где β — линейный коэффициент теплового расширения величины запрещенной зоны. Первый член в правой части формулы (5) отражает взаимодействие электронов с фононами, иначе говоря, вклад температурного разупорядочения структуры вещества в величину запрещенной зоны. Вто-



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Инфракрасные спектры пропускания стекол системы Hg – As – S – I по разрезу AsSI – x (где x – Hg, HgI и HgI_2): *1* – $(AsSI)_{0,98}(HgI)_{0,02}$, *2* – $(AsSI)_{0,92}\cdot(HgI_2)_{0,08}$, *3* – $(AsSI)_{0,90}(HgI_2)_{0,10}$, *4* – $(AsSI)_{0,98}Hg_{0,02}$, *5* – AsSI

Фиг. 4. Инфракрасные спектры пропускания стекол системы Hg — As — S — I по разрезу As_2S_3 – x (где x – Hg, HgI и HgI_2): *1* – As_2S_3, *2* – $(As_2S_3)_{0,98}Hg_{0,02}$, *3* – $(As_2S_3)_{0,94}Hg_{0,06}$, *4* – $(As_2S_3)_{0,98}(HgI)_{0,02}$, *5* – $(As_2S_3)_{0,92}(HgI_2)_{0,08}$, *6* – $(As_2S_3)_{0,90}\cdot(HgI_2)_{0,10}$, *7* – $(As_2S_3)_{0,94}(HgI)_{0,06}$, *8* – HgI_2, *9* – AsI_3

рой член характеризует изменение ширины запрещенной зоны вследствие термического расширения вещества, т. е. изменения его геометрических размеров. Результаты измерений и расчетов представлены в табл. 2. Резюмируя, можно сказать, что в исследованных материалах величина $(\partial E_g/\partial T)_V$ во много раз больше, чем $(3\beta/H)(-\partial E_g/\partial P)_T$. Это означает, что ширина запрещенной зоны стекол системы Hg–As–S–I изменяется в основном только вследствие взаимодействия электронов с колебаниями

Таблица 2

Оптические параметры некоторых стекол системы

Состав	ρ, г/см³	$\beta\cdot10^{-7}$, град⁻¹	E_g, эв	$\frac{\partial E_g}{\partial T}\cdot10^{-4}$, эв/град	$\frac{\partial E_g}{\partial p}\cdot10^{-6}$, эв/атм	$\varkappa\cdot10^{-5}$, см²/кГ	D_g, эв	$\frac{dE_g}{dT}\cdot10^{-1}$, эв/град	$\frac{3\beta}{\varkappa}\left(-\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)\cdot10^{-4}$, эв/град
$(As_2S_3)_{0,96}(HgI_2)_{0,04}$	3,50	25	2,20	–8,0	–12,0	0,995	1,21	–10,09	–0,10
$(As_2S_3)_{0,94}(HgI_2)_{0,06}$	3,54	60	2,14	–9,0	–14,0	0,860	1,72	–9,31	–0,31
$(AsSI)_{0,94}(HgI_2)_{0,06}$	3,95	65	2,10	–10,0	–16,0	0,802	1,90	–8,39	–0,39
$(As_2S_3)_{0,96}Hg_{0,04}$	3,60	35	2,19	–6,0	–13,0	0,965	1,35	–7,16	–0,16
$(As_2S_3)_{0,94}Hg_{0,06}$	3,69	40	2,17	–7,0	–17,0	0,935	1,82	–6,68	–0,18

решетки. Изменениями энергии активации вследствие термического расширения образцов для этого класса веществ можно пренебречь.

На основании проведенных исследований следует сделать вывод, что ввиду стабильности, высокого акустооптического качества и малого затухания ультразвука стекла Hg—As—S—I пригодны для использования в качестве модуляционных материалов.

Авторы выражают благодарность Е. И. Герзаницу за помощь в проведении исследований при высоких давлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Н. Балодис.* Акустооптическое сканирование лазерного излучения. М., «Электроника», 1972.
2. *Д. В. Шелопут, В. Ф. Глушков, Т. А. Шелопут.* Халькогенидные стекла в устройствах акустооптики. Сб. Труды конференции по автоматизации научных исследований на основе применения ЭЦВМ. Изд-во Новосибирск. государственного ун-та, 1972, 58–59.
3. *В. В. Химинец, И. Д. Туряница, Д. В. Чепур, В. В. Цитровский.* Стеклообразование и физико-химические свойства стекол в четверных халькогенидных системах $M - A^{V} - B^{VI} - C^{VII}$. Сб.: Вопросы физики полупроводников, в. 1, Изд-во Калининградского государственного ун-та, 1975, 79–85.
4. *И. И. Афанасьев, Л. К. Андрианов, И. Я. Мамонтов, В. М. Рейтеров.* Фотоупругие свойства и остаточное напряжение в кристаллах фтористого магния. Физ. тв. тела, 1975, *17*, 10, 3025–3027.
5. *R. W. Dixon, M. G. Cohen.* Anew technique for mesuring magnitudes of photoelastic tensors and its application to lithium niobate. J. Appl. Phys. Letters, 1966, *8*, 4, 205–207.
6. *Р. Бьюб.* Фотопроводимость твердых тел. М., Изд-во иностр. лит., 1962.

Ужгородский государственный
университет

Поступила
3 января 1977 г.