

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-5>

**Андрій КЕВШИН**

кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-3581-8852

**Володимир ГАЛЯН**

доктор фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0003-0066-7174

**Аліна ТРЕТЯК**

інженер кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-1776-5339

**Бібліографічний опис статті:** Кевшин, А., Галян, В., Третяк, А. (2021) Виникнення наноструктур в сульфідних та селенідних склах. *Фізика та освітні технології*, 2, 31–35, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-5>

## ВИНИКНЕННЯ НАНОСТРУКТУР В СУЛЬФІДНИХ ТА СЕЛЕНІДНИХ СКЛАХ

В роботі, на основі даних рентгенографії, порівнювались криві розсіяння рентгенівських променів склоподібних сплавів системи  $HgX-GeX_2$  ( $X-S, Se$ ) із дифрактограмами полікристалічних сплавів  $Hg_2GeSe_4$  ( $Hg_4GeS_6$ ). В аморфній матриці сплаву на основі сполук  $Hg_2GeSe_4$  для селенідної і  $Hg_4GeS_6$  для сульфідної систем дисперговані неоднорідності. Для селенідної системи розміри неоднорідностей становлять близько 5нм.

**Ключові слова:** склоподібний сплав, неоднорідності, інтенсивність розсіяного рентгенівського випромінювання.

**Andriy KEVSHYN**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-3581-8852

**Volodymyr HALYAN**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-0066-7174

**Alina TRETyak**

Engineer of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-1776-5339

**To cite this article:** Kevshyn, A., Halyan, V. & Tretyak, A. (2021) Vynykennia nanostruktur v sulfidnykh ta selenidnykh sklakh [Origin of nanostructures in sulphide and selenide glasses]. *Physics and educational technology*, 2, 31–35, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-5>

## ORIGIN OF NANOSTRUCTURES IN SULPHIDE AND SELENIDE GLASSES

Based on radiography data, the X-ray scattering curves of  $HgX-GeX_2$  ( $X-S, Se$ ) X-ray alloys were compared with the diffraction patterns of polycrystalline  $Hg_2GeSe_4$  ( $Hg_4GeS_6$ ) alloys. In the amorphous matrix of the alloy based on compounds  $Hg_2GeSe_4$  for selenide and  $Hg_4GeS_6$  for sulfide systems dispersed inhomogeneities. For the selenide system, the size of the inhomogeneities is about 5 nm.

**Key words:** glasses alloy, inhomogeneities, intensity of scattered X-rays.

**Вступ.** З розвитком мікроелектроніки пов'язано інтенсивне дослідження напівпровідників низької розмірності. З допомогою структур із розмірами від кількох одиниць до 100 нм можна одержати активні та пасивні середовища для лазерної техніки (Kityk, 2018; Nalyan, 2021), безконтактні сенсори (Kityk, 2018; Nalyan, 2017), перетворювачі світла (Nalyan, 2018), фосфоресцентні та нелінійно-оптичні матеріали (Nalyan, 2019, El Nagggar, 2019). Для того щоб такого типу системи були досить ефективними, необхідно провести, перш за все, їх структурну діагностику, щоб можна було впливати на технологічні процеси їх одержання. До таких методів діагностики належать всі дифракційні, зокрема дифракція рентгенівських променів.

Синтез матеріалів, методика та техніка експерименту. Синтез сплавів системи  $HgX-GeX_2$  ( $X - S, Se$ ) проводився за розчин-розплавним методом. Шихта компонувався з елементів високого ступеня чистоти: Ge – ГМО-1; S, Se – ОСЧ 22-4, а також попередньо синтезованого  $HgS, HgSe$  ( $Hg - P-1$ ). Ампули для синтезу виготовлялися із тонкостінного кварцу (0,5 мм) діаметром 10-12 мм. Компонування шихти проводили з точністю 0,00005 грама на вагах ВЛР-200, загальна маса наважки становила 1 г. Для запобігання розбризкування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками контейнера, використовували термоштатування останнього шнуровим азбестом. Синтез проходив одотемпературним методом. Вакуумовані ампули із шихтою нагрівалися із швидкістю 50 – 70 К/год до 1270 К в селенідній системі (Olekseuk, 1999), а в сульфідній системі на 200 К вище температури ліквідуса відповідної діаграми стану (Мотря, 1991) (1300-1320 К). При цій температурі вони витримувалися 10 годин, після чого проводилося загартування в 25% водному розчині NaCl. За цією методикою в селенідній системі вдалось ввести 54 мол.%  $HgSe$ , а в сульфідній 50 моль%  $HgS$ .

Скловидний склад сплавів контролювався рентгенофазовим (ДРОН 4,  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання) та мікроструктурним (мікроскоп ММУ-3) аналізами.

**Результати експерименту.** Рентгенографічним методом вивчалися склоподібні сплави системи  $HgSe-GeSe_2$  при вмісті: 0, 20, 30, 42, 44, 48, 50, 52, 54 мол%  $HgSe$ , а також системи  $HgS-GeS_2$  при: 0, 10, 20, 30, 35, 40, 42, 50 мол.%  $HgS$ . Дослідження проводилось на дифрактометрі ДРОН-4,0. Фокусування здійснювалось за геометрією Брега-Брентано. Склоподібні сплави опромінювались рентгенівськими променями  $K_{\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$  (мідна трубка) експозицією 10 с і з кроком сканування  $0,1^{\circ}$ . Всі рентгенографічні дослідження проведені при кімнатній температурі.

Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання подано в s-просторі (рис. 1, 2) і характеризуються трьома основними максимумами в інтервалі хвильового вектора від 1 до  $7 \text{ \AA}^{-1}$ .

Стекла на основі  $GeSe_2$  та  $GeS_2$  мають сильний перший гострий дифракційний пік (ПГДП) при значеннях хвильового вектора 2,16, та  $1,042 \text{ \AA}^{-1}$  відповідно. При введенні  $HgX$  інтенсивність ПГДП зменшується а положення дещо зміщується в сторону більших значень хвильового вектора (Галян, 2003; Галян, 2004).

Значних трансформаційних змін зазнають криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання в зразках, в яких введено максимальну кількість модифікатора ( $HgSe - 54 \text{ мол.}\%$ ,  $HgS - 50 \text{ мол.}\%$ ).

Для в'яснення природи таких змін, ми звернулись до діаграми стану (Мотря, 1991; Мотря, 1986) систем  $HgX-GeX_2$ . У відповідності до діаграми системи  $HgSe-GeSe_2$  в межах 0-42 первинно кристалізується  $GeSe_2$  і вторинно  $Hg_2GeSe_4$ . Склад 42 мол% відповідає одночасній кристалізації вказаних фаз (точка евтектики) і при збільшенні вмісту  $HgSe$  відбувається зміна порядку кристалізації. Теж ж саме спостерігається і в системі

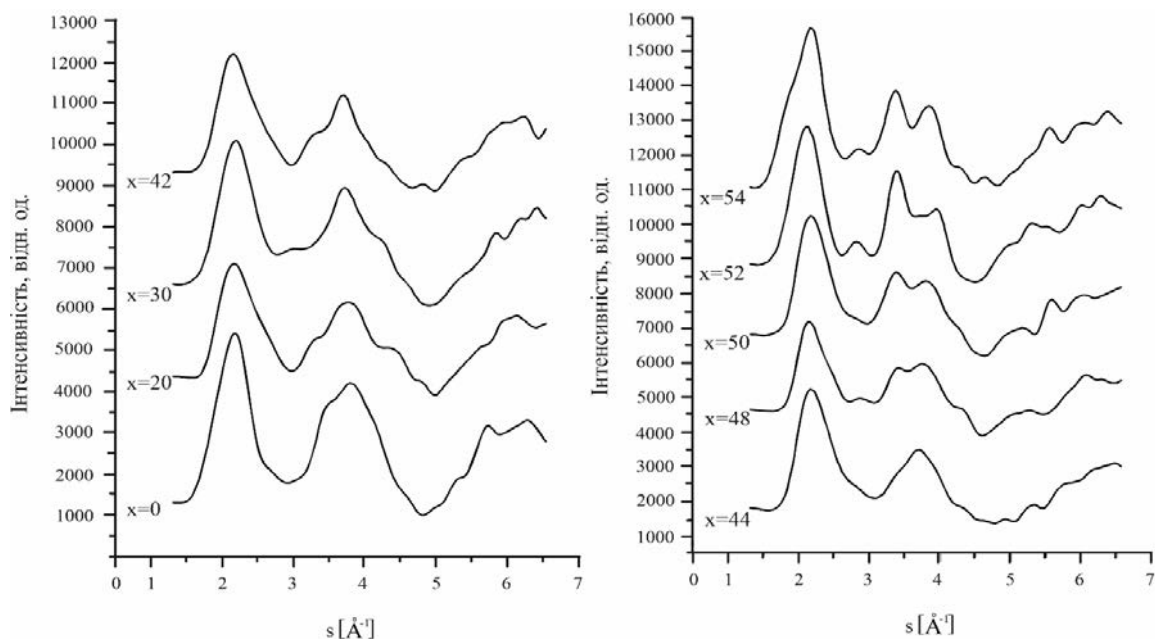


Рис. 1. Розподіл інтенсивності розсіювання рентгенівських променів склоподібними сплавами системи  $\text{HgSe}_{(x)}\text{-GeSe}_{2(100-x)}$

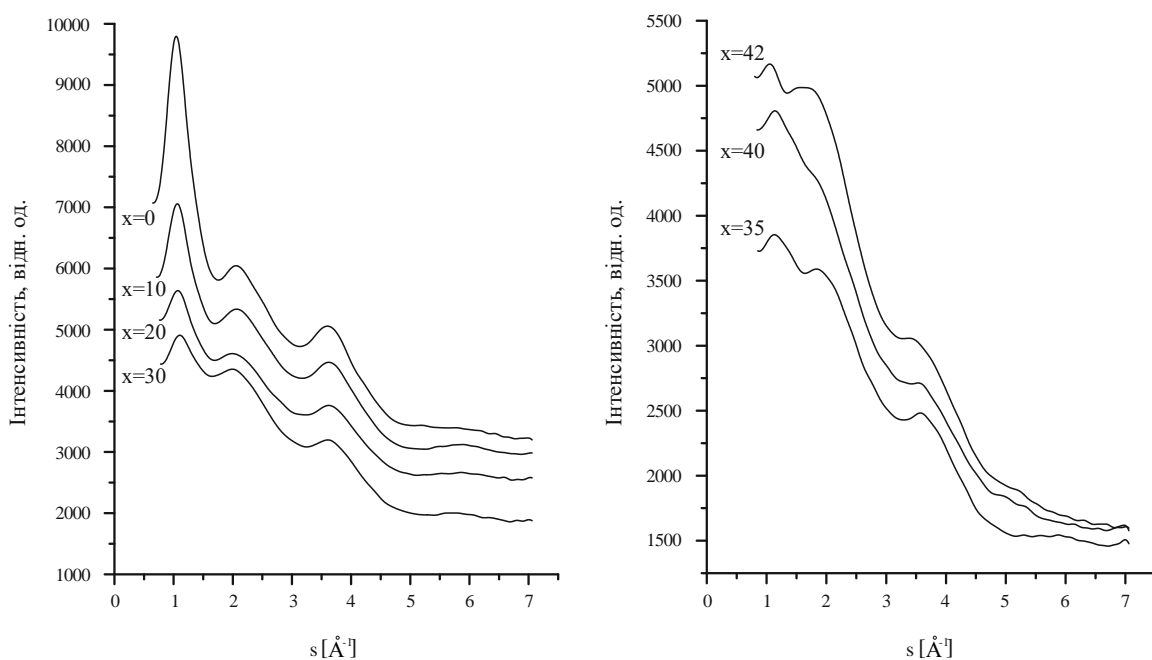


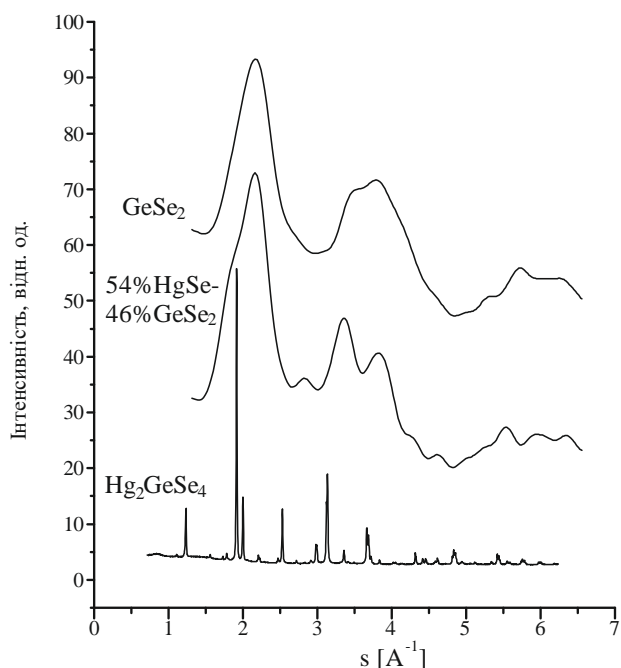
Рис. 2. Розподіл інтенсивності розсіювання рентгенівських променів склоподібними сплавами системи  $\text{HgS}_{(x)}\text{-GeS}_{2(100-x)}$

$\text{HgS-GeS}_2$  з врахуванням зміни складу потрійної сполуки ( $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ ).

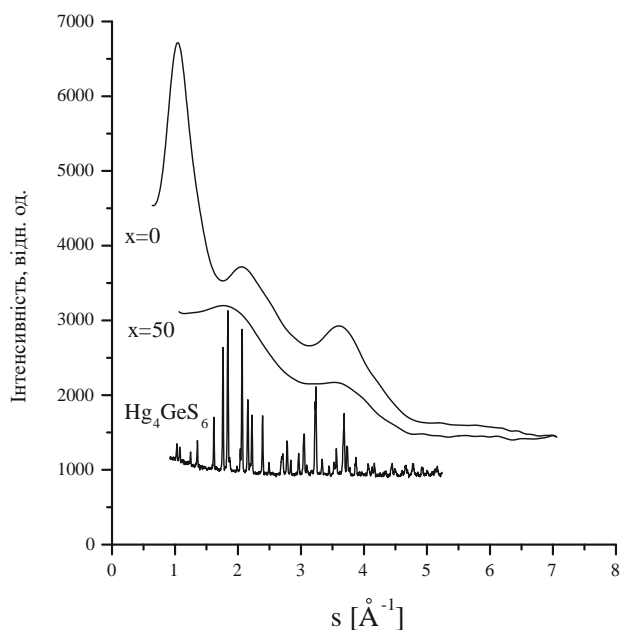
Ми порівняли дифрактограми склоподібних сплавів із вмістом 0 і 54 мол.%  $\text{HgSe}$  (0 і 50 мол.%  $\text{HgS}$ ) і дифрактограми полікристалічного сплаву  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$  ( $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ ) (рис. 3, 4).

З рисунків видно, що найбільш інтенсивні рефлекси кристалічної сполуки

$\text{Hg}_2\text{GeSe}_4$  ( $\text{Hg}_4\text{GeS}_6$ ) добре узгоджуються з положенням максимумів сплаву – 54 мол.%  $\text{HgSe}$ , (50 мол.%  $\text{HgS}$ ). Загалом, графік для скла, в якому введено максимальну кількість модифікатора (54 мол.%  $\text{HgSe}$ , 50 мол.%  $\text{HgS}$ ) може бути представлений, як адитивна сума двох інших дифрактограм (рис. 3, 4). Таким чином, отримані дані дозволяють припустити, що



**Рис. 3. Порівняння дифрактограм склоподібних сплавів системи HgSe-GeSe<sub>2</sub> та кристалічної сполуки Hg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>**



**Рис. 4. Порівняння дифрактограм склоподібних сплавів системи HgS<sub>(x)</sub>-GeS<sub>2(100-x)</sub> та кристалічної сполуки Hg<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>**

структурними елементами сплаву 54%HgSe–46%GeSe<sub>2</sub> (50%HgS–50%GeS<sub>2</sub>) є мікрообласті потрійної сполуки Hg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> (Hg<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>).

Цікавим є питання про розмірність неоднорідностей, що присутні в склоподібному сплаві. Щоб оцінити розмірність включень, які присутні в сплаві 54%HgSe–46%GeSe<sub>2</sub> ми розбили перший максимум на гаусові криві. Це дозволило визначити півширину гаусіана, що обумовлений найбільш інтенсивною лінією рентгенограми кристалу Hg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>. Тоді за формулою Дебая-Шеррера (Вайнштейн, 1979) можемо визначити середнє значення розмірів неоднорідностей у склі:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta}$$

де D – розмір включення; λ – довжина хвилі рентгенівських променів; β – півширина дифракційної лінії; θ – кут розсіювання.

За розрахованими даними D = 5нм. Отже, в аморфній матриці зосереджені включення порядку кількох нанометрів.

Ми не можемо оцінити розмірність неоднорідностей в сульфідній системі. Неможливість аналогічних розрахунків пов'язуємо із великою кількістю інтенсивних, щільно розташованих рефлексів кристалічної сполуки Hg<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> в інтервалі хвильового вектора, що відповідає ПГДП для склоподібних сплавів.

Бачимо, що рентгенографічним методом можна зафіксувати неоднорідності в стеклах, в яких введено значну кількість модифікатора. Чутливим методом виявлення неоднорідностей в сплавах є малокутове розсіювання рентгенівських променів, що дозволяє ефективно визначити фрагменти структурних груп.

**Висновки.** Розчин-розплавним методом проведено синтез сплавів систем HgX-GeX<sub>2</sub> (X – S, Se) та рентгенографічним методом досліджена їх структура. В зразках, які знаходяться на межі області склоутворення виявлено значні трансформації графіків розподілу інтенсивності розсіювання рентгенівських променів. На основі діаграм стану систем HgSe-GeSe<sub>2</sub>, HgS-GeS<sub>2</sub> встановлено неоднорідності, які сформовані на основі сполук Hg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>, Hg<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> для селенідної та сульфідної систем, відповідно. Для селенідної системи за формулою Дебая-Шеррера оцінено розміри неоднорідностей, які становлять ~ 5 нм.

**ЛІТЕРАТУРА:**

1. Kityk I.V., Halyan V.V., Yukhymchuk V.O. [and others]. NIR and visible luminescence features of erbium doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ . *J Non Cryst Solids*. 2018. Vol. 498. P. 380–385.
2. Halyan V.V., Yukhymchuk V.O., Ivashchenko I.A. [and others]. Synthesis and downconversion photoluminescence of Erbium-doped chalcogenide glasses of  $\text{AgCl(I)-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  systems. *Applied Optics*. 2021. Vol. 60. P. 5285–5290.
3. Kityk I.V., Halyan V.V., Kevshyn A.H. [and others].  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystal: novel material for detection of  $\gamma$ -radiation by photoinduced nonlinear optical method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2017. Vol. 28. P. 14097–14102.
4. Halyan V.V., Kityk I.V., Kevshyn A.H. [and others]. Effect of temperature on the structure and luminescence properties of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  glasses. *J. Lumin*. 2017. Vol. 181. P. 315–320
5. Halyan V.V., Khyzhun O.Y., Ivashchenko I.A. [and others]. Electronic structure and optical properties of  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  single crystals, novel light-converting. *Physica B Condens. Matter*. 2018. Vol. 544. P. 10–16.
6. Halyan V.V., Yukhymchuk V.O., Gule Ye.G. [and others]. Photoluminescence features and nonlinear-optical properties of the  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  glasses. *Opt. Mater*. 2019. Vol. 90. P. 84–88.
7. El Nagggar A.M., Albassam A.A., Lakshminarayana G., Halyan V.V. [and others]. Exploration of Nonlinear Optical Features of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  Glasses for Optoelectronic Applications. *Glass Phys. Chem*. 2019. Vol. 45. P. 467–471.
8. Olekseuk I.D., Bozhko V.V., Parasyuk O.V., Galyan (Halyan) V.V., Petrus' I.I. Physico-chemical and physical properties of glasses of the  $\text{HgSe - GeSe}_2$  system. *Functional Materials*. 1999. Vol. 6. № 3. P. 1–4.
9. Мотря С.Ф. Тройные системы ртуть германий (олово) – сера(селен). В кн. Получение и свойства сложных полупроводников. Киев : УМК ВО. 1991. С. 17–26.
10. Гальян В.В. Вплив модифікаторів ( $\text{HgSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) на фізичні властивості склоподібного диселеніду германію. втореф. канд. дис. Луцьк. 2003. 17 с.
11. Гальян В.В., Давидюк Г.Є., Парасюк О.В., Олексеюк І.Д. Дослідження структури склоподібних сплавів  $\text{HgS-GeS}_2$  дифракцією рентгенівських променів. II УМКФН. Чернівці-Вижниця. 2004. С. 183.
12. Мотря С.Ф., Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Семрад Е.Е. Фазовые равновесия в системах  $\text{Ge (Sn)Se}_2\text{-HgSe}$ . *Укр. хим. журн*. 1986. Т. 52. № 8. С. 807–809.
13. Вайнштейн Б.К. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука. 1979. 384 с.

**REFERENCES:**

1. Kityk, I.V., Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O. [and others] (2018) NIR and visible luminescence features of erbium doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ . *J Non Cryst Solids*. 498, 380–385 [in English].
2. Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O., Ivashchenko, I.A. [and others] (2021) Synthesis and downconversion photoluminescence of Erbium-doped chalcogenide glasses of  $\text{AgCl(I)-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  systems. *Applied Optics*. 60, 5285–5290 [in English].
3. Kityk, I.V., Halyan, V.V., Kevshyn, A.H. [and others] (2017)  $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$  single crystal: novel material for detection of  $\gamma$ -radiation by photoinduced nonlinear optical method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 28, 14097–14102 [in English].
4. Halyan, V.V., Kityk, I.V., Kevshyn, A.H. [and others] (2017) Effect of temperature on the structure and luminescence properties of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  glasses. *J. Lumin*. 181, 315–320 [in English].
5. Halyan, V.V., Khyzhun, O.Y., Ivashchenko, I.A. [and others] (2018) Electronic structure and optical properties of  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  and  $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$  single crystals, novel light-converting. *Physica B Condens. Matter*. 544, 10–16 [in English].
6. Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O., Gule, Ye.G. [and others] (2019) Photoluminescence features and nonlinear-optical properties of the  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$  glasses. *Opt. Mater*. 90, 84–88 [in English].
7. El Nagggar, A.M., Albassam, A.A., Lakshminarayana, G., Halyan, V.V., [and others] (2019) Exploration of Nonlinear Optical Features of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  Glasses for Optoelectronic Applications. *Glass Phys. Chem*. 45, 467–471 [in English].
8. Olekseuk, I.D., Bozhko, V.V., Parasyuk, O.V., Galyan (Halyan), V.V., Petrus', I.I. (1999) Physico-chemical and physical properties of glasses of the  $\text{HgSe - GeSe}_2$  system. *Functional Materials*. 6, 3, 1–4 [in English].
9. Motria, S.F. (1991) *Troinye sistemy rtut germanii (olovo) – sera(selen)*. V kn. *Poluchenie i svoistva slozhnykh poluprovodnikov*. Kyev: UMC VO [in Russian].
10. Halyan, V.V. (2003) *Vplyv modyfikatoriv (HgSe, Cu<sub>2</sub>Se) na fizychni vlastyvosti sklopodibnoho dyselenidu hermaniiu*. Avtoref. kand. dys. Lutsk [in Ukrainian].
11. Halyan, V.V., Davydiuk, H.Ie., Parasiuk, O.V., Olekseuk, I.D. (2004) *Doslidzhennia struktury sklopodibnykh splaviv HgS-GeS<sub>2</sub> dyfraktsiieiu renthenivskykh promeniv. II UMKFN*. Chernivtsi-Vyzhnytsia [in Ukrainian].
12. Motria, S.F., Voroshylov, Yu.V., Potoryi, M.V., Semrad, E.E. (1986) Fazovye равновесия в системах  $\text{Ge (Sn)Se}_2\text{-HgSe}$ . *Ukr. khym. zhurn*. 8, 807–809 [in Russian].
13. Vainshtein, B.K. (1979) *Simmetriia kristallov. Metody strukturnoi kristallografii*. M. Nauka [in Russian].