

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет

Л. Н. БЛИНОВ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ
И ИССЛЕДОВАНИЕ
НОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по университетскому политехническому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров «Техническая физика»

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета

2010

УДК 62-52 (075.8)

ББК 32.816я73

T41

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного
университета М.Д. Бальмаков

Доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного политехнического
университета О.В. Толочко

Блинов Л.Н. **Моделирование, синтез и исследование новых стеклообразных и кристаллических материалов:** учеб. пособие / Л.Н. Блинов – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 180 с.

ISBN 978-5-7422-1845-6

На современной научной базе излагаются основы моделирования, синтеза и исследования новых стеклообразных и кристаллических материалов. Основное внимание уделяется разработке критериев создания новых материалов с улучшенными и необычными свойствами. Приводятся алгоритмы получения указанных материалов, методики расчета критериев и условий реального создания таких материалов. Приводится инновационный подход к объективному выбору фундаментальных характеристик вещества на основе компьютерного моделирования состава многокомпонентных веществ и их последующего получения на базе усовершенствованных и новых методов синтеза. Рассматриваются характеристики полученных материалов и возможности их практического применения.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров «Техническая физика». Пособие может быть полезно для студентов, обучающихся по другим направлениям подготовки и в области техники и технологии.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

©Блинов Л.Н., 2010

©Санкт-Петербургский

государственный политехнический
университет, 2010

ISBN 978-5-7422-1845-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1. Халькогенидные системы и стеклообразование.....	7
1.1. Актуальность проблематики.....	7
1.2. Основы моделирования.....	9
1.2.1. Стеклообразование и Периодическая система элементов.....	11
1.2.2. Квантовые характеристики атомов вещества.....	13
1.3. Стеклование и полиморфизм.....	14
1.4. Стеклообразующая способность и химическая связь.....	22
1.5. Подходы к определению стеклообразующей способности веществ.....	24
2. Магнитные свойства халькогенидных стеклообразных материалов.....	30
2.1. Магнетохимия халькогенидных стекол. Статические методы.....	30
2.1.1. Диамагнетизм и химическая связь.....	31
2.1.2. Разделение магнитной восприимчивости диамагнетиков на диамагнитную и парамагнитную составляющие.....	32
2.1.3. Диамагнетизм и парамагнетизм Ван-Флека в полупроводниках и ионных кристаллах.....	36
2.2. Магнитная восприимчивость халькогенидных стекол.....	40
3. ЭПР-спектроскопия халькогенидных стеклообразных материалов.....	48
3.1. Магнетохимия халькогенидных стекол. Резонансные методы.....	48
3.1.1. Собственные и фотоиндуцированные центры в халькогенидных стеклах.....	50
3.2. Теоретические основы и подходы к расчету спектров магнитного резонанса в стеклах.....	52
3.3. Модельные представления о взаимодействиях в халькогенидных системах.....	55
3.4. Спектры ЭПР халькогенидных стекол.....	57
4. Метастабильные центры в халькогенидных полупроводниковых стеклах и механизм их самокомпенсации.....	83
4.1. Введение.....	84
4.2. Экспериментальная часть.....	85
4.3. Результаты и их обсуждение.....	87
5. Халькогенидные диэлектрические стеклообразные материалы: способы получения, свойства, возможности применения.....	97
5.1. Введение.....	97
5.2. Особенности халькогенидных стеклообразных материалов.....	98
5.3. Методы получения халькогенидных стеклообразных материалов различного состава.....	101
5.4. Получение халькогенидных стекол высокой степени чистоты после синтеза.....	104
5.5. Влияние магнитного и электрического	

полей на свойства халькогенидных стеклообразных материалов	107
5.6. Моделирование состава новых халькогенидных стекол	108
6. Фторосодержащие халькогенидные стекла:	
получение и свойства.....	110
6.1. Введение.....	111
6.2. Экспериментальные данные	111
6.3. Обсуждение результатов.....	118
7. Бром- и иодхалькогенидные стекла: получение и свойства	123
7.1. Особенности получения стекол, содержащих активные и легколетучие компоненты.....	123
7.2. Экспериментальные данные	126
8. Фуллеренсодержащие халькогенидные стеклообразные материалы.....	137
8.1. Введение.....	138
8.2. Теоретические возможности создания неупорядоченных материалов на основе халькогенидных стекол и фуллеренов.....	139
8.3. Экспериментальные результаты.....	148
9. Теоретические возможности, проблемы и практические подходы к получению нитрида углерода	157
9.1. Анализ проблем и подходы к решению.....	158
9.2. Объекты исследования и методика эксперимента.....	162
9.3. Методы синтеза и экспериментальные результаты.....	163
Библиографический список	175
Приложения	176
Приложение 1. Халькогенидные, галогенхалькогенидные и фуллеренхалькогенидные стеклообразные материалы.....	176
Приложение 2. Элементы главных подгрупп Периодической системы Д.И. Менделеева, образующие халькогенидные, галогенхалькогенидные и фуллеренхалькогенидные стеклообразные материалы	178
Приложение 3. Основные изученные и проанализированные халькогенидные системы.....	179

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические, стеклообразные и аморфные вещества, являясь исходными материалами при создании различных приборов, изделий и устройств, занимают значительную долю в объеме исследований в области физики конденсированного состояния, а также научного материаловедения. Актуальность развития этих областей знаний в значительной мере обусловлена потребностями науки и техники в получении новых материалов с комплексом свойств, отвечающих повышенным и усложняющимся требованиям практики. Эффективность использования различных материалов определяется не только уровнем знаний о них, степенью их изученности, но и наличием научной технологической проработки возможности их получения с заданными свойствами. В первую очередь, это относится к многокомпонентным неорганическим материалам, в том числе к требованиям обеспечения необходимой степени их чистоты.

Следует отметить, что современное приборостроение существенным образом зависит от элементной базы, поскольку именно она является ключевым элементом в области микроминиатюризации, надежности, расширения диапазонов использования тех или иных приборов и устройств. На повестке дня научного материаловедения в настоящее время весьма актуальным стал вопрос о разработке новых материалов, поскольку известные материалы в значительной мере уже исчерпали свои возможности.

В настоящем пособии сделана попытка системно рассмотреть весь комплекс вопросов, связанных с моделированием состава перспективных материалов, их дальнейшего синтеза и исследования. В пособии приводится инновационный подход к выбору критериев возможности получения новых веществ, дан комплекс методов, приборов и устройств для синтеза и исследования материалов, многие из которых являются оригинальными.

Из большого класса неорганических материалов в данном пособии будут рассмотрены неупорядоченные материалы, а также кристаллические материалы, в частности нитриды. Рассмотрение неупорядоченных неорганических материалов сделано на базе стеклообразных халькогенидных материалов.

Открытие Б. Т. Коломийцем и Н. А. Горюновой различных систем стеклообразных халькогенидных материалов, обладающих электронной проводимостью (халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХПС)) по-

ложило начало широкому фронту работ в разных странах по синтезу и исследованию физико-химических свойств стеклообразных полупроводников. Таким образом, наряду с оксидными стеклообразными материалами, успешно исследуемыми со времен М. В. Ломоносова, появился новый класс халькогенидных неупорядоченных материалов неорганического происхождения, к которым в последние десятилетия добавились аморфные материалы, обладающие электронной (на основе Si, Ge), ионной (ХСП с добавками Ag, Cu) или металлической («металлические стекла») проводимостью, фуллерен- и галогенсодержащие халькогенидные стеклообразные материалы, в том числе материалы и структуры нанометрового диапазона.

Сдерживающими моментами в области аморфных и стеклообразных материалов с точки зрения более эффективного их использования, являлось как отсутствие целенаправленного, научнообоснованного поиска указанных материалов, так и комплексного исследования их характеристик в широком интервале температур. Определенным тормозом по данному направлению было также отсутствие устройств и установок, позволяющих получать и исследовать неупорядоченные материалы, содержащие летучие и активные компоненты в интервале температур от гелиевых до близких к критическим.

Этим и ряду другим аспектам изучения стеклообразных и кристаллических материалов посвящено настоящее пособие. Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям и специальностям в области техники и технологиям «Техническая физика», «Системный анализ» при изучении специальных дисциплин, связанных с микроэлектроникой, радиотехникой, нанотехнологиями и другими.

1. ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СИСТЕМЫ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ

Рассмотрены базовые основы моделирования и последующего получения новых составов халькогенидных стеклообразных материалов с учетом положения составляющих их элементов в Периодической системе, квантовых характеристик атомов, полиморфных модификаций. Проанализированы вопросы взаимосвязи стеклообразующей способности и химической связи, сформулированы основные положения стеклохимии – нового раздела в химического науки. Показаны ее возможности по направленному поиску и последующему получению новых неупорядоченных материалов, в том числе халькогенидных, галоген- и фуллеренсодержащих.

1.1. АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМАТИКИ

Аморфные и стеклообразные вещества, являясь исходными материалами при создании различных приборов, изделий и устройств, занимают значительную долю в объеме исследований в области научного материаловедения. Актуальность развития этих областей знаний в значительной мере обусловлена потребностями науки и техники в получении новых материалов с комплексом свойств, отвечающих повышенным и усложняющимся требованиями практики. Эффективность использования различных материалов определяется не только уровнем знаний о них, степенью их изученности, но и наличием общего научного подхода, общей теории и общих критериев для таких материалов. Это позволяет не только с единых позиций рассматривать однотипные и близкие классы различных по составу известных материалов, но и дает возможность определять стратегию целенаправленного поиска новых материалов, прогнозирования их свойств.

Однако большинство исследований по неупорядоченным системам посвящено изучению и обобщению результатов по отдельным группам или свойствам аморфных и стеклообразных материалов, в них, за редким исключением, не рассматривается с единых позиций разработка и внедрение неупорядоченных материалов, прогнозирование получения новых стекол и систем на их основе. Поэтому, несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования по данному направлению в нашей стране и за рубежом, до настоящего времени не получили законченного решения вопросы о природе стеклообразного состояния, стеклообразующей способности веществ и ее критериях, о научно-обоснованных возможностях и путях про-

гнозирования, а также получения новых аморфных и стеклообразных материалов с заданными и улучшенными свойствами.

Дальнейшее развитие представлений о стеклообразном состоянии вещества, путях создания и поиска новых стеклообразных материалов требуют разработки научно-обоснованного и универсального подхода ко всему многообразию известных стеклообразных составов и систем, проверки их предсказательности при получении конкретных составов новых стекол.

Основой такого подхода является раздел физикохимии, связанный с изучением свойств стеклообразных и аморфных веществ в зависимости от их состава, электронной структуры, природы химической связи, взаимной локальной координации атомных (молекулярных) частиц, способов сочетания структурных единиц (с.е.) (или кластеров) в стеклообразную (неупорядоченную) сетку, обеспечивающих средний и дальний химический порядок. Данный раздел можно условно назвать модельным материаловедением стекла или просто стеклехимией. В нем одним из главных направлений должно быть изучение стеклообразующей способности веществ, выяснение причин, приводящих к стеклообразованию различных по составу расплавов, нахождение критериев, на основе которых можно было бы создавать новые стеклообразные (в общем случае некристаллические) материалы с необходимыми для использования ценными свойствами.

Потребности науки и техники определяют актуальность развития стеклехимии халькогенидов, одного из основных классов стекол, разработки новых структурно-чувствительных методов по их исследованию, комплексному физико-химическому изучению, конкретизации путей практического использования, синтезу новых стеклообразных материалов, в том числе фуллерен- и галогенсодержащих, материалов, обладающих повышенной чистотой, имеющих полупроводниковые, диэлектрические и сверхпроводящие свойства.

Повышенный интерес к аморфным и стеклообразным материалам в последние годы связан как с общим вниманием к неупорядоченным материалам, так и с рядом обнаруженных в некоторых из них интересных и необычных явлений, присущих только этому классу веществ, таких как, например, как обратимое фотостимулированное изменение свойств в ХСП. Последнее может быть использовано как база для создания эффективных регистрирующих сред и фоторезистов высокого разрешения для микроэлектроники и полиграфии.

Халькогенидные и созданные на их основе галогенхалькогенидные стеклообразные материалы все шире используются для получения на их базе стекловолокон для длинноволновой области спектра, оптических деталей, оптического клея, просветляющих, герметизирующих и связующих покрытий, ионоселективных мембран для твердофазных датчиков по определению различных загрязняющих веществ в окружающей среде, иммерсионных сред, модельных составов для изучения плазмы. Малое влияние радиоактивного излучения на некоторые составы халькогенидных стеклообразных материалов и высокая химическая стойкость многих из них по отношению к кислотным, щелочным, спиртовым и другим растворам делают их перспективными для использования при хранении радиоактивных и других активных отходов.

Кроме того, всё возрастающие потребности различных областей промышленности, в частности при создании электронных, радиотехнических и других приборов самого различного назначения – телевизоров, видеомагнитофонов, микрокалькуляторов и т.д. с одной стороны и сложной аппаратуры, обеспечивающей космические, авиационные и другие специальные исследования, – с другой, вызывают необходимость поиска и создания новых эффективных материалов, отвечающих повышенным и усложняющимся требованиям к их параметрам и свойствам. При этом следует отметить, что потенциальные возможности стеклообразных материалов не могут быть полностью реализованы пока не удастся воспроизводить их структуру, свойства, управлять происходящими в них процессами.

1.2. ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Указанное выше предопределило становление и развитие в 80-х годах прошлого века нового направления, связанного с теоретической разработкой, технологией получения и практическим применением одного из важнейшего класса неупорядоченных материалов – халькогенидных стёкол. При постановке указанного направления не вызывало сомнения, что эффективность использования и возможности практического применения халькогенидных стекол, как и других неупорядоченных материалов, определяются не только уровнем знаний о них, степенью их изученности, но и наличием общего научного подхода, общей теории и общих критериев для таких материалов. Это позволило бы не только с единых позиций рассматривать однотипные и близкие классы различных по составу известных материалов, но и дало бы возможность определять стратегию целенаправленного поиска новых материалов, прогнозировать их свойства. Поэтому наряду с традиционными ис-

следованиями ХСП, одним из направлений нашей деятельности являлась разработка теоретической базы для указанного подхода ко всему многообразию стеклообразных материалов с последующим основным проецированием его на халькогенидные стёкла. При создании теоретической базы для неупорядоченных материалов считалось, что идеология и принципы указанного подхода могут оказаться полезными и для других классов веществ, в частности для новых материалов, обладающих необычными свойствами. Дальнейшие исследования, в том числе по материалам на основе фуллеренов и их производных, подтвердили указанное предположение. При начале работы по данному направлению было ясно, что фундаментом теоретической базы для указанного выше общего научного подхода могут стать разделы материаловедения и физикохимии, связанные с изучением свойств стекла в зависимости от его состава, электронной структуры, природы химической связи, взаимной локальной координации атомных (молекулярных) частиц, способов сочетания структурных единиц (с.е.) (или кластеров) в стеклообразную (неупорядоченную) сетку, обеспечивающих средний и дальний химический порядок. Данные разделы мы выделили в самостоятельный блок и условно назвали стеклохимией. Стеклохимию не следует отождествлять с химией стекла, которая по сути определения должна изучать взаимодействие стёкол конкретных составов с различными химическими средами как простыми, так и сложными, находящимися в различных агрегатных состояниях.

Несомненно, что в стеклохимии одним из главных направлений должно бы стать изучение стеклообразующей способности веществ, выяснение причин, приводящих к стеклообразованию различных по составу расплавов, нахождение критериев, на основе которых можно было бы создавать новые стеклообразные (в общем случае некристаллические) материалы с необходимыми для практики ценными свойствами. Исходя из изложенного можно сформулировать, что **стеклохимия – это наука о веществах, способных переходить из расплава в стеклообразное (неупорядоченное) состояние, изучающая причины такого перехода, химическую связь, структуру и свойства указанных веществ, а также их зависимость от состава и внешних условий.**

Анализ проведенного нами большого числа работ различных авторов показал, что, как правило, большинство исследований по неупорядоченным системам посвящено изучению и обобщению результатов по отдельным группам или свойствам аморфных стеклообразных материалов. Поэтому, как отмечалось в разделе 1.1, несмотря на многочисленные исследования, вы-

полненные по данному направлению, долго не были получены законченные решения вопросов о природе стеклообразного и аморфного состояния, стеклообразующей способности веществ, о научно-обоснованных возможностях и путях прогнозирования и получения новых аморфных и стеклообразных материалов с заданными и улучшенными свойствами, некоторые другие фундаментальные вопросы.

В нашем пособии сделана попытка обосновать из первых принципов подход к проблеме стеклообразующей способности веществ любого состава и её не только качественному, но и полуколичественному описанию. Для реализации основной задачи было необходимо достаточно однозначно ответить на несколько вопросов, в том числе: в чём причина неодинакового поведения расплавов различных веществ при охлаждении? Почему одни вещества при идентичных условиях охлаждения жидкой (или газообразной) фазы способны переходить в твёрдое неупорядоченное состояние, а другие нет.

Одним из первых соображений по этому вопросу высказал Р. Л. Мюллер. Он впервые указал на решающую роль в стеклообразовании и аморфизации веществ направленных ковалентных связей следующего типа.



Данный тип ковалентных связей обуславливает образование сплетений в расплавленном состоянии. Тезис Винтер-Клайн об оптимальном числе р-электронов на один атом по сути дела вытекает из второго условия стеклообразования, сформулированного Р. Л. Мюллером.

В ряде работ указывалось также, что способность к стеклообразованию вещества существенно снижается при металлизации химической связи вследствие делокализации валентных электронов. Снижению стеклообразования расплава при охлаждении способствует и его молекулярное строение, наблюдающееся как правило, у веществ, состоящих из легких атомов. Возникает вопрос – можно ли, и если можно – то как, суммарно учесть и на основе общих (фундаментальных) принципов объяснить отмеченные выше моменты при рассмотрении стеклообразующей способности веществ различного состава. Что взять за базовую основу такого рассмотрения? Далее мы попытаемся ответить на эти вопросы.

1.2.1. Стеклообразование и Периодическая система элементов

Роусон, один из известных ученых в области аморфных и стеклообразных материалов отмечал: «Вероятно, нелегко создать достаточно общую теорию стеклообразования, охватывающую все случаи. Проблема состоит не

только в том, чтобы объяснить способность к стеклообразованию ограниченного количества простых соединений, необходимо также рассмотреть двойные и более сложные системы и объяснить расположение областей стеклообразования». Большинство работ обобщающего характера по некристаллическим (аморфным и стеклообразным) материалам можно подразделить на две группы. К первой относятся работы по рассмотрению и построению общих теоретических представлений о природе локализованных электронных или атомных состояний в указанных материалах, исследованию соответствующих им энергетических возбуждений и т. д., ко второй – анализ экспериментальных результатов с формулированием в отдельных случаях обобщений качественного характера. Гораздо меньше появляется работ по выяснению природы некристаллических объектов исследования, в частности, природы стеклообразования, его взаимосвязи с фундаментальными характеристиками вещества.

Известно, что свойства веществ различного состава зависят и определяются положением составляющих его атомов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Поэтому представляется вполне закономерным и обоснованным, что наиболее строгий подход к стеклообразующей способности веществ должен быть основан на Периодической системе. Фундаментальность Периодической системы проявляется, в частности, в том, что «клеткам ее отвечают не численные коэффициенты и не отдельные функции, характеризующие тот или иной элемент, а целые обширные наборы функций и более сложных математических зависимостей, качественно отличных друг от друга, специфических для каждого элемента».

При таком подходе каждый элемент следует рассматривать как суперматрицу. Положение элемента в Периодической системе определяет как химическую индивидуальность его атомов, так и их валентные возможности (координацию) в том или ином соединении, зависящие от числа и типа внешних электронов, составляющих электронный каркас химических связей (ЭКХИС). Таким образом, в нашем случае можно полагать, что положение элемента в Периодической системе, являясь его интегральной фундаментальной характеристикой, может позволить из первых принципов охарактеризовать стеклообразующую способность как самого элемента в виде простого тела, так и его многочисленных бинарных и более сложных соединений, стехиометрических и нестехиометрических. Покажем это на конкретных примерах.

1.2.2. Квантовые характеристики атомов вещества

Известно, что одной из основных характеристик атомов любого химического элемента, определяющих его положение в Периодической системе, является главное квантовое число (n). В ряде работ указывалось, что способность веществ к стеклообразованию снижается при металлизации химических связей вследствие делокализации валентных электронов, главные квантовые числа которых достаточно велики. Для веществ, состоящих из лёгких атомов (малые значения квантовых чисел) характерно молекулярное строение расплава, что также препятствует их переходу в стеклообразное состояние при понижении температуры. В ряде работ отмечалось, что n характеризует меру направленности химических связей между данным атомом и другими.

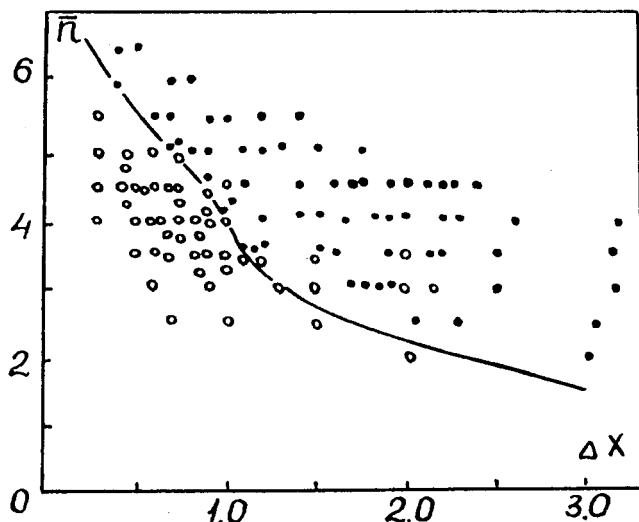


Рис. 1.1. Разделение структур с тетраэдрической (•) и октаэдрической (o) координациями

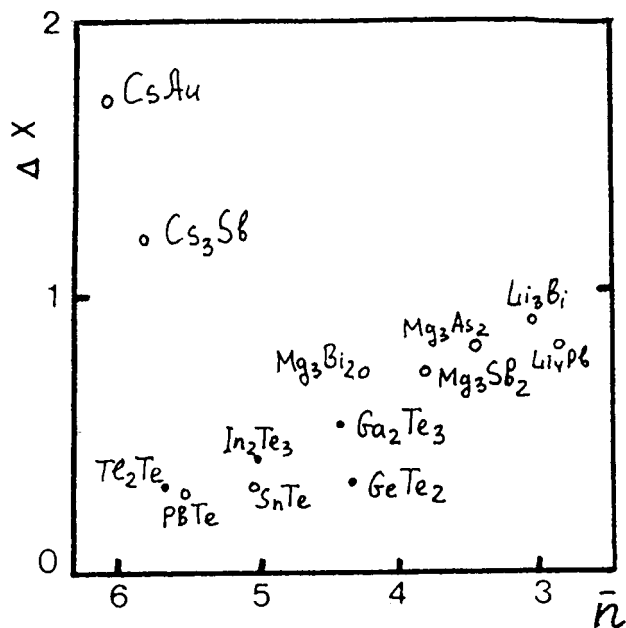


Рис. 1.2. Диаграмма разность электроотрицательностей (ΔX) – среднее квантовое число для ряда соединений, имеющих ковалентный (•) и ионный (o) порядок

Было показано, что пользуясь значениями квантовых чисел атомов в химических соединениях можно разделить структуры нормальных валентных соединений с октаэдрической и тетраэдрической координацией атомов (рис. 1.1), а также «соединения с ковалентным и ионным порядком» (рис. 1.2). Базируясь на n , была составлена диаграмма степень металличности – ионность химической связи для металлов, диэлектриков и полупроводников (рис. 1.3).

Таким образом, наглядно показано, что использование n может оказаться достаточно по



Рис. 1.3. Схематическая диаграмма степени металличности – степень ионности химических связей для различного класса соединений

лезным и нужным приёмом при рассмотрении различного класса химических соединений разнообразного состава. При этом следует понимать, что через значение n учитывается вклад определённого сорта атомов, имеющих ту или иную степень делокализации валентных электронов. Однако, известно много случаев, когда при одном и том же n у веществ одинакового состава наблюдаются различные свойства, что связано с полиморфизмом и наличием у многих веществ полиморфных модификаций.

1.3. СТЕКЛОВАНИЕ И ПОЛИМОРФИЗМ

В настоящем разделе не ставится вопрос детально рассмотреть полиморфизм в стеклах, поскольку этот вопрос требует отдельного изучения и выходит за рамки данного пособия. Основная задача состояла в выяснении вопроса влияния числа полиморфных модификаций, в том числе некристаллических, на стеклообразование в различных системах. Для цельности восприятия в начале раздела необходимо в общих чертах осветить состояние вопроса по полиморфизму в неупорядоченных системах.

Известно, что явление полиморфизма наблюдалось и развивалось, как правило, для кристаллических материалов. Отсюда неудивительно, что все определения, классификация и т. д. основываются на базе изучения упорядоченных материалов. Под полиморфизмом обычно понимают способность твердых кристаллических веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами.

Такие формы называют полиморфными модификациями, а их взаимные превращения – полиморфными переходами. Считается, что хотя при полиморфизме переход от одной модификации к другой может происходить без разрыва химических связей, но конформация молекул может существенно

изменяться. Известны также полиморфные модификации, отличающиеся степенью упорядоченности, а также метастабильные модификации, способные к длительному существованию.

Широко изучены и полиморфные переходы первого и второго рода. При переходах второго рода изменение кристаллической структуры обычно невелико, а иногда и вообще отсутствует ($\alpha - \text{Fe} \rightarrow \beta - \text{Fe}$, 769°C). К последнему же типу переходов относят и переходы типа порядок-беспорядок, а также переходы с появлением внутреннего вращения. Уже из приведенных положений видна определенная возможность расширения области применения используемых понятий, определений и границ их приложения. Это относится, прежде всего, к таким используемым понятиям, как структура, полиморфная модификация, степень упорядоченности, порядок-беспорядок и т. п.

С этих позиций под полиморфизмом, вероятно, можно понимать способность вещества существовать в двух или более формах с различной структурой и свойствами. В этом случае понятие «полиморфизм», видимо, возможно применять и к стеклообразным (аморфным) материалам, в частности, для идентификации полиморфных модификаций (структурных мотивов), образованных одинаковыми по составу, но различными по строению структурными единицами (с.е.). Такой подход применялся рядом авторов к некристаллическим твердым телам, к аморфному SiO_2 , к различным формам серы, селена и т.д.. С точки зрения классических понятий такие формы, возможно, точнее называть псевдополиморфными, а само понятие в этом случае – псевдополиморфизмом¹.

Связан ли полиморфизм со стеклообразованием, какую роль играют при этом полиморфные формы и их число? Ниже дается один из возможных вариантов ответов на эти вопросы.

На рис. 1.4 приведено число полиморфных форм простых некристаллических твердых тел в зависимости от химической группы элемента. Из данных рис. 1.4 отчетливо видно, что наибольшее число полиморфных форм имеют элементы 3, 4, 5, 6 основных подгрупп, а также ряд d и f – элементов.

С учетом данных рис. 1.4, на рис. 1.5 для примера приведена небольшая часть областей стеклообразования в различных системах в зависимости от среднего числа полиморфных форм \bar{N} .

¹ Определенной базой для расширительного толкования полиморфизма может служить так называемая общая теория систем.

Из данного рисунка следует, что стеклообразующая способность связана с числом полиморфных форм, приходящихся на систему: чем больше \bar{N} , тем больше область стеклообразования при прочих равных условиях. О необходимости выполнения последнего положения свидетельствуют данные рис. 1.6. Видно, что в условиях жесткой закалки область стеклообразования в системе As – Te при одном и том же \bar{N} увеличивается вдвое. Об этом же свидетельствуют и данные по области стеклообразования для тройной системы Cd – As – Ge. Из этого следует, что при более детальном анализе следует учитывать полиморфные формы как простых веществ, так и химических соединений, которые образуются или могут образовываться в той или иной системе.

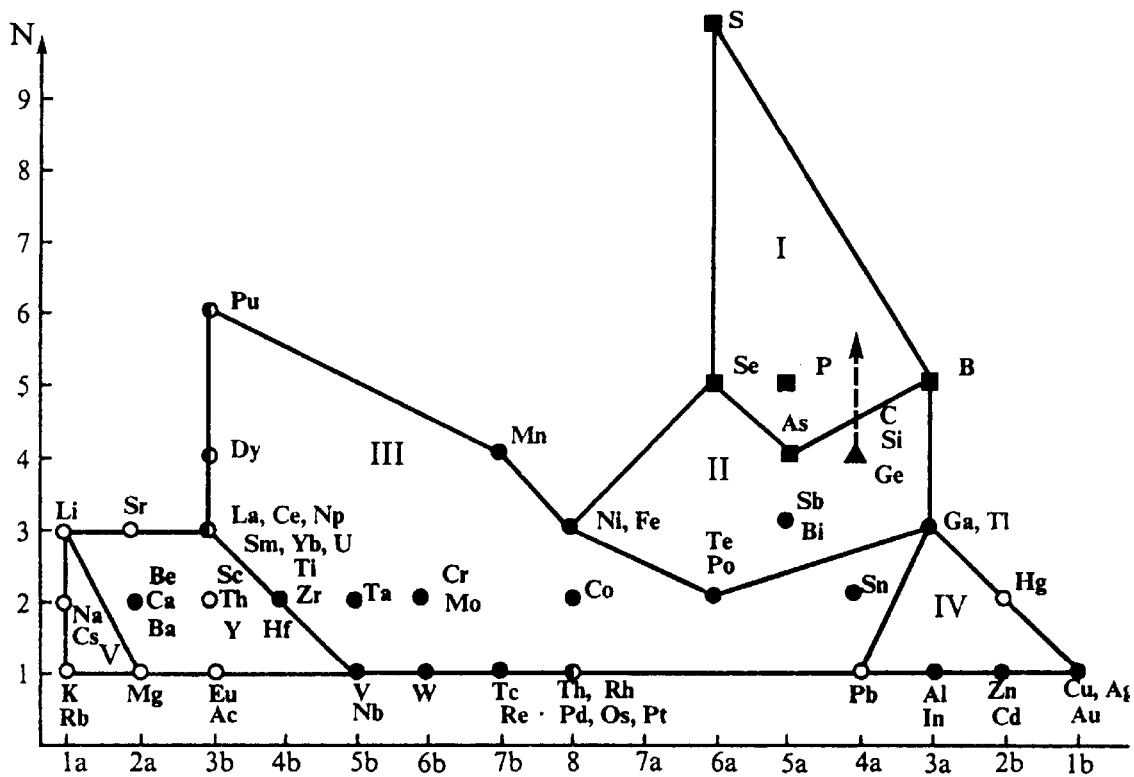


Рис. 1.4. Число полиморфных форм N простых некристаллических твердых тел в зависимости от номера группы элемента n . Сплошные линии соответствуют границам областей, различающихся легкостью образования некристаллических твердых тел: ■ — закалка из жидкого состояния; ▲ — физическое или химическое осаждение из пара при температурах, близких к комнатной; ● — осаждение из пара при низких температурах; ◐ — предполагаемые условия образования некристаллического твердого тела известны (очень низкие температуры), экспериментальные данные отсутствуют; ○ — экспериментальные данные отсутствуют. Стрелкой показано увеличение N для углерода с учетом некристаллических модификаций фуллеренов

Причины корреляции между стеклообразованием и числом полиморфных модификаций следует, очевидно, искать в энергетических и структурно-химических особенностях простых твердых тел с учетом образуемых на их основе химических соединений. Определенной базой для данного рассмотрения может служить теория так называемого ν -ямого потенциала ($\nu \geq 2$) и многомимумности адиабатического электронного термина. Атомы веществ с большим числом полиморфных модификаций могут иметь различные энергетические состояния, что способствует стеклообразованию.

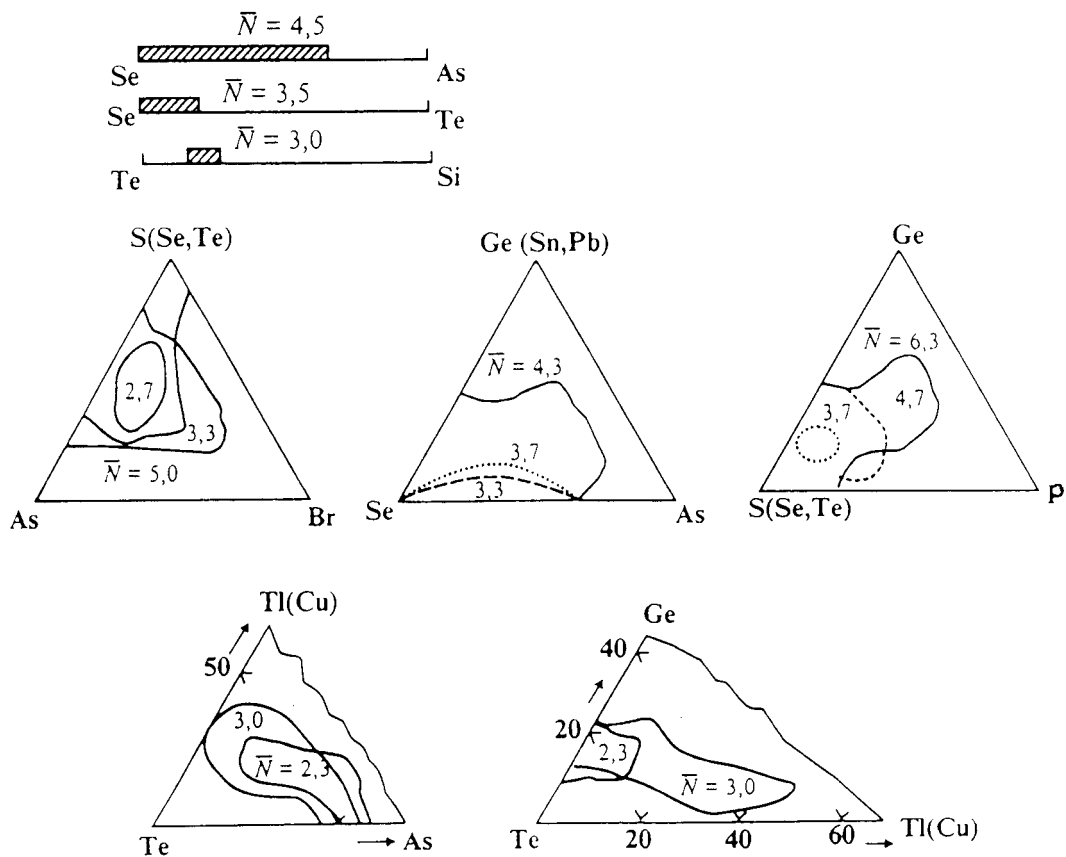


Рис. 1.5. Области стеклообразования и \bar{N} для ряда бинарных (а) и тройных (б) халькогенидных систем

Следует отметить, что полезный вклад в рассмотрение данного вопроса может внести использование метода молекулярных орбиталей, в частности, для анализа вариантов заселенности различных молекулярных орбиталей и числа полиморфных форм. Для примера на рис. 1.7 приведена схема вариантов распределения валентных электронов для атома селена, из которой следует, что количество полиморфных форм равно количеству вариантов распределения электронов селена по связывающим и антисвязывающим состояниям.

Наблюдаемую корреляцию между стеклообразующей способностью и числом полиморфных форм можно объяснить с позиций термодинамического критерия стеклообразующей способности расплавов. Суть критерия заключается в том, что стеклообразованию способствует при прочих равных условиях увеличение энергетического интервала значений $U(\vec{R}_i)$, вычисленных для некристаллических минимумов, $\{\vec{R}_i\}$, адиабатического электронного терма, $U(\vec{R})$.

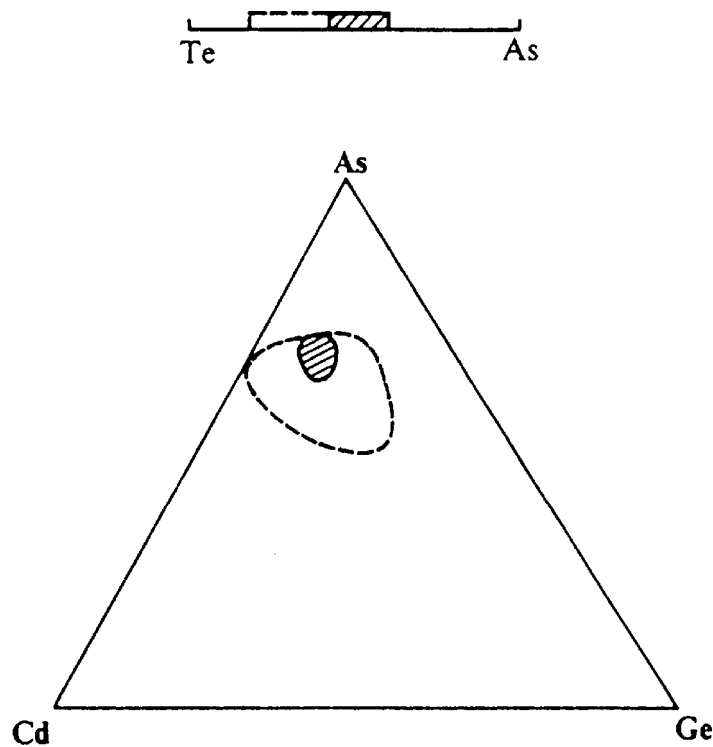


Рис. 1.6. Области стеклообразования в системах As-Te и As-Cd-Ge при обычных ($V \sim 1-10 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ – сплошная линия) и повышенных ($V \sim 10^2 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ – пунктирная линия) скоростях охлаждения расплава

Структурные превращения, т. е. переходы из одного минимума \vec{R}_i в другой \vec{R}_k , в частности, могут быть осуществлены с сохранением ближнего порядка. Это так называемые «малые структурные превращения». Именно возможностью реализации большого числа вариантов описанной перегруппировки многих атомов на расстоянии меньше межатомных определяется в значительной мере многообразие минимумов потенциала $U(\vec{R})$.

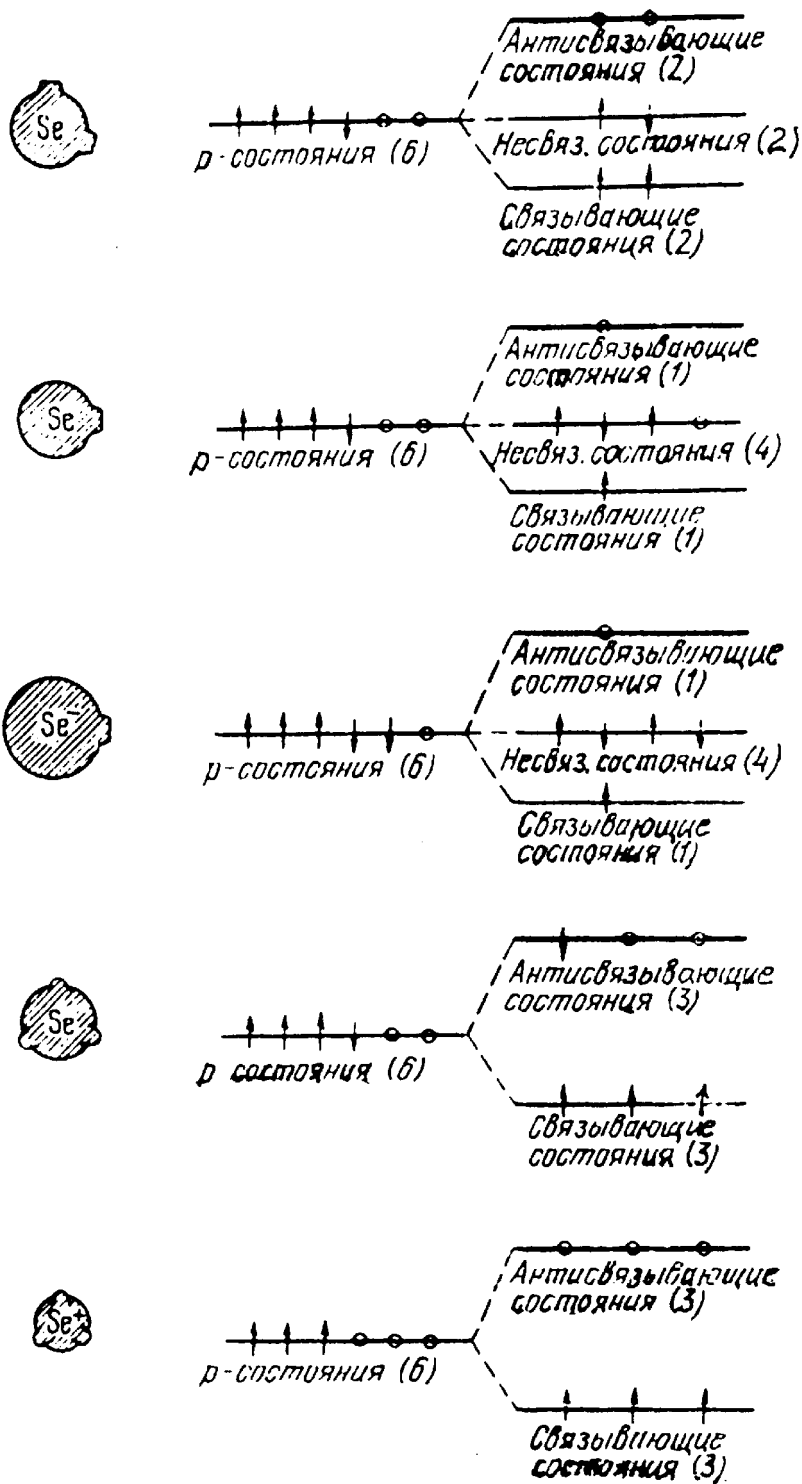


Рис. 1.7. Возможные варианты распределения внешних электронов атомов селена

Каждая полиморфная модификация \bar{R}^{α} , \bar{R}^{β} и т.д. порождает свой набор $\{\bar{R}_k^{\alpha}\}$ разных структурных фрагментов, полученных из нее за счет малых структурных превращений.

Поэтому чем больше различных полиморфных модификаций, тем, как правило, в большем энергетическом интервале будут «размазаны» значе-

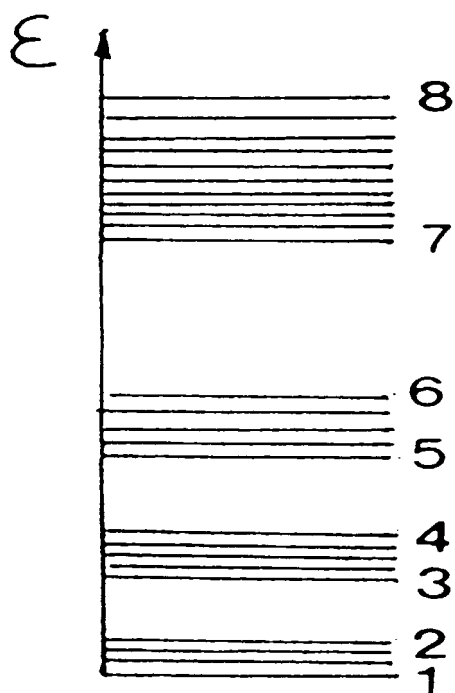


Рис. 1.8. Схематическое изображение энергетического спектра, соответствующего однородным конденсированным состояниям. $\varepsilon = E/m$, где E – энергия стационарных состояний системы, m – число атомов

морфные формы проявляют себя и при различного рода стимулированных превращениях, вызванных разными внешними воздействиями. На рис. 1.9 приведена зависимость фотопотемнения (ФП) для сульфидных, селенидных и теллуридных стекол от нормализованной температуры (T_i – температура при облучении). На рис. 1.10 показано относительное изменение модуля сдвига для стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 . От четко прослеживается взаимосвязь: чем больше \bar{N} , тем больше величина эффекта.

В заключение следует отметить, что корреляция между полиморфизмом, стеклообразованием и аморфизацией наблюдается не только для халькогенидных систем. Важное значение указанная взаимосвязь может

ния $\{U(\bar{R}_k^a)\}$, что при прочих равных условиях должно способствовать стеклообразованию.

Возможная схема распределения стационарных состояний, соответствующих различным полиморфным модификациям, приведена на рис. 1.8, на котором указаны стационарные состояния, соответствующие различным полиморфным модификациям, которые группируются в зоны (1-2, 3-4, 5-6). Зона 7-8 в этом случае соответствует стеклообразной, аморфной и жидким средам. При этом возможно, конечно, и перекрытие зон, расположение одной зоны в другой, и т.д. Неоднородные стационарные состояния, реализуемые, например, при фазовых равновесиях, будут располагаться в запрещенных зонах (2-3, 4-5, 6-7).

Рассмотрение большого числа халькогенидных стеклообразных полупроводниковых систем показало также, что поли-

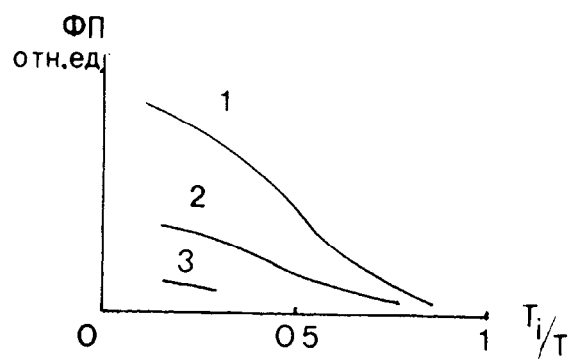


Рис. 1.9. Зависимость фотопотемнения (ФП) для сульфидных (1), селенидных (2) и теллуридных стекол (3) от нормализованной температуры

иметь для прогнозирования получения так называемых «металлических стекол», перспективы применения которых трудно переоценить.

К настоящему времени практически не известно однокомпонентных металлических стекол, за исключением никеля, у которого, кстати, \bar{N} равно 3. В табл. 1.1 приведены несколько примеров металлических стекол для бинарных, тройных и четверных систем. Явно видна взаимосвязь между \bar{N} и возможностью образования аморфного сплава².

Из приведенных данных ясно, что для определения стеклообразующей способности вещества использование только главного квантового числа n недостаточно. Необходимо учитывать как тип химической связи, так и жесткость структуры, определяемую электронным каркасом химических связей.

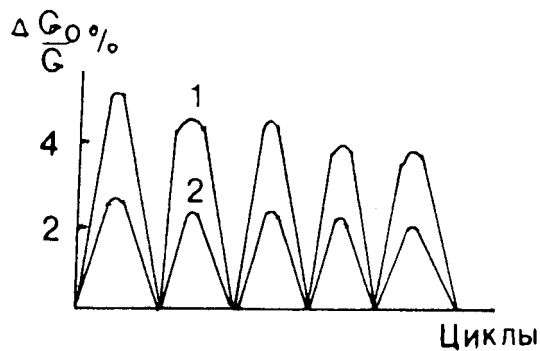


Рис. 1.10. Относительное изменение модуля сдвига стекол As_2S_3 (1) и As_2Se_3 (2) в циклах облучение – отжиг

Т а б л и ц а 1.1

Значения \bar{N} для некоторых металлических стекол

Состав	\bar{N}	Состав	\bar{N}	Состав	\bar{N}
Бинарные системы		Тройные системы		Четверные системы	
$Au_{81}Si_{19}$	2,5	$Au_{77}Ge_{14}Si_9$	3,0	$Fe_{75}P_{15}C_6Al_4$	3,2
$Au_{73}Ge_{27}$	2,5	$Pd_{77}Au_5Si_{18}$	2,0	$Ni_{75}P_{16}B_6Al_3$	3,5
$Pd_{82}Si_{18}$	2,5	$Ni_{80}Si_8B_{12}$	4,0	$Ni_{68}Cr_{10}Si_{10}B_{12}$	3,5
$Pd_{81}P_{19}$	3,0	$Ni_{22}Pd_{62}Si_{16}$	2,7	$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	4,0
$Ni_{80}P_{20}$	4,0	$Fe_{80}P_{13}C_7$	4,0	$Ni_{68}Nb_{10}S_{10}B_{12}$	3,2
$Co_{75}P_{25}$	3,5	$Ti_{40}Ni_{40}Si_{20}$	3,0	$Fe_{75}P_{16}B_6Al_3$	3,5
$Ni_{60}Nb_{40}$	2,0	$Ti_{72}Fe_{12}Si_{16}$	3,0		

² Подобную корреляцию можно найти и для ряда высокотемпературных сверхпроводниковых материалов.

1.4. СТЕКЛООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Как уже отмечалось, в литературе неоднократно предпринимались попытки количественно охарактеризовать корреляцию между стеклообразующей способностью (СС) веществ и типом химической связи. Для этой цели использовались различные параметры, в том числе, значения электроотрицательности (χ) элементов по Полингу. Однако такого рода подходы оказались малоэффективными.

Известно также, что при поисках корреляции между СС вещества и типом химической связи необходимо учитывать следующие моменты. Во-первых, наличие в структуре расплава резонирующих («металлических») связей резко снижает его СС, поскольку эти связи характеризуются небольшими значениями энергии активации переключения. Во-вторых, значительная роль в процессе стеклообразования принадлежит связям шарнирного типа.

Считается, что в качестве меры «металлизации» ковалентной связи может использоваться среднее арифметическое из главных квантовых чисел валентных электронов атомов бинарного соединения (\bar{n}). Большие значения \bar{n} соответствуют легко кристаллизующимся веществам (дальний геометрический порядок устанавливается при самом минимальном переохлаждении системы расплава), причем полимерная структура расплава переходит в координационную решетку.

С другой стороны, малые значения \bar{n} соответствуют веществам, склонным образовывать молекулярные (замкнутые) структуры, которые связаны друг с другом в решетке слабыми вандерваальсовыми силами. Роль связей шарнирного типа в какой-то степени можно охарактеризовать величиной среднего числа химических связей, приходящихся на один атом вещества (\bar{K}). Для стеклообразования наиболее благоприятно, как известно, значение $\bar{K}=2$; существенное увеличение \bar{K} соответствует повышению жесткости структуры ближнего порядка, и, следовательно, уменьшению СС вещества (ср. $\text{Se} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Ge}$).

Эмпирически оценив суммарное влияние указанных двух эффектов величиной произведения $\bar{K} \cdot \bar{n}$, можно использовать его для систематизации литературных данных о корреляции между СС бинарных соединений и типом химической связи путем построения диаграммы « $\bar{K} \cdot \bar{n} - i_p$ » (i_p – ионность связи по Полингу), приведенной на рис. 1.11. Следует отметить, что

речь идет о стеклообразовании, рассматриваемом, как правило, при обычных скоростях охлаждения и закалки расплавов.

Видно, что простые вещества и бинарные соединения, способные образовывать стекла, располагаются в областях, характеризующихся определенным соотношением параметров $\bar{K} \cdot \bar{n}$ и i_p (на рис. 1.11 выделены штрихами). Первую их группу (халькогены, С и Р, халькогениды) образуют соединения с $6 < \bar{K} \cdot \bar{n} < 11$ и $0 < i_p < 0,12$, для второй группы (оксиды) $-4,5 < \bar{K} \cdot \bar{n} < 8$ и $0,30 < i_p < 0,47$, для $\text{BeF}_2 - \bar{K} \cdot \bar{n} \approx 4, i_p \approx 0,65$; таким образом, общая тенденция сводится к тому, что большему значению $\bar{K} \cdot \bar{n}$ соответствует в среднем меньшее значение i_p . В верхней части диаграммы группируются кристаллические вещества типа алмазоподобных полупроводников, халькогенидов тяжелых элементов и др., в нижней части – молекулярные соединения типа CO_2 .

Положение стеклообразующих веществ на приведенной диаграмме хорошо отражает факт значительно более сильного влияния на СС тех структурных фактов, которые мы охарактеризовали параметром $\bar{K} \cdot \bar{n}$, чем степени ионности химической связи. Имеющиеся на диаграмме «зазоры» при $0,1 < i_p < 0,3$ и $0,5 < i_p < 0,65$, по всей видимости, не носят принципиального характера; возможно, они связаны с погрешностью оценки ионности связи тем или иным методом (по Полингу, по Сюше, по Сцигети, по Филлипсу и т. д.).

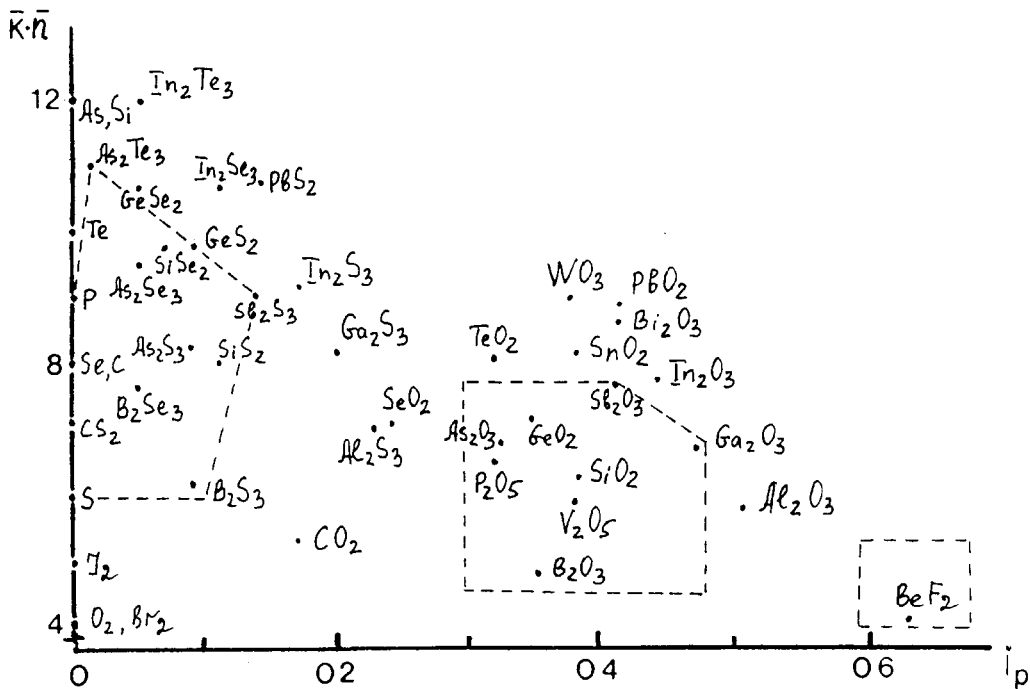


Рис. 1.11. Диаграмма « $\bar{K} \cdot \bar{n}$ – ионность химической связи» для простых веществ и бинарных соединений

Отметим также, что в поле диаграммы, соответствующее стеклообразующим веществам первой группы, попадают соединения CS_2 , CSe_2 , B_2Te_2 . Если возможность получения B_2Te_3 в стеклообразном состоянии следует и из качественных критериев, то о низкомолекулярных веществах типа CS_2 этого нельзя сказать. Однако в литературе имеются данные о получении капель CS_2 в стеклообразном состоянии.

Следует отметить, что рассмотрение корреляции между способностью к стеклообразованию и положением веществ на диаграмме « $\bar{K} \cdot \bar{n} - i_p$ » с учетом оптимальных значений \bar{n} и \bar{K} (см. рис. 1.12), оказалось полезным и нужным. Одновременное сочетание оптимального среднего числа связей и оптимального среднего главного квантового числа, учтенное в виде произведения двух характеристик стеклообразования (вероятность сложного события), явилось первой попыткой такого рода подхода к качественной оценке стеклообразующей способности вещества. Однако, такой подход не позволил найти количественную или хотя бы полуколичественную закономерность между этими характеристиками вещества, а дал лишь определенную корреляцию между ними и стеклообразующей способностью. Найденная корреляция также имеет ограниченный характер, так как может быть отнесена только к простым веществам и бинарным соединениям, содержащим один вид (тип) химических связей.

1.5. ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ

Ранее уже отмечалось, что свойства и характеристики веществ различного состава зависят от положения составляющих атомов их элементов в Периодической системе. Исходя из самых общих соображений, а также базируясь на приведенных выше данных, можно полагать, что и стеклообразующая способность (СС) вещества должна зависеть от положения составляющих его элементов в Периодической системе. Атом каждого элемента в зависимости от его положения в Периодической системе может быть охарактеризован определенными валентными возможностями, зависящими в конечном

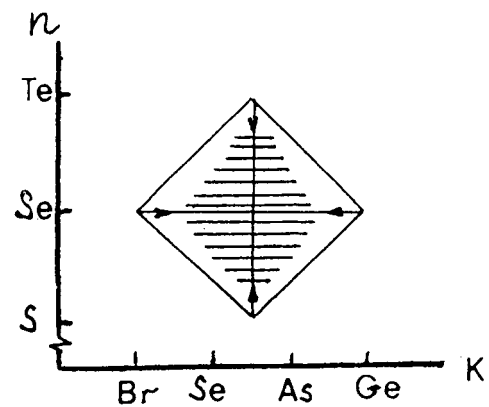


Рис. 1.12. Схема, поясняющая наличие оптимальных значений \bar{n} и \bar{K} (заштрихованная область) для стеклообразования

итоге от числа и природы валентных орбиталей, а также их заселенности электронами. В свою очередь тип атома определяется его химической индивидуальностью, зависит от заряда ядра (числа электронов), валентности, распределения его сродства по связям.

В конечном итоге можно считать, что положение элемента в Периодической системе определяет его возможность образовывать такой электронный каркас химических связей (ЭКХС) с лигандами, который при застывании расплава либо способствует его застекловыванию, либо кристаллизации. Это свойство может быть охарактеризовано жесткостью ЭКХС, определяемого отношением числа химических связей (m) в с.е. к числу атомов в ней (g):

$$K = m/g \quad (1.1)$$

Численное значение K зависит от числа и природы валентных орбиталей центральных атомов в соответствующих с.е., отражающих структурно-химический состав вещества (для примера можно хотя бы рассмотреть ряд $Ge \rightarrow As \rightarrow Se$). Следует отметить, что в развиваемом подходе, в отличие от других, вместо среднего числа связей, приходящихся на один атом в формульной единице, как одного из показателей способности к стеклообразованию, предлагается ввести более точное понятие: среднее число химических связей на атом, образующий структурную единицу с учетом числа атомов в ней. Важно отметить, что K относится к расплаву вблизи $T_{пл}$ вещества и при переходе его в твердое состояние характеризует степень жесткости структуры.

Из вышеизложенного ясно, что K есть функция орбитального квантового числа (l). Для сложного вещества, состав которого выражается несколькими видами с.е., расчет жесткости ЭКХС производится по формуле:

$$K = \sum K_i \chi_i, \quad (1.2)$$

где K_i – жесткость ЭКХС i -го элемента, образующего свои с.е., χ_i – атомная доля i -го элемента, K – средняя кратность связи, приходящаяся на формульную единицу (ФЕ) вещества вида $A_x B_y C_z \dots$, где $x + y + z + \dots = 1$.

Для бинарных и более сложных веществ можно также пользоваться и более формальным приемом расчета K :

$$K = b \cdot \chi. \quad (1.3)$$

Здесь b – число связей, образованных центральным атомом с.е., χ – атомная доля элемента, образующего структурную единицу.

Так, записав SiO_2 в виде ФЕ $Si_{0,333}O_{0,667}$, имеем $K = 4 \cdot 0,333 = 1,332$ (по (1.1) $K = 4/3 = 1,332$). Аналогично для As_2S_3 : ФЕ $As_{0,4}S_{0,6}$, $K = 3 \cdot 0,4 = 1,20$ (по

уравнению (1.1) $K = 4/2.5 = 1,20$). Особенно полезным указанный способ расчета оказывается для случая многокомпонентных стекол. Например, вещество состава $0,5\text{GeSe}_2 \cdot 0,5\text{As}_2\text{Se}_3$ состоит из СЕ $\text{GeSe}_{4/2}$ и $\text{AsSe}_{3/2}$. Рассчитав K селенида германия и селенида мышьяка ((1.1) и (1.2)), суммарную величину можно найти по аддитивному уравнению

$$K = \sum K_i \chi_i, \quad (1.4)$$

где K_i – жесткость ЭКХС в i -ой с.е., χ_i – ее мольная доля.

Выше указывалось на уменьшение стеклообразующей способности вещества при достаточно больших и малых n составляющих его атомов. (для подтверждения этого можно рассмотреть ряд $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$). Эти два эффекта, влияющие на способность вещества стекловаться, можно учесть количественно введением главного квантового числа валентных электронов атомов n в формульной единице. Величина n может быть найдена по уравнению, аналогичному (1.2):

$$n = \sum n_i \chi_i \quad (1.5)$$

где n_i – главное квантовое число валентных электронов i -го компонента. Так, для SiO_2 ($\text{Si}_{0,333}\text{O}_{0,667}$) $n = 4 \cdot 0,125 + 4 \cdot 0,6250 + 3 \cdot 0,625 = 3,375$. Как и жесткость ЭКХС (K), значение квантового числа валентных электронов (n), рассчитанное с учетом атомной доли компонентов в ФЕ для стеклующихся расплавов, должно находиться в определенном интервале значений. Поясняющая схема для этого вывода приведена на рис. 12. Одновременная реализация оптимальных значений (K) и (n) является необходимым условием перехода расплава вещества в стеклообразное состояние и может быть учтена в виде произведения $K \cdot n$ или в виде среднего геометрического из значений K и n , т. е. $\sqrt{K \cdot n}$. Однако, произведение этих характеристик или их среднее геометрическое еще не дают достаточного критерия способности вещества к стеклообразованию. Для получения такого критерия следует отнести указанное произведение на единичную величину одной из фундаментальных характеристик, известных для любых веществ. Учитывая вышеизложенное, а также имея ввиду, что свойства элементов и их соединений, как и их квантовые характеристики, определяются зарядом ядра их атомов (Z) в качестве такого множителя была выбрана величина $1/Z$, где Z – значение заряда ядра в ФЕ вещества. Расчет Z проводится аналогично K и n :

$$Z = \sum Z_i \chi_i \quad (1.6)$$

где Z_i – заряд ядер атомов i -го компонента. Так, для одного из приведенных примеров $\text{Ge}_{0,125}\text{As}_{0,250}\text{S}_{0,625}$, $Z = 32 \cdot 0,125 + 33 \cdot 0,250 + 17 \cdot 0,625 = 22,25$.

Следовательно, исходя из основных атомно-структурных характеристик компонентов вещества, стеклообразующую способность расплава G_T можно рассчитать по формулам:

$$G_T = \frac{K \cdot n}{Z} \quad (1.7)$$

или

$$G_T = \frac{\sqrt{K \cdot n}}{Z}. \quad (1.8)$$

Аналитический вид зависимости G от N может быть представлен в виде:

$$G = \frac{1}{AN + B} \quad (1.9)$$

или

$$G = \frac{\sqrt{N^2 + AB} - N}{A}, \quad (1.10)$$

где N – число электронов на «усредненный атом», вещества, A и B – константы. Из данных рис. 1.13 видно, что все стеклообразователи ложатся либо непосредственно на сплошную кривую, либо вблизи ее, тогда как для нестеклюющихся веществ картина иная.

Установление наблюдаемой зависимости позволяет предварительно вычислить величину G по формуле (1.9) или (1.10) и сопоставить ее со значением G_T , определенным по формулам (1.7), (1.8). При совпадении или расхождении этих величин не более чем на 5-10% (см. рис. 1.13) можно утверждать, что расплав неизвестного вещества будет при обычных скоростях охлаждения образовывать стекло.

Используя уравнения (1.7) – (1.10) был проведен расчет областей стеклообразования новых бинарных, тройных и более сложных систем, а также отдельных неизвестных ранее составов стекол. Последующий их синтез подтвердил эти расчеты, что иллюстрируется данными на рис. 1.14. Видно, что в большинстве случаев наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных областей стеклообразования.

Как правило, экспериментально определенные интервалы и области стеклообразования несколько больше рассчитанных. Это в значительной мере связано с тем, что расчет проводился для скоростей охлаждения расплава с $V < 100$ К/с, тогда как экспериментальные области часто получены при больших скоростях охлаждения.

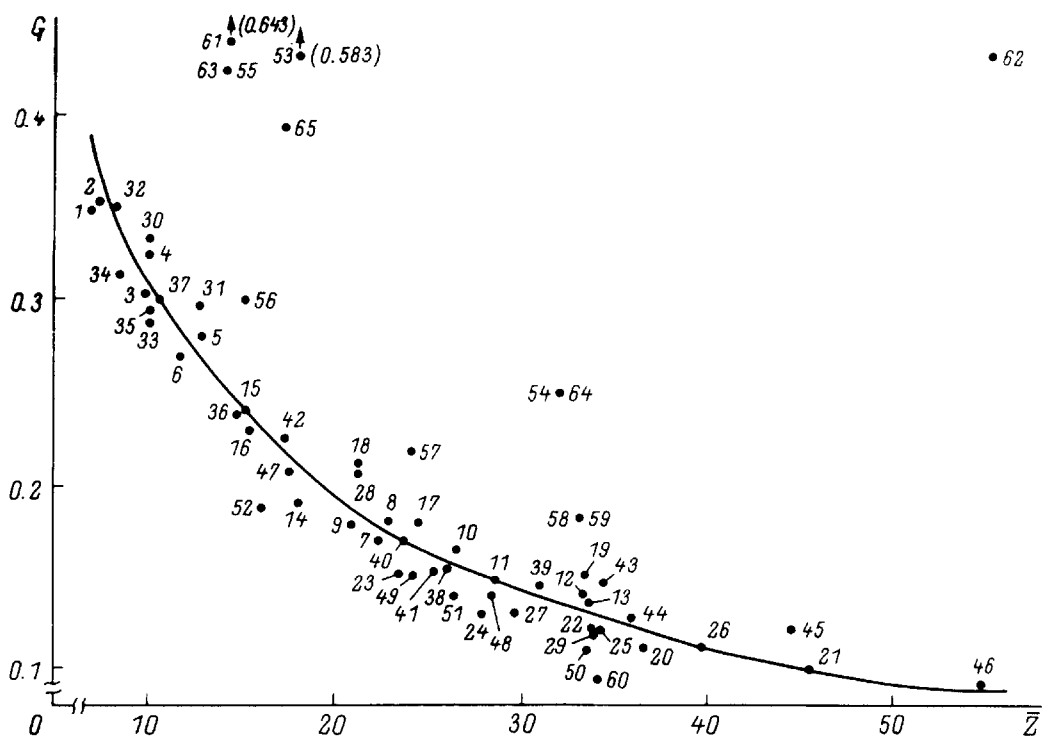


Рис. 1.13. Стеклообразующая способность различных веществ в зависимости от \bar{N} . Сплошная кривая – аналитический вид G (по (1.9)). 1 – B_2O_3 ; 2 – BeF_2 ; 3 – SiO_2 ; 4 – P_2O_5 ; 5 – CS_2 ; 6 – B_2S_3 ; 7 – B_2Se_3 ; 8 – As_2S_3 ; 9 – As_2S_5 ; 10 – P_4Se_6 ; 11 – P_4Se_{10} ; 12 – As_2Se_3 ; 13 – As_2Se_5 ; 14 – As_2O_3 ; 15 – As_2O_5 ; 16 – GeO_2 ; 17 – P_4Se_4 ; 18 – P_4Se_2 ; 19 – As_2Se_2 ; 20 – $TlAsS_2$; 21 – $TlAsSe_2$; 22 – Se ; 23 – $CuAsS_2$; 24 – $AsSBr$; 25 – $GeSeBr_2$; 26 – $AsSJ$; 27 – $GeSBr_2$; 28 – $ZnCl_2$; 29 – $AsSeBr$; 30 – $Na_2O \cdot SiO_2 (Na_2SiO_3)$; 31 – K_2SiO_3 ; 32 – $NaBO_2$; 33 – $NaPO_3$; 34 – $NaBeF_3$; 35 – $Na_2O \cdot NaF \cdot P_2O_5$; 36 – $Ba(PO_3)_2$; 37 – $Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$; 38 – $0.2PbO \cdot 0.8TeO_2$; 39 – $UO_2 \cdot UO_3$; 40 – $0.155BaO \cdot 0.845TeO_2$; 41 – Sb_2O_3 ; 42 – $0.85MoO_3 \cdot 0.07La_2O_3 \cdot 0.08MgO$; 43 – $AsSe_{1.5}Sn_{0.13}$; 44 – $AsSe_{1.5}Ag_{0.5}$; 46 – $TlAsTe_2$; 47 – $0.5PbO \cdot 0.5B_2O_3$; 48 – $0.4PbSiO_3 \cdot 0.6PbF_2$; 49 – $PbSiO_3$; 50 – $0.8PbO \cdot 0.15SiO_2 \cdot 0.025B_2O_3$; 51 – $0.6PbO \cdot 0.35SiO_2 \cdot 0.025B_2O_3$; 52 – S ; 53 – KCl ; 54 – Ge ; 55 – Si ; 56 – P ; 57 – GeS ; 58 – $GeSe$; 59 – As ; 60 – $GeBr_4$; 61 – $NaCl$; 62 – Cs ; 63 – AlP ; 64 – $GaAs$; 65 – $Y_3Fe_5O_{12}$

В следующих главах приведены данные по исследованию различных составов халькогенидных стеклообразных материалов, в том числе новых, состав которых предварительно рассчитывался по уравнениям (1.7) – (1.10). Среди этих составов есть как халькогенидные стекла с необычной по величине концентрацией металлов, фтор-, хлор-, бромсодержащие, а также фуллеренсодержащие неупорядоченные материалы.

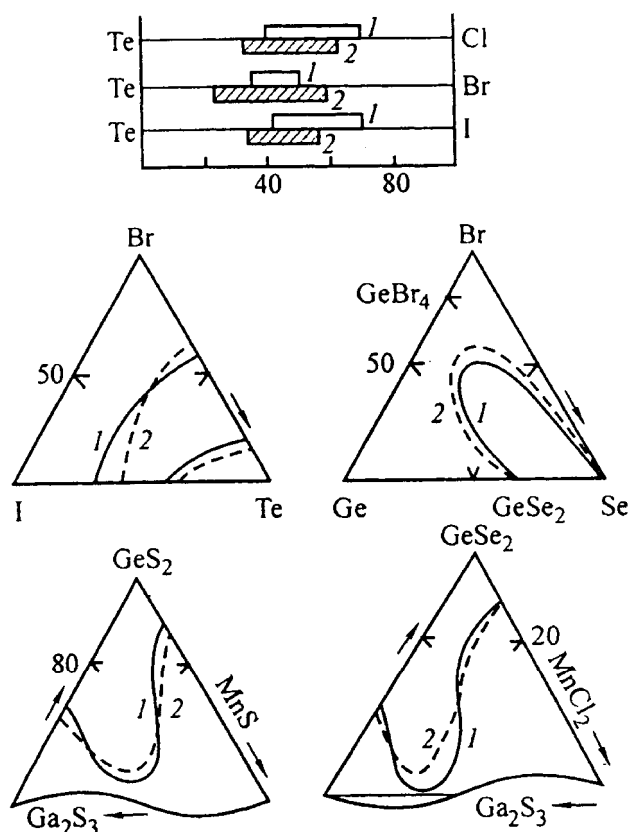


Рис. 1.14. Примеры предварительно рассчитанных (1) и затем экспериментально определенных (2) областей стеклообразования

Заклучение и выводы

На основе фундаментальных характеристик атомов элементов: выявлены закономерности стеклообразования различных по составу и сложности веществ; установлена взаимосвязь между величинами, характеризующими степень делокализации валентных электронов (степень «металлизации» химической связи), «жесткость» электронного каркаса химических связей, зарядом ядра и стеклообразующей способностью; сформулирован качественный (полуколичественный) критерий стеклообразующей способности веществ, позволяющий по минимальному числу атомно-структурных характеристик прогнозировать и оценивать возможности их получения в стеклообразном состоянии. Универсальность критерия проверена на различных по составу веществах как неорганического, так и органического происхождения, стехиометрических и нестехиометрических, оксидных, халькогенидных, фосфатных, боратных, бериллатных, фуллеренсодержащих и других.

На основе развиваемой концепции обобщены закономерности стеклообразования в халькогенидных системах, отмечена роль и значение полиморфных модификаций, показана возможность прогнозирования и расчета на ЭВМ областей стеклообразования в новых системах.

Для критерия стеклообразующей способности получены простые аналитические выражения.

2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Даны современные базовые основы магнетохимии диамагнитных материалов. Рассмотрены основные методы и подходы, применяемые для анализа магнитных свойств указанных материалов. Обобщены результаты исследования магнитных свойств стеклообразных халькогенидных материалов на основе статических методов магнетохимии.

2.1. МАГНЕТОХИМИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ. СТАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Открытие халькогенидных стекол (ХС) и обнаружение у большинства из них полупроводниковой проводимости (поэтому их часто называют халькогенидными стеклообразными полупроводниками (ХСП)), стимулировали существенное расширение работ по изучению свойств указанных материалов. В первую очередь это касалось электрических и оптических свойств. Однако уже на первых этапах исследования ХС выяснилось, что для более полного понимания процессов, происходящих в рассматриваемых материалах, необходимы дополнительные знания по структурным особенностям стекол, параметрам химической связи в них, локальному окружению, характеру распределения компонентов, влиянию режима синтеза на их свойства и некоторые другие.

Для решения указанных вопросов было необходимо привлечение других структурно-чувствительных методов исследования. Однако, для стеклообразных и аморфных материалов, в отличие от кристаллических, количество таких методов является достаточно ограниченным. Тем не менее, одним из перспективных для некристаллических материалов методов является магнетохимический, позволяющий получить данные о характере химического взаимодействия и особенностях структуры в твердом теле. По сути – **магнетохимия**, несмотря на свое название, относится к области физики (физикохимии), изучает магнитные свойства веществ в зависимости от их конкретного состава, природы химической связи, электронной и локальной структуры, температуры, условий получения и дополнительной обработки, степени чистоты образцов, их агрегатного состояния, степени дисперсности, упорядоченности, монолитности, соотношения поверхность/объем (пленки, слои,

кристаллы, стекла), действия источников излучения, состава окружающей образцы среды. На важность исследования магнитных свойств ХС первым обратил внимание профессор Р. Л. Мюллер, благодаря усилиям которого сначала в Санкт-Петербургском государственном университете, а затем в Санкт-Петербургском государственном политехническом университете под руководством и непосредственным участии профессора Л. П. Страхова, профессора Л. А. Байдакова и профессора В. Ф. Мастерова сформировались коллективы по изучению магнитных свойств халькогенидных стекол статическими и резонансными методами магнетохимии. Ниже приведены некоторые положения по современным базовым основам магнетохимии, применяемые к исследованию и интерпретации магнитных свойств ХС.

2.1.1. Диамагнетизм и химическая связь

На первом этапе исследований магнитных свойств ХС решались две основные задачи магнетохимии халькогенидных стекол. Первая из них заключалась в необходимости создания высокочувствительных экспериментальных установок, на которых можно было исследовать магнитную восприимчивость образцов халькогенидных стеклообразных материалов, большинство которых, исходя из самых общих соображений, должны были быть диамагнетиками. Данная задача была решена за счет разработки и создания высокочувствительной установки по изучению магнитной восприимчивости ХС в широком интервале температур. Исследования показали, что большинство из изученных составов халькогенидных стекол действительно оказались диамагнетиками.

Вторая задача заключалась в создании и обосновании теоретической базы для анализа магнитной восприимчивости халькогенидных стекол, являющихся, как отмечено выше, слабомагнитными материалами. К началу исследований такой базы для анализа магнитной восприимчивости халькогенидных стекол не было. Эту задачу также удалось решить. Некоторые основные положения по данным вопросам приведены ниже.

В самом общем виде суммарную магнитную восприимчивость слабомагнитных материалов (χ) можно выразить в виде:

$$\chi = \chi_C + \chi_L + \chi_Z + \chi_n + \chi_{d^1} + \chi_{d^2} + \chi_S + \chi_{\text{Э}}, \quad (2.1)$$

где $\chi_C, \chi_L, \chi_Z, \chi_n, \chi_{d^1}, \chi_{d^2}, \chi_S, \chi_{\text{Э}}$ – составляющие магнитной восприимчивости, обусловленные собственным магнитным моментом, решетки (сетки), носителей заряда, примесей, термических дефектов, дислокаций, поверхностных состояний и экситонов, соответственно. На основе теоретических расче-

тов нами было показано, что для халькогенидных стекол в большинстве случаев $\chi = \chi_L$. Для одного моля атомов одного сорта, не обладающих собственным магнитным моментом и сферической (осевой) симметрией, магнитная восприимчивость равна

$$\chi_a^{(g)} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle + \frac{2}{3} N \sum_{l \neq k} \frac{|(k | M | l)|^2}{E_l^o - E_k^o}, \quad (2.2)$$

где первый член соответствует прецессионному диамагнетизму, второй – поляризационному (ванфлековскому) парамагнетизму. Аналогично запишется $\chi_m^{(g)}$ и для моля молекул одного сорта, только в этом случае k и l будут характеризовать электронные состояния молекулы. Таким образом, молярную магнитную восприимчивость веществ, не обладающих собственным магнитным моментом, можно записать в виде:

$$\chi = \chi_d + \chi_p, \quad (2.3)$$

где χ_d и χ_p – прецессионный (Ланжевеновский) диамагнетизм и поляризационный (ванфлековский) парамагнетизм, соответственно. Поляризационный парамагнетизм возникает при отклонении симметрии электронной системы от шаровой (осевой) и зависит от особенностей пространственного распределения электронной плотности, т. е. должен быть связан с природой химической связи и структурой вещества. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

2.1.2. Разделение магнитной восприимчивости диамагнетиков на диамагнитную и парамагнитную составляющие

Исследование магнитной восприимчивости – один из основных экспериментальных методов изучения вещества. Цель такого изучения в диамагнетиках – получение достоверной информации об их структурно-химическом строении, параметрах химической связи, а также о носителях заряда, если концентрация последних достаточно высока. Перспективность применения метода магнитной восприимчивости для исследования кристаллического и аморфного состояний вещества, а также различия между ними, наблюдаемого, например, у ряда полупроводников с тетраэдрической структурой.

Изучение прецизионными методами магнитной восприимчивости и ее температурной зависимости для слабомагнитных полупроводников с концентрацией носителей заряда $< 10^{14} \text{ см}^{-3}$ дает значение восприимчивости матрицы вещества χ_L , о чем было отмечено ранее.

Для полупроводника, имеющего нулевой парамагнитный момент в основном состоянии, выражение его магнитной восприимчивости запишется в виде:

$$\chi_L = \chi_c + \chi_v + \chi_p = \chi_d + \chi_p \quad (2.4)$$

где χ_c – магнитная восприимчивость внутренних электронных оболочек атомов, χ_v – магнитная восприимчивость валентных электронов атомов, χ_d – диамагнитная слагаемая магнитной восприимчивости, χ_p – парамагнитная, ван-Флековская слагаемая магнитной восприимчивости.

Большинство исследований, касающихся разделения магнитной восприимчивости на составляющие χ_d и χ_p , относится, как правило, к ограниченному числу аналогов. Для полупроводников с тетраэдрической структурой был предложен метод анализа магнитной восприимчивости (метод ХКФ), который в дальнейшем был теоретически обоснован (метод ЧВХ). Однако указанные методы оказались малоэффективными при анализе полупроводников с более ионной составляющей химической связи.

В настоящем разделе сравниваются возможности анализа магнитной восприимчивости диамагнетиков по методам ХКФ и ЧВХ с методом Дорфмана (далее метод Д). Показано, что метод Д более универсален и может успешно применяться как при исследовании соединений с ковалентной гетерополярной связью, так и диамагнетиков с гомеополярным типом химической связи.

Метод Д основывается на определении диамагнитной слагаемой магнитной восприимчивостью χ_d по Кирквуду через статическую поляризуемость α_∞ :

$$\chi_d = -\frac{Ne^2 \sqrt{\hbar/mc^2}}{4mc^2} \sqrt{K\alpha_\infty} = -3,11 \cdot 10^6 \sqrt{K\alpha_\infty} \quad (2.5)$$

где N – число Авогадро, K – число электронов в молекуле или структурной единице. Величина χ_p определяется как разность между экспериментально измеренной магнитной восприимчивостью и χ_d . Далее χ_d по Кирквуду сравнивают с χ_d , рассчитанными современными квантово-механическими методами для большего числа веществ с разной ионностью связи, и показывается хорошая сходимость результатов. Там же установлена аддитивная зависимость диамагнитной слагаемой в гомологических рядах. Метод ХКФ, разработанный для тетраэдрических структур, применен авторами для полупроводников с гомеополярной связью (C, Si, Ge) и с гетеросвязью (GaAs, GaP).

Следует отметить, что в последнем случае ионная составляющая химической связи незначительна. Авторы метода считают, что средняя величина квадрата радиуса электронных облаков валентных электронов $\langle r^2 \rangle$ увеличивается с температурой как квадрат длины связи. Это обуславливает простую связь между линейным коэффициентом теплового расширения α и изменением χ_v с температурой T :

$$d\chi_L / dT = 2\alpha\chi_v - \chi_p d(\ln E_g) / dT, \quad (2.6)$$

где E_g – так называемая средняя ширина запрещенной зоны. Использование уравнений (2.4) и (2.6) позволяет разложить восприимчивость на χ_d и χ_p ; в этом случае для χ_c используются расчетные данные, так как в нее вносят вклад лишь заполненные оболочки атомов.

Диамагнитную восприимчивость валентных электронов находили по выражению

$$\chi_v = -(N'e^2 / 6mc^2)(\gamma_n d / 2)^2, \quad (2.7)$$

где N' – плотность валентных электронов; γ_n – параметр, слабо зависящий от полярности связи; d – длина связи.

Используя данные ХКФ для кремния, получили значение $\gamma_n = 1,13$ и применили эту величину для всех изучаемых полупроводников. Парамагнитная составляющая восприимчивости получила выражение

$$\chi_p = \frac{N'e^2 \hbar^2 \lambda^2 (1 - \lambda_p)^2}{8m^2 c^2 (E_a - E_b)}, \quad (2.8)$$

где λ_p – параметр, зависящий от полярности связи, $E_a - E_b$ – разность энергий связывающего и антисвязывающего состояний, λ – параметр, постоянный для всех тетраэдрических полупроводников, его величина бралась из измерения χ_p для кремния по данным ХКФ.

Описанные методы использованы при анализе магнитной восприимчивости кремния и германия. В табл. 2.1 приведены результаты разделения восприимчивости Si и Ge на χ_d и χ_p по трем методам. В качестве экспериментальных величин восприимчивости χ_L взяты последние экспериментальные результаты по кремнию и германию, равные $(-6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ и $(-15,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ см³/моль, соответственно. Указанная восприимчивость относится к двум грамм-атомам кремния и германия.

Совпадение величин χ_d и χ_p для Si₂ по методам ХКФ и ЧВХ является следствием использованных методик расчета, как указывалось выше. Из

табл. 2.1 видно, что методы Д и ХКФ дают практически полное совпадение для кремния. Сопоставление данных по германию показывает, что различие между значениями, полученными методами Д и ХКФ меньше разницы между методами ХКФ и ЧВХ, хотя все они достаточно близки между собой. На это указывает и близость, особенно по методу Д и ХКФ, отношения χ_p/χ_d , характеризующего асимметрию ковалентного мостика химической связи.

Т а б л и ц а 2.1

Результаты анализа магнитной восприимчивости кремния и германия

Метод	Si ₂			Ge ₂		
	$-\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль	$\chi_p \cdot 10^6$, см ³ /моль	$ \chi_p/\chi_d $	$-\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль	$\chi_p \cdot 10^6$, см ³ /моль	$ \chi_p/\chi_d $
Д	45,0	38,6	0,86	74,6	58,9	0,79
ХКФ	43,9	37,5	0,85	66,9	51,2	0,77
ЧВХ	43,9	37,5	0,85	56,7	38,5	0,69

Данные табл. 2.1 относились к веществам, обладающим гомеоплярной связью и большими величинами парамагнитной слагаемой. В табл. 2.2 представлены результаты анализа магнитной восприимчивости соединений с преимущественно ионной связью (χ_p близка к нулю), полученные методом Д, и расчетные данные.

Т а б л и ц а 2.2

Результаты анализа магнитной восприимчивости соединений с преимущественно ионной связью

Соединение	$-\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль (метод Д)	$-\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль (расчет)
LiF	10,4	10,1
NaF	15,4	16,6
KF	23,7	25,5
LiCl	24,3	24,5
NaCl	30,3	30,7
KCl	38,7	40,0

Наблюдается высокая сходимость результатов, характеризующая применимость метода Д и к соединениям с преимущественно ионной связью. Универсальность метода Д подтверждена и данным табл. 2.3, в которой

представлены результаты расчета χ_d для инертных газов по названному методу в сравнении с данными квантово-механического расчета.

Т а б л и ц а 2.3

Результаты анализа магнитной восприимчивости инертных газов

Инертный газ	$-\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль (метод Д)	$-\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль (расчет)
He	1,99	1,88
Ne	6,2	7,42
Ar	16,9	20,6
Kr	29,6	31,0
Xe	46,0	48,5

Исходя из приведенных результатов, можно полагать, что в настоящее время метод Д – единственный современный и универсальный метод анализа магнитной восприимчивости слабомагнитных материалов. В отличие, например, от метода ХКФ, применимого только к материалам с тетраэдрической структурой и ковалентной связью, метод Д применим к материалам с любым характером связи, находящимся в любом агрегатном состоянии. Его универсальность и надежность могут быть предметом более пристального рассмотрения теоретиков.

Таким образом, на примере диамагнетиков (кремния, германия, щелочногалогенидных соединений и инертных газов) проведено сопоставление современных схем анализа магнитной восприимчивости. Показаны универсальность, простота и надежность метода Дорфмана, применимого к соединениям с различным характером химической связи и находящимся в разном агрегатном состоянии. О применимости данного метода к ХС будет показано в разделе 2.2.

2.1.3. Диамагнетизм и парамагнетизм Ван-Флека в полупроводниках и ионных кристаллах

За последние годы появилось достаточно много исследований, посвященных изучению магнитных свойств полупроводников и ионных кристаллов. В данных работах с помощью различных методик проводилось разделение магнитной восприимчивости объектов исследования χ на диамагнитную χ_d и парамагнитную (ван-флековскую) χ_p составляющие (см. раздел 2.1.2). На основе анализа величин χ_d и χ_p делались попытки оценки структуры и параметров химической связи в объектах исследования.

В ряде работ было показано, что дополнительные результаты по затронутым вопросам дает не только рассмотрение отдельных составляющих магнитной восприимчивости, а и анализ их отношения $|\chi_p / \chi_d|$. В настоящем разделе проведен такой анализ для элементарных полупроводников A^{IV} , а также для соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$. Кроме того, проанализирована зависимость $|\chi_p / \chi_d|$ для изоэлектронных рядов на основе C, Si, Ge и α -Sn.

В табл. 2.4 приведены отношения $|\chi_p / \chi_d|$ для простых веществ группы A^{IV} , рассчитанные из величин χ_p и χ_d , определенных различными методами. По методу (а) χ_d определялось через статическую поляризуемость, χ_p находилась как разность между экспериментально измеренными величинами восприимчивости χ_{Σ} и χ_d ; по методу (в(1)) χ_d определялись экстраполяцией значений χ_d соединений изоэлектронных рядов для соединения с инностью $\lambda=0$, χ_p находилась как разность между χ_{Σ} и экстраполяционными величинами χ_d ; по (в(1)), (в(2)) χ_d определялись аналогично (в(1)), а χ_p – по уравнению (в(2)):

$$\chi_p = \frac{8}{3} N \mu_B^2 \left(\frac{\delta}{\Delta E_{ков}} \right) (1 - \lambda), \quad (2.9)$$

где N – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, δ – несферичность области перекрытия валентных орбит, $\Delta E_{ков}$ – ковалентный вклад в ширину запрещенной зоны.

Т а б л и ц а 2.4

Величины отношения парамагнитной и диамагнитной составляющих магнитной восприимчивости для веществ группы A^{IV} (расчет на A_2^{IV})

Вещество	$ \chi_p / \chi_d $ по данным работ					
	(а)	(в)	в(1), в(2)	(г)	(д)	(е)
C	0.20	0.04	0.06	0.06	0.53	0.25
Si	0.86	0.83	0.83	0.83	0.81	0.85
Ge	0.79	0.75	0.73	0.78	0.76	0.67
A-Sn	0.48	0.44	0.46	0.46	-	0.55

По методу (г) величины χ_p получены на основе экспериментальных рентгеновских данных по распределению электронной плотности, χ_d взяты

из в(1), по методам (д) и (в) χ_p и χ_d определены с использованием квантово-механических методов расчетов.

Зависимость отношения $|\chi_p / \chi_d|$ для элементарных веществ группы A^{IV} (рис. 2.1, а, кривые 1-6) от количества электронов показана, что она

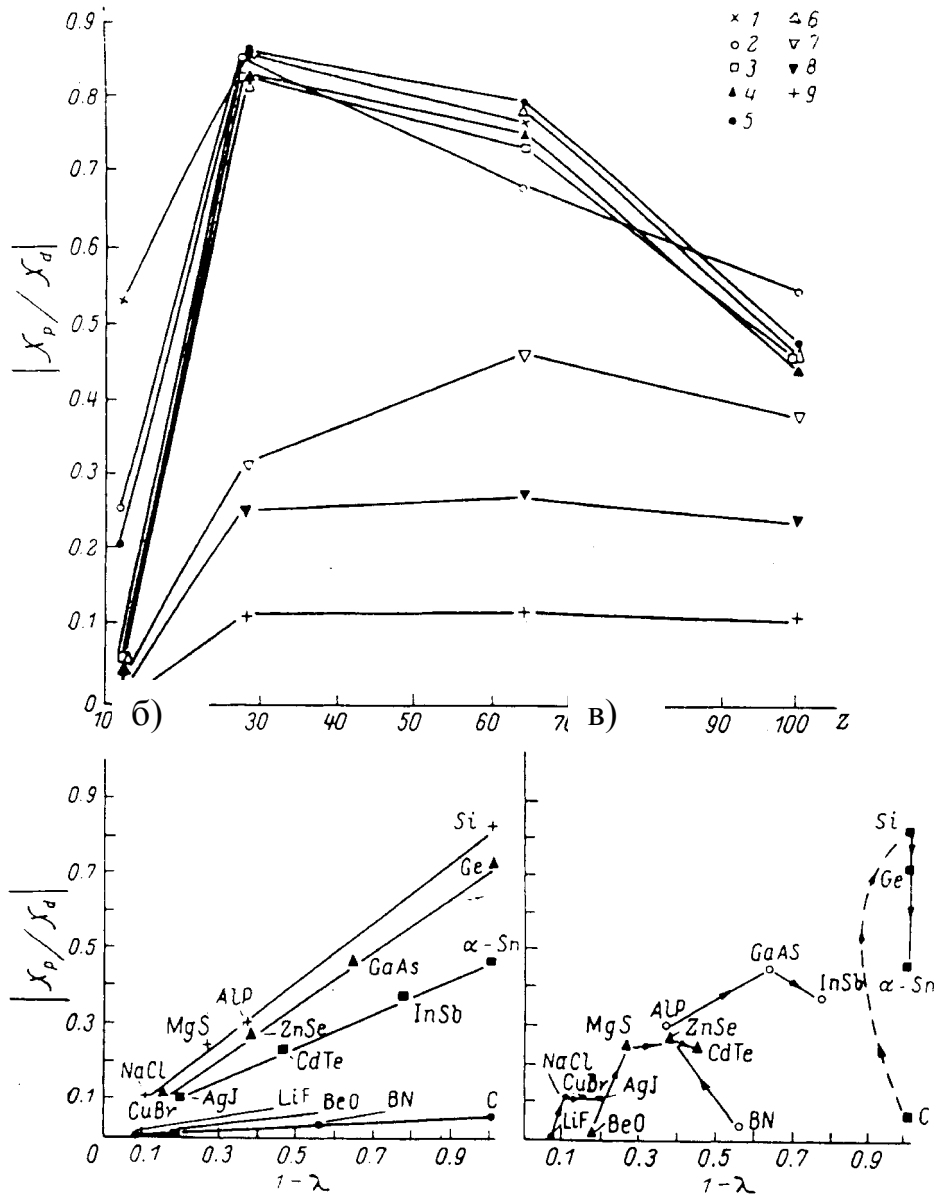


Рис. 2.1. Зависимость отношения $|\chi_p / \chi_d|$ от числа электронов Z в соединениях A^{IV} , определенного методами (д) (1), (е) (2), в(1) (3), в(1), в(2) (4), (а) (5), (г) (6) и в соединениях $A^{III}B^V$ (7), $A^{II}B^{VI}$ (8), $A^I B^{VII}$ (9) (а); зависимость отношения $|\chi_p / \chi_d|$ от ионности химической связи λ для соединений изоэлектронных рядов (б); зависимость отношения $|\chi_p / \chi_d|$ от ионности химической связи для соединений групп A^{IV} , $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$ (в). Стрелкой показан переход по группе от периода к периоду периодической системы

одинакова для всех методов нахождения $|\chi_p / \chi_d|$. Поэтому для нахождения $|\chi_p / \chi_d|$ у соединений других групп за основу был взят метод (а), дающий хорошее совпадение с единственным методом экспериментального определения χ_p (г). В табл. 2.5 представлены отношения $|\chi_p / \chi_d|$ для соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^I B^{VII}$, полученные в рамках метода (а). Ход зависимости $|\chi_p / \chi_d|$ от количества электронов в соединениях приведен на рис. 2.1, а (кривые 7-9). Как и для соединений с гомеоплярной связью, в случае соединений с ионной составляющей химической связи, а также для соединений с преимущественно ионной связью зависимость $|\chi_p / \chi_d|$ от аддитивной составляющей не является линейной. Причем при переходе от соединений группы A^{IV} к $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$ нелинейность уменьшается, что показывает влияние ионности химической связи на величину асимметрии распределения электронной плотности валентных электронов химической связи, характеризуемую в конечном итоге величиной $|\chi_p / \chi_d|$. Наглядное всего такое влияние должно проявляться для соединений изоэлектронных рядов, что подтверждается данными рис. 2.1, б.

Т а б л и ц а 2.5

Величины отношения $|\chi_p / \chi_d|$ для соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$

Соединение $A^{III}B^V$	$ \chi_p / \chi_d $	Соединение $A^{II}B^{VI}$	$ \chi_p / \chi_d $	Соединение $A^I B^{VII}$	$ \chi_p / \chi_d $
BN	0.03	BeO	0.01	LiF	0.00 ₁
AlP	0.31	MgS	0.25	NaCl	0.11 ₀
GaAs	0.46	ZnSe	0.27	CuBr	0.11 ₄
InSb	0.38	CdTe	0.24	AgI	0.11 ₁

Тем не менее наблюдаемая на рис. 2.1, а, в зависимость должна иметь более простой вид, если при рассмотрении $|\chi_p / \chi_d|$ будут учтены фундаментальные характеристические константы рассматриваемых веществ, позволяющие привести различные по составу соединения к условному стандартному состоянию. Такой характеристикой могут служить температуры плавления $T_{пл}$ или кипения веществ, энергия химической связи. Для примера на рис. 2.2 показана зависимость отношения $|\chi_p / \chi_d|$ с учетом $T_{пл}$, K для соеди-

нений A^{IV} , $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$. Из рис. 2.2 следует, что с учетом нормировки зависимость в пределах группы становится более простой.

В заключение раздела следует отметить, что дальнейшее развитие рассмотренного подхода к анализу соотношения диамагнитной и парамагнитной составляющих магнитной восприимчивости в полупроводниках, ионных кристаллах, аморфных материалах может быть основано на анализе отношения χ_p не к полной величине χ_d , а к ее части, определяемой валентными электронами χ_d^{val} , так как основной вклад в величину χ_p вносят валентные электроны.

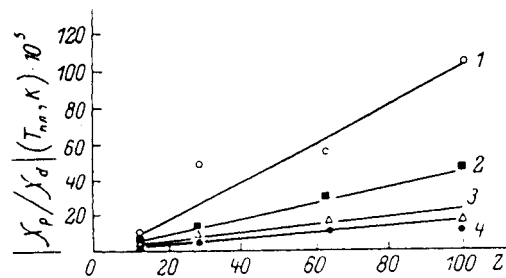


Рис. 2.2. Зависимость нормированного относительно $T_{пл}$ соотношения $\left| \frac{\chi_p}{\chi_d} \right|$ от числа электронов в соединениях A^{IV} (1), $A^{III}B^V$ (2), $A^{II}B^{VI}$ (3), $A^I B^{VII}$ (4)

2.2. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

При анализе магнитных свойств различных по составу диамагнитных веществ в предыдущих разделах было показано, что наибольшую информативность о химической связи и структуре объектов исследования несет χ_p . Для разделения магнитной восприимчивости халькогенидных стекол на χ_d и χ_p за основу был взят метод Дорфмана, как известно, базирующийся на определении χ_d через статическую поляризуемость. В рамках данного подхода χ_p находилась как разность между экспериментально измеряемой величиной χ_{Σ} и χ_d . Первые результаты применения указанного подхода были получены для системы As-Se, часть из которых приведена на рис. 2.3. Следует подчеркнуть, что результаты исследования магнитных свойств халькогенидных стекол этой и других систем не только хорошо совпадают с результатами исследования других параметров стеклообразных материалов, но в ряде случаев позволяли более однозначно делать выводы о характере и закономерностях распределения образующихся новых структурных единиц (с.е.) в объеме матрицы стекла, об областях составов, которым отвечает химическое упорядочение или статистическое распределение с.е. Это позволяет также наиболее точно и надежно выбирать составы ХС для практического применения. Так, стеклообразные материалы с максимальным значением χ_p в системе

As-Se практически не кристаллизуются, и поэтому были использованы для изготовления различных оптических деталей для ИК-области спектра.

В рамках развития магнетохимического подхода для анализа магнитных свойств халькогенидных стекол были обоснованы роль и значение соотношения составляющих магнитной восприимчивости $|\chi_p / \chi_d|$, характеризующего некоторые параметры химической связи в указанных материалах, степень делокализации валентных электронов в них (см. раздел 2.1.3).

Дальнейшее развитие данного подхода позволило впервые обосновать использование при рассмотрении халькогенидных стекол соотношения $\chi_p^{вал} / \chi_d^{вал}$, где $\chi_d^{вал}$ – диамагнитная составляющая валентных электронов, а $\chi_p^{вал}$ – их парамагнитная составляющая, которая для ХС равна χ_p , т. е. $\chi_p = \chi_p^{вал}$. В самом общем виде диамагнитную составляющую можно представить в виде:

$$\chi_d = \left(-\frac{Ne^2}{6\pi mc^2} \sum_{вн} \langle r^2 \rangle \right) + \left(-\frac{Ne^2}{6\pi mc^2} \sum_{внеш} \langle r^2 \rangle \right) = \chi_d^{вн} + \chi_d^{вал}, \quad (2.10)$$

где $\chi_d^{вн}$ – диамагнитная составляющая внутренних электронов. Последняя достаточно надежно может быть рассчитана в рамках ряда моделей, в частности модели Слэтера-Энгюса. Тогда величина $\chi_d^{вал}$ находится как разность

$$\chi_d^{вал} = \chi_d - \chi_d^{вн}, \quad (2.11)$$

где χ_d – диамагнитная составляющая.

Используя данное соотношение, мы показали, что для стеклообразных кристаллических полупроводников, обладающих преимущественно ко-

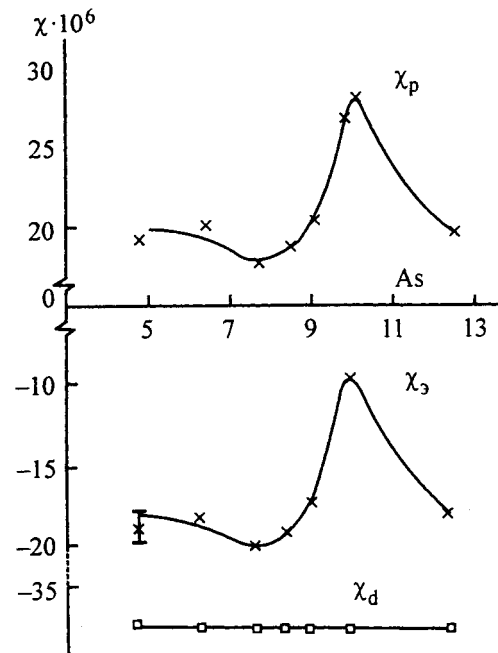


Рис. 2.3. Зависимость экспериментально определенной магнитной восприимчивости $\chi_{\text{э}}$ и ее составляющих χ_d и χ_p ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) от состава (мол. %) для стеклообразных селенидов мышьяка, обогащенных селеном

валентным типом химической связи, отношение составляющих магнитной восприимчивости валентных электронов близко к 1 (см. табл. 2.6).

Эти данные не только позволили сделать важный вывод о равенстве по абсолютной величине диамагнитной и парамагнитной составляющих в халькогенидных стеклах и других твердых телах с подобным типом химической связи, но показали возможности оценки некоторых ее параметров.

Т а б л и ц а 2.6

Значения составляющих магнитной восприимчивости валентных электронов ряда стеклообразных и кристаллических полупроводников (см³/моль)

Состав	Состояние	$-\chi_d^{вн} \cdot 10^6$	$-\chi_d^{вал} \cdot 10^6$	$\chi_p^{вал} \cdot 10^6$	$ \chi_p^{вал} / \chi_d^{вал} $
As ₂ S ₃	Стекло	66,6	75,8	72,5	0,96
As ₂ Se ₃	Стекло	99,1	88,9	85,0	0,95
As ₂ Se ₃	Поликристалл	99,1	82,9	93,0	1,12
As ₂ Se ₃	Монокристалл	99,1	78,9	77,0	0,98
GeSe ₂	Стекло	53,8	61,2	58,8	0,95
GeSe ₂	Поликристалл	53,8	57,2	54,0	0,94
Si	Монокристалл	3,72	41,3	38,7	0,93
Ge	Монокристалл	21,4	52,5	58,5	1,11

Дальнейшее развитие рассмотренного выше подхода позволило создать основы магнетометрии – метода физико-химического анализа магнитных систем. В рамках данного метода в качестве элемента структуры стекла выступает атом в определенном локальном окружении.

Обозначив:

$$\alpha_0 = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.12)$$

и

$$\beta_0 = \frac{2}{3} \sum_{l \neq K} \frac{|(k | m | l)|^2}{E_l^o - E_K^o}, \quad (2.13)$$

из уравнения (2.2) получим:

$$\chi_m^{(g)} = N(\alpha_0 + \beta_0) = \chi_\alpha + N\beta_0. \quad (2.14)$$

Для молярной восприимчивости веществ с взаимодействующими молекулами одного сорта получим:

$$\chi_m = \chi_\alpha + N\beta, \quad (2.15)$$

где величина β и ее отличие от β_0 связана с взаимодействием односортовых молекул при конденсации вещества. Для одного моля системы, содержащей S сортов невзаимодействующих частиц получаем:

$$\chi^{(g)} = \sum_{i=1}^S n_i (\alpha_i + \beta_i), \quad (2.16)$$

где n_i – число атомов i -го сорта в моле системы. Для концентрированных систем

$$\chi = \sum_j \sum_{i=1}^S n_{ij} (\alpha_i + \beta_{ij}) \quad (2.17)$$

и, поскольку β зависит от локального окружения:

$$\chi_p = \sum_j \sum_{i=1}^S n_{ij} \beta_{ij}, \quad (2.18)$$

где n_{ij} – число атомов i -го сорта в j -м локальном окружении. Таким образом, основной задачей магнетометрии диамагнитных систем является нахождение истинно-молярного состава системы n_{ij} как функции брутто-молярного состава:

$$n_{ij} = N\xi_{ij} \quad (2.19)$$

по виду изотерм поляризационного парамагнетизма $\chi_p(x)$:

$$\chi_p(x) = N \sum_j \sum_{i=1}^S \beta_{ij} \xi_{ij}. \quad (2.20)$$

Интерпретация по магнитной восприимчивости стекол халькогенидных систем A_xB_{1-x} проводилась с учетом вида функциональных зависимостей $y_{ij}(y_k)$, входящих в уравнение

$$\chi_p(y_k) = \sum_i \sum_j (\chi_p)_{ij} y_{ij}(y_k), \quad (2.21)$$

где $(\chi_p)_{ij}$ – парциальный вклад в χ_p атомов i -го элемента, находящихся в j -м типе локального окружения, содержание которых в моле атомов, выраженного через молярную долю k -го компонента (y_k), равно $y_{ij}(y_k)$. Вид зависимости $y_{ij}(y_k)$ определяется характером распределения атомов в системе. Отметим, что если в системе A_xB_{1-x} образуется ряд химически упорядоченных структур состава x_1, x_2, \dots, x_n , то $y_{ij}(y_k)$ являются одночленами, определяемыми в интервалах $0 \leq x \leq x_1$, $x_1 \leq x \leq x_2$ и т.д. Если структурные единицы (с.е.) веществ А и В склонны к ассоциации, то практически все атомы системы находятся в локальных окружениях, характерных для индивидуальных веществ А и В (ис-

ключение составляют атомы, принадлежащие границам областей химической неоднородности).

В этом случае $y_{ij}(y_k)$ представляет собой одночлен, определяемый в интервале $0 \leq x \leq 1$. Для случая статистического распределения атомов по объему функции $y_{ij}(y_k)$ являются полиномами, определяемыми в интервале $0 \leq x \leq 1$, т.е. $\chi_p(y_k)$ представляет собой гладкую кривую. Показано, что реализация этих вариантов в системах A_xB_{1-x} определяется соотношением энергий связи А - А, В - В, А - В.

При наличии сильного взаимодействия между компонентами ($|\Delta E_{AB}| \neq 0,5(|\Delta E_{AA}| + |\Delta E_{BB}|)$) функции $y_{ij}(y_k)$ определены во всем интервале x (одночлены) или на определенном его участке. При слабых взаимодействиях эти функции являются полиномами, определяемыми в интервале $0 \leq x \leq 1$. Проведенный анализ позволил провести детальное рассмотрение изотерм в различных халькогенидных системах: As_xS_{1-x} , As_xSe_{1-x} , Ge_xS_{1-x} , Ge_xSe_{1-x} , $Ge-S-Se((GeSe_2)_{1-y}(GeS_2)_y)$, $(GeSe_{1.5})_{1-y}(GeS_{1.5})_y$, $P-As(Ge)-Se((PSe_{1.5})_x(GeSe_2)_{1-x}, (PSe_{2.5})_x(GeSe_2)_{1-x})$, P_xS_{1-x} , P_xSe_{1-x} , $(PSe_{1.5})_x(AsSe_{1.5})_{1-x}$, $(PSe_{2.5})_x(AsSe_{1.5})_{1-x}$, $(As(Sb)S_{1.5})_{1-x}(GeS_2)_x$, $(AsS(Se)_{1.5})_{1-x}(SbS(Se)_{1.5})_x$, $Ge-Te-Tl$ и ряде других. Конкретные примеры использования данного метода для халькогенидных стеклообразных систем приведены на рис. 2.4 – 2.6.

На базе указанного подхода в системах As_xX_{1-x} ($X=S, Se$) установлено упорядочение атомов типа $AsX_{3/2}$. Отметим, что при использовании более

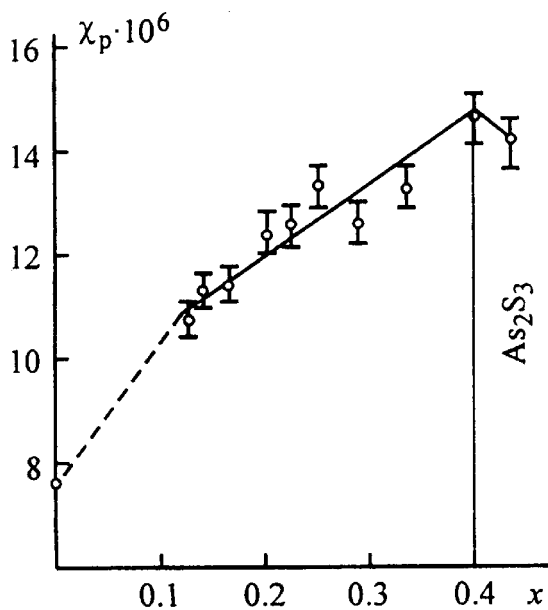


Рис. 2.4. Концентрационная зависимость χ_p стекол системы As_xS_{1-x}

высокотемпературного режима синтеза стекол указанных систем, характер зависимости χ_p от состава становится менее выраженным (рис. 2.5). Это подтвердило предположение Р. Л. Мюллера о существенном влиянии термической предыстории на магнитные свойства халькогенидных стекол.

Нелинейный характер концентрационных зависимостей χ_p в системах Ge_xX_{1-x} ($X=S, Se$), имеющих особые точки при $x = 0,33$ и $x = 0,40$, указывают на образование химически упорядоченных струк-

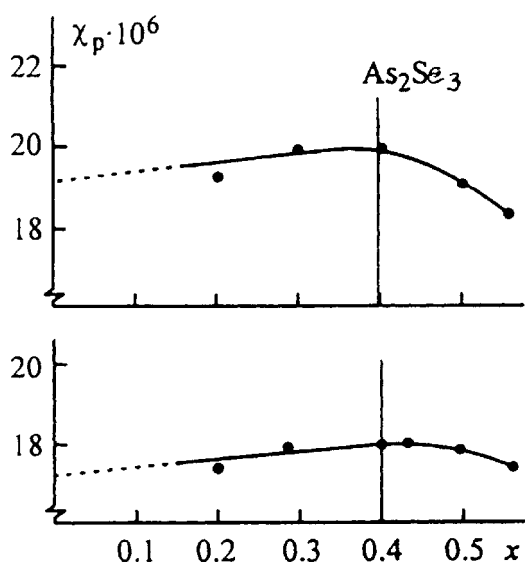


Рис. 2.5. Концентрационная зависимость χ_p стекол системы $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. Температура синтеза: 700°C (а), 950°C (б)

германия и халькогенида к формированию химически упорядоченной фазы состава $x = 0,20$ (с.е. $\text{GeX}_{4/1}$).

Следует отметить, что вид зависимостей $\chi_p(x)$ при $x > 0,33$ в селенидной и сульфидной системах связан со сходством структурно-химического состава этих систем при данных концентрациях халькогенов. Анализ концентрационной зависимости χ_p в системе P_xS_{1-x} показал, что в области $0 < x < 0,20$ χ_p практически не зависит от состава и уменьшается при $x > 0,20$. Наличие излома при $x = 0,20$ указывает на образование в стекле этого состава химически упорядоченной структуры, фрагментом воспроизводимости которой является с.е. $\text{SPS}_{3/1}$. В системе $\text{P}_x\text{Se}_{1-x}$ по данным магнетохимии в пределах первой области стеклообразования (0-52 мол.% Р) химически упорядоченные фазы в заметных количествах не образуются. В стеклах второй области стеклообразования (58-80 мол.% Р) обнаружено формирование структур, отвечающих P_4Se_3 и полимерной модификации красного фосфора. Указанные выводы подтверждены данными по изучению термического расширения этих стекол, диэлькометрии и другими.

В квазибинарных стеклах $(\text{GeSe}_2)_{1-y}(\text{GeS}_2)_y$ и $(\text{GeSe}_{1.5})_{1-y}(\text{GeS}_{1.5})_y$ гладкий вид изотерм χ_p со значительными положительными отклонениями от аддитивности указывает на преимущественно статистический характер замещения атомов селена на серу. Асимметрический характер кривой « χ_p –

тур, элементами химической воспроизводимости которых служат с.е. $\text{GeX}_{4/2}$ и $\text{Ge}_2\text{X}_{6/2}$. Несингулярный характер изотерм χ_p в окрестности $x = 0,33$, по видимому, свидетельствует о частичной диссоциации групп $\text{GeX}_{4/2}$ в области температур, отвечающих высоковязкому состоянию.

Отсутствие особенностей на изотермах χ_p от аддитивности в интервале $0 < x < 0,33$ в селенидной системе и размытый минимум в сульфидной системе указывают на незначительную склонность

состав» для первого разреза вероятнее всего связан с дифференциацией с.е. $\text{GeX}_{4/2}$ в области составов, примыкающих к дисульфиду германия.

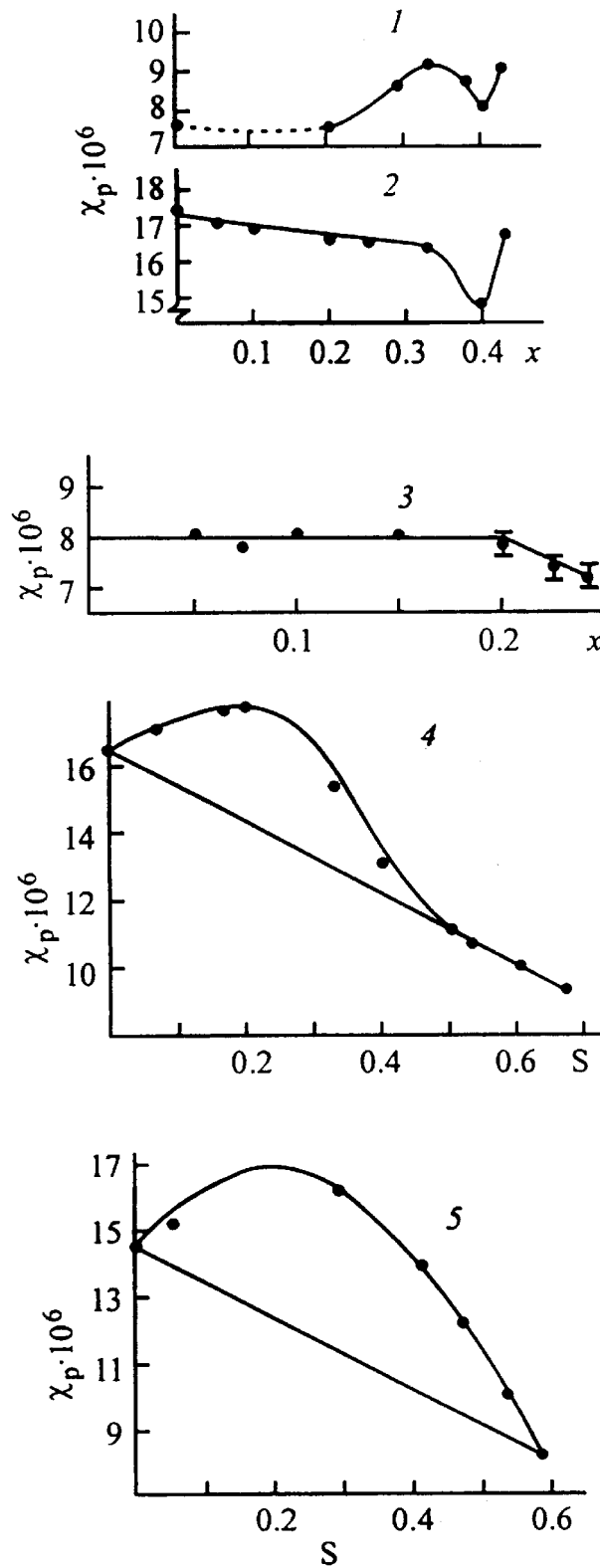


Рис. 2.6. Изотермы поляризационного парамагнетизма стекол систем $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ (1), $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ (2), P_xS_{1-x} (3), $(\text{GeSe}_2)_{1-y}(\text{GeS}_2)_y$ (4), $(\text{GeSe}_{1.5})_{1-y}(\text{GeS}_{1.5})_y$ (5)

В заключение данного раздела следует особо подчеркнуть, что результаты исследования магнитных свойств халькогенидных стекол полностью подтвердили идею Р. Л. Мюллера о существенном влиянии «структурно-валентных особенностей» компонентов халькогенидных стекол на их магнитные свойства. Тем не менее, изучение магнитных свойств халькогенидных стекол только статическими методами магнетохимии было бы неполным. Как уже отмечалось ранее, многие из ХС обладают полупроводниковыми свойствами. Для этих характеристик важное значение имеют данные о дефектах структуры, которые не могут быть выявлены статическими методами магнетохимии.

С указанных позиций ЭПР-спектроскопия является одним из перспективных методов изучения структуры неупорядоченных твердых тел. По своей сути данный метод дает информацию о ближнем порядке расположения атомов. Следует особо подчеркнуть, что высокая разрешающая способность спектров ЭПР, выражающаяся в возможности детектирования весьма слабых воздействий на атомы со стороны их ближайших соседей, позволяет исследовать тонкие детали ближнего порядка. Высокая чувствительность параметров спин-гамильтониана к ближнему окружению парамагнитного центра (ПЦ) позволяет использовать метод ЭПР для исследования упорядоченности и симметрии ПЦ в некристаллических твердых телах. С этой точки зрения совместное изучение основных матриц халькогенидных стекол статическими методами и методом ЭПР-спектроскопии должно было позволить получить надежные данные по локальной структуре и тонким деталям ближнего расположения атомов, что важно как с точки зрения теории, так и практики. Об этом пойдет речь в разделе 3.

Заключение и выводы

Развивая идеи Р. Л. Мюллера, показана перспективность изучения магнитных свойств халькогенидных стеклообразных материалов. Созданы основы магнетохимии халькогенидных стекол, включающие следующее: проведен анализ магнитной восприимчивости халькогенидных стеклообразных материалов; разработаны методы определения диамагнитной χ_d и парамагнитной χ_p составляющих магнитной восприимчивости халькогенидных стекол; обоснована роль и значение соотношения $|\chi_p / \chi_d|$, а также отношение составляющих валентных электронов $|\chi_p^{вал} / \chi_d^{вал}|$ при рассмотрении локальной структуры и параметров химической связи стекол; разработаны на-

учные основы магнетометрии диамагнитных систем как метод физико-химического анализа. Используя данные статических методов магнетохимии для ряда бинарных и более сложных халькогенидных систем установлены или подтверждены закономерности и характер распределения образующихся структурных единиц в объеме стекла, определены области составов, которым отвечает химическое упорядочение и статистическое распределение с.е.

3. ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведена систематика метода ЭПР-спектроскопии применительно к халькогенидным стеклам (халькогенидным стеклообразным полупроводникам), даны модельные представления и физико-химический базис метода для указанных материалов, показаны возможности изучения структуры и ее дефектов данным методом, стехиометрии сильных взаимодействий, фотоструктурных превращений на примере двойных, тройных и более сложных халькогенидных стеклообразных систем, в том числе галоген- и фуллеренсодержащих.

3.1. МАГНЕТОХИМИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ

Изучение магнитных свойств халькогенидных стекол статическими методами магнетохимии позволило получить существенные результаты по их структурно-химическому составу, параметрам химической связи, характеру распределения вводимых компонентов в матрице стекла и другие. Многие из ХС обладают полупроводниковыми свойствами, поэтому их часто называют халькогенидными стеклообразными полупроводниками (ХСП). При исследовании таких полупроводниковых материалов особое место занимает изучение дефектов структуры и фотоструктурные превращения в них, что важно как с научной, так и с практической точек зрения. Однако ни те, ни другие не могут быть должным образом выявлены и изучены только статическими методами магнетохимии.

С этих позиций ЭПР-спектроскопия является одним из перспективных методов изучения структуры неупорядоченных твердых тел. Относительно ХСП в первом приближении это было показано в ряде работ. Этот метод дает информацию о ближнем порядке расположения атомов, причем "макроскопический", т.е. реально измеряемый спектр ЭПР усредняется по аддитивным микроспектрам от локальных областей на уровне отдельных молекул, ато-

мов, радикалов. Следует подчеркнуть, что высокая разрешающая способность спектров ЭПР, выражающаяся в возможности детектирования весьма слабых воздействий на атомы со стороны их ближайших соседей, позволяет исследовать тонкие детали ближнего порядка. Высокая чувствительность параметров спин-гамильтониана к ближнему окружению парамагнитного центра (ПЦ) позволяет использовать метод ЭПР для исследования упорядоченности и симметрии ПЦ в некристаллических твердых телах. С этой точки зрения совместное изучение халькогенидных стекол статическими методами и методом ЭПР-спектроскопии позволяет получить надежные данные по локальной структуре и тонким деталям ближнего расположения атомов, что важно как с точки зрения теории, так и практики. Было ясно, что основные свойства твердого тела определяются прежде всего его структурой на атомном уровне (ближним порядком).

Для стеклообразных и аморфных материалов неупорядоченность имеет место уже на уровне ближнего порядка и является неотъемлемой частью самого аморфного состояния вещества. Она не может быть сведена к какому-то количеству точечных или иных дефектов, определяемых по отношению к идеальному аморфному (стеклообразному) твердому телу. Последнее само по себе уже должно быть неупорядоченным. Значит ли это, что в неупорядоченных материалах, в частности в ХС, должны присутствовать большие концентрации собственных парамагнитных центров (СПЦ)? Этот вопрос сначала не имел однозначного ответа. Ряд авторов полагал, что стекло – "сплошной дефект" и должно иметь значительный сигнал ЭПР, который можно было бы ожидать, исходя из данных о плотности состояний на уровне Ферми. С другой стороны, в рамках иерархической схемы генезиса аморфных и кристаллических тел, в халькогенидных стеклах, как и в монокристаллах, концентрация СПЦ должна быть низкой. Результаты исследования магнитной восприимчивости ХС наглядно показали, что эти материалы являются диамагнетиками. Следовательно, диамагнетизм в этом случае связан со спецификой стеклообразного вещества и определяется им самим.

В общем плане можно полагать, что большинство особенностей свойств стекол порождены флуктуациями их структуры. Высокочистые ХС, полученные в режиме медленного охлаждения, практически не должны давать сигнала ЭПР, обусловленного примесями или разорванными химическими связями. Халькогены с координацией из двух атомов и орбиталями одиночных пар обеспечивают сетке атомов дополнительные каналы структурного устранения разорванных связей. Крутой край оптического поглоще-

ния, единая активационная энергия электронов, эффективная проводимость и люминесценция, наблюдаемые в ХС, характерны для хорошо сформированной запрещенной зоны. Однако, эксперименты по легированию ХС указывают на фиксацию уровня Ферми. Значит, при низких температурах оптическое возбуждение может приводить к парамагнетизму. Противоречие было устранено введением концепции отрицательной корреляционной энергии состояний внутри щели, приводящей к спариванию электронов с противоположными спинами. Спаривание спинов возможно благодаря искажениям исходной сетки атомов, в результате чего состояния спаренных электронов становятся энергетически выгоднее некоррелированных одноэлектронных состояний, заполняющих щель.

3.1.1. Собственные и фотоиндуцированные центры в халькогенидных стеклах

Основной задачей настоящей работы было прежде всего систематически исследовать собственные парамагнитные центры (СПЦ) в монолитных ХС, поскольку эти данные непосредственно характеризуют сетку стекла. К 70-м годам XX века информации по использованию ЭПР для изучения СПЦ в ХС было мало. По-видимому, одними из первых сообщений об ЭПР в ХС были исследования Абдуллаева с сотрудниками, изучавшими методом ЭПР-спектроскопии чистый аморфный селен и получивших от него сигнал ЭПР, а также исследования Араи и Намикавы, обнаруживших и описавших СПЦ в системе Ge-S. По данным последних авторов сигнал ЭПР в GeS₂ был простой гауссовой линией с шириной порядка 15 Гс; в стекле, содержащем большее количество серы, чем в GeS₂, сигнал ЭПР представлял собой многолинейчатый спектр. При этом сигнал ЭПР в сульфиде германия объяснялся авторами наличием в стекле оборванных связей Ge-S, а в стеклах, обогащенных серой, многолинейчатость спектра ЭПР объяснялась наличием в них связей S-S. Уточнение природы спектров ЭПР в системе Ge-S было сделано Гажи с помощью компьютерного моделирования, показавшего существование в изучаемой системе радикалов типа GeSS•.

Наличие СПЦ в элементарных аморфных германии и сере, образующих стекла системы Ge-S, еще ранее были зарегистрировано Бродски и Титлом (аморфный германий); Гарднером и Френкелем (расплавленная сера); Радфордом и Райсом («окрашенная» сера). Следует отметить, что параметры и вид спектров в «окрашенной» сере были близкими к найденным позднее в стеклах системы Ge-S. Обобщение и анализ публикаций, имеющих к тому

времени по ЭПР СПЦ в стеклообразных и аморфных халькогенидных материалах, был дан автором данного пособия в 1968 г.

В дальнейшем значимыми работами по обнаружению и исследованию СПЦ в ХС систем Ge-P-S и Ge-S стали исследования Чепелевой, Лазукина, Жилинской, Фрумара, Черни и ряда других авторов. Необходимо отметить, что обнаруженная рядом авторов форма спектров ЭПР и их параметры в системе Ge-P-S имели незначительное отличие от спектров образцов системы Ge-S. Вероятно, введение фосфора до ~ 7 мол. % несущественно влияет на спектр ЭПР. Результаты исследований температурной зависимости концентрации спинов в системе Ge-S группа японских авторов интерпретировала с позиций модели Мотта, Девиса и Стрита. Практически на этом список основных работ по исследованию СПЦ в ХС методом ЭПР, сделанных как до наших исследований, так и после их начала, заканчивается. С другой стороны, имеющиеся результаты даже по нескольким составам в двух халькогенидных стеклообразных системах и их составляющим показывали перспективность применения метода ЭПР к изучению СПЦ в ХС.

Большинство же работ по ЭПР-спектроскопии неупорядоченных материалов, как правило, было посвящено изучению и моделированию ЭПР-спектров от вводимых в них $d(f)$ -элементов (Mn, Fe, Co, Cr и т.д.), а также исследованию фото-ЭПР на пленочных образцах. Представлялось логичным сначала изучить и проанализировать СПЦ в монолитных образцах халькогенидных стекол и на этой базе исследовать фотоиндуцированные ЭПР-центры в ХС. Введение $d(f)$ -элементов в матрицу стекла и изучение спектров ЭПР этих стекол использовались для получения дополнительной информации о детализации структурных образований некоторых составов стеклообразных систем.

Таким образом, для халькогенидных стеклообразных полупроводников основная задача метода ЭПР-спектроскопии заключалась в изучении собственных, а также фотоиндуцированных ПЦ в монолитных образцах стекол, ранее изученных статическими методами магнетохимии. Отметим, что полученные по этим центрам данные непосредственно характеризуют и саму сетку стекла. Следовательно, совместное изучение ХСП статическими и резонансными методами магнетохимии позволяло получить достаточно надежные данные по локальной структуре и тонким деталям ближнего порядка стекол, что важно как с теоретической, так и с практической точек зрения. В СПбГПУ систематические исследования ХСП методом ЭПР-спектроскопии начались в начале 80-х годов и продолжаются до настоящего времени.

При обсуждении результатов по ЭПР-спектроскопии халькогенидных стекол использовались наиболее общепринятые и надежные модели и подходы по структуре и химической связи в указанных материалах.

3.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПОДХОДЫ К РАСЧЕТУ СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В СТЕКЛАХ

Ниже приведены некоторые подходы, используемые нами при анализе спектров ЭПР ХСП. Общее матричное представление эффективного гамильтониана рассматривалось в виде:

$$H_S = \beta \vec{S} \vec{g} \vec{H} + \vec{S} \vec{A} \vec{I} + \vec{I} \vec{Q} \vec{I} + \gamma \hbar \vec{I} \vec{H} + \vec{S} \vec{D} \vec{S}, \quad (3.1)$$

где \vec{g} , \vec{D} , \vec{A} и \vec{Q} являются гиромагнитным, тонкой структуры, сверхтонкой структуры и квадрупольным тензорами, \vec{S} и \vec{I} – электронный и ядерный спины, γ – ядерное гиромагнитное отношение, β – магнетон Бора, \vec{H} – приложенное магнитное поле. В выражении (3.1) не учтены члены, описывающие сверхтонкое взаимодействие с несколькими ядрами, суперсверхтонкие взаимодействия, обменные эффекты, тонкую структуру четвертого порядка.

Резонансное условие ЭПР в рамках первого порядка теории возмущений (ТВ) с учетом сверхтонкого взаимодействия (СТВ) рассматривалось в виде:

$$h\nu = g\beta H + Am/g, \quad (3.2)$$

где

$$g = \left[g_1^2 \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + g_2^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi + g_3^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2};$$

$$A = \left[A_1^2 g_1^2 \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi + A_2^2 g_2^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi + A_3^2 g_3^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2};$$

Q и φ – углы Эйлера, H – магнитное поле, β – магнетон Бора.

В (3.2) считается, что электронный зеемановский член доминирует так, что остальные члены могут быть обработаны с использованием ТВ. Имеются случаи, когда квадрупольный член или член, описывающий сверхтонкую структуру, становится доминирующим, а электронный зеемановский член при этом представляется как возмущение. В промежуточных случаях, когда зеемановский и тонкой структуры термы приблизительно равны по величине, полный гамильтониан должен быть диагонализирован точно для каждой ориентации главных осей по отношению к приложенному магнитному полю. В (3.2) также предполагается, что все тензорные характеристики имеют идентичные главные оси. Кроме того, в формулу (3.2) могут быть добавлены также члены тонкой и сверхтонкой структуры, учитываемые во втором

порядке ТВ. Выражения ТВ, включающие описание тонкой структуры или квадрупольного взаимодействия третьего порядка и сверхтонкого взаимодействия третьего порядка очень громоздки, но в принципе тоже могут быть рассчитаны.

При анализе формы линии использовалась нормализованная функция Гаусса в виде:

$$F_G = (H - H') \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left[-\frac{(H - H')^2}{2\sigma_G^2}\right], \quad (3.3)$$

где $H' = H'(\theta, \varphi)$ – резонансное поле, определяемое соответствующими резонансными условиями. Величина σ_G называется «дипольной шириной» и равна половине производной линии поглощения ΔH_{pp}^Γ .

При наличии обменного взаимодействия анализ формы линии проводился с помощью нормализованной функции Лоренца в виде:

$$F_L(H - H') = \frac{\sigma_L}{2\pi} \cdot \frac{1}{(H - H')^2 + 1/4 \cdot \sigma_L^2}, \quad (3.4)$$

где $\sigma_L/\sqrt{3}$ равна ΔH_{pp}^L лоренцовой функции. В разбавленных парамагнитных системах с малым спин-спиновым взаимодействием, форма линии определяется эффектами спин-решеточной релаксации, которые также характеризуются лоренцовой формой линии. В случае присутствия и гауссового и лоренцовского механизмов общая ширина линии находится следующим образом. При наличии двух эффектов может быть использован несобственный интеграл при условии независимости σ_G и σ_L от ориентации. Смешанная функция (см. выше), известная как функция Войта, может быть представлена в виде:

$$V_{(v)} = \int_{-\infty}^{+\infty} F_L(t) \cdot F_G(v - t) dt. \quad (3.5)$$

Известны как приближенные, так и табулированные значения этой функции.

Функция формы использовалась в виде:

$$S(H) = \frac{1}{4\pi} \sum_H^{H+dH} I_m(\Omega) d\Omega(H_m). \quad (3.6)$$

Функция формы $S(H)$ представляет нормализованную амплитуду магнитного резонансного сигнала при поле H . В общем случае уравнение (3.6) является двойным интегралом с дополнительным фактором $F(H - H')$,

который рассчитывается для гауссовского или лоренцовского механизмов уширения.

Аналитическое выражение для функции формы $S(H)$ всегда возможно, если имеется аксиальная симметрия, но невозможно в более общих случаях. Если спектр содержит только одну компоненту, а не сумму по m в уравнении (3.6), то последнее упрощается:

$$S(H) = \frac{1}{2} I \left(\frac{dH}{d\mu} \right)_{\mu=\mu(H)}^{-1}. \quad (3.7)$$

В определенных случаях аналитическое выражение может быть получено даже для полностью асимметричного спинового гамильтониана. В большинстве ситуаций функция формы рассчитывается на ЭВМ. В некоторых случаях рассчитывать функцию формы либо аналитически, либо численно нет необходимости. Часто достаточно определить положение основных особенностей функций формы, таких как границы и расходимости. Резонансное условие в этом случае представляет поверхность в μ, φ координатах. Сингулярность функции формы происходит при полях, соответствующих критическим точкам функции $H = H(\mu, \varphi)$, т.е. точкам, в которых

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \mu} \right)_{a,b} = \left(\frac{\partial H}{\partial \varphi} \right)_{a,b} = 0. \quad (3.8)$$

Здесь (a,b) – координаты критической точки. Седловая точка поверхности при значениях (a,b) указывает наличие расходимости в функции формы при $H = H(a,b)$, тогда как относительный экстремум приводит к границам, плечам или ступенькам при $H(a,b)$. Природа критических точек определяется знаком G , где

$$G(a,b) = \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mu \partial \varphi} \right)^2 - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mu^2} \right) \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \varphi^2} \right) \right]_{a,b}. \quad (3.9)$$

Если $G(a,b) > 0$, то (a,b) являются положением седловой точки и $H(a,b)$ соответствует расходимости в функции формы. Если $G(a,b) < 0$, то $H(a,b)$ является границей или ступенькой в функции формы. Кроме того, резонансное поле является однозначно определенной функцией только в диапазоне $-1 \leq \mu \leq +1$. Из-за этого факта будут ступеньки в функции формы при $H(\pm 1, \varphi)$, даже если нет критической точки, соответствующей этому значению μ . В любом случае применения вычислительных методов процедура

расчетов состоит из численного суммирования вкладов в $S(H)$ по сетке в (μ, φ) координатах.

Функция формы с учетом только анизотропного g -тензора использовалась в виде:

$$S(H) = \left[\frac{\beta g^3}{h\nu_0 (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \mu} \right]_{\mu=\mu(H)} = \frac{(h\nu_0)^2}{\beta^2 g_{\perp} \sqrt{g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2} H^2 \sqrt{H^2 - (h\nu_0/g_{\perp}\beta)^2}}, \quad (3.10)$$

для $\frac{h\nu_0}{g_{\perp}\beta} \leq H \leq \frac{h\nu_0}{g_{\parallel}\beta}$ и $S(H) = 0$ при других H (аксиальная симметрия $g_1 = g_2 = g_{\perp}$, $g_3 = g_{\parallel}$).

Суммарная форма спектра записывалась в виде:

$$F(H) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \left\{ \sum_{i>j} w_{ij}(H, \theta, \varphi) f_{ij}[H - H_{ij}(\theta, \varphi)] P(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta \right\} \quad (3.11)$$

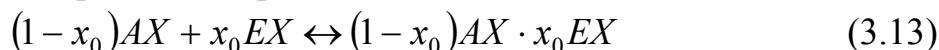
Большинство вычислений, рассматривающих ту или иную форму с расчетом интенсивности поглощения как функции резонансного поля, производилось перед вычислением первой производной линии поглощения. Так как и положение резонансного поля, и интенсивность поглощения являются не простыми функциями угла между внешним магнитным полем и осью симметрии ПЦ, точное выражение для интенсивности поглощения в зависимости от резонансного поля не может быть получено без проведения утомительных численных расчетов и ряда серьезных приближений. Моделирование же первой производной линии ЭПР может быть выполнено без привлечения длинных вычислений интенсивности поглощения.

3.3. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

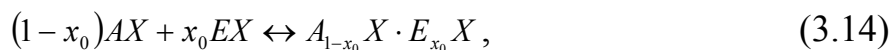
Анализ данных по ЭПР-спектроскопии ХСП проводился с использованием моделей первичных и вторичных взаимодействий в халькогенидных системах. Было показано, что при наличии в стеклообразных системах вида $A_x X_{1-x}$, $E_x X_{1-x}$ первичных взаимодействий типа



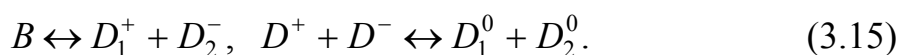
при изучении спектров ЭПР следует ожидать появление сигнала, обусловленного новыми структурными образованиями. В системах вида $(AX)_{1-x}(EX)_x$, где возможны вторичные взаимодействия с определенной стехиометрией, соответствующей реакциям присоединения



или реакциям обмена



должны или, точнее сказать, могли наблюдаться изменения в спектрах ЭПР. В стеклообразных халькогенидных системах с полимерной структурой реакции присоединения (комплексообразования) соответствуют взаимодействию стеклообразователь – модификатор и сопровождаются деструкцией сетки, а реакции обмена отвечают взаимодействиям стеклообразователь – стеклообразователь, стеклообразователь – условный стеклообразователь, условный стеклообразователь – условный стеклообразователь. Вторичные изменения (3.13), (3.14), не приводя к образованию качественно новых типов химической связи, сопровождаются определенными изменениями ее параметров (энергия, силовая постоянная и т. д.), способствующих в ряде случаев образованию дополнительных дефектов. Отметим, что в рамках моделей заряженных дефектных центров (D^+, D^-), являющихся диамагнитными, концентрация центров D^0 , имеющих неспаренные спины, как показали наши исследования, имеет небольшие значения 10^{13} - 10^{16} см⁻³ (системы As_xS_{1-x} , As_xSe_{1-x} , P_xS_{1-x} , P_xSe_{1-x} , Ge_xSe_{1-x} , P-As-S, Ge-Te-Tl, Ge-S-Br, GeS_2 - Ga_2S_3 - PbF_2 и др.). В процессе образования стекла формирование его сетки происходит за счет химических связей (В), обладающих спаренными спинами. Ниже T_g стекол происходит замораживание равновесий:



Следовательно, в стекле принципиально могут присутствовать все составляющие вещества, входящие в (3.15). Равновесные концентрации $[B]$ намного больше $[D_1^+]$ и $[D_1^-]$, а концентрация последних больше $[D_1^0]$ и $[D_2^0]$. При фотовозбуждении стекла может произойти изменение зарядового состояния заряженных дефектов, что приведет к появлению сигнала ЭПР за счет увеличения концентраций $[D_1^0]$ и $[D_2^0]$. С другой стороны, в этом случае увеличение концентрации парамагнитных центров может идти за счет нарушений (разрывов) химических связей В, приводя к появлению парамагнитных центров с другой локальной структурой и, следовательно, с другими параметрами спектров ЭПР. Это наблюдается, например, в системах As-P-S, P_xS_{1-x} . Более того, фото- или иное возбуждение может вызвать переходы $D_1^+ + D_2^- \rightarrow B$, т. е. фотоструктурные превращения не обязательно должны сопровождаться сигналом фото-ЭПР (системы Ge-Tl-S, As-S-Tl, As-Se-Tl). Рассмотренный выше подход (достаточно условно, конечно), можно отнести

к химическому, или физико-химическому. Более физический подход к этой тематике приведен в разделе 4.

Если количественное изменение параметров химической связи В (А-Х и (или) Е-Х) в процессе взаимодействия (3.12), (3.13) велики, то равновесные концентрации дефектов D_1^+ и D_2^- в компонентах системы $AX_{1-x}EX_x$ и продукты их взаимодействия состава $x=x_0$ могут сильно различаться. В этом случае на концентрационной зависимости интенсивности I фотоиндуцированного сигнала поглощения ЭПР составу $x=x_0$ будет отвечать изменение зависимости (особая точка), т. к. величина I аддитивно зависит от концентрации дефектов. Таким образом,

$$I(x) = \sum_i K_i \xi_i, \quad (3.16)$$

где x – брутто состав, ξ_i – содержание парамагнитных дефектов i -го сорта в единице структурного мотива вещества. Необходимым условием появления особой точки на кривой $I(x)$ является сильное изменение равновесных концентраций в (3.14) хотя бы для одного вида связи (А-Х или Е-Х) в процессе образования продукта вторичного взаимодействия. Неотрицательные значения энергии взаимообмена U соответствуют статистически равномерному распределению структурных единиц (с.е.) АХ и ЕХ по объему (химическая индифферентность компонентов, $U \cong 0$) или ассоциации однотипных групп атомов (химическое антисродство, $U > 0$). В случае $U \geq 0$ в системе отсутствуют радикальные изменения параметров химических связей. Таким образом, данные ЭПР-спектроскопии позволяют в ряде случаев определить и стехиометрию сильных взаимодействий между компонентами халькогенидных систем.

3.4. СПЕКТРЫ ЭПР ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

Спектры ЭПР халькогенидных стекол были получены с помощью спектрометра электронного парамагнитного резонанса фирмы «Брукер» ER 220 DLR. Микроволновая система, состоящая из малошумящего высокостабильного клистрона 200 Вт с рабочим диапазоном 9,2-10,0 ГГц, позволяла в большом динамическом диапазоне (0-50 Дб) менять микроволновую мощность, что способствовало исключению эффектов, связанных с большими временами релаксации в изучаемой системе. Стабильность АПЧ (автоматической подстройки частоты) составляла $2 \cdot 10^{-7}$ в диапазоне 0-50 Дб. Образцы помещались в прямоугольный TE_{102} -резонатор с номинальной частотой 9,43 ГГц и добротностью без нагрузки $Q=6000$. Модуляционные катушки обеспе-

чивали модуляцию до 32 Гс при частоте модуляции 100 кГц. Связь с микроволновым мостом осуществлялась с помощью переменной диафрагмы. Максимальный диаметр образцов составлял 6 мм.

Обработка спектров проводилась с помощью ЭВМ Аспект-2000 по программе ЭПРДТА, позволяющей работать в режиме реального времени. Запись спектров производилась с использованием ЭВМ с выводом информации на графопостроитель.

Для получения температурных зависимостей восприимчивости исследуемых образцов использовался проточный криостат ЕСР-9 с базовой температурой 3,7 К. Максимально возможная температура составляла 460 К. Образец находился в кварцевой ампуле в кварцевой калиброванной трубке; загрузка образца производилась через штрековый канал сверху внешнего кварцевого узла.

Для снятия спектров ЭПР порошкообразных образцов ХС, а также образцов стекла в жидком состоянии, в газопоточном криостате, было разработано и создано специальное устройство (рис. 3.1). Конструктивно измененное устройство состоит из держателя-регулятора высоты (1), штока (2), набора сменных цанг (3), цангового зажима (4), ампулы для образцов (5). Детали (1), (2), (4) выполнялись из немагнитных материалов (латунь), сменные цанги – из фторопласта, ампула для образцов – из пирекса или оптического кварцевого стекла. Ранее шток и ампула для образцов составляли единое целое и изготовлялись из пирекса. При этом, в каждом случае указанная композиция должна была иметь строго заданные размеры, многократное использование было затруднено из-за хрупкости всей композиции. Для каждой новой композиции необходимо было изготавливать новый держатель, возникали трудности при помещении порошкообразных и жидких образцов в требуемое место указанной конструкции. В новом устройстве все детали, за исключением (5), изготавливаются не из стекла. Использование нового устройства увеличило точность и надежность измерений, уменьшило время снятия спектров, позволило работать с небольшими размерами дефицитных ампул для образцов.

Установление заданной температуры осуществлялась механическим клапаном гибкой гелиевой переливалки с последующей стабилизацией температуры термодатчиком ДТС-2. В качестве репера использовалась температура жидкого азота. Стабильность поддержания температуры составляла 0,1 К во всем динамическом диапазоне.

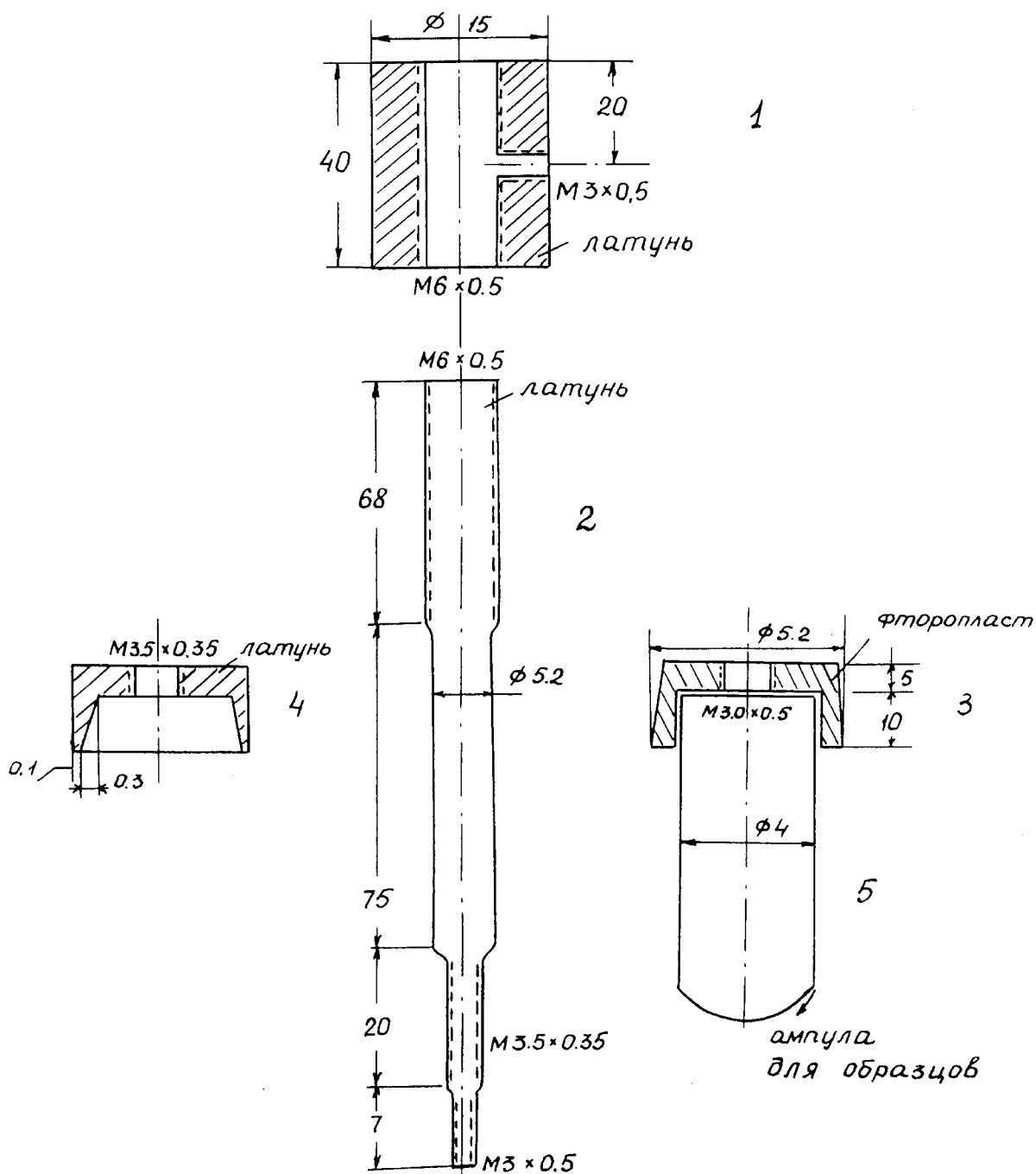


Рис. 3.1. Схематическое изображение устройства для снятия спектров монолитных, порошкообразных и жидких образцов халькогенидных стекол в газопоточном криостате

В качестве маркера частоты использовалась обугленная декстроза, ширина линии которой (10,6 Гс), g – фактор, а также время спин-решеточной релаксации остаются постоянными в широком диапазоне температур – от комнатной до температуры жидкого гелия. Эталон фирмы «Вариан» представлял собой стержень, содержащий $3,3 \cdot 10^{-4}$ % смолы в KCl. Такой эталон содержит 10^{13} спинов на каждый сантиметр своей длины. Чувствительность

спектрометра составляла 10^{11} спин/гаусс. В качестве эталона интенсивности использовались кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для исключения влияния поверхностных состояний проводились измерения интенсивности сигнала ЭПР на монокристаллических образцах стекол и порошков идентичного состава. В пределах погрешности эксперимента изменения интенсивности линий не было обнаружено.

Исследование фото ЭПР спектров проводилось с помощью различных лазеров с облучением образцов непосредственно в резонаторе спектрометра при температуре 4К и выше. Диаметр светового пучка, не посредственно падающего на образец, составлял ~ 2 мм.

Всего методом ЭПР-спектроскопии изучены собственные (СПЦ), фотоиндуцированные (ФИПЦ) и примесные (ППЦ) парамагнитные центры, а также стехиометрия сильных взаимодействий между компонентами. Было исследовано более шестисот образцов из более чем сорока халькогенидных стеклообразных систем различного состава. В том числе: халькогены (S, Se); двойные системы (As-S, As-Se, Ge-S, Ge-Se, P-S, P-Se, S-Se и другие); тройные системы (As-P-S, As-P-Se, As-S-Se, Ge-S-Se, Ge-P-S, Ge-P-Se, Ge-Sb-S, Ge-Sb-Se, Ge-S-Tl, As-S-Tl, As-Se-Tl, Ge-Te-Tl, Cu-As-S, Cu-As-Se, Ag-As-S, Ga-Ge-S и другие); четверные (As-S-Se-Tl, As-S-Te-Tl, Ge-As-S-Te и другие).

Кроме того, была изучена целая группа фтор-, хлор-, бром-, фуллеренсодержащих систем на основе халькогенидных стекол: Ge-S-Br, Ge-Se-Br, Ga-Ge-S-NaF, Ga-Ge-S-PbF₂, Sb-S(Se)-CuI, Tl-As-S-F, Ga-Ge-S-LiCl, Ga-Ge-S-LiF, As-P-S-C₆₀, Cu-As-S-C₆₀, Ag-As-S-C₆₀ и другие, а также группы систем халькогенидных стекол с добавлением d-элементов (Mn, Fe, Co, Ni).

При изучении ХС методом ЭПР-спектроскопии особое внимание уделялось исследованию индивидуальных химических соединений, имеющих в соответствующих системах: As₂S₃, AsSe, As₂Se₃, GeS₂, P₄S₁₀, P₄Se₁₀, Ag₃AsS₃, CuAsSe₂ и других.

Примеры результатов применения метода ЭПР-спектроскопии для халькогенидных стеклообразных полупроводников приведены на рис. 3.2-3.19. Практически во всех изученных системах наблюдались СПЦ. Концентрация таких темновых центров, N_s, составляла для большинства образцов величину порядка $10^{12} \div 10^{16}$ см⁻³. Примеры СПЦ для халькогенидных стекол различных систем приведены на рис. 3.2-3.4. Концентрация СПЦ для стеклообразного селена ⁷⁷Se составляет N_s~10¹⁶ см⁻³ (рис. 3.2), для стекол системы Ga-Ge-S с добавками NaF-N_s~10¹⁴ см⁻³ (рис. 3.3), для стекол системы P-Se – N_s~10¹³ см⁻³ (рис. 3.4). В этой системе для всех изученных составов (P₄Se₂,

P_4Se_3 , P_4Se_4 , P_4Se_6 , P_4Se_{10} , P_4Se_{20}), кроме светлой фазы P_4Se_3 , сигнал ЭПР, как видно из рис. 3.4(I), наблюдался в виде одиночных изотропных линий. Параметры спектров даны в табл. 3.1.

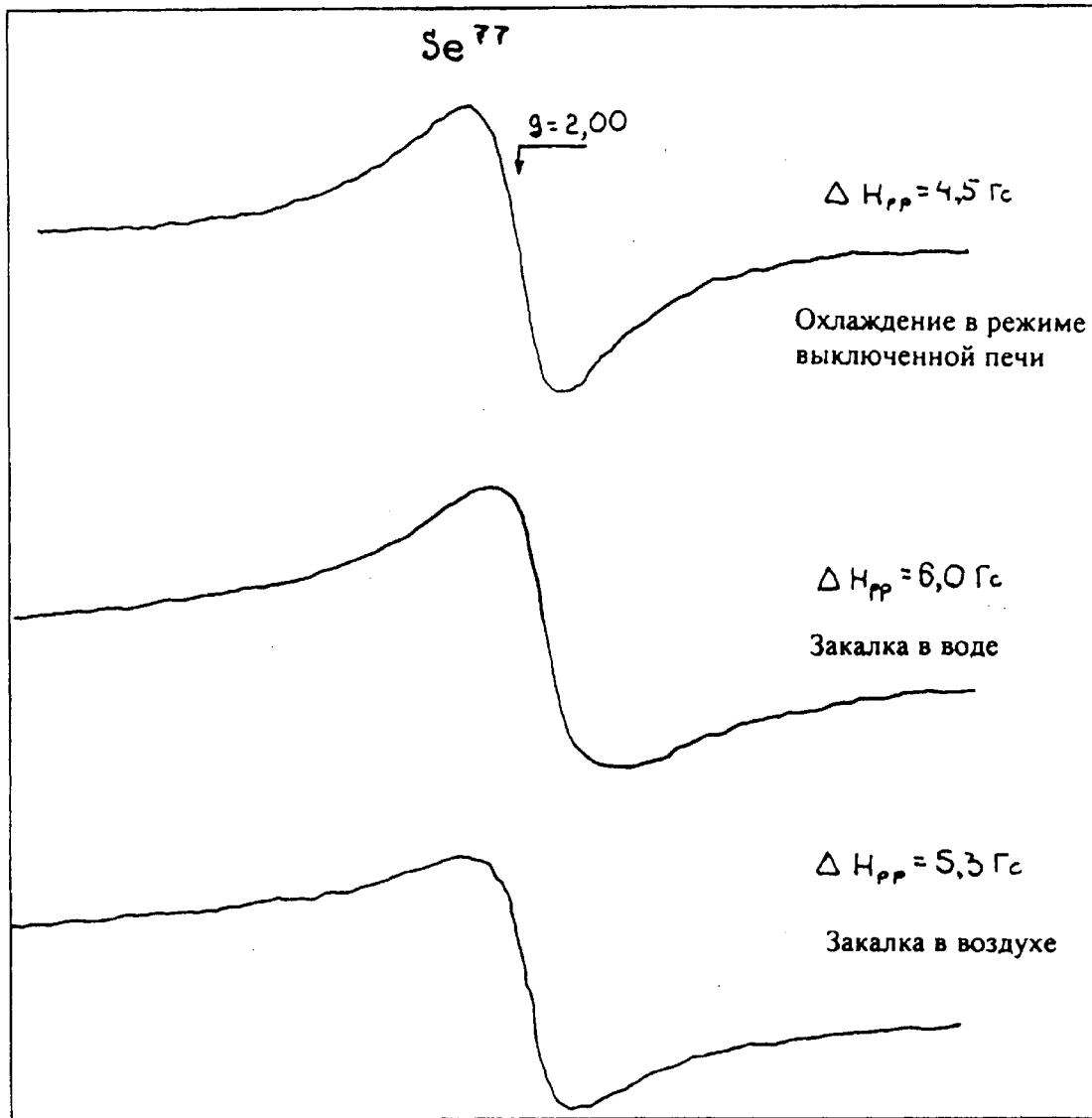


Рис. 3.2. Собственные парамагнитные центры (СПЦ) в стеклообразном селене ^{77}Se

Исследование температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР (рис. 3.4(II)) показало, что у всех образцов мнимая часть магнитной восприимчивости χ'' изменяется с температурой по закону Кюри. Этот результат в совокупности со значениями g-фактора, близкими к g-фактору свободного электрона (см. табл. 3.1), позволяет сделать предположение о том, что наблюдаемые парамагнитные центры находятся в s-состоянии.

Как видно из табл. 3.1, парамагнитные центры, обнаруженные в стеклах системы P_xSe_{1-x} , можно разбить на две группы: центры, дающие относи-

тельно узкие линии с шириной $\Delta H_{pp} = (3,8 \div 4,2)$ Гс в P_4Se_4 , темной фазе P_4Se_3 , P_4Se_2 и центры, обуславливающие линии с $\Delta H_{pp} = (10 \div 13)$ Гс, в P_4Se_6 , P_4S_{10} , P_4S_{20} . Следует отметить, что полученные нами результаты по спектрам ЯМР ^{31}P на спектрометре СХР 200 при вращении образцов стекла (рис. 3.5), а также, данные по величинам их поляризационного парамагнетизма χ_p и ряду других характеристик также отличаются от таковых для стекол второй группы. Отмеченные результаты дают основание считать, что локальные структуры стекол первой и второй групп различны. Если стекла первой группы построены на основе полимерного фосфора, в котором имеются связи P-P, то стекла второй группы построены на основе структурных образований P_4Se_{10} , в котором связи P-P отсутствуют.

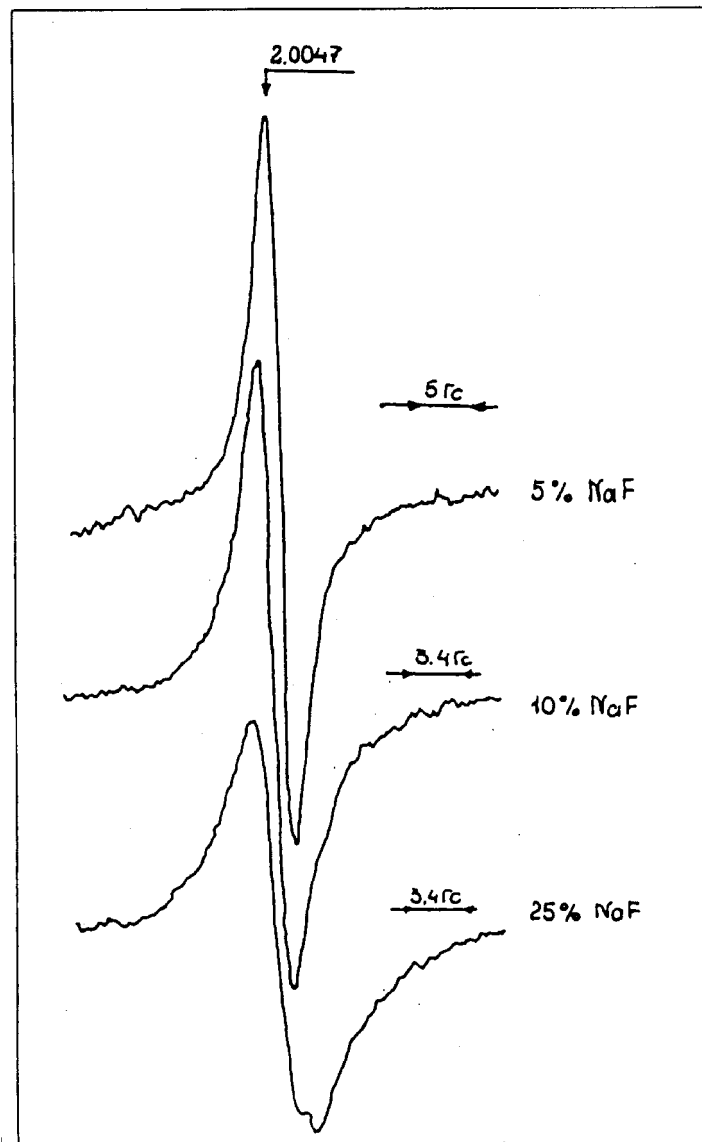


Рис. 3.3. Собственные парамагнитные центры в стеклах системы Ga-Ge-S с добавками NaF

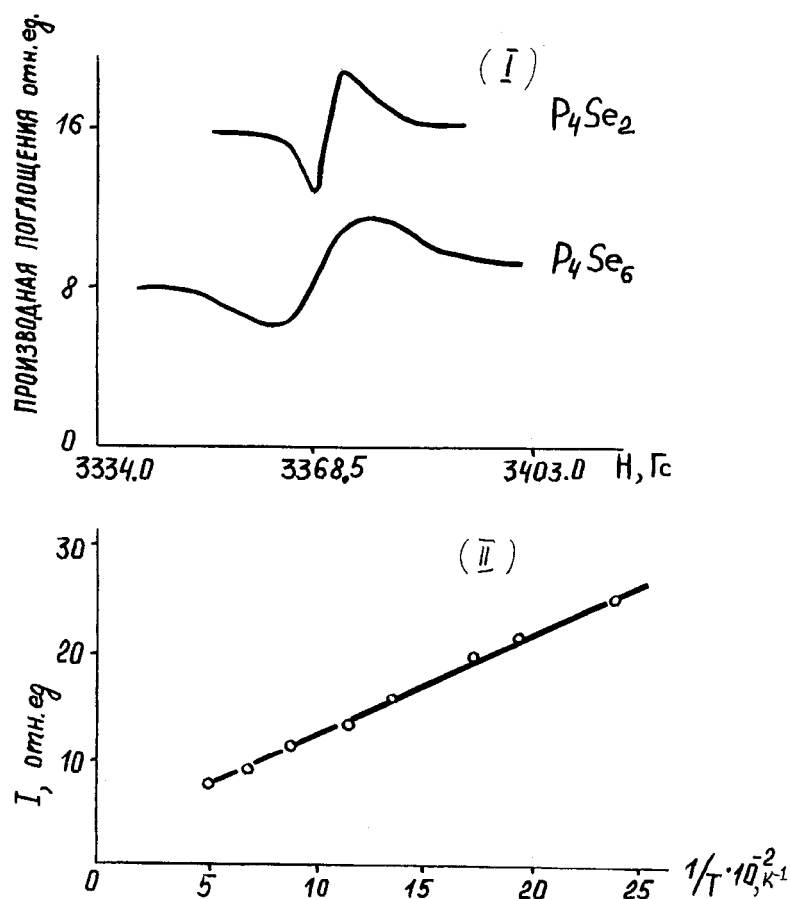


Рис. 3.4. Спектры ЭПР СПЦ стекол системы P_xSe_{1-x} (I). Температурная зависимость интенсивности сигнала в образце состава P_4Se_2 (II)

Т а б л и ц а 3.1

Параметры спектров ЭПР СПЦ в стеклах системы P-Se

Состав стекла	T, K	Значение g-фактора	ΔH_{pp} , Гс
P_4Se_2	3,7...20	$2,0029 \pm 0,0004$	$3,8 \pm 0,4$
P_4Se_3 (темная фаза)	3,7	$2,0025 \pm 0,0004$	$3,9 \pm 0,4$
P_4Se_4	3,7	$2,0029 \pm 0,0002$	$4,2 \pm 0,4$
P_4Se_6	3,7...100	$2,0028 \pm 0,0002$	13 ± 1
P_4Se_{10}	3,7...110	$2,0032 \pm 0,0004$	11 ± 1
P_4Se_{20}	3,7...20	$2,0039 \pm 0,0002$	10 ± 1

Анализ спектров ЭПР показал, что форма узких линий стекол близка к гауссовой, широких – к лоренцовой. Не было обнаружено релаксационных

эффектов при изменении температуры до 3,7 К и увеличении мощности электромагнитного поля в резонаторе до 200 мВт. По-видимому, в стеклах P_4Se_4 , P_4Se_3 и P_4Se_2 магнитный электрон делокализован на трех-четырех атомах фосфора, входящих в симметричные или асимметричные шестичленные кольца. При этом средние расстояния от него до ядер этих атомов приблизительно одинаковы и должны быть не менее 1,5 Å. Исходя из изложенного, наиболее вероятным местом нахождения магнитного электрона являются три ближайших атома фосфора, что свидетельствует о наличии химического упорядочения в стеклах этой области составов. Увеличение ширины линий ЭПР центров в стеклах P_4Se_6 , P_4Se_{10} и P_4Se_{20} и изменение их формы указывают на то, что в стеклах данных составов магнитный электрон дефекта взаимодействует с большим числом ядер ^{31}P , расположенных на различных расстояниях уже в первой координационной сфере.

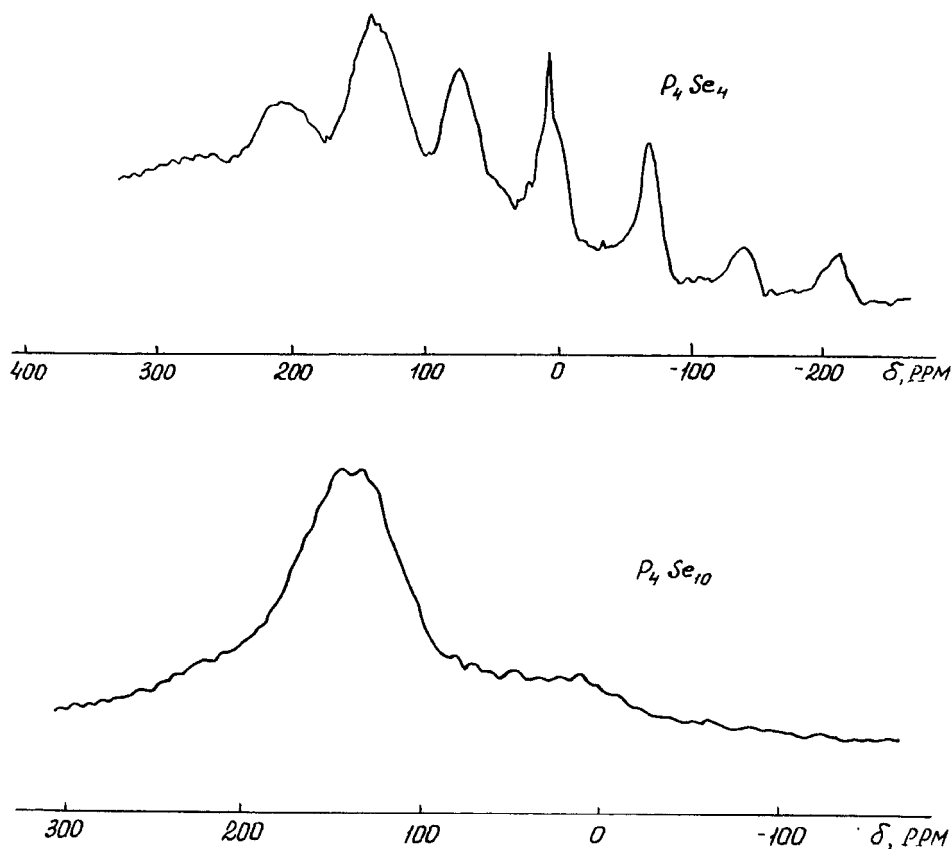


Рис. 3.5. Спектры ЯМР стекол системы P_xSe_{1-x} . Скорость вращения образца: 3500 – P_4Se_4 , 3720 – P_4Se_{10}

Кроме того, уширение линий может быть обусловлено большим числом типов структурных единиц с различными расстояниями между отдельными атомами, на которых возможно образование парамагнитного дефекта. В связи с этим модель структуры P_4Se_{10} , содержащая димерные шестичлен-

ные циклы, увязанные в полимерную цепь, представляется одной из наиболее вероятных. Параметры спектров стекол системы P_xSe_{1-x} существенно отличаются как от параметров ЭПР центров в красном фосфоре и в гексагональном селене, так и от параметров центров в стеклах системы Ge-S и Ge-Se, а также в расплавленной сере. Указанные обстоятельства, а также проведенный нами анализ влияния неконтролируемых примесей на спектры ЭПР позволяет считать наблюдаемые сигналы ЭПР на стеклах системы P_xSe_{1-x} собственными дефектами (подробное обсуждение спектров ЭПР для данной системы приведено как пример нашего подхода к другим исследованным системам).

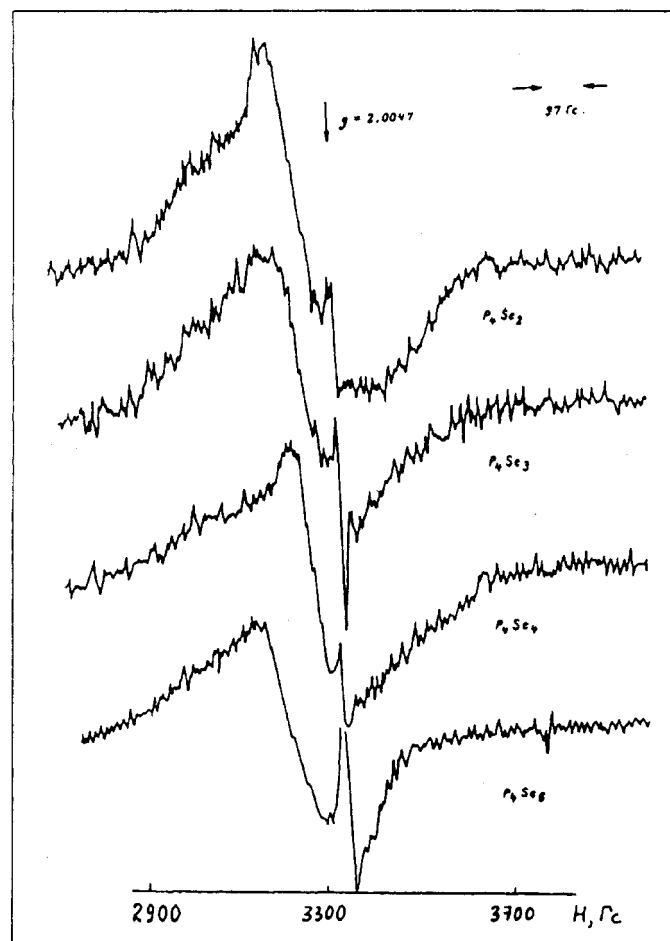


Рис. 3.6. Спектры фотоиндуцированного ЭПР в ХС системы P_xSe_{1-x}

В качестве примера ФИПЦ на рис. 3.6 представлены результаты фотоиндуцированного ЭПР в стеклах этой же системы P_xSe_{1-x} , на рис. 3.7 – кинетика изменения спектров ЭПР для одного из состава стекла этой системы. Освещение образцов осуществлялось светом с длиной волн $\lambda=0,5145$ мкм (лазер ЛГ-106М-1) непосредственно в резонаторе спектрометра при температуре 4К. Облучение образцов проводилось светом с энергией фотонов, соот-

ветствующих краю поглощения с коэффициентом поглощения около 100 см^{-1} . Облучение в темноте в течение нескольких минут светом мощностью порядка 1 мВт/см^2 обеспечивало достаточно хорошо детектируемый сигнал в районе $g \sim 2$, отсутствующий в темноте. Интенсивность сигнала ЭПР росла с увеличением времени облучения и за ~ 15 минут достигала насыщения для света с глубиной проникновения ~ 100 мкм. Количество оптически индуцированных центров в системе $\text{P}_x\text{Se}_{1-x}$ составляло величину 10^{16} спин/ см^3 после 15 минутного облучения. При фотовозбуждении в спектрах исследованных стекол P_4Se_2 , P_4Se_3 , P_4Se_4 и P_4Se_6 появлялась широкая линия неправильной формы с $g=2,00$ и шириной $\Delta H_{\text{pp}} \cong 200$ Гс (рис. 3.6). О ширине линии ΔH_{pp} здесь можно говорить достаточно условно, поскольку линия представляет собой суперпозицию спектров, что особенно отчетливо видно на спектре фото-ЭПР стекла P_4Se_2 .

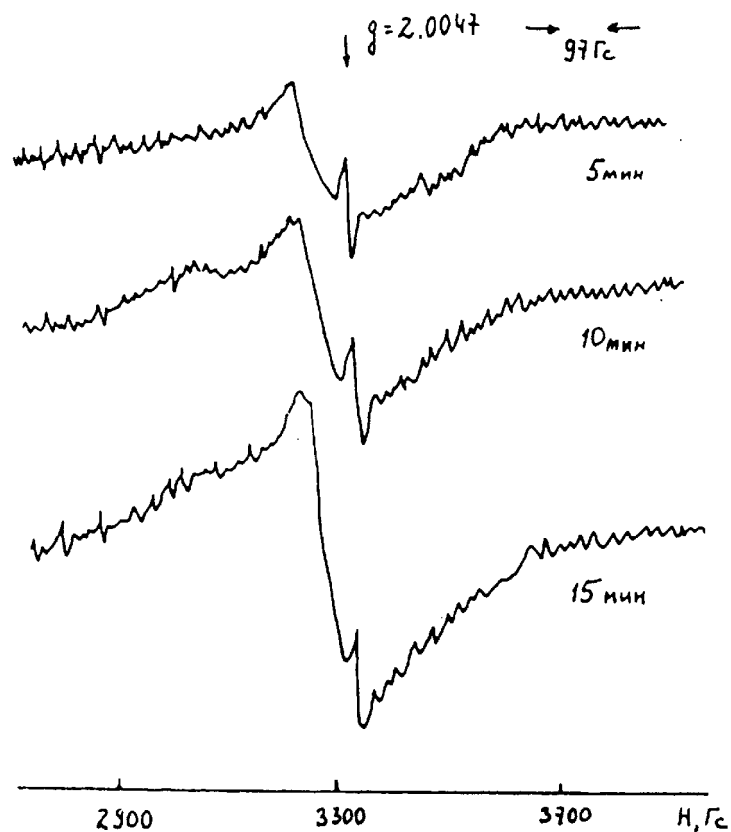


Рис. 3.7. Кинетика изменения спектра ЭПР состава P_4Se_4 в зависимости от длительности облучения в резонаторе

Исследование структуры ФИПЦ в данной системе проводилось с учетом рассмотрения подобных центров в стеклообразном селене ($\alpha\text{-Se}$) с добавлением мышьяка.

Наблюдаемый спектр фотовозбуждения а-Se соответствует линии моделирования центра трехосной анизотропии с главными значениям g-фактора $g_1=2,00$; $g_2=2,03$; $g_3=2,14$ (линия I, рис. 3.8). Идентичные значения были получены и другими авторами, где на основе сдвигов этих компонент относительно значения g-фактора свободного электрона было сделано заключение о том, что наблюдаемые центры являются дырками. При расчете ширина линии ΔH_{pp} бралась равной 50 Гс.

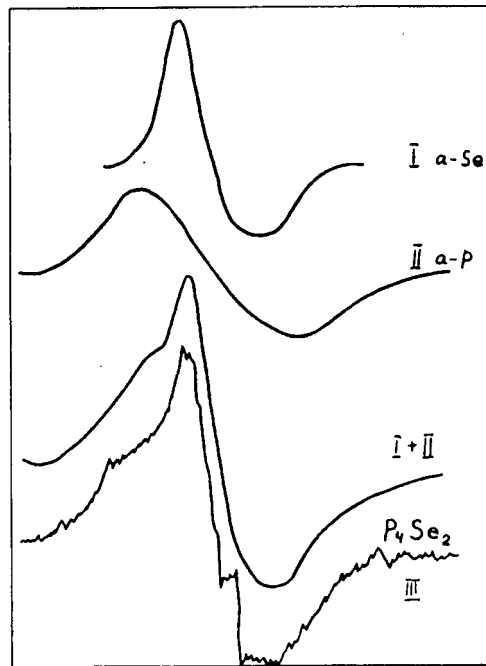


Рис. 3.8. Моделированные и экспериментальные спектры фотовозбуждения ЭПР в: I – а-Se (параметры моделирования $g_1=2,00$; $g_2=2,03$; $g_3=2,14$); II – аморфном фосфоре; III – стекла состава P_4Se_2

Ширина перехода оптически индуцированного спектра ΔH_{pp} , наблюдаемого в красном фосфоре, больше ΔH_{pp} спектра фотовозбуждения а-Se и составляет ~ 380 Гс. При локализации неспаренного электрона на одном атоме фосфора наблюдаемая ширина линии ЭПР объясняется 8%-ной примесью s-состояния к основному p-состоянию. Такая гибридизация сравнима с 5%-ным вкладом s-состояния в а-Se.

Сравнение спектров возбуждения стекол системы P_xSe_{1-x} с приведенными на рис. 3.8 спектрами фотовозбуждения ЭПР в а-P и а-Se показывает, что спектр фотовозбуждения в стеклах P_xSe_{1-x} представляется в виде суммы спектров а-P и а-Se с соответствующими вкладами атомных долей P и Se. Аналогичная ситуация, но с более четко различающимися особенностями сверхтонкой структуры ($I_{As}=3/2$) наблюдалась на стеклах системы As_xSe_{1-x} .

Вышесказанное позволяло интерпретировать спектр фотовозбуждения ЭПР в системе P_xSe_{1-x} как состоящий из дырочного центра, локализованного на атоме халькогена и электронного центра, локализованного на атоме Р. Указанная аналогия подтверждается особенностями кинетики изменения спектра ЭПР в зависимости от длительности облучения в резонаторе (рис. 3.7).

На рис. 3.9-3.10 приведены результаты исследований ХС системы P_xS_{1-x} . Как и в системе P_xSe_{1-x} , в стеклах P_xS_{1-x} наблюдается спектр ЭПР, обусловленный собственными парамагнитными центрами. В стекле $P_{0,05}S_{0,95}$ он представляет собой традиционный спектр (рис. 3.9а), впервые описанный, ранее, с параметрами $g_1=2,0394 \pm 0,0005$, $g_2=2,0260 \pm 0,0005$, $g_3=2,0025 \pm 0,0005$. Этот спектр приписывается «цис»-конфигурации оборванных цепей серы с локализацией неспаренного электрона на ближайших атомах серы. При повышении содержания фосфора в стекле появляется другой спектр, отличительной чертой которого (при 77 К) являются узкие линии с $g=2,0040 \pm 0,0005$ и $2,0027 \pm 0,0001$ (рис. 3.10б).

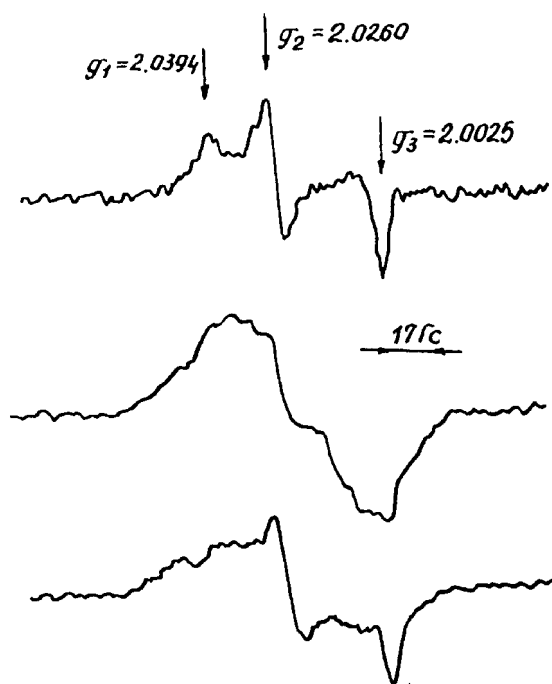


Рис. 3.9. Спектры ЭПР стекла $P_{0,05}S_{0,95}$ при $T=4$ К: а) собственные парамагнитные центры; б) спектры фотоиндуцированных центров ($\lambda=0,5145$ мкм); в) гашение спектра фотоиндуцированных центров при освещении светом с $\lambda=0,6328$ мкм в течение $t=30$ мин. $P_{свч}=0,2$ мкВт

Отсутствие сверхтонкой структуры указывает на то, что и в этом случае неспаренный электрон должен быть локализован на атомах серы. Скорее всего узкая линия с $g=2,0027$ и $\Delta H_{pp} \cong 1$ Гс обусловлена электроном, локали-

зованном на дефекте типа «вакансия» с ближайшим окружением из атомов серы.

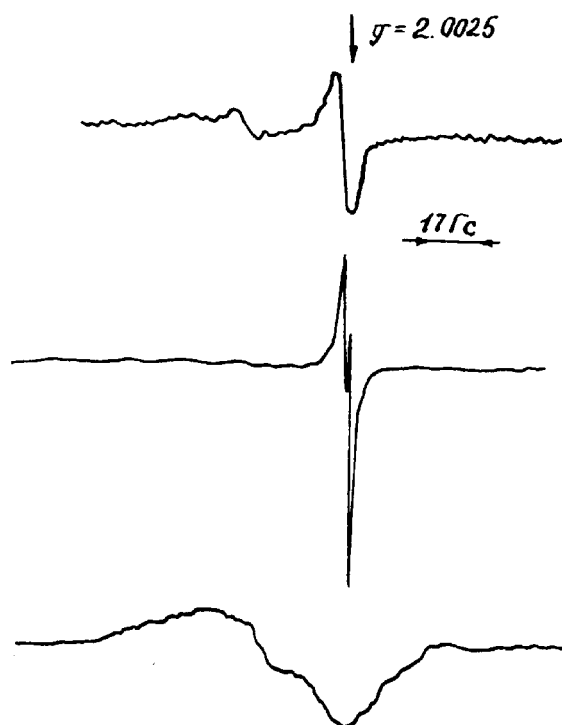


Рис. 3.10. Спектры стекла $P_{0.12}S_{0.88}$. Собственные парамагнитные центры при T, К: а) 1-4К; б) 2-77К; в) спектр фотоиндуцированных центров; $\lambda=0,5145$ мкм

С повышением содержания фосфора (> 12 мол. %) трансформируется также и низкополевая часть спектра. Последнее свидетельствует о перестройке структуры стекла, что подтверждает результаты исследования магнитной восприимчивости.

При облучении образцов $P_{0,05}S_{0,95}$ и $P_{0,12}S_{0,88}$ светом с длиной волны $\lambda=0,5145$ мкм в месте падения луча образовывалось темное пятно, которое при низких температурах сохранялось длительное время, что свидетельствует о фотоструктурных превращениях, происходящих в матрице стекла. При повышении температуры до комнатной пятно приобретало светло-коричневый оттенок. Аналогичный результат наблюдался при облучении светом с длиной волны $\lambda=0,6328$ мкм при низких температурах. Таким образом, электромагнитное излучение с энергией меньше ширины щели вызывает обратный структурный переход.

Спектр ЭПР при облучении высокоэнергетичными квантами света трансформируется таким образом, что при 4К спектр собственных парамагнитных центров зарегистрировать не удастся (рис. 3.9б и 3.10в). Плохо разрешенная структура спектра обусловлена большим временем релаксации фо-

тоиндуцированных парамагнитных центров. При температуре 77 К спектр является суперпозицией спектров собственных и фотоиндуцированных парамагнитных центров (рис. 3.11а). При этом интенсивность линий с $g=2,0040$ и $2,0027$ не меняется, в то же время интенсивность спектра, обусловленного «цис»-конфигурацией оборванных цепей серы, увеличивается почти на порядок. Кроме того, появляется широкий анизотропный спектр, который может быть обусловлен неразрешенной (сверхтонкой) структурой при условии локализации магнитного электрона на атомах фосфора. При облучении светом с $\lambda=0,6328$ мкм в первую очередь исчезает именно этот спектр, и при длительном освещении в образцах остаются только собственные парамагнитные центры (рис. 3.9в, 3.11б). Одновременно, как указывалось выше, происходит «просветление» стекла.

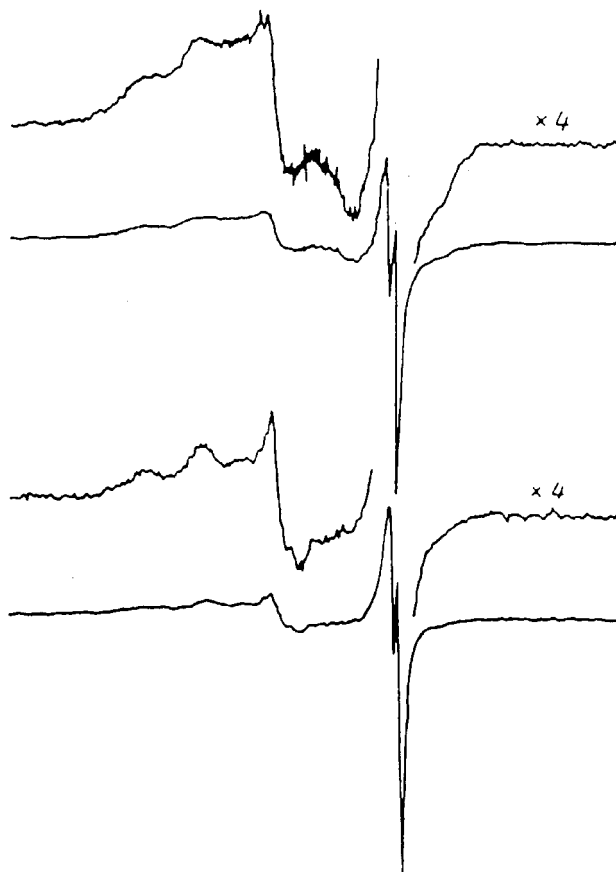


Рис. 3.11. Спектры ЭПР стекла $P_{0.12}S_{0.88}$ при 77 К: а) спектр фотоиндуцированных центров (x4 – величина усиления сигнала); б) трансформация спектра (а) при облучении светом с $\lambda=0,6328$ мкм в течение 30 мин. $P_{свч}=5,3$ мВт

Таким образом, изложенные результаты указывают на то, что в системе P_xS_{1-x} при облучении зеленым светом наблюдаются фотоструктурные превращения, которые сопровождаются возникновением новых парамагнит-

ных центров. Облучение красным светом приводит к обратному переходу и исчезновению наведенных парамагнитных центров. При увеличении содержания фосфора в стеклах данные ЭПР-спектроскопии показывают изменение строения сетки стекла.

На рис. 3.12-3.13 представлены результаты исследования методом ЭПР-спектроскопии стекол системы P-As-S. В этой системе были исследованы стекла разрезов $(P_2S_5)_x(As_2S_3)_{1-x}$, $x=0,1 \dots 0,4$ и $As_{y/2}P_{y/2}S_{1-y}$, $y=0,075 \dots 0,15$.

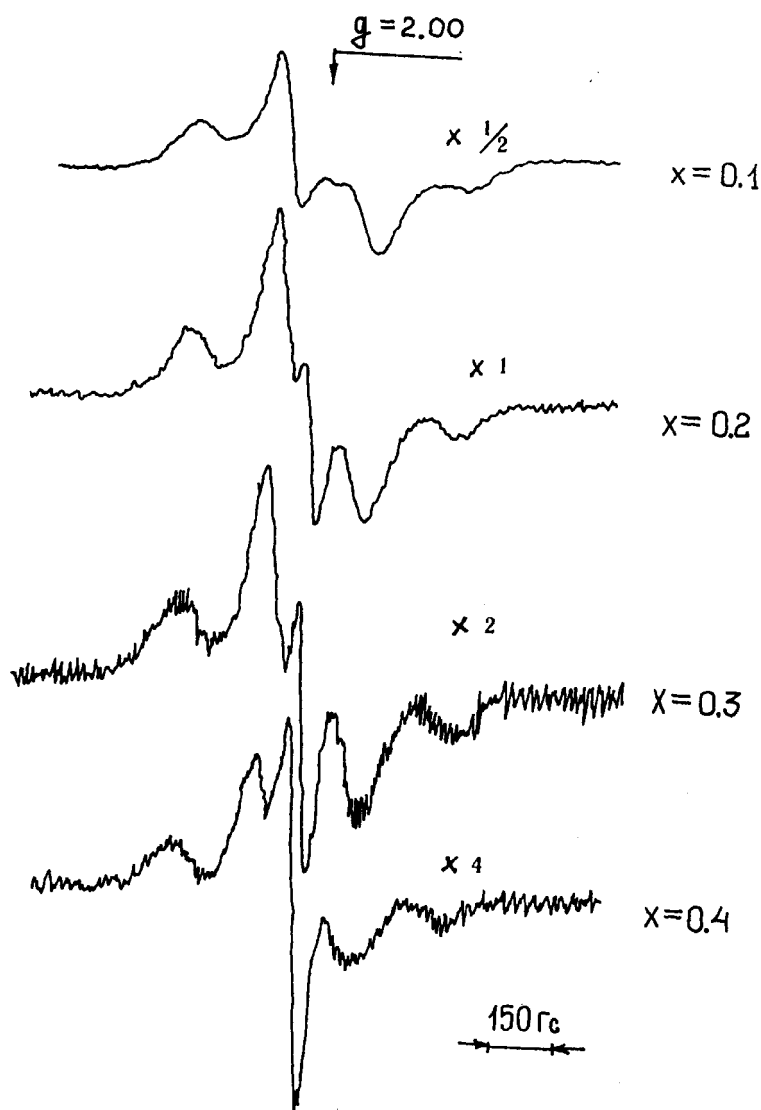


Рис. 3.12. Спектры фотоиндуцированного ЭПР стекол разреза $(P_2S_5)_x(As_2S_3)_{1-x}$ при 77 К ($x1/2$, $x1$, $x2$, $x4$ – величина усиления сигнала)

В первом случае содержание серы менялось незначительно (61,5 ÷ 65 ат. % S) при переменном отношении количества атомов фосфора к количеству атомов мышьяка N_P/N_{As} , во втором наоборот – отношение N_P/N_{As} оставалось постоянным, равным единице, а содержание серы менялось от 65 до 85 ат. %. Измерения проводились на объемных образцах при температуре 77 К,

поскольку измерения ЭПР при гелиевых температурах в ХСП с большим содержанием серы затруднены из-за малой скорости спин-решеточной релаксации парамагнитных центров при низких температурах.

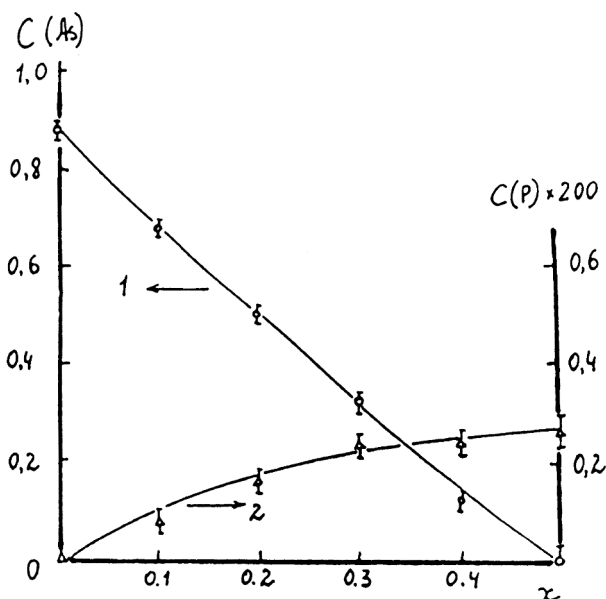


Рис. 3.13. Зависимость относительных концентраций парамагнитных центров, локализованных на атомах As(1) и P(2) от x в стеклах системы $(P_2S_5)_x(As_2S_3)_{1-x}$

Концентрация СПЦ в стеклах системы P-As-S существенно не отличалась от таковой для ранее изученных систем P_xSe_{1-x} и P_xS_{1-x} . Стекла второго из указанных разрезов без подсветки обнаруживали слабый ($N_{СПЦ} < 10^{15}$ спин/см³) узкий сигнал, параметры которого не менялись в зависимости от состава и внешнего облучения: $\Delta H_{pp} = 3,0 \pm 0,4$ Гс, $g = 2,004$. В дальнейшем при изучении фото-ЭПР, этот спектр с помощью ЭВМ вычитался.

В стеклах составов $(P_2S_5)_x(As_2S_3)_{1-x}$ при облучении светом с длиной волны $\lambda = 0,5114$ мкм индуцировались парамагнитные центры, которые давали спектры ЭПР, представленные на рис. 3.12. Как указывалось выше, в этих стеклах содержание серы при изменении x меняется незначительно и основное отличие заключается в различном содержании мышьяка и фосфора.

При малых x спектр практически совпадает со спектрами стекол системы As_xS_{1-x} , т. е. состоит из анизотропного спектра с параметрами $g_1 = 2,18$, $g_2 = 2,06$ и $g_3 = 1,95$, обусловленного, по всей видимости, радикалами типа $\cdot S - As$, широкой линии с $g = 2,00$ и $\Delta H_{pp} = 300$ Гс, приписываемой в литературе радикалам, которые авторами записываются в виде $As = S_2$. При уменьшении содержания мышьяка в стеклах указанного разреза и одновременном увеличении содержания фосфора резко уменьшается концентрация парамаг-

нитных центров, рассмотренных выше, и одновременно возрастает интенсивность изотропной линии с $g=2,013 \pm 0,002$ и $\Delta H_{pp}=46 \pm 6$ Гс (рис. 3.13), которая наблюдается в рассмотренных ранее стеклах системы P_xS_{1-x} . Облучение светом с длиной волн $\lambda=0,63$ мкм приводит в образцах стекол данного разреза к гашению спектров всех центров.

В стеклах с постоянным отношением N_P/N_{As} спектры парамагнитных центров $\cdot S - As$ и $As=S_2$ не регистрируются вообще (рис. 3.14), а при малом содержании серы наблюдается только линия I' с $g_1=2,013$ и $\Delta H_{pp}=46$ Гс. При увеличении содержания серы в спектре появляются линии, характерные для «собственных радикалов» серы: I – $g_1=2,040$, $g_2=2,0255$, $g_3=2,001$ и II – $g_1'=2,049$, $g_2'=2,024$, $g_3'=g_3$ (рис. 3.14), интенсивность которых возрастает по мере увеличения содержания серы при одновременном исчезновении линии с $g=2,013$. Спектры I и II известны в литературе и приписываются в настоящее время радикалам в «цис» и «транс- конфигурациях молекул серы. Однако экспериментально их разделить раньше не удавалось.

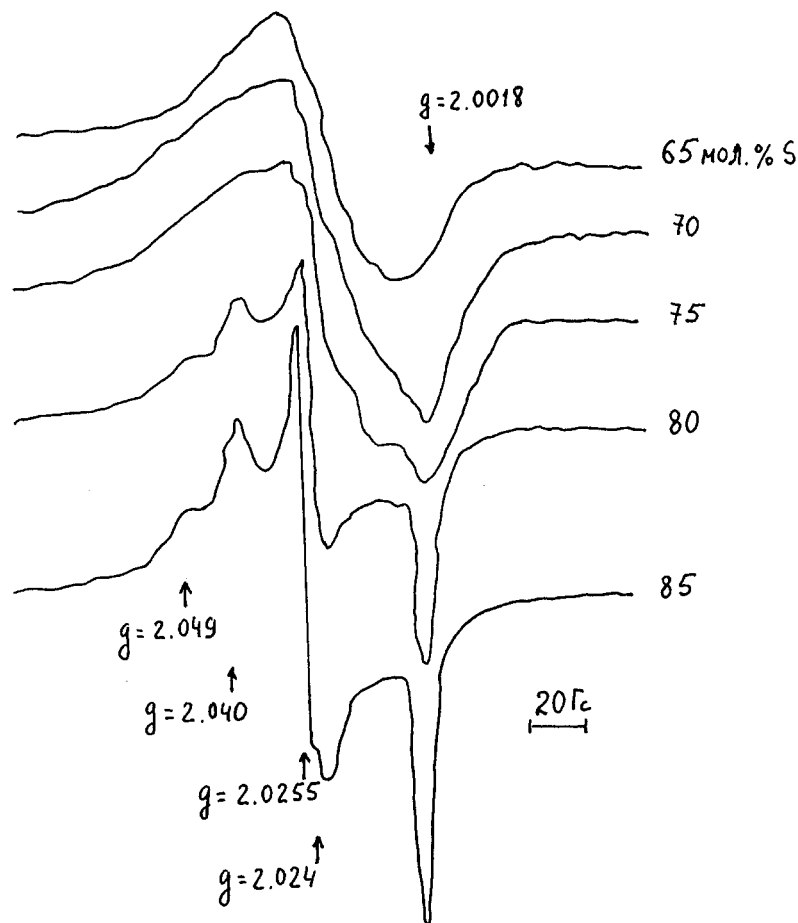


Рис. 3.14. Спектры фотоиндуцированного ЭПР в стеклах системы $As_{y/2}P_{y/2}S_{1-y}$, $\lambda_{\text{возб}}=0,5145$ мкм

Особый интерес с нашей точки зрения представляют в стеклах этого разреза результаты, полученные при повторном облучении светом с длиной волны $\lambda=0,63$ мкм, которое позволило разделить спектры I и II, по разному реагирующие на подсветку. При облучении возбужденного светом с $\lambda=0,5145$ мкм образца стекла светом с $\lambda=0,63$ мкм линия с $g=2,013$ исчезает уже при потоке фотонов $\Phi_1 \sim 25$ мВт/см². На рис. 3.15 для данного разреза приведены расчетные спектры с параметрами моделирования сигналов β («транс»-конфигурация): $g_1=2,0405 \pm 0,0005$, $g_2=2,0260 \pm 0,0005$, $g_3=2,0023 \pm 0,0005$ и β' («цис»-конфигурация): $g_1'=2,051 \pm 0,002$, $g_2'=2,024 \pm 0,002$, $g_3'=2,002 \pm 0,001$, позволившие определить относительные вклады спектров указанных типов в суммарный спектр. Относительное содержание концентраций парамагнитных центров (ПЦ) типов β и β' представлено в табл. 3.2.

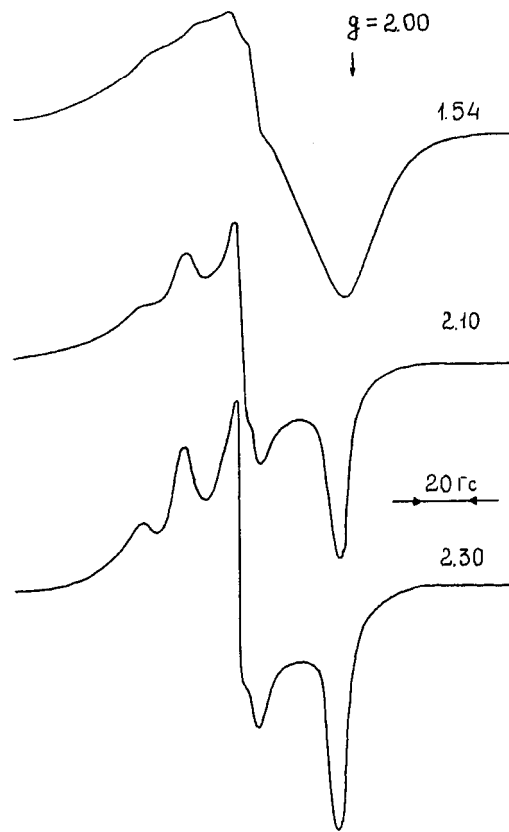


Рис. 3.15. Спектры стекол системы $As_{y/2}P_{y/2}S_{1-y}$, полученные моделированием с различными значениями $N_{\beta} / N_{\beta'}$

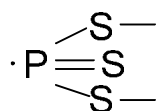
Интенсивность спектров I и II увеличивается с ростом потока фотонов и становится существенно выраженной при плотности потока $\Phi_1 \sim 25$ мВт/см². Особенно заметно это увеличение при повышении плотности потока фотонов до 1 Вт/см².

**Параметры моделирования формы спектров фото-ЭПР
в стеклах разреза $As_{y/2}P_{y/2}S_{1-y}$**

Сигнал β : $g_1=2,045$ $g_2=2,0260$ $g_3=2,0023$		Сигнал β' : $g_1'=2,051$ $g_2'=2,024$ $g_3'=2,002$	
содержание серы, мол. %	ΔH , Гс	Относительное содержание ПЦ	
85	7	2,3	
80	7	2,1	
75	10	1,54	
70	12	1,4	
Форма линий моделирования: лоренцовская			

При обсуждении результатов по первому разрезу отметим, что как видно из полученных результатов (рис. 3.12), основными структурными элементами стекол этого разреза могут являться пирамиды $AsS_{3/2}$, о чем свидетельствует высокая концентрация парамагнитных центров, аналогичных наблюдаемым в стеклах системы As_xS_{1-x} .

Однако при увеличении содержания фосфора формульная запись $(P_2S_5)_x(As_2S_3)_{1-x}$, очевидно, не соответствует истинному распределению и взаимодействию компонентов системы, поскольку концентрация центров $\cdot S-As$ и $\cdot As=S_2$ падает значительно быстрее, чем увеличивается x , и при $x > 0,5$ они вообще не наблюдаются. Линия с $g=2,013$ и $\Delta H_{pp}=46$ Гс близка по параметрам к линии, наблюдавшейся ранее в системе P_xS_{1-x} , что позволяет приписать ее неспаренному электрону, локализованному на атоме фосфора. По аналогии с системой As_xS_{1-x} это может быть концевой радикал типа $\cdot P=S_2$, который следует записывать в виде



По-видимому, концевые радикалы создают энергетические уровни в оптической щели стекла, и гашение спектра светом $h\nu < E_{\text{опт}}$ приводит к обратной перезарядке центров. Очевидно, что центры данного типа не являются продуктами фотоструктурных превращений. При $x \geq 0,5$ в стеклах первого разреза наблюдаются только фотоструктурные центры. Состав $x=0,5$ соответ-

ствуует формуле $AsPS_4$, и на кривой состав-свойство он является особой (сингулярной) точкой по указанному разрезу. Имеются данные об образовании в системе As-P-S соединений $As_2P_2S_7$ и $As_2P_2S_8$.

Возможные структуры таких соединений приведены на рис. 3.16. Исходя из этих данных можно полагать, что до облучения такие структуры не должны обнаруживать СПЦ, а возбуждение их светом приводит к изменению структуры (фотоструктурное превращение) с локализацией неспаренного спина на ядре фосфора (рис. 3.16, б,г). Малый спин ядра ^{31}P (по сравнению с ^{75}As) приводит к тому, то спектр ЭПР уширяется значительно меньше (46 Гс), чем спектр структурного образования на основе As (300 Гс).

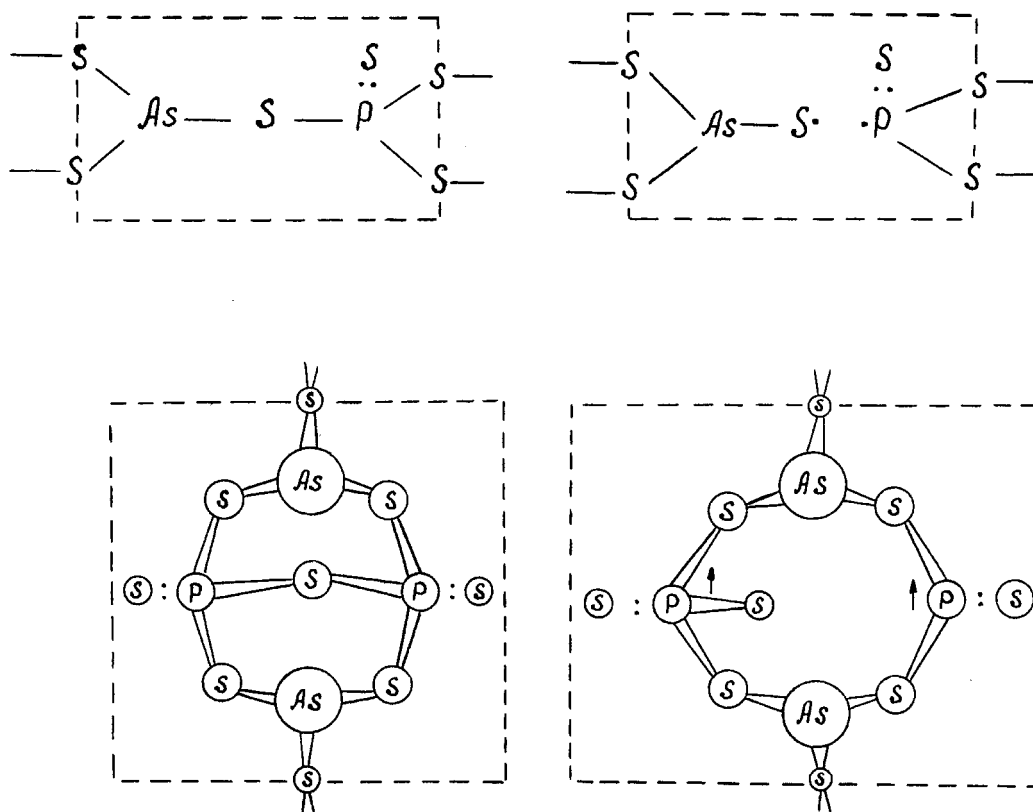
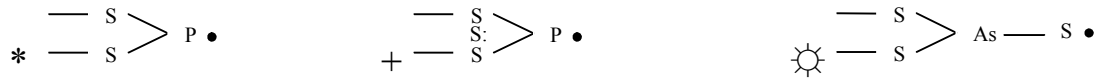



Рис. 3.16. Возможная структура стекол системы As-P-S до (а,б) и после (в,г) облучения

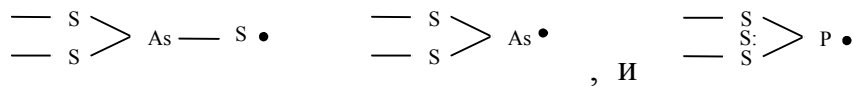
С точки зрения характера химического взаимодействия в рассматриваемой системе As-P-S можно установить следующие основные положения. По разрезу $(P_2S_5)_x(As_2S_3)_{1-x}$ составляющими веществами являются продукты соединений, содержащих As, P и S, в которых реализованы максимальные координационные числа электроположительного по сере элемента. Сульфид мышьяка является стеклообразователем, сульфид фосфора – условным стеклообразователем (имеет в чистом виде выраженную молекулярную структуру).

ру). Поскольку в расплаве (стекле) химических связей между атомами Р и As не образуется, взаимодействие между компонентами рассматриваемого разреза должно носить характер взаимодействия второго порядка (3.13). Образование химически упорядоченной структуры состава AsPS₄ свидетельствует о большом отрицательном значении энергии взаимодействия в



стеклах изучаемого разреза. Учитывая, что в бинарной системе P_xS_{1-x} в области x<0,29 имеет место сильное химическое взаимодействие, приводящее к образованию химически упорядоченных структур в расплаве (в стекле), а также химических соединений в кристаллическом состоянии на основе P(V), образование радикалов типа * представляется маловероятным. Радикалы могут иметь вид + (или ) (см. рис. 3.16).

Таким образом, составляющие вещества системы (P₂S₅)_x(As₂S₃)_{1-x} проявляют фотоиндуцированный сигнал ЭПР, обусловленный радикалами



В самой системе имеет место сильное взаимодействие между компонентами, приводящее к существенной перестройке качественно сохраняющихся химических связей. С этих позиций полученный вид зависимости концентрации парамагнитных центров, локализованных на атомах As и P от состава стекол данной системы (рис. 3.13) указывает на коррелированный характер распределения полиэдров AsS_{3/2} и SPS_{3/2} по объему системы. При 0<x<0,5 система представляет собой смесь структурных образований AsS_{3/2}, отвечающих по составу AsPS₄ (As₂P₂S₈), при 0,5<x<1,0 – смесь этих же групп атомов и полиэдров SPS_{3/2}.

Данные рис. 3.13 указывают также на образование химически упорядоченной структуры при составе с x=0,5. Кроме того, полученный вид зависимости свидетельствует, что сильное взаимодействие между компонентами затрагивает преимущественно химические связи As-S, оставляя практически неизменными количественные характеристики связей между фосфором и серой.

В системе Ge-S-Tl исследование проводилось по разрезу (GeS₂)_x(Tl₂S)_{1-x}, x=0,6, 0,65; 0,67; 0,7; 0,8. Нетривиальным результатом является то, что в стеклах системы Ge-Tl-S не обнаружено не только собственных центров, но и вообще парамагнитных центров при фотовозбуждении. Изуче-

ние стекол этой системы методом ЭПР показало, что при наличии явного потемнения образцов стекол под воздействием лазерного излучения с $\lambda=0,5145$ мкм (от светло-оранжевого до черного, сдвиг края поглощения достигал 1эВ) спектры ЭПР для стекол исследованной системы не наблюдались для потока фотонов вплоть до $\Phi \sim 1$ Вт/см². В то же время в системе As-P-S эти центры не только присутствуют как собственные, но и могут быть дополнительно индуцированы светом с энергией квантов, как большей, так и меньшей ширины оптической щели стекла.

Нами наблюдались такие центры и в системе As-S(Se)-Tl. Очевидно, что исходные состояния, из которых образуются центры типов I и II, не являются зонными, т.е. состояниями валентной зоны. Поскольку в системах с содержанием серы ~ 80 % ат. связи в ее цепях участвуют в формировании хвостов плотностей состояний валентной зоны ХСП, то можно полагать, что образование парамагнитных центров I и II не связано с разрывом этих цепей. Скорее всего, это концы цепей, «компенсированные» атомами мышьяка или фосфора, создающие «примесные» состояния в щели ХСП. По видимому, Tl, в изученных составах полностью компенсирует концы цепей в стекле на основе серы, при этом энергия связи электронов в таком образовании оказывается значительной, что может приводить к отсутствию заметного парамагнетизма стекол Ge-Tl-S. Очевидно, что в рассмотренном выше случае возникновение парамагнитных центров также прямо не связано со структурными превращениями, что можно объяснить в рамках модели (3.15), а также с учетом самокомпенсации метастабильных центров в ХСП.

Хотелось бы остановиться на исследовании методом ЭПР-спектроскопии халькогенидных систем, чьи области стеклообразования и структурные единицы (с.е.) существенно зависят от режима синтеза стекол. Типичным примером такой системы является As_xSe_{1-x} . Магнетохимические и другие исследования показали, что в матрице стекол данной системы существуют различные с.е., а значения свойств стекол одного и того же состава заметно зависят от режима синтеза.

Спектры фотоиндуцированного ЭПР в системе As_xSe_{1-x} представлены на рис. 3.17, их параметры – в табл. 3.3. Приведенные в табл. 3.3 параметры соответствуют лучшему согласию расчетной и экспериментальных кривых. Расчетный спин-гамильтониан брался в виде, представленном в (3.1), с учетом первых двух членов. Отчетливо прослеживается изменение спектров при увеличении содержания мышьяка в стеклах, причем для образцов, обогащенных селеном, вид спектра отличается от спектров стекол, структура которых

практически полностью определяется с.е. $\text{AsSe}_{3/2}$ (рис. 3.17). Это находится в хорошем согласии с данными по магнитной восприимчивости для стекол данной системы.

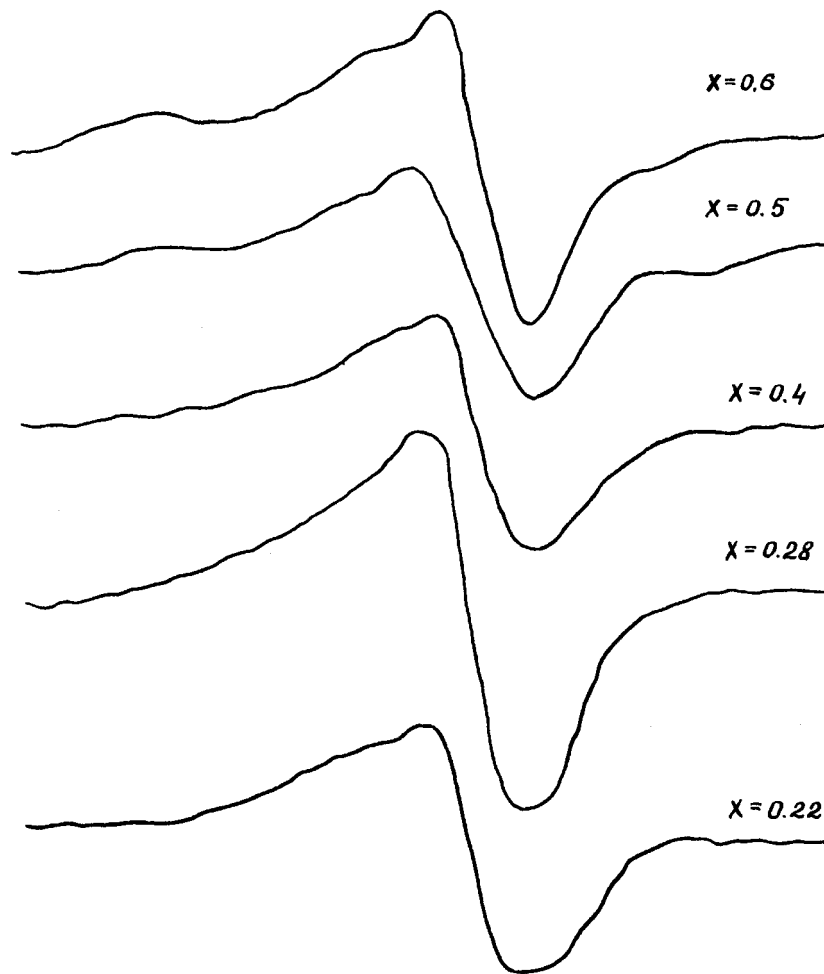


Рис. 3.17. Спектры фотоиндуцированного ЭПР в системе $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$.
 λ возбуждения соответствует $\alpha \sim 100 \text{ см}^{-1}$

Т а б л и ц а 3.3

П а р а м е т р ы с п е к т р о в ф о т о и н д у ц и р о в а н н о г о Э П Р в с и с т е м е $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$

Состав	g_1	g_2	g_3	$A_{\parallel}, \text{ Гс}$	$A_{\perp}, \text{ Гс}$	$\Delta H_{pp}, \text{ Гс}$	$N_s, \text{ см}^{-3}$
$\text{As}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$	2,00	2,03	2,14	440	50	50	10^{17}
$\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$	2,00	2,03	2,14	400	60	50	$5 \cdot 10^{17}$
$\text{As}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$	2,00	2,03	2,03	200	55	55	10^{17}
$\text{As}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$	2,00	2,02	2,02	200	50	60	10^{16}

A_{\parallel} и A_{\perp} – главные значения тензора СТВ.

Для демонстрации других возможностей метода ЭПР-спектроскопии, применительно к халькогенидным стеклам, на рис. 3.18 приведены спектры фото-ЭПР для пленочных образцов трисульфида мышьяка, на рис. 3.19 – для стекол системы P-Se с добавками Mn. Особо хотелось бы остановиться на последних результатах.

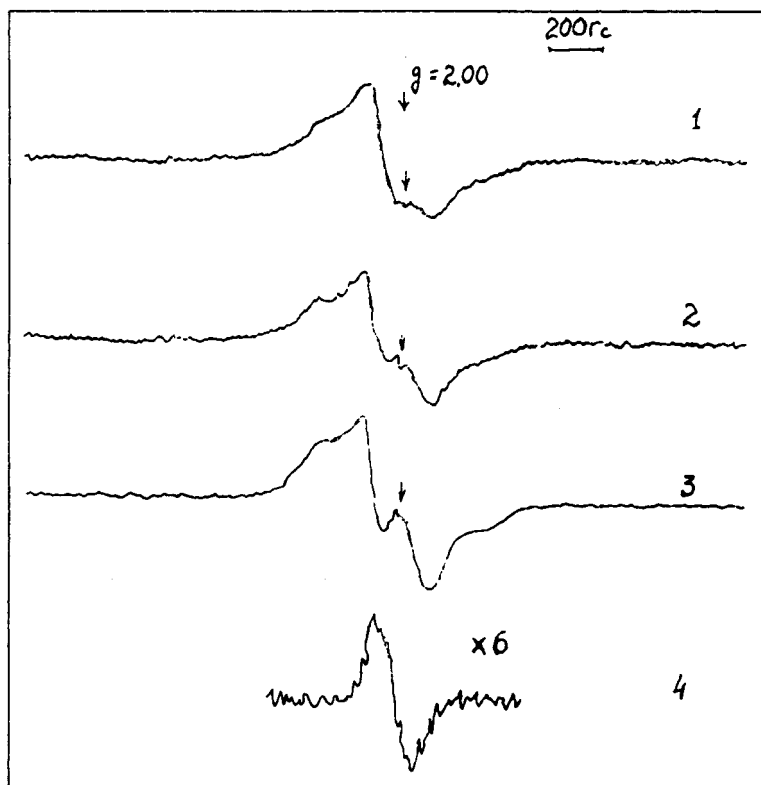


Рис. 3.18. Спектры фото-ЭПР пленок As_2S_3 при больших временах освещения: $t=30$ мин., $P_{свч}=0,17$ мВт: 1 – свеженапыленная пленка; 2 – отожженная пленка; 3 – предварительно облученная пленка; 4 – разностные спектры 1 и 2, умноженных на 6

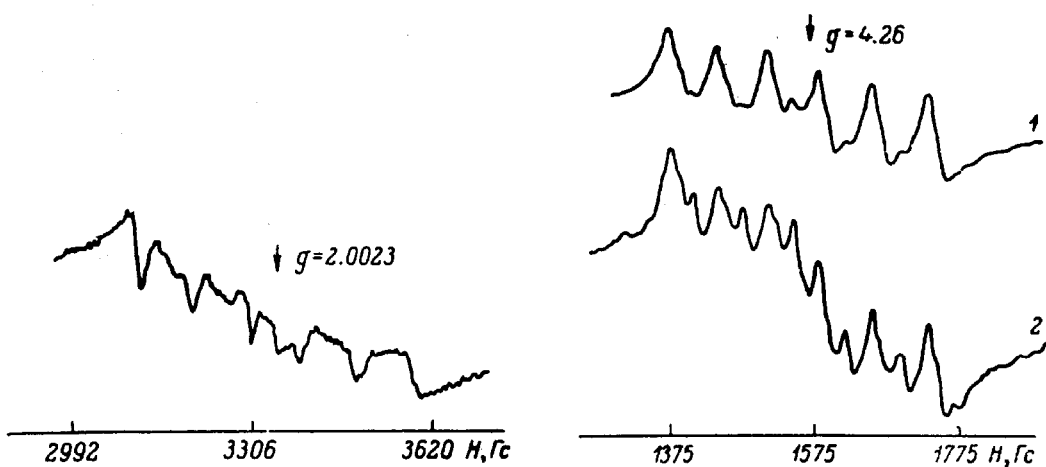


Рис. 3.19. Спектры ЭПР Mn^{2+} в стекле P_4Se_{10} : а) $g=2,0023$; б) $g_{эф}=4,26$ при $P_{свч}=8$ мВт (1) и 126 (2)

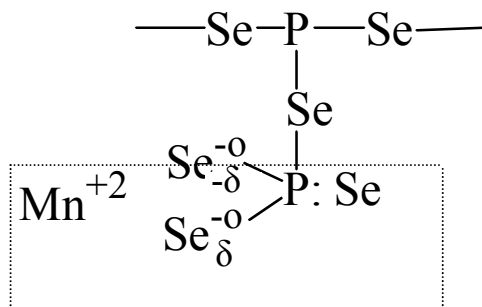
Ранее отмечалось, что большинство работ по применению ЭПР-спектроскопии к ХС основывалось на исследовании d и f-элементов, вводимых при синтезе в стеклообразную матрицу. Не останавливаясь на успехах, достигнутых в указанных работах, следует отметить ограниченность такого применения ЭПР для изучения структуры стекол. Последнее связано с тем, что переходные металлы, внедряясь в структуру стекол, модифицируют свое микроокружение. Получаемая информация может быть использована в основном для изучения самих атомов металлов (в той или иной степени окисления) в различных окружениях, а не структуры матриц, в которых вводятся металлы. Структурная информация получается в основном на основе изучения релаксации ЭПР ионов парамагнитных центров, собственных парамагнитных центров и центров возбуждения.

Однако, дополнительные возможности для изучения структуры стекол, содержащих указанные металлы, открываются в том случае, если последние могут образовывать с матрицей устойчивые химические соединения. В таком случае структурно-химический состав, а следовательно, и характеристики определенных центров должны отличаться от состояния d(f)-элемента, находящегося вне сетки стекла. Это можно показать на примере изучения стекол системы P_xSe_{1-x} , содержащих марганец. Исходя из существования гексаселеногиподифосфорной кислоты $H_4P_2Se_6$, можно было ожидать образования с Mn структурных единиц ее соли состава $Mn_2P_2Se_6(2MnPSe_3)$. Локальная структура Mn в таком соединении, очевидно, должна быть иной, чем в отдельной фазе MnSe или $MnSe_2$. Анализ спектров ЭПР Mn (0,1 ат. %) в стеклах P_4Se_6 и P_4Se_{10} (рис. 3.19) показывает наличие двух различных спектров Mn в селенидах фосфора: спектр I малой интенсивности с $g=2,0023 \pm 0,0002$, $A_{cp}=95$ Гс (рис. 3.19а) и спектр II с $g=4,26$ и $A_{cp}=72$ Гс (рис. 3.19б). Причем, если для стекла состава P_4Se_{10} наблюдались оба вида спектров, то для P_4Se_6 только спектр II (на рис. 3.19 приведен спектр только для P_4Se_{10}).

Поскольку спектр II дают оба стекла, целесообразно связать его с центром марганца, находящимся в сетке стекла. Такое внедрение может реализоваться, например, при синтезе P_4Se_6 двумя путями:

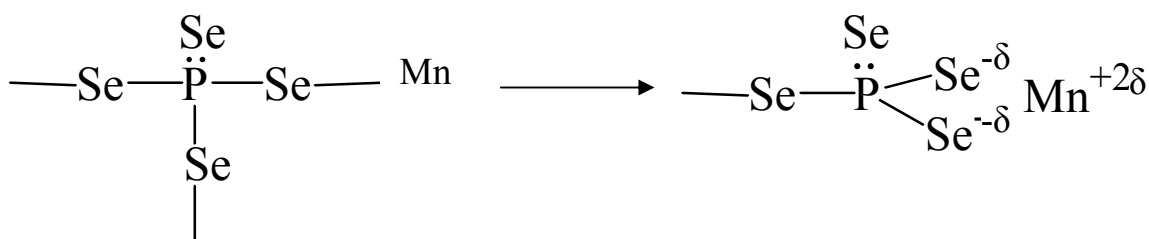


Расчет показывает, что термодинамически более выгоден второй процесс. В литературе имеются сведения, что при сплавлении Mn, P и Se в соотношении 1:1:3 образуется стабильное химическое соединение $Mn_2P_2Se_6(2MnPSe_3)$. Исходя из спектров ЭПР Mn и литературных данных, можно с большой достоверностью предположить, что фрагмент стекла на основе P_4Se_6 , содержащий атом марганца, имеет следующую структуру:



Здесь пунктиром выделен мономер триселеногипофосфата марганца, в котором последний находится в степени окисления +2 в соответствии с полученным спектром ЭПР с $g=4,26$. Дополнительным подтверждением тому, что марганец занимает концевые положения, а не средние, как в первой модели, является, по-видимому, незначительное его количество, входящее в сетку стекла, поскольку, обрывая ее, марганец снижает способность к стеклообразованию.

В случае матрицы стекла состава P_4Se_{10} спектр ЭПР с $g=4,26$ также, вероятно, обусловлен указанной выше структурой.



Как отмечалось выше, спектр I, наблюдавшийся только у стекла состава P_4S_{10} , имеет малую интенсивность и узкие линии сверхтонкой структуры ($\Delta H_{pp} < 10$ Гс). Это позволяет сделать предположение, что спектр принадлежит стабильным радикалам малого размера, равномерно распределенным в сетке стекла.

Использование метода ЭПР-спектроскопии оказалось успешным и при исследовании нового класса неупорядоченных материалов – фуллеренсодержащих халькогенидных стекол, перспективных для создания на их основе новых высокотемпературных сверхпроводящих материалов (см. главок 8). Результаты исследования методом ЭПР-спектроскопии стекол разре-

зов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{CuI})$ и $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$ показали наличие в спектрах ЭПР широкой линии (60-70 Гс) с g-фактором около 2,02, характерной для меди в степени окисления +2. Концентрация таких центров в стеклах составляла $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. По всей видимости, в синтезированных стеклах существует равновесие валентных форм $\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu(II)}$, что наблюдается также в некоторых керамических медь-содержащих системах, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью.

В последние годы нами начаты исследования по применению метода ЭПР-спектроскопии при изучении высокочистых ХСП, получаемых по оригинальным методам синтеза при предварительной очистке исходных компонентов.

Заключение и выводы

Показаны возможности метода ЭПР-спектроскопии при исследовании халькогенидных стекол (халькогенидных стеклообразных полупроводников), в том числе галоген- и фуллеренсодержащих; приведена его систематика для данного класса неупорядоченных материалов; представлены и апробированы основные модельные представления и физико-химический базис для изучения собственных, примесных и фотоиндуцированных центров в халькогенидных стеклообразных материалах; показаны возможности данного метода по изучению структуры, ее дефектов, сильных взаимодействий и фотоструктурных превращений на примере двойных, тройных и более сложных систем халькогенидных стекол.

4. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТЕКЛАХ И МЕХАНИЗМ ИХ САМОКОМПЕНСАЦИИ

Температурные зависимости магнитной восприимчивости впервые используются для изучения самокомпенсации метастабильных центров с отрицательной корреляционной энергией на примере халькогенидного полупроводникового стекла As_2S_3 . Одноэлектронные состояния метастабильных центров проявляются в парамагнетизме Кюри при высокой температуре, тогда как при $T \leq 77 \text{ K}$ наблюдается усиление антиферромагнетизма вследствие их спонтанной диссоциации: $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$. Обнаруженная самокомпенсация парамагнитных центров аналогична спин-пайерлсовской нестабильности магнитных решеток, что подтверждается наличием двойного пика в зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры, который иден-

тифицирует спонтанную диссоциацию при $T \leq 77\text{K}$ двух разных метастабильных центров.

Сравнительный анализ данных магнитной восприимчивости, оптически индуцированного поглощения и ЭПР показывает, что одноэлектронные парамагнитные состояния этих метастабильных центров (D^0) представляют собой дырочный и электронный собственные дефекты, сформированные соответственно оборванными связями атомов халькогена и мышьяка в матрице стекла. Самокомпенсация двух типов метастабильных центров усиливается в условиях последовательных циклов охлаждения $300\text{ K} \rightarrow 3.5\text{ K}$, $\rightarrow 300\text{ K} \rightarrow 3.5\text{ K}$ и т.д., сопровождаемых оптической накачкой с энергией вблизи урбаховского краевого поглощения, что отражается в уменьшении парамагнетизма Кюри и увеличении ван-флековского парамагнетизма двухэлектронных состояний с отрицательной корреляционной энергией (D^-).

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Различные модели собственных дефектов с глубокими уровнями в запрещенной зоне представляют собой основу для интерпретации результатов исследований ЭПР, оптического поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости в халькогенидных стеклах. Одноэлектронные версии глубоких дефектов в аморфных полупроводниках предсказывают высокую плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, что подтверждается данными электрических и оптических измерений. Однако ЭПР-исследования не выявили какой-либо значительной концентрации неспаренных спинов в халькогенидных стеклах, находящихся в условиях термодинамического равновесия (см. раздел 3), что практически однозначно могло указывать на отсутствие одноэлектронных локализованных состояний в запрещенной зоне. Для того чтобы устранить данное противоречие, была выдвинута концепция отрицательной корреляционной энергии, в рамках которой одноэлектронный глубокий центр (D^0) спонтанно диссоциирует, формируя двухэлектронное (D^-) и пустое (D^+) состояния по схеме: $2D^0 \rightarrow D^- + D^+ + |U|$, где U – хаббардовская корреляционная энергия.

Фактически предложенные модели глубоких центров основаны на эффективном хаббардовском притяжении двух электронов на дефекте вследствие компенсации кулоновского отталкивания электрон-колебательным взаимодействием, что объясняет отсутствие парамагнетизма Кюри и пиннинг уровня Ферми в запрещенной зоне халькогенидных стекол. Иными словами, двухэлектронные состояния глубоких центров с обратным порядком уровней

(negative U-центры) представляют собой аналоги куперовских пар с малым радиусом корреляции.

Прямым следствием образования negative U-центров в халькогенидных стеклах является возможность генерации парамагнитных одноэлектронных состояний в неравновесных условиях, например, с помощью оптической инжекции электронно-дырочных пар $D^- + D^+ + h\nu \rightarrow D^- + D^+ + (e + h) \rightarrow 2D^0$. Подобные парамагнитные центры были обнаружены в ЭПР-исследованиях, проведенных при оптической накачке монохроматическим светом с энергией вблизи урбаховского края оптического поглощения модельных составов халькогенидных стекол α -Se, As_2Se_3 и As_2S_3 (см. также главу 3). Причем увеличение концентрации электронных и дырочных парамагнитных центров, локализованных соответственно на атомах мышьяка и халькогена, сопровождалось тушением собственной фотолюминесценции и генерацией оптического поглощения, возникающего вследствие оптических переходов между глубокими одноэлектронными состояниями и зоной проводимости. Последующая оптическая накачка монохроматическим светом с энергией, соответствующей спектру индуцированного поглощения, приводила к оптической диссоциации одноэлектронных парамагнитных состояний: $2D^0 + h\nu \rightarrow D^- + D^+$, что является дополнительным свидетельством наличия отрицательной корреляционной энергии у собственных дефектов в халькогенидных стеклах.

Однако практически не проводилась идентификация моделей двухэлектронных состояний этих дефектов, а также не обсуждалась их возможная роль в фотоструктурных превращениях, возникающих в халькогенидных стеклах при длительной оптической накачке. В настоящем разделе впервые показано решение этих задач с помощью регистрации температурных зависимостей магнитной восприимчивости халькогенидных стекол.

4.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости в халькогенидных стеклах были использованы объемные образцы As_2S_3 , приготовленные по стандартной технологии из компонентов со степенью очистки 99.999% (см. раздел 2). Данный состав, наряду с Se, As_2 , Se_3 , является своеобразным модельным халькогенидным стеклом, поэтому результаты его изучения могут быть в той или иной мере использоваться при исследовании других стеклообразных халькогенидных материа-

лов. Исследования ЭПР в стационарных условиях (в отсутствие оптической накачки) не зафиксировали какой-либо значительной концентрации остаточных примесей (здесь 4.,00 в частности центров железа, которые обычно формируются в процессе получения халькогенидных стекол.

Регистрация температурных зависимостей магнитной восприимчивости производилась в интервале 3.5—300 К по методу Фарадея с помощью магнитных весов MGD312FG. Данная методика основана на измерении силы взаимодействия исследуемого образца с внешним магнитным полем, которое имеет характерный градиент вдоль выделенного направления $\left(\frac{dB}{dx}\right)$:

$$F = m\chi B \frac{dB}{dx}, \quad (4.1)$$

где χ – удельная магнитная восприимчивость, m - масса исследуемого образца. Следует отметить, что аппаратура MGD312FC обеспечивает высокую чувствительность измерений магнитной восприимчивости ($10^{-9} - 10^{-10}$ электромагнитных единиц CGS), что достигается с помощью стабилизации произведения $B \cdot \frac{dB}{dx}$ благодаря использованию полюсных наконечников специального профиля.

Для градуировочных измерений $B \cdot \frac{dB}{dx}$ использовались образцы чистого фосфида индия, магнитная восприимчивость которых ($\chi=313 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{g}$) не изменялась с температурой в вышеуказанном интервале. Подобная калибровка позволила определить диапазон изменения величины $B \cdot \frac{dB}{dx}$ в исследуемом интервале магнитных полей (0.05—1.1 Т) в пределах от 0 до 15 Т²/м.

Оптически индуцированное усиление парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и «красный» сдвиг спектра поглощения исследуемых образцов As_2S_3 регистрировались в процессе предварительной оптической накачки монохроматическим светом с энергией вблизи урбаховского краевого поглощения ($\alpha \sim 100 \text{ cm}^{-1}$). Для этой цели использовался лазерный диод на основе 4Н-SiC, генерирующий с интенсивностью $\sim 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ на длине волны 0.53μm. В свою очередь последующее оптическое тушение индуцированного парамагнетизма и восстановление исходной спектральной зависимости поглощения осуществлялись с помощью инфракрасного излучения с длиной волны 1.55μm и интенсивностью $\sim 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$, генерируемого лазерным диодом на основе гетероперехода InGaAsP-InP. Кроме того, опти-

ческая накачка с энергией вблизи урбаховского краевого поглощения применялась в условиях последовательных циклов охлаждения $300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K}$, $\rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \dots$ для изучения изменений в парамагнитных свойствах халькогенидных стекол As_2S_3 в процессе длительных фотоструктурных превращений.

4.3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость магнитной восприимчивости, зарегистрированная в процессе охлаждения образца As_2S_3 , демонстрирует парамагнетизм Кюри только при высоких температурах (рис. 4.1). При уменьшении температуры в зависимости $1/\chi=f(T)$ наблюдаются два характерных пика ниже 100 K , которые указывают на спиновую нестабильность двух различных парамагнитных центров.

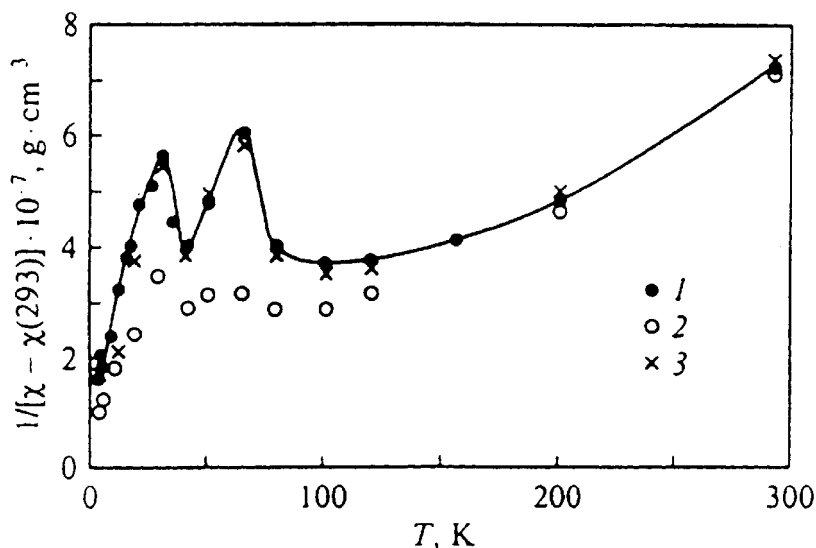


Рис. 4.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости As_2S_3 , демонстрирующая самокомпенсацию нейтральных парамагнитных дырочных и электронных центров халькогена и мышьяка соответственно. 1 – охлаждение в отсутствие света, 2 – после облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$ при $T=3.5 \text{ K}$, 3 – после последующего облучения монохроматическим светом $1.55 \mu\text{m}$ при $T=3.5 \text{ K}$

Обнаруженное температурное гашение парамагнитных свойств As_2S_3 аналогично спин-пайерлсовскому удвоению в магнитных решетках и, по видимому, обусловлено формированием синглетных состояний отрицательно заряженных оборванных связей халькогена и мышьяка вследствие их самокомпенсации: $2D^0 \rightarrow D^- + D^+$. Поэтому для описания температурной зависимости χ может быть использовано следующее выражение:

$$\chi = \frac{\mu_B g^2 |S(S+1)|^2}{3kT} N_0 + 2 \frac{\mu_B g^2 N_-}{3kT} \frac{\sum_S S(S+1) \exp\left(-\frac{aS(S+1)}{2kT}\right)}{\sum_S \exp\left(-\frac{aS(S+1)}{2kT}\right)}, \quad (4.3)$$

где первый терм описывает парамагнетизм Кюри нейтральных оборванных связей, а второй – ан-флековский парамагнетизм отрицательно заряженных оборванных связей в синглетном состоянии, который проявляется вследствие их перехода в возбужденное триплетное состояние в условиях обменного взаимодействия; a обозначает константу обменного взаимодействия; концентрации нейтральных (N_0) и отрицательно заряженных (N_-) оборванных связей зависят от скорости охлаждения образца, что проявлялось в соответствующем температурном гистерезисе магнитной восприимчивости при $T < 100$ К.

Следует отметить, что наблюдаемое гашение парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости As_2S_3 при низких температурах, по-видимому, является причиной неудачных попыток многих исследователей регистрации ЭПР оборванных связей в отсутствие оптической накачки (раздел 3). В свою очередь в диапазоне высоких температур ($T > 100$ К), при которых доминируют неспаренные оборванные связи (рис. 4.1), каких-либо заметных концентраций ЭПР-центров не удастся обнаружить вследствие быстрой электронной спин-решеточной релаксации.

Как известно, спектры ЭПР оборванных связей в халькогенидных стеклах возникают вследствие оптической генерации их нейтральных состояний ($D^- + D^+ + h\nu \rightarrow 2D^0$), что нами достигалось с помощью облучения монохроматическим светом с длиной волны $0.53 \mu\text{m}$, соответствующей краевому урбаховскому поглощению в As_2S_3 (рис. 4.2). Рост сигнала ЭПР со временем оптической накачки сопровождается усилением парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, температурная зависимость которой становится более близкой к закону Кюри (рис. 4.1). Кроме того, красный сдвиг спектральной зависимости поглощения, обнаруженный после облучения светом с длиной волны $0.53 \mu\text{m}$, достаточно убедительно показывает, что оптически индуцированные парамагнитные центры D^0 создают глубокие уровни в запрещенной зоне As_2S_3 (рис. 4.3, а). Это можно ожидать и в ряде других халькогенидных полупроводниковых стекол.

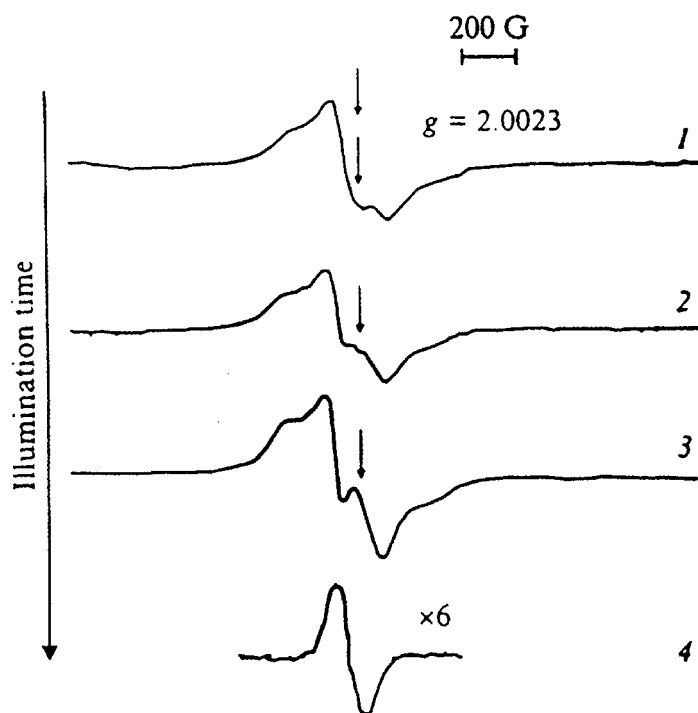


Рис. 4.2. Спектры ЭПР, оптически индуцированные в As_2S_3 при $T=3.5$ К в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$. Кривые 1-3 показывают изменения концентрации электронных спектров мышьяка (широкая линия) и дырочных спектров халькогена (узкая линия) со временем накачки. Кривая 4 относится к дырочному центру халькогена, возникающему на ранней стадии оптической накачки монохроматическим светом ($0.53 \mu\text{m}$)

Оптически индуцированный спектр ЭПР представляет собой комбинацию узкой высокополевой и широкой низкополевой линий, которые принадлежат дырочному и электронному центрам, сформированным соответственно на атомах халькогена и мышьяка. Причем нейтральные оборванные связи, локализованные на атомах мышьяка, возникают при более длительной оптической накачке, чем парамагнитные центры халькогенов, что обусловлено метастабильными свойствами последних. Поэтому высокотемпературный пик в зависимости $1/\chi$, по-видимому, отражает самокомпенсацию оборванных связей халькогенов, которая вследствие их неустойчивости стабилизируется при $T \approx 77\text{K}$. В свою очередь спонтанная диссоциация нейтральных парамагнитных центров мышьяка наблюдается только при $T < 40$ К, что определяет их значительно меньшую метастабильность, которая проявляется также в устойчивости к оптической накачке $0.53\mu\text{m}$ соответствующего пика в температурной зависимости $1/\chi$ (рис. 4.1).

Следует отметить, что генерация при длительной оптической накачке $0.53 \mu\text{m}$ спектра ЭПР, представляющего собой частично разрешенный мульт-

типлет, по-видимому, обусловлена трансформацией синглетного состояния D^- -центра мышьяка в парамагнитный дефект со спином $S=1$. Подобные переходы наблюдались в системах пар Френкеля с различной дистанцией между компонентами в подрешетках A_3B_5 , что позволяет интерпретировать обнаруженный ЭПР-спектр в халькогенидных стеклах как результат обменного взаимодействия D^- -центров с фотоиндуцированными парамагнитными центрами D^0 .

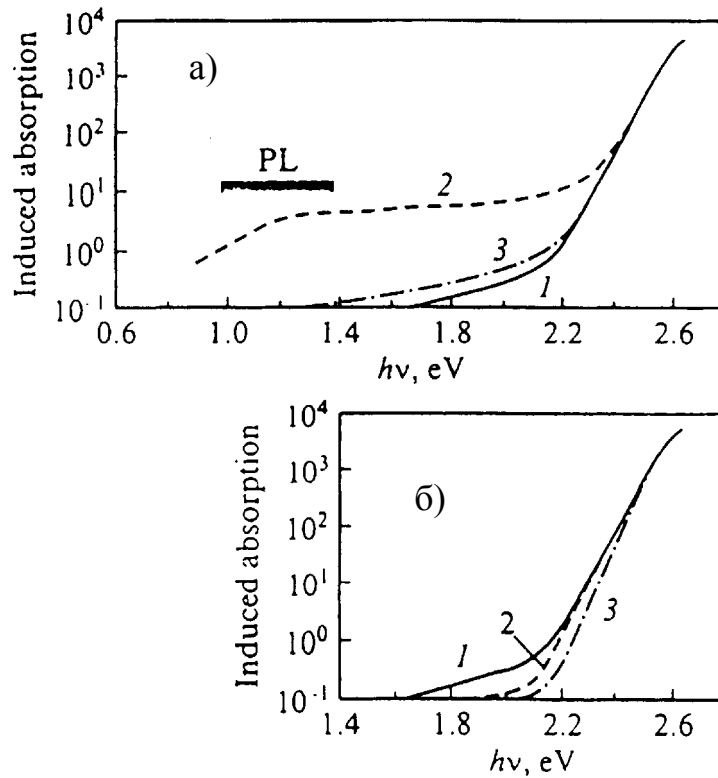


Рис. 4.3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения света в As_2S_3 , полученные при $T=3.5$ К. а) 1 – после охлаждения образца до 3.5 К, 2 – после облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$ при $T=3.5$ К, 3 – после последующего облучения монохроматическим светом $1.55 \mu m$ при $T=3.5$ К. б) 1 – после охлаждения образца до 3.5 К, 2,3 – после двух и трех последовательных циклов $300 \rightarrow 3.5$ К $\rightarrow 300 \rightarrow 3.5$ К в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$, соответственно

Моделирование ЭПР-спектров дистанцированных пар $(D^+ - D^-) - D^0$ может быть проведено с помощью соответствующего гамильтониана

$$H = \beta B g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (4.3)$$

в рамках которого предполагается, что g -тензор учитывает возможные конфигурации D^0 -центров относительно оси $D^+ - D^-$, вдоль которой наиболее интенсивно происходит самокомпенсация оборванных связей мышьяка. Причем

дистанция между линиями в фотоиндуцированном спектре ЭПР ($S=1$), которая отражает величину обменного взаимодействия, увеличивается со временем оптической накачки. Последнее, по-видимому, связано с генерацией все более близких пар $(D^+ - D^-) - D^0$.

Сравнительный анализ данных исследований ЭПР и магнитной восприимчивости показывает, что для описания процессов самокомпенсации в As_2S_3 могут быть использованы модели метастабильных центров с отрицательной корреляционной энергией, предложенные в рамках гамильтониана Андерсона:

$$\begin{aligned}
 H &= P^2 / 2M + \aleph Q^2 / 2 + E_0(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) + Un_{\uparrow}n_{\downarrow} - FQ, \\
 F &= (F_0 + \delta F)\beta_0 + F_1\beta_1 + (F_2 - \delta F)\beta_2, \\
 \beta_n^2 &= \beta_n, \quad n=0,1,2, \quad \beta_0 = (1 - n_{\uparrow})(1 - n_{\downarrow}), \\
 \beta_1 &= n_{\uparrow} + n_{\downarrow} - 2n_{\uparrow}n_{\downarrow}, \quad \beta_2 = n_{\uparrow}n_{\downarrow}, \quad \delta F = eE \cos \theta,
 \end{aligned} \tag{4}$$

где P и Q – канонический импульс и координата центра; M и \aleph – его масса и соответствующая силовая постоянная; E_0 и U – одноэлектронная энергия и межэлектронное взаимодействие на центре; F – константа электрон-колебательного взаимодействия; n_{σ} – числа заполнения электронами со спином $\sigma = \uparrow, \downarrow$; β_n – проекционные операторы для зарядовых состояний центра с полным числом электронов n ; δF – изменение константы электрон-колебательного взаимодействия вследствие эффекта Штарка на глубоком центре, помещенном в электрическом поле E ; θ – угол между направлением электрического поля и координатой Q .

В результате диагонализации по зарядовым состояниям дефекта можно определить явный вид адиабатических потенциалов для разных значений $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ (рис. 4.4, а)

$$\begin{aligned}
 E_0(Q) &= \aleph(Q - Q_0 - \delta Q)^2 / 2 \leftrightarrow D^+ - \text{центр}, \\
 E_1(Q) &= -I_1(E) + \aleph(Q - Q_1)^2 / 2 \leftrightarrow D^0 - \text{центр}, \\
 E_2(Q) &= -I_2(E) + \aleph(Q - Q_2 + \delta Q)^2 / 2 \leftrightarrow D^- - \text{центр},
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

где потенциалы одноэлектронной ($I_1(E)$) и двухэлектронной ($I_2(E)$) ионизации точечного центра отражают изменение корреляционной энергии $U(E)$ в процессе захвата фонового и коррелированного электронов $D^+ \rightarrow D^0 \rightarrow D^-$ (рис. 4.3); $Q_0 = F_0 / \aleph$, $Q_1 = F_1 / \aleph$, $Q_2 = F_2 / \aleph$, $\delta Q = \delta F / \aleph$, $Q_0' = Q_0 + \delta Q$, $Q_2' = Q_2 - \delta Q$.

$$\begin{aligned}
I_1(E) &= I_1 - F_0 \delta F / \aleph, \quad I_1 = -[E_0 + (F_0^2 - F_1^2) / 2\aleph], \\
I_2(E) &= I_2 - F_0 \delta F / \aleph, \quad I_2 = -[2E_0 + U_0 + (F_0^2 - F_1^2) / 2\aleph], \\
U(E) &= 2I_1(E) - I_2(E) = U - [E_0 \delta F + (\delta F)^2], \\
U &= 2I_1 - I_2 = U_0 + (2F_1^2 - F_2^2 - F_0^2) / 2\aleph.
\end{aligned}
\tag{4.6}$$

Таким образом, изменение локальной эффективной корреляционной энергии при захвате электрона нейтральными парамагнитными центрами ($D^0 \rightarrow D^-$) обусловлено поляронным сдвигом $W_1 = (F_1^2 - F_2^2) / 2\aleph$.

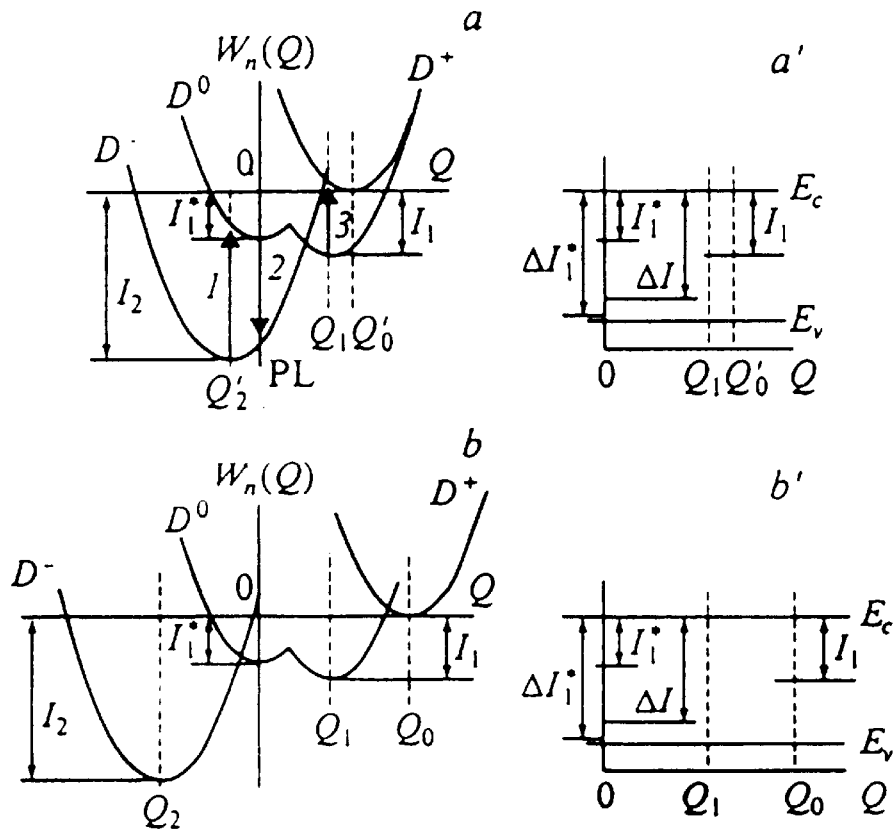
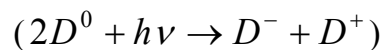


Рис. 4.4. Адиабатические потенциалы (a,b) и эквивалентные одноэлектронные зонные схемы (a', b') центров с отрицательной корреляционной энергией в As_2S_3 в метастабильном состоянии (a,a') вследствие внутреннего электрического поля, индуцирующего штарковский сдвиг $\delta Q \neq 0$, и в условиях самокомпенсации внутреннего электрического поля, $\delta Q = 0$ (b,b'). Стрелка 1 отмечает фотоионизацию D^- - центра, которая стимулирует генерацию нейтрального парамагнитного состояния, стрелка 2 – фотолюминесценцию с кондовским сдвигом, стрелка 3 – фотоионизацию D^0 – центра с последующей самокомпенсацией вследствие двухэлектронного захвата



Двухэлектронные адиабатические потенциалы (рис. 4.4, а и б) и эквивалентные одноэлектронные зонные схемы (рис. 4.4, а' и б') позволяют наглядно объяснить спонтанную диссоциацию одноэлектронных состояний оборванных связей при охлаждении халькогенидных стекол, тогда как их метастабильные свойства определяются величиной энергетического барьера между их двухэлектронными и нейтральными состояниями, который может быть преодолен только при высоких температурах, что, в частности, приводит к термической генерации парамагнитных нейтральных состояний ($D^- \rightarrow D^0$), проявляющейся в парамагнетизме Кюри (рис. 4.1).

Однако интенсивные обратные переходы ($D^0 + e \rightarrow D^-$ или $D^0 + D^+ + e \rightarrow 2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$) наряду с коротким временем электронной спин-решеточной релаксации вследствие обменного взаимодействия практически не позволяют наблюдать ЭПР нейтральных парамагнитных центров при высоких температурах. Кроме того, энергетический барьер между D^0 и D^- – состояниями достаточно хорошо стабилизирует при низких температурах одноэлектронное парамагнитное состояние, генерируемое при оптической накачке $0.53 \mu\text{m}$ по схеме: $(D^- + D^+ + h\nu \rightarrow D^- + D^+ + (e + h) \rightarrow 2D^0)$.

В рамках предложенной модели (рис. 4.4, а и б) может быть также описано оптическое тушение фотоиндуцированных парамагнитных центров в As_2S_3 и некоторых других ХС при оптической накачке $1.55 \mu\text{m}$ ($2D^0 + h\nu \rightarrow D^- + D^+$) (рис. 1), которое сопровождается восстановлением спектров фотолюминесценции и краевого поглощения (рис. 4.3,а), причем энергия фотоионизации ($D^- \rightarrow D^0$) и кинетика захвата носителей на нейтральные парамагнитные центры ($D^0 \rightarrow D^-$) зависят от величины поляронного сдвига $W_1 = (F_1^2 - F_2^2)/2\aleph$ и могут значительно изменяться при наличии внешнего и внутреннего электрического поля (рис. 4.4, а и б).

Следует отметить, что внутреннее электрическое поле, индуцирующее штарковский сдвиг δQ , задающий метастабильные свойства дырочных и электронных центров халькогена и мышьяка, схематически можно объяснить формированием своеобразных электрических диполей типа $\text{As}_2^+ - \text{As}_4^-$ и $\text{S}_1^+ - \text{S}_3^-$ в процессе их самокомпенсации (рис. 4.5, а). В случае параллельной ориентации дипольные центры могут индуцировать достаточно сильное внутреннее электрическое поле ($\sim 10^7 - 10^8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$), которое в условиях штарковского сдвига зарядовых состояний оборванных связей мышьяка и халькогена может формировать «урбаховский хвост» ($\alpha \sim 100 \text{ cm}^{-1}$) в спектральной зависимости коэффициента поглощения (рис. 4.3, а и б)

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp\left[2(\hbar\omega - E_{1g})/\mathfrak{N}(Q_2 - Q_1 - \delta Q)^2\right] \quad (4.7)$$

где E_{1g} – ширина запрещенной зоны без учета беспорядка. Логично предположить, что параллельная ориентация диполей (рис. 4.4, а и 4.5, а), образованных центрами с отрицательной корреляционной энергией, является неравновесной и возникает, как правило, только в процессе приготовления халькогенидных стекол при определенных режимах охлаждения (разделы 2 и 5). Поэтому изучение механизмов самокомпенсации внутреннего электрического поля путем перевода электрических диполей в антипараллельное состояние с более низкой энергией представляет интерес, если принять во внимание возможности управления оптическими свойствами халькогенидных стекол вследствие тушения «урбаховского хвоста».

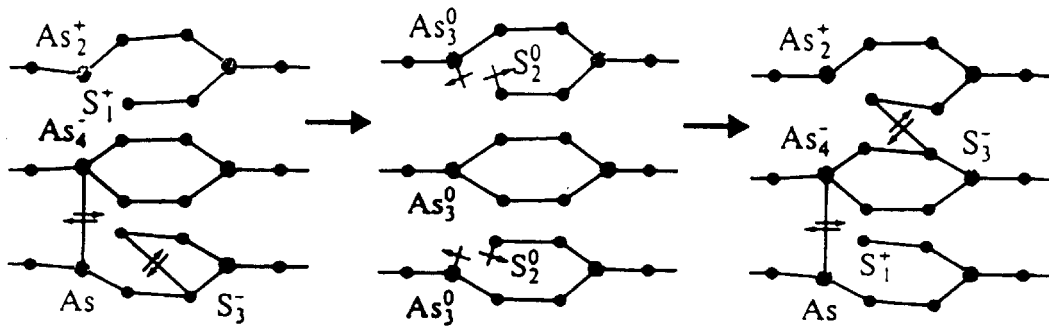


Рис. 4.5. Фрагмент цепочки As_2S_3 , демонстрирующий электрические диполи, сформированные центрами с отрицательной корреляционной энергией, при их параллельной (а) и антипараллельной (б) ориентации, а также нейтральные парамагнитные состояния этих центров, возникающие при $T=3.5$ К в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$ (б). Стрелки указывают стадии трансформации параллельно ориентированных электрических диполей в антипараллельном после последовательных циклов $300 \rightarrow 3.5$ К $\rightarrow 300 \rightarrow 3.5$ К в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$

Подобное тушение было зарегистрировано нами в ходе последовательных циклов охлаждения стеклообразного As_2S_3 : 300 К $\rightarrow 3.5$ К $\rightarrow 300$ К $\rightarrow 3.5$ К ..., сопровождающихся оптической накачкой $0.53 \mu m$ (рис. 4.3, б). Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости в ходе этих циклов демонстрирует уменьшение концентрации парамагнитной компоненты, а также стабилизацию синглетного двухэлектронного состояния оборванных связей халькогена и мышьяка (рис. 4.6 и 4.7), которые проявляются соответственно в исчезновении зависимости Кюри при высоких температурах и усилении вклада ван-Флековского парамагнетизма при низких температурах. Причем после выполнения вышеуказанной процедуры цикличес-

ского охлаждения реакция образования парамагнитных нейтральных состояний в условиях оптической накачки $0.53\mu\text{m}$ при низких температурах ($D^- + D^+ + h\nu \rightarrow 2D^0$) оказалась подавленной, что проявлялось в соответствующей стабилизации температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 4.6, с и 4.7).

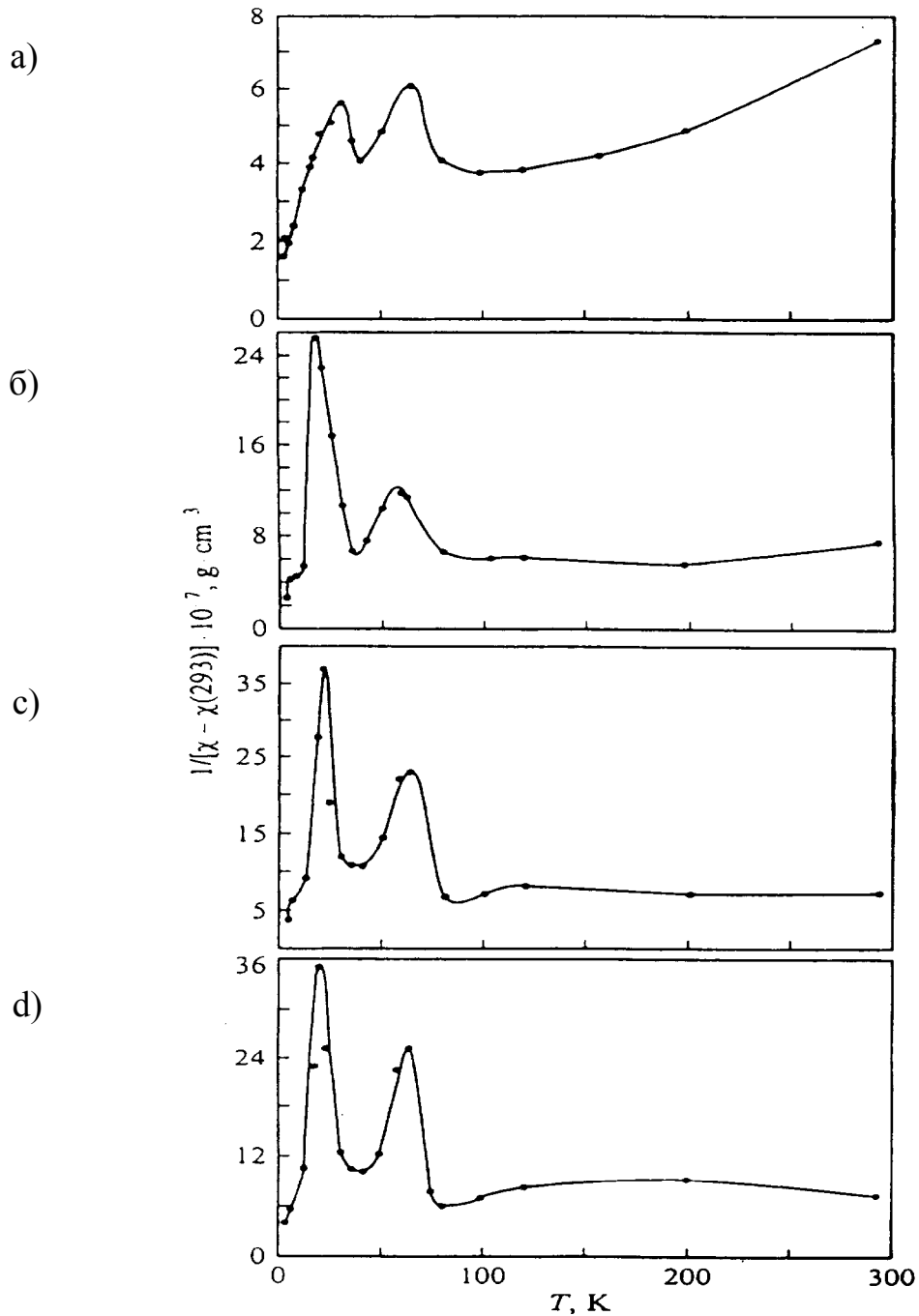


Рис. 4.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости As_2S_3 после охлаждения образца в отсутствие света (а), после двух (б) и трех (в) последовательных циклов $300 \rightarrow 3.5 \text{ K} \rightarrow 300 \rightarrow 3.5 \text{ K}$ в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$, после последующего облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$ при 3.5 K (d)

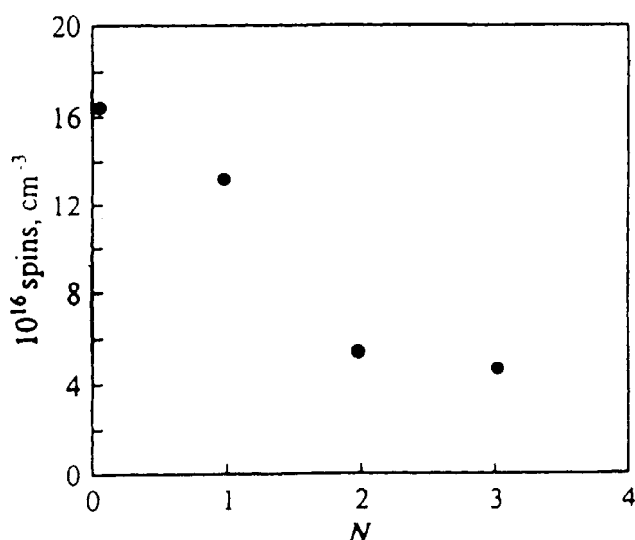


Рис. 4.7. Уменьшение концентрации нейтральных парамагнитных центров мышьяка, определенное с помощью температурной зависимости магнитной восприимчивости в ходе последовательных циклов 300 → 3.5 К → 300 → 3.5 К в условиях облучения монохроматическим светом 0.53 μm (N – номер цикла)

рованного в спектральных зависимостях поглощения (рис. 4.3, b), по-видимому, является самокомпенсация внутреннего электрического поля при последовательной трансформации электрических диполей в антипараллельное состояние (рис. 4.5, c).

Заключение и выводы

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости позволили идентифицировать метастабильные свойства центров с отрицательной корреляционной энергией, образованных оборванными связями халькогена и мышьяка в модельном халькогенидном стекле As₂S₃. Обнаруженные реакции оптического тушения и регенерации нейтральных парамагнитных состояний центров с отрицательной корреляционной энергией показали, что метастабильные оборванные связи халькогена и мышьяка самокомпенсируются с образованием электрических диполей, которые формируют урбаховский край в спектральных зависимостях поглощения. Трансформация параллельно ориентированных электрических диполей в антипараллельные, которая достигалась в ходе последовательных циклов охлаждения и

Таким образом, последовательные циклы охлаждения As₂S₃ нивелируют метастабильные свойства центров с отрицательной корреляционной энергией и стимулируют «просветление» образцов вследствие исчезновения «урбаховского хвоста» в спектре краевого поглощения.

Полученные результаты можно объяснить в рамках предложенной модели глубокого метастабильного центра, поскольку величины штарковского сдвига δQ резко уменьшаются с увеличением числа циклов (рис. 4.4, b). Причиной подобного уменьшения штарковского сдвига, идентифици-

контролировалась по изменениям в температурных зависимостях магнитной восприимчивости, приводила к самокомпенсации внутренних электрических полей, что нашло отражение в обнаруженном исчезновении «урбаховского хвоста» в спектрах краевого поглощения.

5. ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

На основе исследования характеристик халькогенидных стеклообразных материалов и способов их получения рассмотрены возможности использования указанных веществ в качестве диэлектриков и близких к ним по свойствам материалов.

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Проводившиеся в последние десятилетия многочисленные исследования по поиску и созданию халькогенидных стеклообразных материалов (ХСМ) показали большие возможности получения различных стехиометрических и нестехиометрических составов на основе серы, селена, теллура и практически любых элементов периодической системы. За это время было синтезировано и исследовано большое количество составов ХСМ, определены области стеклообразования в двойных, тройных и более сложных халькогенидных системах. В полученных стеклообразных материалах соотношение компонентов могло меняться в широких пределах.

Однако большинство исследований по ХСМ было направлено в первую очередь на поиск и создание полупроводниковых и оптических материалов, что стимулировало изучение их оптических и полупроводниковых параметров и характеристик. Недаром во многих отечественных и зарубежных публикациях ХСМ получили название халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) или халькогенидных стекол (ХС).

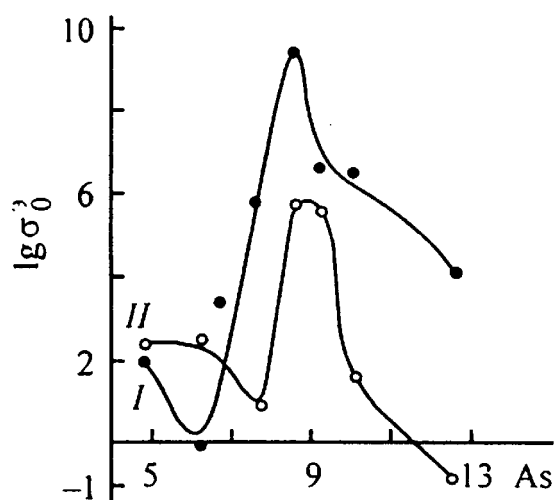
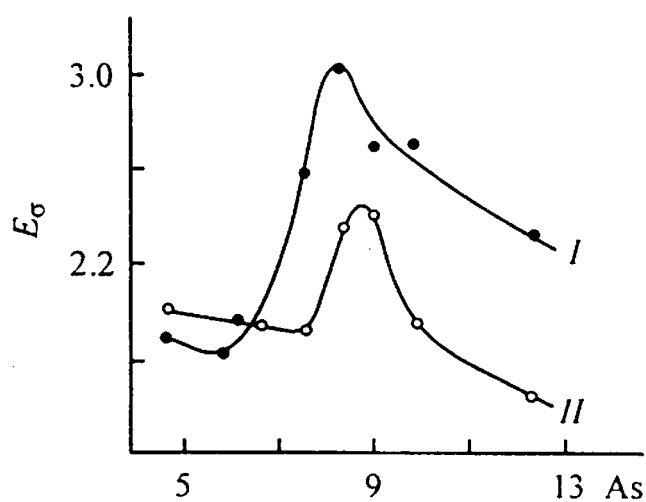
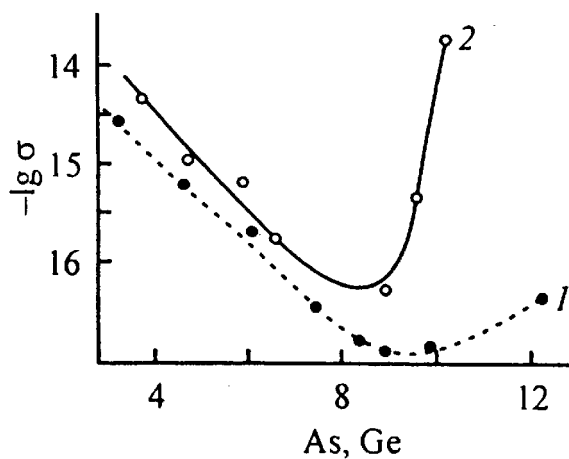
Анализ показывает, что большие возможности варьирования соотношения компонентов в халькогенидных стеклообразных системах обеспечивают широкий диапазон изменения физико-химических характеристик ХСМ, давая реальные возможности использования многих из них в качестве диэлектрических и близких к ним по свойствам материалов.

5.2. ОСОБЕННОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Уникальность ХСМ состоит в том, что можно существенно изменять их свойства, в том числе электронные, путем изменения их состава. Для примера на рис. 5.1, а приведены зависимости изменения проводимости для стекол бинарных систем As—Se и Ge—Se. Видно, что даже в одной системе при одинаковых режимах синтеза наблюдается значительное изменение параметров для разных составов. Следует отметить, что при введении As и Ge до 8–10 ат. % происходит уменьшение удельной электрической проводимости по сравнению с исходным стеклообразным селеном, который и сам относится к достаточно высокоомным материалам. Следовательно, варьируя состав и концентрацию вводимых добавок можно получать ХСМ с улучшенными диэлектрическими свойствами. В рассмотренной системе As—Se ХСМ с содержанием As 8–10 ат. % обладают существенно меньшей электрической проводимостью по сравнению с другими составами данной системы и могут применяться на практике в качестве изолирующих, оптических и других материалов. Исследование ХСМ этой области составов системы As—Se магнитными методами, показало значительное отличие характеристик для данной области составов. Для этих составов установлена пониженная способность к кристаллизации, что позволило использовать некоторые из этих ХСМ на практике.

Другой отличительной особенностью ХСМ является существенное влияние на их свойства режима синтеза. На рис. 5.1 б приведены зависимости энергии активации электрической проводимости для стекол системы As—Se, полученных при разных режимах синтеза, а на рис. 5.1 в — зависимости предэкспоненциального множителя $(\lg \sigma_0)^3$ для тех же составов и режимов синтеза. Численные значения $(\lg \sigma_0)^3$ в уравнении для собственной проводимости получены согласно известным данным. Из рис. 5.1 б, в следует, что для ХСМ существует возможность улучшить их диэлектрические свойства не только путем изменения их состава, но и изменением режима синтеза. Изменение режима синтеза и охлаждения существенно сказывается и на изменении областей стеклообразования, причем не только для халькогенидных систем. Для примера на рис. 1.5, 1.6 (раздел 1) приведены области стеклообразования в системах As—Te и As—Ge—Cd в зависимости от скорости охлаждения расплавов. В увеличенных областях стеклообразования можно получить ряд составов, обладающих более выраженными диэлектрическими свойствами.

Рис. 5.1 а) Зависимость удельной электрической проводимости σ ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) от состава стекол в системах As—Se(●) и Ge—Se(o). As, Ge - содержание (ат %); б) Зависимость энергии активации электрической проводимости E_σ (эВ) от состава стекол системы As—Se при различных режимах синтеза I и II. As - содержание (ат %); в) Зависимость предэкспоненциального статистического множителя $(\lg \sigma_0)^3$ от содержания As (ат %) и режимов синтеза в системе As—Se



$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right)$$

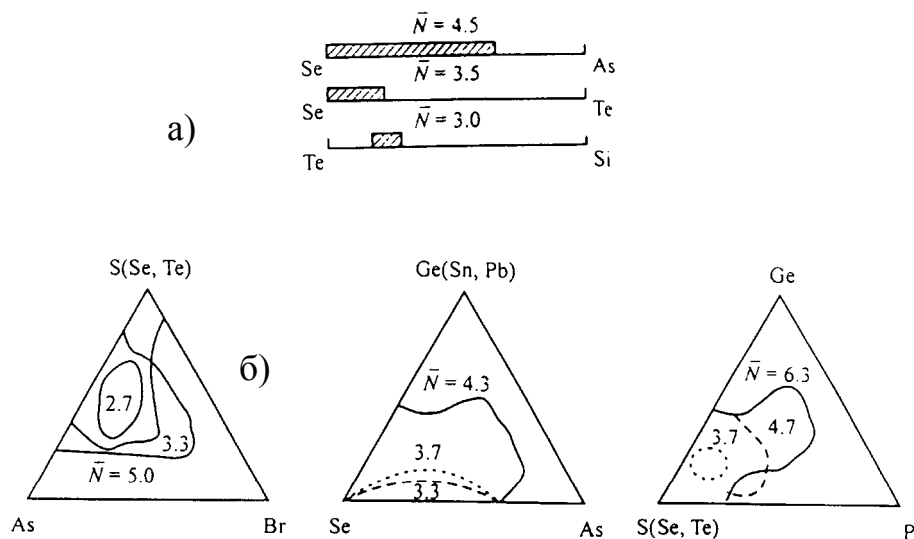


Рис. 5.2. Области стеклообразования и \bar{N} для ряда бинарных (а) и тройных систем (б)

Следует отметить, что для выявления в халькогенидных стеклообразующих системах ХСМ, перспективных для применения в качестве диэлектриков, целесообразно предварительно проанализировать эти системы с точки зрения полиморфных модификаций составляющих их компонентов. Установлено, что увеличение числа полиморфных модификаций влияет на размеры областей стеклообразования в халькогенидных системах и, как следствие, на увеличение числа ХСМ, обладающих более выраженными диэлектрическими параметрами. Для предварительного анализа можно использовать данные раздела 1, где на рис. 1.4 приведено число полиморфных форм простых некристаллических твердых тел в зависимости от группы и подгруппы элемента в Периодической системе. Следует отметить, что элементы, образующие халькогенидные стекла (S, Se, P, As, Ge), имеют наибольшее число полиморфных форм.

С учетом данных раздела 1, на рис. 5.2а, б для примера приведена небольшая часть областей стеклообразования в различных системах в зависимости от среднего числа полиморфных форм \bar{N} . Из рис. 5.2 а, б следует, что стеклообразующая способность связана с числом полиморфных форм, приходящихся на систему: чем больше \bar{N} , тем больше область стеклообразования, т.е. тем больше возможности получения диэлектрических материалов. При более детальном анализе следует учитывать полиморфные формы как простых веществ, так и химических соединений, которые образуются или могут образовываться в той или иной системе на основе халькогенидов и других элементов Периодической системы.

5.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Ранее было отмечено, что ХСМ могут быть получены при введении в халькогениды практически любых элементов периодической системы. Естественно, что введение ряда элементов в матрицу стекол вызовет существенные изменения их характеристик, в том числе и диэлектрических. Это в первую очередь относится к галогенам, введение которых даже в небольших количествах заметно изменяет оптические, электрические, механические и другие свойства халькогенидных стекол. Однако до недавнего времени исследований составов подобного рода было очень мало. Это связано с трудностью введения галогенов в матрицу стекол, повышенной взрывоопасностью, обусловленной высокой активностью и/или летучестью галогенов и рядом других причин. Для введения галогенов или каких-то других активных и летучих компонентов в состав халькогенидных стекол необходимо было сначала решить конструктивные и методические вопросы получения галогенсодержащих ХСМ. Ниже приведены некоторые устройства и описаны способы, позволившие решить отмеченные проблемы. На рис. 5.3 а приведено первоначальное устройство для синтеза, в котором активный компонент вводили в реакционную камеру в герметичном сосуде, затем камеру вакуумировали и вскрывали в ней сосуд с этим компонентом. Герметизация сосуда с активным и летучим веществом устраняла его испарение и позволяла определить массу компонентов шихты с большой точностью. После загрузки компонентов шихты производили вакуумирование реакционной камеры, при этом происходило удаление адсорбированного кислорода и влаги с поверхности реакционной камеры и находящихся в ней компонентов шихты. Это существенно снизило взрывоопасность при изготовлении галогенсодержащих и других халькогенидных стекол. Последовательность операций при получении таких стекол изложена ниже.

После предварительного взвешивания пустой ампулы, активные компоненты помещали в камеру 1, которую затем герметизировали и ампулу взвешивали повторно. Навески неактивных компонентов, рассчитанные по массе активного и летучего компонента, помещали в камеру 2, которую затем вакуумировали и герметизировали. После вскрытия концевой части перетяжки 3, активный и летучий компонент начинал постепенно поступать в камеру 2 и реагировать с компонентами шихты. Далее отсек 1 отпаивали и ампулу на штоке помещали в наклонную печь, в которой ее постоянно вращали с заданной скоростью.

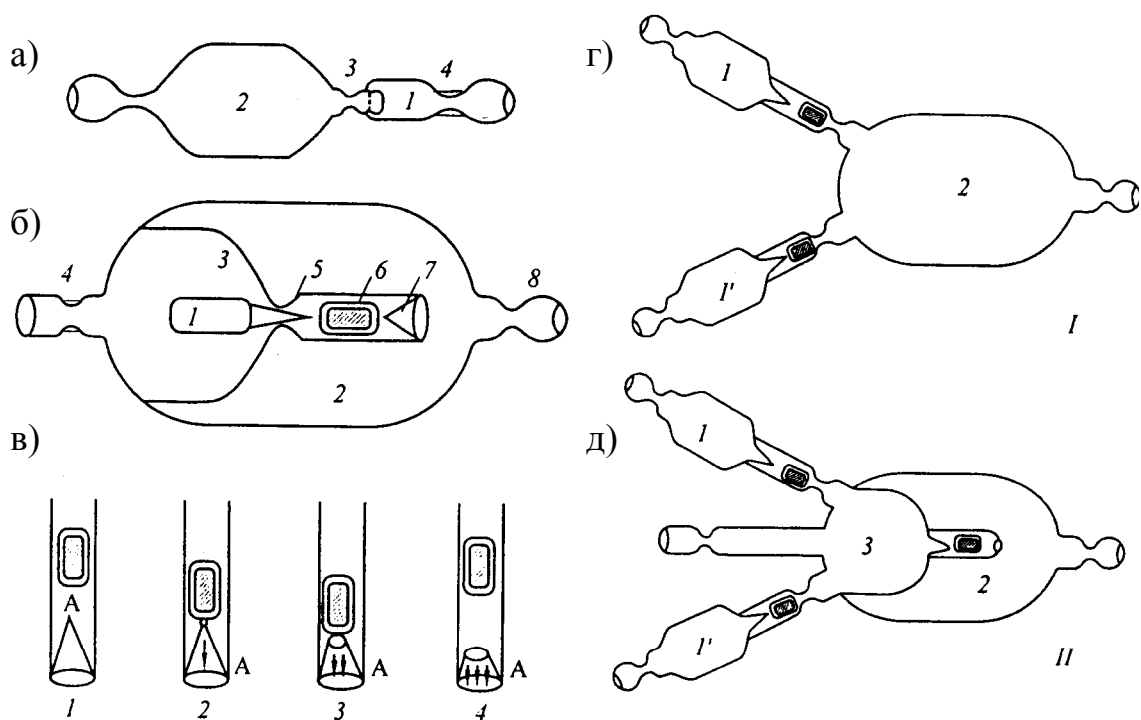


Рис. 5.3. а) Специальное кварцевое устройство для синтеза халькогенидных стекол, содержащих активные и летучие компоненты;
 б) Схема кварцевого устройства для синтеза халькогенидных стекол, содержащих активные и летучие компоненты;
 в) Схема, поясняющая дозированный ввод активного компонента (А): а) до вскрытия затвора; б) после первого вскрытия; в) после следующих вскрытий;
 г) увеличение ввода активного компонента при поднятом магнитом бойке;
 г) Схематическое изображение кварцевого устройства для синтеза халькогенидных стекол, содержащих два активных и летучих компонента: 1) последовательное введение; 2) введение в виде смеси

Однако эксперименты показали, что описанная методика не всегда являлась эффективной. В частности, это относилось к невозможности надежно дозированного и контролируемого ввода активного компонента в синтезную камеру (рис. 5.3, а). Для устранения этого и других недостатков, описанная методика была усовершенствована. Схема усовершенствованного кварцевого устройства для синтеза халькогенидных стекол, содержащих активные и летучие компоненты, представлена на рис. 5.3, б. Устройство состоит из кварцевого сосуда 1 для активного летучего вещества, реакционной камеры 2, приемной камеры 3, имеющей входную трубку 4 и выходную трубку с пережимом 5. В выходной трубке расположен магнитный боек 6, нижняя часть ее снабжена кварцевым затвором 7. Приемная камера соединена изнутри с реакционной камерой, имеющей перетяжку 9.

Устройство работает следующим образом. Активным или летучим веществом заполняют сосуд 1, нижняя часть которого выполнена в виде удлиненного конуса, затем сосуд герметизируют и через входную трубку 4 помещают в приемную камеру 3 таким образом, чтобы нижняя часть сосуда вошла и зафиксировалась в пережиме выходной трубки 5. Затем по перетяжке входной трубки приемной камеры ее вакуумируют и герметизируют. Далее в реакционную камеру 2 помещают остальные неактивные компоненты, затем ее вакуумируют и герметизируют по перетяжке 8. После этого с помощью магнитного бойка 6, представляющего собой запаянный в кварц стержень ферромагнитного материала, вскрывают кварцевый затвор 7 выходной трубки приемной камеры. После этого происходит ввод активного компонента в реакционную камеру. При необходимости устройство может предварительно быть охлаждено для уменьшения скорости ввода летучих компонентов. Дозирование ввода (скорости истечения) активных компонентов в камеру 2 из приемной камеры 3 можно регулировать также с помощью магнитного бойка 6 и кварцевого затвора 7, что иллюстрируется схемой рис. 5.3, в. После первичного контролируемого взаимодействия активного компонента с остальными компонентами шихты устройство помещали в синтезную печь, как описано выше.

При необходимости ввода двух активных и летучих компонентов в состав стекла синтез можно осуществить с помощью устройства, представленного на рис. 5.3, г. В этом устройстве ввод активных компонентов в реакционную камеру 2, где находились неактивные компоненты шихты, мог быть осуществлен последовательно [рис. 5.3, г(1)], либо одновременно из смесительной камеры 3 [рис. 5.3, г(2)]. При одновременном вводе активных компонентов камеру 3 предварительно вакуумируют и герметизируют. Ввод смеси производится вскрытием кварцевого затвора на выходной трубке смесительной камеры. Дальнейший синтез проводят описанным выше способом.

С использованием описанного устройства и методики синтеза было синтезировано и исследовано несколько сотен составов ХСМ, содержащих фтор, хлор, бром и иод, многие из которых нашли применение в качестве диэлектрических материалов. Для изучения многих составов ХСМ были разработаны оригинальные методики, устройства и установки.

Известно, что ряд характеристик ХСМ зависит от концентрации и типа содержащихся в них примесей. Степень чистоты ХСМ влияет и на некоторые диэлектрические параметры рассматриваемых материалов.

5.4. ПОЛУЧЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ПОСЛЕ СИНТЕЗА

При синтезе халькогенидных стекол известны два основных источника внесения примесей в состав полученных образцов: 1) исходные компоненты; 2) материалы кварцевых ампул и контейнеров, в которых проводят синтез. Исследования, посвященные синтезу ряда кристаллических халькогенидов высокого оптического качества показали, что способы подготовки кварцевых контейнеров и ампул существенно влияют на качество получаемых материалов.

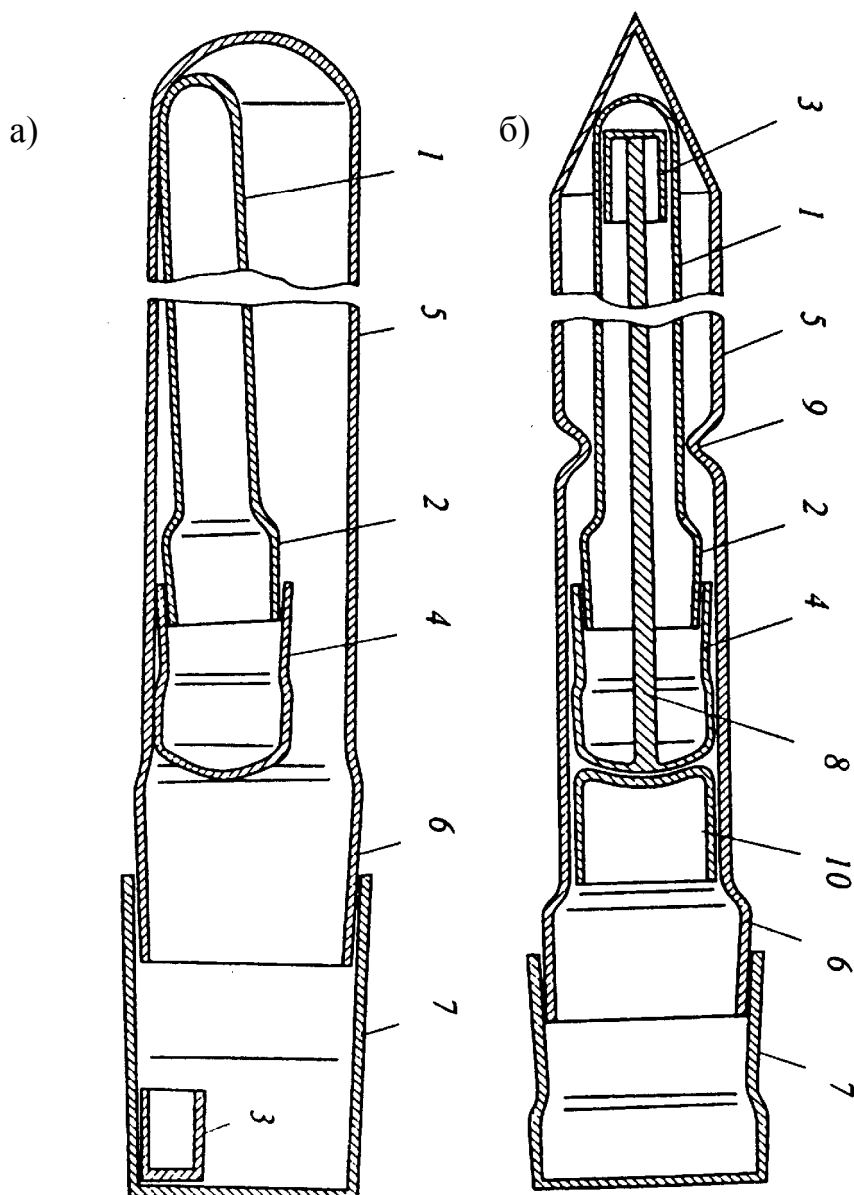
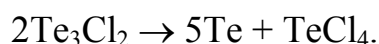


Рис. 5.4. а) Схематическое изображение кварцевого контейнера первого типа с ампулой; б) Схематическое изображение контейнера второго типа с ампулой

Конструкционные особенности ампул для получения особо чистых халькогенидных стекол, а также защитных контейнеров, используемых при вакуумной термообработке ампул, их хранении и транспортировке, показаны на рис. 5.4, а и 5.4, б. Контейнер первого типа состоит из ампулы 1, шлиф-керна 2, пробки 3, шлиф-колпачка 4, контейнера 5, шлиф-керна 6, шлиф-колпака 7. У ампул, предназначенных для длительного хранения и транспортировки, шлиф-колпачок имеет стержень 9, служащий для фиксации пробки внутри ампулы. Контейнер первого типа применяют, если ампулу 1 используют непосредственно после вакуумной термообработки.

Для обеспечения чистоты ампул при хранении и транспортировке использовали контейнер второго типа (рис. 5.4, б). Основное его отличие от контейнера первого типа заключается в том, что его закрытая часть имеет коническую форму, а на цилиндрической части контейнера с внутренней стороны имеются выступы 8. Контейнер снабжен пробкой 10, которая выполнена в виде кварцевого стаканчика. Защитные контейнеры и ампулы для синтеза халькогенидных стекол перед вакуумной термообработкой проходили многостадийную химическую обработку.

Исследования ХСМ, содержащих летучие и активные компоненты показали, что именно последние, включая халькогениды чаще всего привносят с собой основные примеси. Поэтому для получения высокочистых стеклообразных халькогенидов необходимо было не только обеспечить чистоту материалов кварцевых ампул и контейнеров, но и очистку исходных компонентов ХСМ. Ниже приведена основная схема базовой методики глубокой очистки компонентов халькогенидных стеклообразных материалов. Основой служит получение промежуточного продукта с последующим выделением из него чистого компонента. Рассмотрим это на примере теллура, устройство для очистки которого приведено на рис. 5.5. Эффект глубокой очистки достигается благодаря накоплению примесей в одном из продуктов расплава в результате реакции диспропорционирования. В данном случае этот процесс можно представить как



В этом случае стеклообразующий расплав поглощает примеси, поскольку вероятность полного насыщения химических связей примеси в аморфном веществе больше, чем в кристалле. Примесям, независимо от их природы, энергетически выгоднее находиться в аморфном веществе, чем в кристалле. Для очистки исходного теллура марки ТА-1 сначала получали стеклообразующий расплав галогенида теллура Te_3I_2 или близкого к нему

состава, где $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$. Перед вводом галогена, например, хлора, в емкость 1 устройства (рис. 5.5) ее предварительно вакуумируют, затем охлаждают при температуре жидкого азота. После заполнения хлором емкость герметизируют путем перепайки по перетяжке 2.

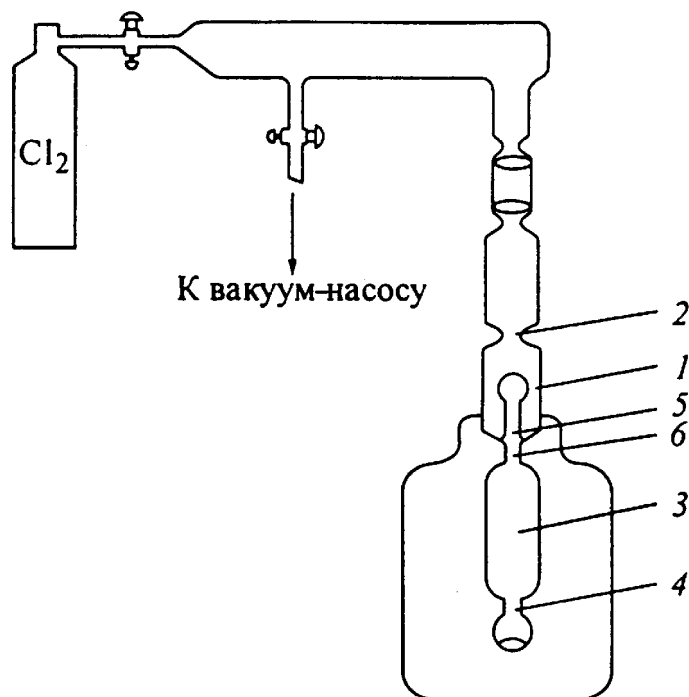


Рис. 5.5. Принципиальная схема устройства для глубокой очистки компонентов неупорядоченных материалов (на примере теллура)

По разности масс устройства с хлором и незаполненного устройства определяли точную массу хлора. В соответствии с массой хлора рассчитывали массу теллура, который загружали в реакционную камеру 3 с ее последующим вакуумированием и запаиванием по перетяжке 4. Затем механическим встряхиванием устройства разбивали капилляр 5, после чего начиналась реакция взаимодействия хлора с теллуrom. Скорость реакции регулировали температурой камеры 3. После окончания реакции хлора с теллуrom продукты перегоняли в камеру 3, которую отпаивали по перетяжке 6. Далее реакционную камеру помещали в печь для окончательного синтеза. Постепенное охлаждение стеклообразующего расплава до комнатной температуры приводит к выделению из него теллура, согласно приведенной выше реакции диспропорционирования. Реакция заканчивается образованием соединения TeCl_4 , которое конденсируется в холодном конце ампулы вместе с примесями. Результаты очистки приведены в табл. 5.1, из данных которой видно, что степень очистки основного вещества увеличивается на два порядка.

Аналогичным способом очищены и некоторые другие вещества, используемые для получения ХСМ. Следует отметить, что стеклообразные ма-

териалы, синтезированные по описанным методикам и с применением компонентов, прошедших дополнительную очистку, существенно изменяли свои параметры, в том числе диэлектрические.

Т а б л и ц а 5.1

Данные химико-спектрального анализа теллура до и после очистки

Элемент	Содержание, мас. %	
	до очистки	после очистки
Свинец	0,0008	<0,0005
Медь	0,005	0,0002
Кремний	0,003	<0,001
Алюминий	0,001	0,001
Железо	0,002	<0,001
Серебро	0,001	0,0001
Магний	0,002	0,0003
Никель	0,002	<0,001
Олово	0,08	<0,0005
Основное вещество	99,9	99,999

Таким образом, варьируя состав, режим и способ синтеза, скорость охлаждения расплавов, дополнительную очистку, можно направленно получать ХСМ с заданными свойствами.

5.5. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Реальные возможности по направленно изменению параметров жидких и твердых тел, в том числе и ХСМ открывает использование магнитных и электрических полей, налагаемых на указанные материалы.

5.6. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА НОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

На рис. 5.6 в качестве примера показано изменение характеристик жидкого и стеклообразного селена под действием магнитного и электрического полей. Использование указанного подхода позволяет расширить диапазон применения ХСМ без изменения их состава и режима синтеза.

Дополнительные возможности при разработке новых ХСМ представляет разработанный метод предварительного компьютерного моделирования и прогнозирования состава и свойств стекол на базе атомно-структурных характеристик вещества (подробнее см. раздел 1). Только при получении положительных расчетных данных о стеклообразующей способности заданной системы веществ было целесообразно проводить синтез новых составов стекол. Указанный подход не только давал возможность получать неожиданные составы ХСМ, но и позволял существенно уменьшить время и экономить материальные ресурсы. На рис. 5.7 даны предварительно рассчитанные и затем экспериментально определенные области стеклообразования в системах, ранее считавшихся малоперспективными или вообще непригодными для стеклообразования. Использование указанного способа является весьма перспективным при целенаправленном поиске новых неупорядоченных материалов с заданными и новыми свойствами, в том числе диэлектрическими.

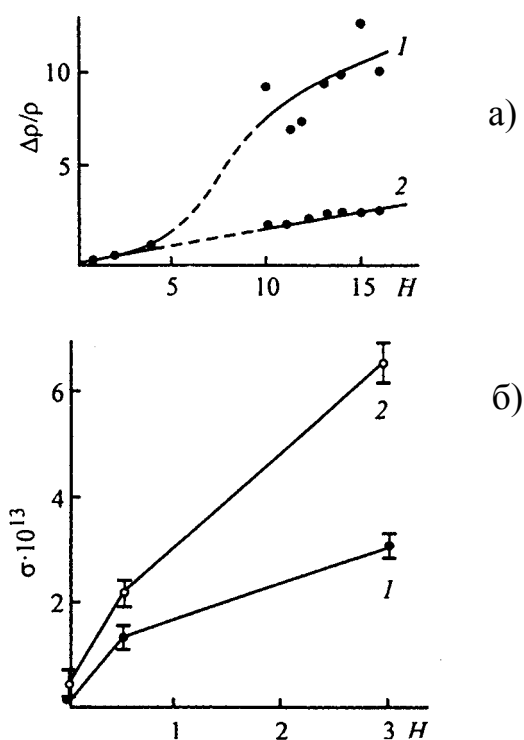


Рис. 5.6. Зависимость изменения магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho(\%)$ жидкого селена от напряженности магнитного $H(\text{кЭ})$ и электрического E полей (а). $T(\text{К})$ и $E(\text{В/см})$ соответственно: 1 — 650, 100; 2 — 608, 160. Зависимость удельной электрической проводимости $\sigma(\text{См}\cdot\text{см}^{-1})$ стеклообразного селена при 293 К от напряженности магнитного поля $H(\text{кЭ})$ при синтезе (б). Температура синтеза (К): 1 — 723, 2 — 973

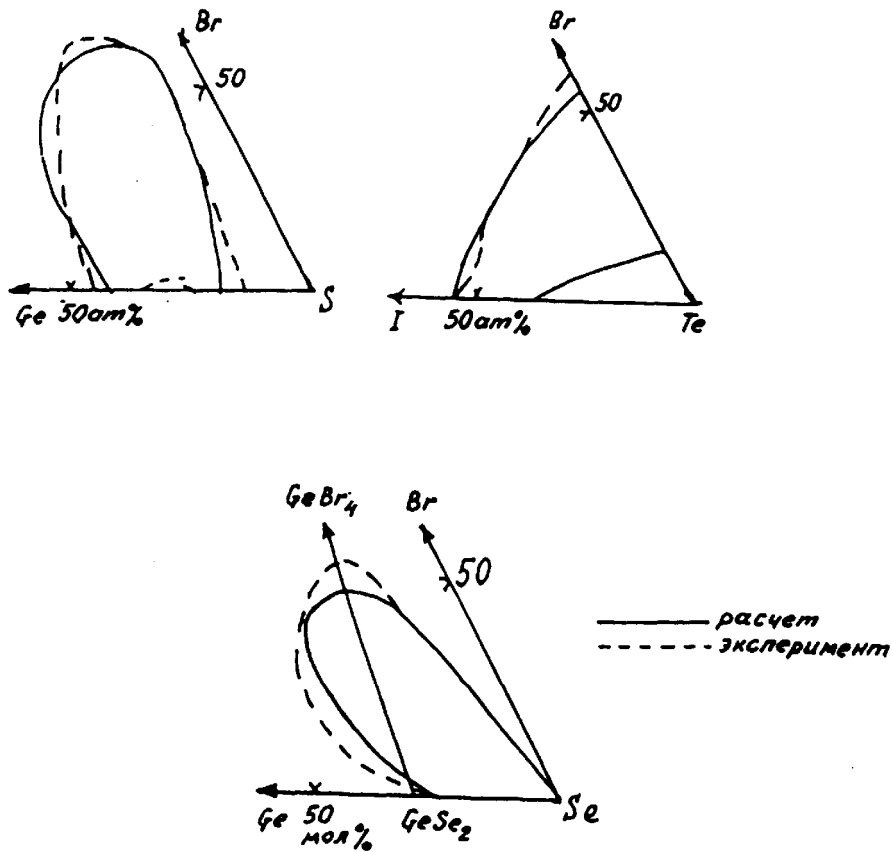


Рис. 5.7. Примеры предварительно рассчитанных и затем экспериментально определенных областей стеклообразования: 1 — расчет, 2 — эксперимент. Те, Cl, Br, I - содержание (ат %)

Указанный подход позволил показать принципиальную возможность получения фуллеренсодержащих ХСМ, что было подтверждено экспериментально (подробнее см. раздел 8). Следует отметить, что для улучшения диэлектрических параметров рассматриваемых составов было важно, чтобы фуллерены не разрушались при синтезе ХСМ. Конструктивную информацию для решения указанной проблемы дали результаты исследований, связанных с разработкой концепции структурно-неоднородных материалов с пониженной конфигурационной энтропией. Были разработаны соответствующие режимы и способы синтеза фуллеренсодержащих халькогенидных стекол, обеспечивающие сохранение структуры фуллеренов в матрице стекла. Получение фуллеренсодержащих ХСМ представляет интерес не только с точки зрения получения материалов с диэлектрическими свойствами, но и для создания высокотемпературных сверхпроводящих материалов, а также разработки микроскопических основ записи информации в конденсированных средах.

На рис. 5.8 приведена часть многоэлементной тест-структуры, выполненной на основе высокоомного состава ХСМ системы As-Se. Методика травления основывалась на наших данных. Указанные структуры имеют большое значение при разработке на их основе различного рода датчиков, устройств и приборов для различных областей науки и техники.

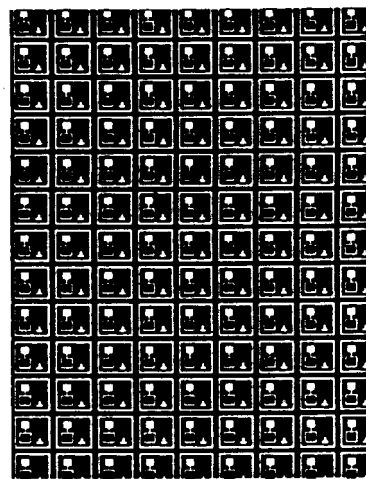


Рис. 5.8. Тест-структуры на основе высокоомного ХСМ системы As-Se

Заключение и выводы

Показана возможность применения халькогенидных стеклообразных материалов в качестве диэлектриков. Обсуждены пути и способы получения халькогенидных стеклообразных материалов с диэлектрическими свойствами. Показаны реальные возможности получения новых ХСМ с диэлектрическими свойствами, в том числе фуллеренсодержащих ХСМ.

6. ФТОРОСОДЕРЖАЩИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Введением фторидов натрия, таллия, свинца, марганца и висмута в систему $\text{Ca}_2\text{S}_3\text{—GeS}_2$ получена новая разновидность халькогенидных стеклообразных материалов — фторхалькогенидные стекла (ФХГС). Для них характерны высокие температуры стеклования (560—670 К), оптическое пропускание до 75 % в видимой (от 0.48 мкм) и ИК областях спектра (до 7.5 мкм), химическая стойкость в агрессивных кислотных средах, устойчивость к кристаллизации и постоянство физико-химических и оптических свойств. В зависимости от вводимого фторида стекла могут быть диэлектриками, полупроводниками и ионными полупроводниками. Спектральные исследования ФХГС методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии, спектроскопии КР, ЯМР и ЭПР показали сложные структурные особенности этих стекол. Катионы металлов образуют связи с серой в различных сочетаниях. В стеклах с фторидом натрия образуется сетка стекла, обеспечивающая подвижность ионов натрия. Основной структурной особенностью ФХГС следует считать образование группировок типа $[\text{Ga} \leftarrow \text{F-Ge}]$.

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла нестехиометрического состава с произвольным соотношением компонентов можно отнести к неорганическим полимерам со слабо поляризованной ковалентной связью. Трудность введения галогенов в халькогенидные системы связана с высокой электроотрицательностью атомов галогенов и их химической активностью. Особенно это относится к фтору – самому электроотрицательному элементу Периодической системы. Во избежание технологических трудностей, связанных с газообразным состоянием фтора, в халькогенидные стекла системы Ca—Ge—S фтор вводился в составе фторидов металлов. Выбор халькогенидной матрицы определялся поиском системы, в которой бы имело место сильное взаимодействие составляющих ее элементов с фторидами. Введение фторидов лития, натрия, кальция, магния, цинка, олова, свинца, таллия, марганца и висмута в халькогенидные системы As—S, Ge—S, Tl—As—S, In—Ge—S, Ca—Ge—S показало, что максимальной способностью к стеклообразованию с фторидами характеризуются сплавы системы Ga—Ge—S. Была получена новая разновидность галогенохалькогенидных сплавов в системах $Ga_2S_3—GeS_2—MeF_n$ (Me = Na, Tl, Mn, Pb, Bi) – фторхалькогенидные стекла (ФХГС), определены их основные физико-химические и оптические свойства и изучен структурно-химический состав. Однако до последнего времени недостаточно ясными оставались особенности строения ФХГС, которые изучались, в основном, непрямими методами. В данной главе обобщаются результаты физико-химических исследований структурно-химических свойств стекол некоторых фторхалькогенидных систем.

6.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Синтез стекол проводили в вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление 0.01—0.001 Па) при температурах 1200—1300 К с закалкой расплава на воздухе. Следует отметить, что ФХГС, особенно с большим содержанием фтора, не были получены значительно раньше из-за технологических трудностей синтеза, связанных в первую очередь с возможным химическим взаимодействием фторсодержащих компонентов с кварцем и необходимостью разработки специальных устройств для синтеза.

Оказалось, что использование кварцевых ампул, согласно термодинамическим расчетам реакций взаимодействия кварца с фторидами металлов, является допустимым для большинства используемых фторидов. В ряде случаев при введении свыше 20 мол. % фторида наблюдалось незначи-

тельное помутнение ампул. Качественный спектральный анализ показал, что в составе ФХГС присутствуют следы (0.001—0.0001 ат. %) меди, магния, кремния и хрома. Согласно данным химического анализа с использованием ионоселективного фторидного электрода и метода потенциометрии, содержание фтора в стеклах и в навеске фторида для синтеза совпадало в пределах 1 ат. %. Все составы ФХГС были рентгеноаморфными, кроме составов, содержащих более 20 мол. % фторида марганца.

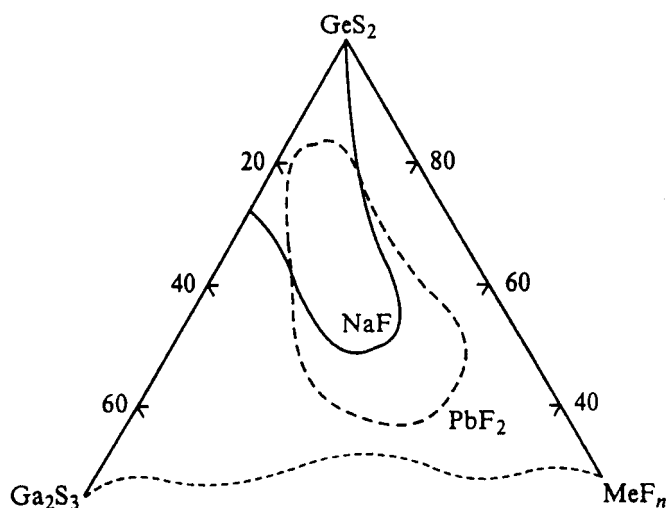


Рис. 6.1. Области стеклообразования в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-PbF}_2$ и $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-NaF}$

Однородность стекол контролировалась путем их просмотра под микроскопом МИК-1 при увеличении $\times 200$. Установлено, что фтор в системах $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MeF}_n$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{Tl}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Bi}$) способствует стеклообразованию в большой области составов. В стеклообразные и стеклокристаллические сплавы системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ можно ввести до 30 мол. % PbF_2 и TlF , 25 мол. % NaF , 20 мол. % BiF_3 и MnF_2 с получением визуально однородных стекол, что подтверждается при просмотре их под микроскопом.

Следует отметить, что некоторые составы исходной матрицы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, куда вводились фториды, и сплавы системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Pb}$ представляли собой неоднородные стеклокристаллы. Области стеклообразования, полученные для систем $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MeF}_n$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{Pb}$), представлены на рис. 6.1.

Изучение микроструктуры сплавов систем $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-PbF}_2$ и $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Pb}$ проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии с применением методики двухступенчатых серебряно-

углеродных реплик, оттененных хромом, на электронном микроскопе ЭМВ-100Бр при ускоряющем напряжении 100 кВ и увеличениях $\times 3500$ и $\times 10000$.

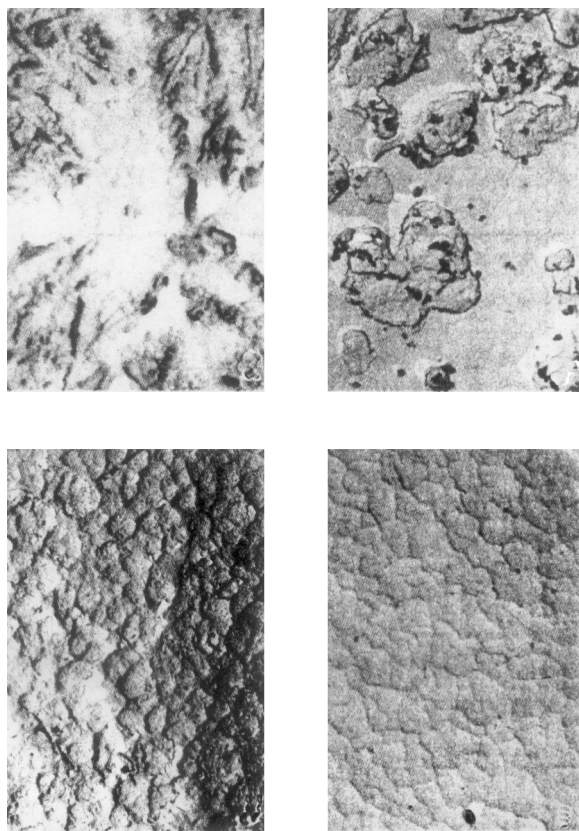


Рис. 6.2. Фотографии образцов некоторых исследованных ФХГС при увеличении $\times 10000$. Составы стекол (мол. %): исходная матрица $20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 80\text{GeS}_2$ (а); сплавы $85(20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 80\text{GeS}_2) \cdot 15\text{Pb}$ (в) и $85(20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 80\text{GeS}_2) \cdot 15\text{PbF}_2$ (в); стеклообразный трисульфид мышьяка (г)

Из рис. 6.2,а видно, что визуально однородные стекла системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{—GeS}_2$ имеют микронеоднородную структуру: в них существуют области вытянутых кристаллических частиц размером до 1 мкм. Стеклокристаллические сплавы состава $85(15\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 85\text{GeS}_2) \cdot 15\text{Pb}$ — микрогетерогенны (рис. 6.2, б). Размеры частиц фазы, по-видимому содержащей свинец, достигают 3—4 мкм. Для ФХГС с фторидом свинца характерна «ячеистая» структура (рис. 6.2, в), качественно отличающаяся от исходного образца (рис. 6.2, а). Похожий ячеистый микрорельеф наблюдается у классического халькогенидного стекла — трисульфида мышьяка (рис. 6.2, г), но с более гладкой поверхностью ячейки.

По-видимому, фтор в составе стекол изменяет морфологию частиц и способствует образованию характерной стеклообразной структуры.

Свойства стекол системы Ge-Ga-S-PbF₂

№	Состав стекла	ρ , г/см ³	H, ГПа	T _g , К	E _σ , эВ	lgσ ₀ , (См/с м)	lgβ	λ, мкм	E _λ , эВ	n (λ=1,1 мкм)
1	GeS _{2,53} Ga _{0,35}	2,89	1,70	570	1,20	1,0	-4,5	0,53	2,35	2,09
2	GeS _{2,53} Ga _{0,35} Pb _{0,21} F _{0,38}	3,78	1,90	590	1,10	1,0	-4,5	0,62	2,00	2,26
3	GeS _{2,53} Ga _{0,35} Pb _{0,21} F _{0,32}	3,30	1,80	580	1,15	1,2	-4,3	0,65	1,95	2,24
4	GeS _{2,53} Ga _{0,35} Pb _{0,78} F _{0,50}	3,75	1,85	590	1,20	3,0	-2,4	0,68	1,90	2,30
5	GeS _{2,53} Ga _{0,50} Pb _{0,54} F _{0,37}	3,68	1,90	600	1,15	1,3	-4,1	0,63	2,00	2,25
6	GeS _{2,53} Ga _{0,35} Pb _{0,21}	3,80	2,10	605	1,20	2,8	-2,7	0,79	1,60	2,72

Удельная электропроводность σ измерялась двухзондовым методом с использованием моста постоянного тока в интервале 423—573 К (см. табл. 6.1). В указанном интервале температур зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ исследованных стекол до температуры начала деформации T_H были линейными (см. рис. 6.3 и табл. 6.1).

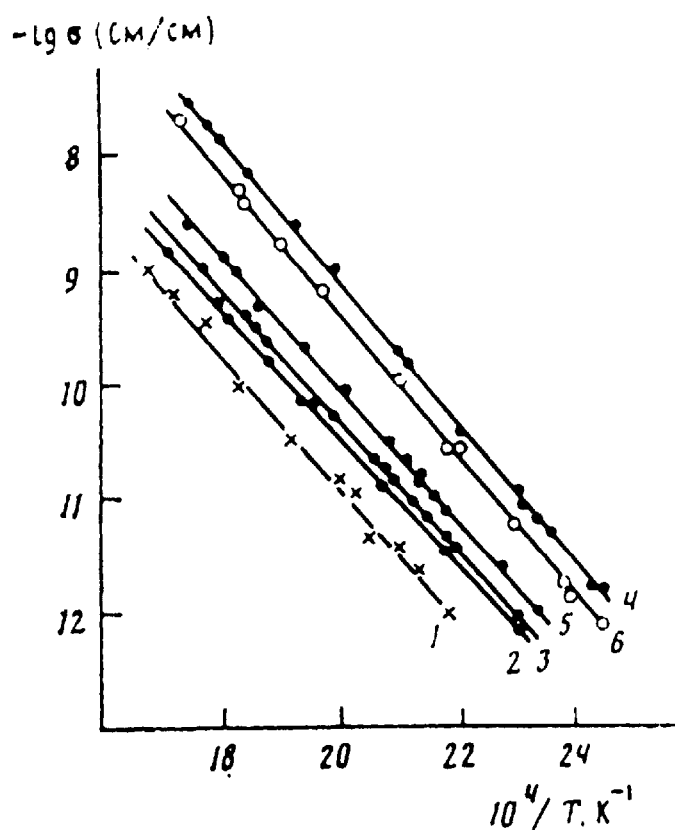


Рис. 6.3. Температурные зависимости электропроводности различных образцов фторсодержащих стекол (цифры 1-6 соответствуют номеру образцов в табл. 6.1)

Параметры физико-химических свойств стекол системы



Параметр	Вводимые фториды													
	-	PbF ₂	NaF	BiF ₃				MnF ₂				TlF		
а, мол. доли	0.15- -0.25	0.10- -0.40	0.20- 0.25	0.25				0.20				0.255		
х, мол. доля фторида	0	0.05- -0.30	0.10- 0.25	0.05	0.15	0.20	0.30	0.05	0.10	0.15	0.25	0.10	0.20	0.30
T _г , К	560- -570	575- -675	570	620	600	-	525	600	590	-	560	-	600	-
Плотность, г/см ³	2.87- -3.00	3.02- -4.28	2.84- 2.98	2.97	3.49	3.62	4.24	3.08	3.07	3.00	3.23	3.30	3.64	4.00
Микротвердость, кгс/мм ²	170- -180	180- -200	200- 250	-				-	200	-	-	310	270	250
Удельная электропроводность, σ^* (420-600К)	10 ⁻¹¹ - -10 ⁻⁸	10 ⁻¹² - -10 ⁻⁸	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶ при 370К	10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁵				10 ⁻¹² -10 ⁻⁷				10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁵		
Энергия активации электропроводности ΔE_{σ} , эВ	1.0- -1.2	1.1- -1.2	0.5- 0.6	0.95	0.85	0.80	0.65	1.0	1.2	1.6	1.7	1.0	0.95	0.80
Граница пропускания в видимой области, мкм	0.52- -0.56	0.57- -0.65	0.48- 0.50	≈ 0.8				0.52	0.525	0.53	-	0.50	-	-
Край фундаментального поглощения, эВ	2.38- -2.31	2.18- -1.90	2.58- 2.48	-				2.38	2.36	2.34	-	2.48	-	-
Показатель преломления при 1.1 мкм	2.10- -2.17	2.24- 2.30	2.10- -2.15	-	2.35	2.38	-	2.06	2.06	2.17	-	2.07	2.08	2.10
Пропускание, %:														
видимая область	35	60- 75	65- 70	-				50-55				40-50		
ИК область	40	65- 75	65- 75					50-55				40-50		

При комнатной температуре стекла с фторидами свинца и марганца так же, как и сплавы системы Ca₂S₃—GeS₂, являются диэлектриками (удельная электропроводность меньше 10⁻¹² См/см). У стекол с фторидами свинца и висмута проводимость выше (см. табл. 6.2), что соответствует проводимости у полупроводниковых материалов.

Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии (кристалл-дифракционный спектрометр с фокусировкой по Кошуа), успешно примененном для ряда систем халькогенидных стекол, изучена зависимость химического сдвига (ХС) линий GaK_{α_1} и GeK_{α_2} от содержания фтора в стеклах

$$* \sigma = \sigma_0 \exp(-E_{\sigma_0} / kt)$$

системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-NaF}(\text{MnF}_2)$. Химический сдвиг линии GaK_{α_1} заметно возрастает, и это может быть признаком появления атомов фтора в первой координационной сфере галлия. Для атома германия такой эффект значительно меньше. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что во фторохалькогенидных системах основным процессом является взаимодействие сульфида галлия с фторидами. Однако некоторый рост ХС линии GaK_{α_1} свидетельствует о химическом взаимодействии фторидов не только с галлием, но и с германием.

Последнее предположение было подтверждено результатами исследования стекла системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{—GeS}_2\text{—NaF}$ методом ЯМР ^{19}F .

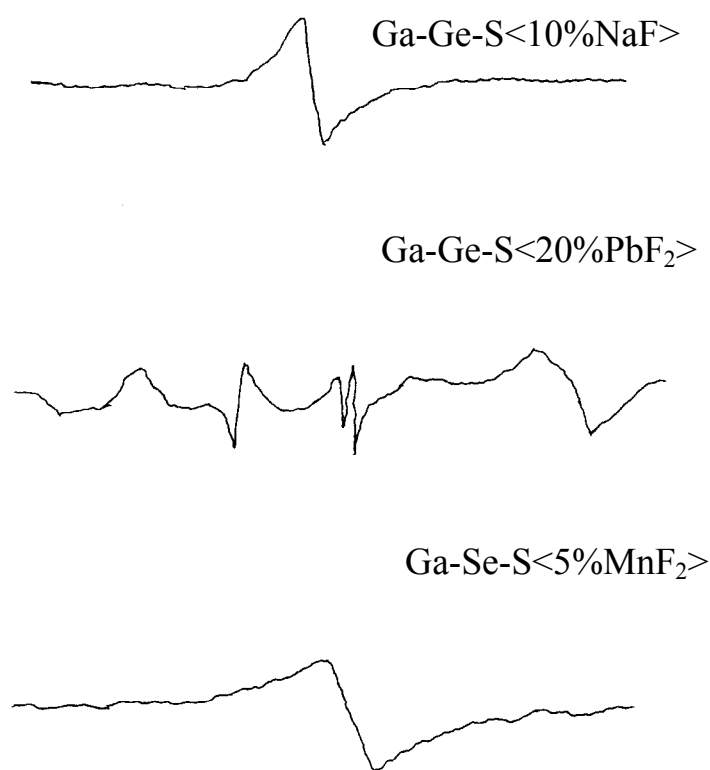


Рис. 6.4. Спектры ЭПР ФХГС

Запись спектров ЯМР ^{19}F проводилась на спектрометре SWL 3-100 (84.66 МГц) фирмы «Bruker» в интервале температур 160—480 К. Близость ХС сигналов ЯМР ^{19}F стекол с фторидом натрия и гексафторогерманатом калия позволила сделать вывод о наличии в структуре ФХГС атомов фтора, связанных с атомом германия. Было установлено, что в исследованном стекле отсутствуют изолированные группы $[\text{NaF}]$. Атомы фтора, по-видимому, жестко увязаны в сетке стекла. Наблюдаемая температурная трансформация спектров обусловлена появлением выше 380 К вакансионного диффузионно-

го движения атомов фтора. По-видимому, ионизированный атом фтора в структуре ФХГС можно рассматривать как мостиковый атом в группировках типа [Ga←F-Ge].

Спектры ЭПР ФХГС записывались на спектрометре ER-220 DLR в интервале температур 4.2—300 К. Исследование спектров ЭПР показало наличие во всех фторхалькогенидных системах собственных парамагнитных центров с концентрацией порядка 10^{14} — 10^{15} см⁻³ и шириной линии 4-6 Гс (см. рис. 6.4). В спектрах ФХГС отсутствовали сигналы от радикалов, обусловленных атомами серы. По-видимому, все атомы серы увязаны в структуре стекла и не имеют оборванных связей, что свидетельствует об электронной насыщенности атомов серы (см. раздел 3).

Спектры КР снимались на спектрометре IRS-SL при использовании источника излучения гелий-неонового лазера (ширина щели 8 см⁻¹) при комнатной температуре.

На рис. 6.5, а даны спектры стекла состава (мол. %) 15Ga₂S₃•85GeS₂ (спектр 1), используемого в качестве матрицы для введения фторидов, ФХГС с PbF₂ (спектры 2 и 3) и стеклообразного сплава с 15 мол. % Pb (спектр 4). На рис. 6.5, в представлены спектры ФХГС с NaF (спектры 1-4) и MnF₂ (спектр 5). Наиболее интенсивная полоса при 345 см⁻¹ (колебания в тетраэдрах [GeS_{4/2}]), которая присутствует в матрице и во всех ФХГС, свидетельствует о сохранении сульфидно-германиевой основы этих систем. Следует отметить, что эта же полоса может быть отнесена и к колебаниям группировки [S₃Ge—GeS₃]. В спектрах стекол с фторидом свинца полоса при 260 см⁻¹, вероятно связанная с колебаниями Ga-S, выражена слабо. Ее трансформация может быть следствием видоизменения группировок атомов [GaS_{3/2}] из-за взаимодействия фторидов с сульфидом галлия. В стеклах с фторидом натрия полоса при 260 см⁻¹ присутствует независимо от содержания фторида, свидетельствуя о сохранении связей Ga-S, которые не разрушаются в процессе введения фторидов. Разрушение группировок [GaS_{3/2}], по-видимому, имеет место также в неоднородном стеклокристаллическом сплаве состава (мол. %) 85(15Ga₂S₃•85GeS₂)•15Pb (рис. 6.5, а) и в стекле с фторидом марганца (рис. 6.5, б), в спектрах которых (4 и 5 соответственно) отсутствует полоса при 260 см⁻¹. Очевидно, именно металлические свинец и марганец в составе фторида способствуют разрушению связей Ga-S в группировках [GaS_{3/2}].

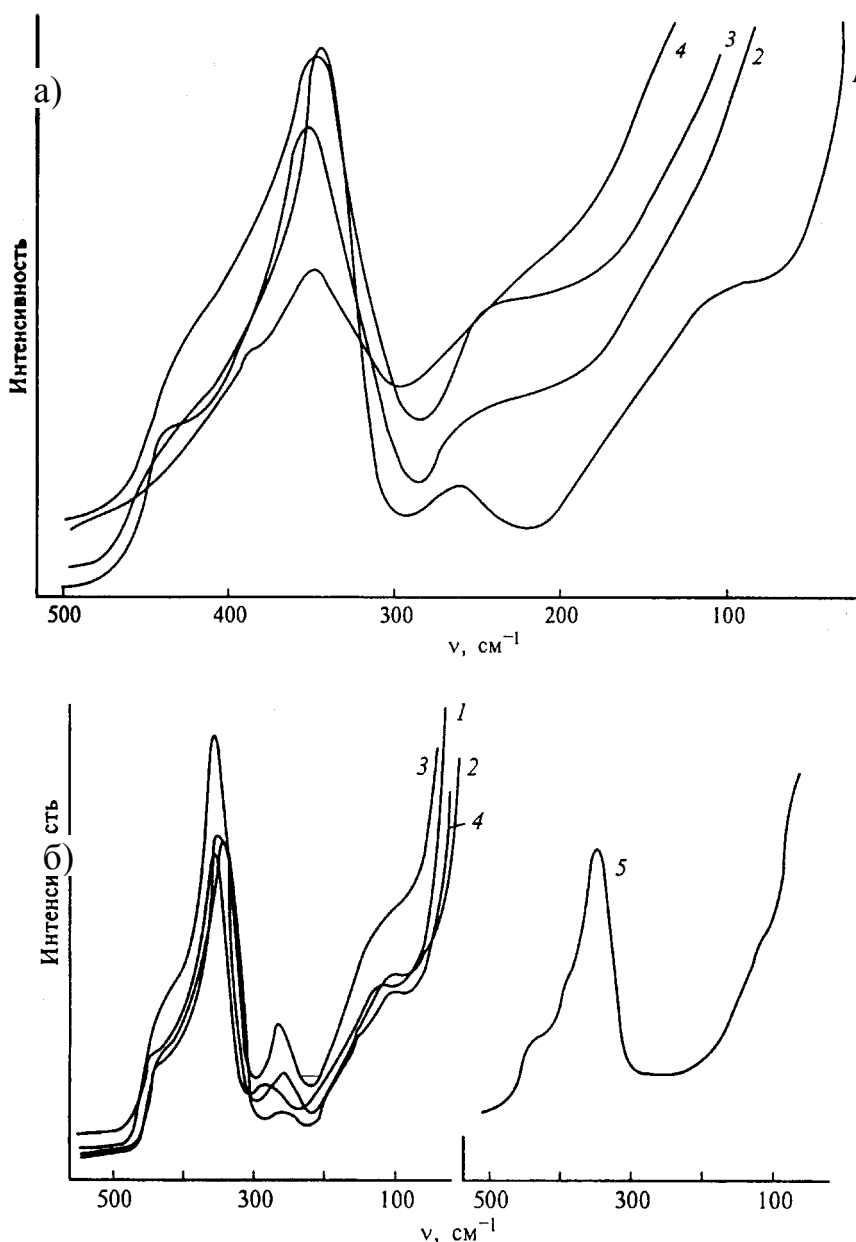


Рис. 6.5. Спектры КР стекол систем $(1-x)(15\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 85\text{GeS}_2) \cdot x\text{PbF}_2(\text{Pb})$ (а) и $(1-x)(20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 80\text{GeS}_2) \cdot x\text{NaF}(\text{MnF}_2)$ (б). x , мол. доля: а – 0 (1), 0.15 (2), 0.40 PbF_2 (3) и 0.15 Pb (4); б – 0.05 (1), 0.10 (2), 0.15 (3), 0.20 NaF (4) и 0.15 MnF_2 (5)

6.3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 6.1 и 6.2 сведены некоторые физико-химические параметры изученных ФХГС. Можно выделить ряд общих свойств, которые, очевидно, связаны с присутствием в их составе фтора.

Во-первых, стекла характеризуются достаточно высокими температурами стеклования (T_g выше 570 К) и высокой микротвердостью.

Во-вторых, всех ФХГС устойчивы к кристаллизации. Длительное хранение и многократный продолжительный отжиг заметно не изменяли их электрических и оптических свойств. Результаты дифференциально-термического анализа стекол системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{—GeS}_2\text{—PbF}_2$ также свидетельствуют о низкой кристаллизационной способности стекол: $\Delta T = T_{кр} - T_g$ составляла 160—225 К.

В-третьих, большинство ФХГС химически устойчиво в кислотных средах, особенно стекла с фторидом свинца, не растворяющиеся при нагревании в концентрированной азотной кислоте. Только через 5—7 сут. начинается их разрушение в растворах HNO_3 . Серная кислота разрушает эти стекла только в присутствии окислителя. Менее устойчивы стекла, содержащие фторид натрия. Однако, как показали потенциометрические исследования, процесс перехода ионов натрия в нейтральную водную среду и разрушение стекла протекают в 6—7 раз медленнее, чем у стекол системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{—GeS}_2\text{—NaCl}$. Нами показано, что химическая стойкость стекол с фторидом натрия в нейтральных и слабокислых растворах вполне достаточна для их возможного использования в качестве мембран ионоселективных электродов с натриевой функцией.

В-четвертых, ФХГС прозрачны в видимой от 0.48 мкм (кроме стекол с фторидом висмута) и ИК областях спектра до 7.5 мкм. Стекла с фторидом свинца окрашены в оранжевые и красные цвета, с фторидом натрия и таллия – в желтые, с фторидом марганца – в желто-коричневые. Значения показателя преломления изменяются в пределах 2.0—2.4, что соответствует диэлектрической проницаемости 5—6. Оптическое пропускание ФХГС выше, чем стекол системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{—GeS}_2$.

Изучение проводимости стекол с фторидом натрия методом импеданса показало, что электроперенос определяется ионами натрия с энергией активации 0.5—0.6 эВ и числами переноса ионов натрия ниже 0.89. Следовательно, можно считать, что данные по электропроводности ФХГС достаточно убедительно указывают на прочное закрепление ионизированных атомов фтора в сетке стекла и на их неучастие в электропереносе. Возможность протонной проводимости не изучалась, хотя в ИК спектрах пропускания наблюдалось поглощение в области валентных колебаний групп ОН молекул воды ($3300\text{—}3500\text{ см}^{-1}$) различной интенсивности в зависимости от вида вводимого фторида.

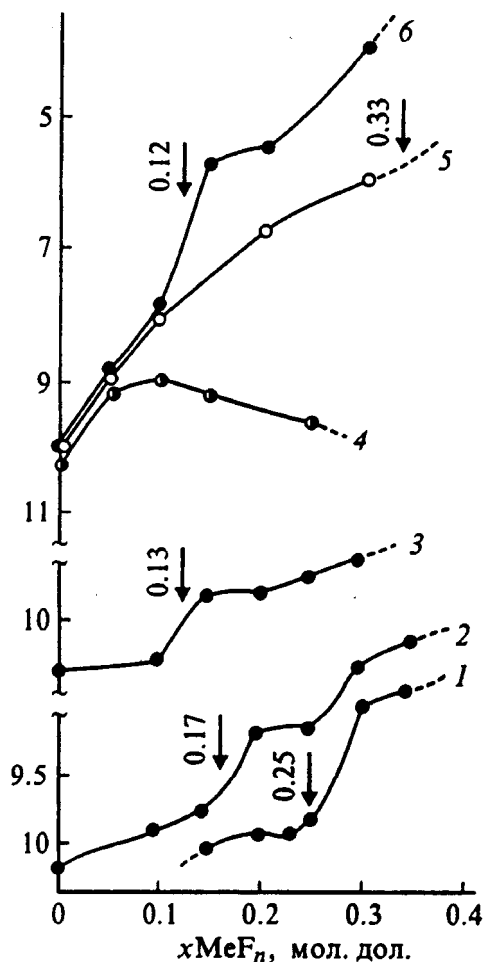


Рис. 6.6. Зависимость удельной электропроводности стекол от состава. Система $(1-x)[(Ga_2S_3)_a(GeS_2)_{1-a}]_xPbF_2$, где $a = 0.33$ (1), 0.20 (2) и 0.15 (3); система $(1-x)[(Ga_2S_3)_a(GeS_2)_{1-a}]_xMeF_n$, где $MeF_n = MnF_2$ (4), TlF (5) и BiF_3 (6). Здесь и на рис. 7 и 8 вертикальными стрелками указаны мольная доля фторида, связывающего весь галлий

лия, принадлежащего структурной группировке $[GaS_{3/2}]$, с мостиковым атомом серы, находящимся в позициях $Ga-S-Ga$, $Ga-S-Ge$ или $Ge-S-Ge$. Все это может приводить к формированию группировок определенного состава, при этом сера остается мостиковым атомом:



Образование такого рода комплексов предполагалось некоторыми авторами.

На изотермах мольного объема в бинарных жидких системах, компоненты которых склонны вступать в химическое взаимодействие, наблюдаются

Известно, что для кристаллических фторидов натрия, таллия, свинца и висмута характерна фторионная проводимость с числами переноса фтора, близкими к единице. Электропроводность кристаллического фторида марганца близка к таковой у диэлектриков. Это может быть одной из причин незначительного влияния MnF_2 на удельную электропроводность стекол системы $Ga_2S_3-GeS_2$ (рис. 6.6, кривая 4).

В стеклообразующем расплаве фторохалькогенидных систем, по-видимому, имеет место процесс взаимодействия, который представляет собой конкуренцию ионизированных атомов фтора и мостиковых атомов серы за место в первой координационной сфере атома галлия. Как известно, в кристаллическом Ga_2S_3 координационное число галлия по сере равно 4. Есть основания полагать, что и в матрице $Ga_2S_3-GeS_2$ галлий также четырежды координирован по сере вследствие дополнительного взаимодействия атома галлия,

ся значительные отрицательные отклонения от аддитивности, причем максимальное отклонение должно отвечать составу образующихся группировок.

Действительно, на изотермах удельной электропроводности (рис. 6.6) и мольного объема (рис. 6.7) фторохалькогенидных систем наблюдается резкое уменьшение значений этих величин в той области концентраций фторидов металлов, где имеет место полное связывание фтора с галлием при образовании структурных фрагментов $[Ga \leftarrow F^-]$. Следует отметить, что в стеклах с фторидом натрия не наблюдалось резкого уменьшения мольного объема (рис. 6.7, кривая 5), так как ожидаемое отклонение от аддитивности выходит за границу области стеклообразования в системе $Ga_2S_3-GeS_2-NaF$.

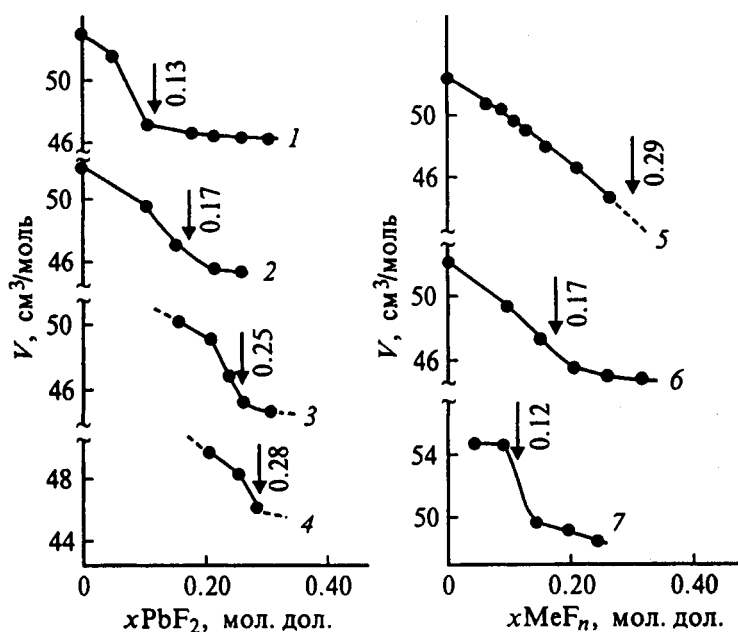


Рис. 6.7. Зависимость мольного объема стекол от состава.

Система $(1-x)[(Ga_2S_3)_a(GeS_2)_{1-a}]_xPbF_2$, где $a - 0.15$ (1), 0.20 (2) и 0.40 (4); система $(1-x)[(Ga_2S_3)_a(GeS_2)_{1-a}]_xMeF_n$, где $MeF_n - NaF$ (5), PbF_2 (6) и BiF_3 (7)

Характер изменений электропроводности и мольного объема, приведенных на рис. 6.6 и 6.7, аналогичен виду концентрационной зависимости коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) и T_g стекол системы $Ga_2S_3-GeS_2-PbF_2$. Изломы на кривых зависимости КЛТР α_2 ($T > T_g$), T_g и T_H (температура начала деформации) также наблюдаются в той области концентраций фторида свинца, которая соответствует образованию структурных фрагментов $[Ga \leftarrow F^-]$, т. е. при мольной доле PbF_2 $x = 0.13$. Установлено, что КЛТР α_1 ($T < T_g$) изменяется незначительно и в основном определяется жесткостью сульфидно-германиевой основы. Возрастание КЛТР α_2 , а также уменьшение T_g и T_H при $x > 0.1$ (рис. 6.8), вероятно, связано с ослаб-

лением межмолекулярных связей в структурно-упорядоченной сетке фторохалькогенидного стекла при введении фторида в концентрации большей, чем та, которая необходима для формирования указанных выше структурных фрагментов.

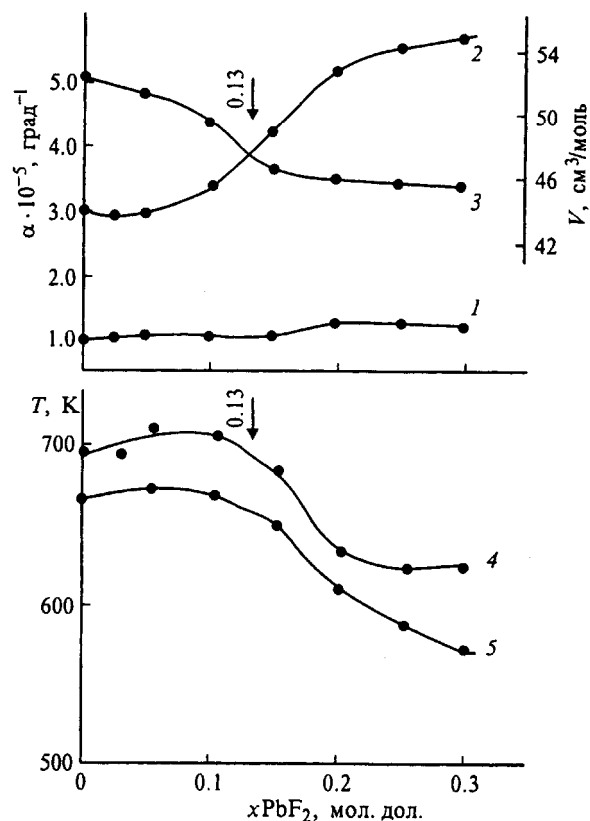


Рис. 6.8. Изменение коэффициента линейного термического расширения α (1,2), мольного объема V (3), температуры стеклования T_g (4) и температуры начала деформации T_H (5) от мольной доли фторида свинца в стеклах системы $(1-x)[(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{GeS}_2)_{0.85}]-x\text{PbF}_2$

Заключение и выводы

Таким образом, комплексные исследования фторохалькогенидных стекол (ФХГС) выявили их сложные структурные особенности. Катионы металлов, вероятно, образуют связи с серой в различных сочетаниях. Например, свинец может изоморфно замещать германий. В стеклах с фторидом натрия образуется сетка стекла, обеспечивающая подвижность ионов натрия. Основной структурной особенностью ФХГС следует считать образование группировок типа $[\text{Ga} \leftarrow \text{F}-\text{Ge}]$. Исследования показали также возможность получения перспективных составов халькогенидных стекол с большим содержанием фтора путем введения фторидов в матрицы сложного состава.

7. БРОМ- И ИОДХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

В последнее время все большее внимание уделяется разработке и получению новых материалов, обладающих улучшенными, новыми и практически полезными свойствами. Среди таких материалов значительное место занимают халькогенидные стекла (ХС), состав и свойства которых можно изменять в широких пределах. Анализ имеющихся результатов показывает, что особо интересные в научном и практическом плане стеклообразные материалы можно получить при введении в состав ХС активных и летучих компонентов. Однако применявшиеся ранее методы синтеза ХС, содержащих активные и летучие компоненты, в частности галогены, не позволяли получать галогенсодержащие халькогенидные стекла (ГХС) заданного состава и свойств, а также были чрезвычайно трудоемкими, длительными и взрывоопасными.

7.1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫЕ И ЛЕГКОЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ

Для получения халькогенидных стекол, содержащих активные и легколетучие компоненты, нами были разработаны оригинальные устройства, методы и подходы. Частично основные методики получения такого рода материалов приведены в разделе 5. По этим и другим методикам были получены различные системы галогенсодержащих стекол, содержащих хлор, бром, иод. Ниже, в качестве примера, будет показано получение бромсодержащих халькогенидных стекол. Подробности введения хлора или иода в халькогенидные матрицы приведены в разделе 5. Ранее для синтеза ГХС, содержащих бром, исходные компоненты, взятые в определенных пропорциях, соответствующих составу выбранного стекла, помещали в ампулу и нагревали ее со скоростью 3—7 град/мин. При максимальной температуре 873 К расплав выдерживали в течение 2—3 ч. Расплав охлаждали на воздухе со скоростью 3 град/мин. Для уменьшения скоростей реакций мышьяка и халькогена с бромом, сопровождающихся экзотермическими эффектами, последний добавляли к ним в холодильной камере специальной конструкции. Стекла, полученные по этой методике, содержали следы воды, которая попадала в стекла вместе с охлажденным бромом. Для уменьшения количества воды, содержащегося в стеклах, кварцевый сосуд предварительно заполняли бромом и помещали в ампулу с на-

ходящимся в ней сульфидом мышьяка. Затем ампулу заполняли аргоном и запаивали. Запаянную ампулу выдерживали в течение 24ч при комнатной температуре, что обеспечивало медленное протекание начальной стадии реакции. Последующий синтез стекла осуществляли в условиях, описанных ранее. Однако стекла, синтезированные по этой методике, все же содержали воду, которая была адсорбирована на поверхности реакционной камеры и компонента шихты. Кроме того, данная технология не позволяла получать стекла строго заданного состава из-за частичного испарения брома при его введении в реакционную камеру.

Нами была разработана методика и технология синтеза ГХС, не содержащих следов воды, высокого качества и строго заданного состава. Для этого разработано кварцевое устройство, схематическая конструкция которого изображена на рис. 7.1.

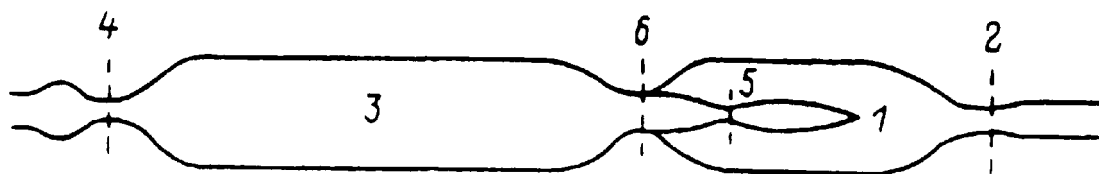


Рис. 7.1. Схематическое изображение кварцевого устройства для синтеза галогенхалькогенидных стекол

Технология процесса включала в себя следующие операции. На аналитических весах определяли массу кварцевого устройства, затем в отсек 1 заливали бром и герметизировали по перетяжке 2. Массу взятого брома определяли по разности заполненного и пустого устройства. По навеске брома рассчитывали количества других компонентов и помещали их в отсек 3. Далее отсек 3 откачивали до давления $10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па и герметизировали по перетяжке 4. Затем вскрывали перетяжку 5, при этом бром начинал взаимодействовать с компонентами шихты. Далее отсек 1 отпаивали по перетяжке 6, и ампулу помещали в наклонную печь, в которой она постоянно вращалась с заданной скоростью, что обеспечивало хорошие перемешивание и гомогенность получаемого стекла. Ампулу нагревали со скоростью $1 \dots 2$ град/мин до 1070К и выдерживали при этой температуре в течение $6 \dots 8$ ч, после чего ее охлаждали в режиме выключенной печи при постоянном перемешивании.

Полученные по этому способу стекла системы Ge—S—Br были высокого качества, так как не содержали примесных полос поглощения на

ИК-спектрах. Составы стекол параллельных варок практически не отличались друг от друга.

При синтезе ГХС, содержащих два летучих компонента и более, летучие компоненты предварительно смешивались в требуемом соотношении в сосуде специальной формы с капиллярным отростком (отростками) (см. раздел 5).

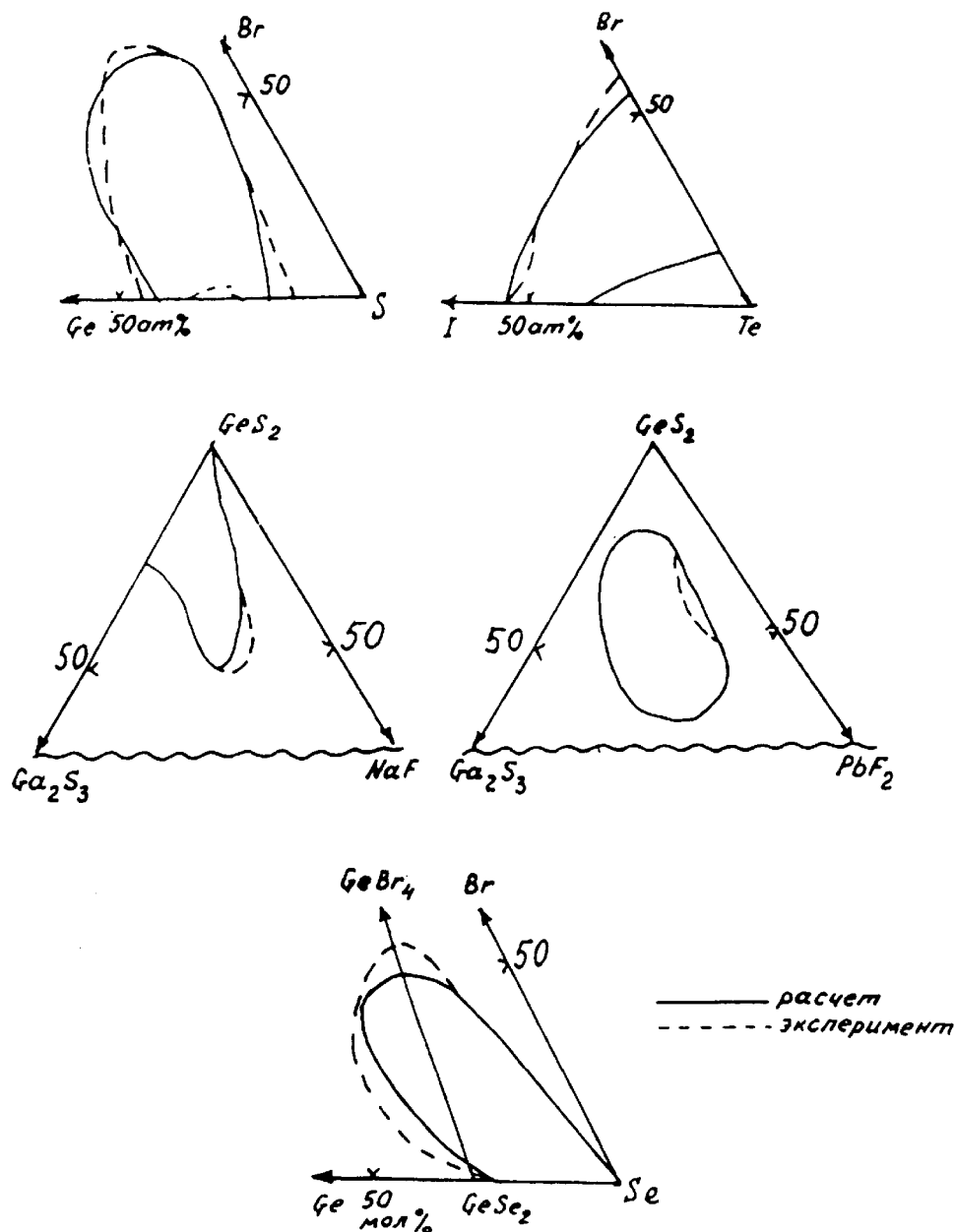


Рис. 7.2. Рассчитанные и экспериментальные области стеклообразования в халькогенидных системах Ge-S-Br, Te-I-Br, Ga₂S₃-GeS₂-NaF, Ga₂S₃-GeS₂-PbF₂, Ge-Se-Br

Дозированный ввод смеси активных и летучих компонентов в реакционную камеру осуществлялся с помощью магнитного бойка, которым вскрывался капиллярный отросток сосуда, где находилась указанная

смесь. Как правило, синтез стекол проводился при нагревании до температуры 1070К с непрерывным перемешиванием.

В результате постепенного смешивания активных и летучих компонентов, их первоначальная активность уменьшалась за счет частичного или полного взаимодействия, поэтому ввод смеси в реакционную камеру снижал взрывоопасность процесса. Взрывоопасность процесса уменьшалась также за счет возможности дозированного ввода смеси активных и летучих компонентов в реакционную камеру, что обеспечивало постепенность взаимодействия между компонентами шихты. Кроме того, постепенный ввод смеси активных и летучих компонентов в реакционную камеру давал лучшую однородность получаемых стекол, позволял увеличивать их массу при синтезе за один раз. Указанными способами можно вводить в состав различных материалов различные активные и летучие компоненты, в частности, элементарные галогены: хлор, бром, а также иод. О введении в состав ХС галогенов в виде химических соединений см. раздел 6.

Перед синтезом новых стекол производилось предварительное моделирование их состава и выбор наиболее оптимальных с точки зрения стеклообразования. Для примера на рис. 7.2 приведены предварительно рассчитанные и затем экспериментально определенные области стеклообразования для ряда ГХС. Так, проведенный нами для системы Ge-Se-Br синтез 40 составов, лежащих в пределах рассчитанной области и за границей ее, в том числе принадлежащих разрезу $\text{GeSe}_2\text{-GeBr}_4$, подтвердил эти расчеты (рис. 7.2). Аналогичная проверка проводилась и для других систем. Ниже приведены некоторые наиболее интересные экспериментальные данные и методики по ГХС.

7.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Составы системы Ge-S-Br по разрезу $\text{GeS}_2\text{-GeBr}_4$, начиная с 37 мол.% SeBr_4 , представляли собой бесцветные твердые вещества, а с 50 мол.% – вязкотекучие жидкости, прозрачные в видимой и ИК-области спектра в интервале частот 1000...3400 см^{-1} .

У синтезированных составов были изучены плотность ρ , коэффициент объемного термического расширения (КОТР), микро-твердость H , показатель преломления n и магнитная восприимчивость χ_3 , сняты ЭПР-спектры. Плотность твердых образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в толуоле; плотность жидких стекол — пикнометрическим методом; микротвердость с помощью прибора ПМТ-4. Температуру

размягчения T_g определяли методами ДТА и дилатометрическим. КОТР измеряли на установке. Показатель преломления и магнитная восприимчивость определялись по методикам, описанным в разделе 2. Спектры ЭПР снимались на приборе ER220 DLR (см. раздел 3).

КОТР расплавов и стекол данной системы определяли на трех образцах одного состава различных варок в режиме охлаждения и нагревания с относительной погрешностью $\pm 5\%$. По точкам пересечения касательных к дилатометрической кривой вблизи интервала стеклования определяли температуру стеклования с погрешностью $\pm 5\%$. Полученные данные представлены в табл. 7.1.

Т а б л и ц а 7.1

**Экспериментальные и теоретические(свободный объем) данные для стекол
разреза $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$**

x, мол. %	$\alpha_g \cdot 10^6$	$\alpha_l \cdot 10^6$	$\Delta\alpha \cdot 10^6$	T_g , К	$\Delta\alpha \cdot T_g$	f_g	H, Н/м ²	E_h , КДж/ моль	V_h , м ³ /моль
	К ⁻¹								
0	42	180	138	665	0.918	0.025	28.0	20.4	7.3
10	56	250	194	533	0.103	0.028	10.2	15.8	15.5
20	95	349	254	493	0.125	0.034	8.0	13.8	17.3
30	158	476	318	428	0.136	0.037	6.1	11.7	19.2
40	178	545	369	330	0.121	0.032	4.0	9.4	22.7
50	-	570	-	221	-	-	-	-	-

Для всех известных стекол КОТР (α_g) не зависит от температуры и по мере увеличения содержания брома возрастает. Увеличению КОТР соответствуют уменьшения микротвердости (H) и температуры стеклования (T_g), последняя, начиная с состава GeSeBr_2 , становится ниже комнатной (см. табл. 7.1 и рис. 7.3). Для расплавов КОТР (α_l) также не зависит от температуры и с увеличением содержания брома возрастает (см. табл. 7.1).

При переходе от стеклообразного к жидкому состоянию в области температуры стеклования наблюдается скачкообразное изменение КОТР, при этом величина скачка $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ составляет $(138 \div 369) \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$ (см. табл. 7.1).

Как и в системах $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeI}_4)_x$ и $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$, в исследованной системе $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ трем различным структурам стекол соответствует три области изменения температуры стеклования (рис. 7.3, а).

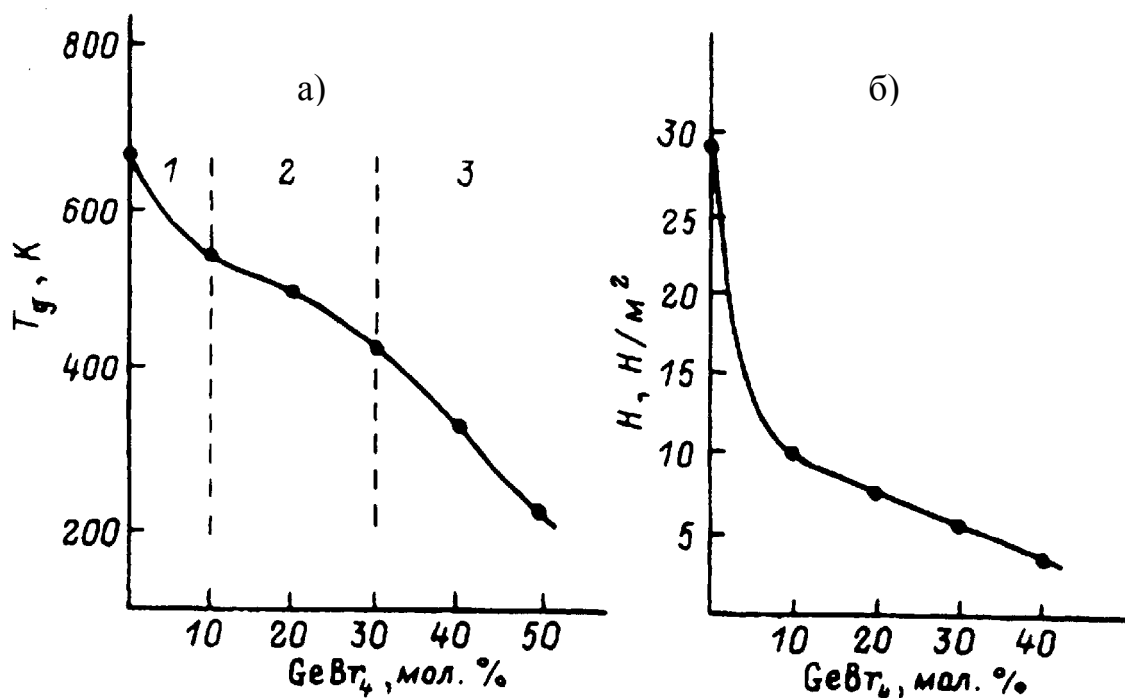


Рис. 7.3. Зависимости температуры стеклования (а) и микротвердости (б) от состава стекол системы Ge-Se-Br по разрезу $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$

В области 1 строение стекла определяется строением соединения GeSe_2 . В сетке стекла, по-видимому, преобладают пространственно увязанные структурные единицы (с.е.) $\text{GeSe}_{4/2}$. В этой области температуры стеклования высоки.

Характер концентрационных зависимостей температуры стеклования и микротвердости при содержании 25 мол. % тетрабромида германия, а также высокая кристаллизационная способность этого сплава по сравнению с близкими по составу позволяют предположить, что в области 2 строение стекла будет определяться структурой соединения $\text{Ge}_2\text{Se}_3\text{Br}_2$.

В этой области заканчивается рост магнитной восприимчивости, начавшийся с состава GeSe_2 (рис. 7.4).

В области 3 наблюдается резкое снижение T_g и магнитной восприимчивости (рис. 7.4). Здесь строение стекол определяется соединением GeSeBr_2 , которое, по-видимому, имеет цепочную структуру, подобную высокомолекулярным органическим соединениям, а его с.е. может быть представлена в виде $\text{GeBr}_2\text{Se}_{2/2}$.

Коэффициент объемного термического расширения стекол, расплавов и его скачок при T_g изменяются от значений, характерных для стеклообразных халькогенидов с трехмерной пространственной сеткой, до значений, характерных для цепочных полимеров.

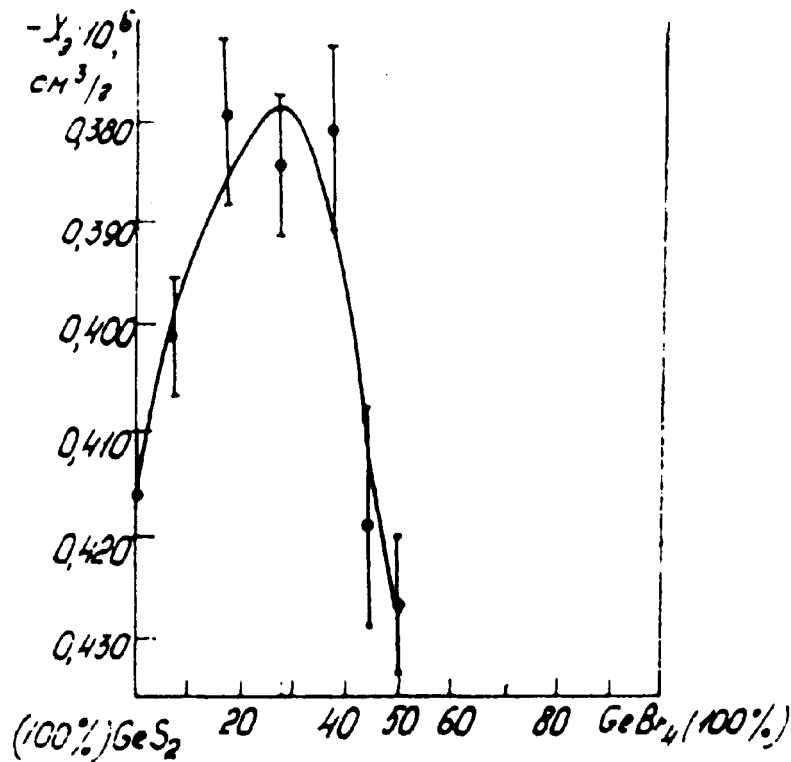


Рис. 7.4. Зависимость магнитной восприимчивости от состава стекол разреза $(\text{GeSe}_2)_{1-x}\text{Ge}(\text{Br}_4)_x$

С параметрами теории свободного объема, характеризующими жесткость сетки стекла (долей флуктуационного свободного объема f_g , «замороженного» при T_g , энергией образования микропустот E_h и объемом микропустот V_h), КОТР связан следующими соотношениями:

$$\Delta\alpha \cdot T_g = f_g \ln\left(\frac{1}{f_g}\right),$$

$$E_h = \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) R \cdot T_g,$$

$$V_h = \frac{E_h}{H},$$

где R – газовая постоянная.

Для пространственно увязанных структурных единиц $\text{GeSe}_{4/2}$ параметры свободного объема принимают значения (см. табл. 7.1) $f_g=0.025$, $E_h=20.4$ кДж/моль, $V_h=7.3$ м³/моль, что согласуется с данными. Для структур с преимущественно цепочечным строением $(\text{GeBr}_2\text{Se}_{2/2})$ параметры свобод-

ного объема, как и в системе Ge-S-Br ($\text{GeBr}_2\text{S}_{2/2}$), совпадают с таковыми для органических полимеров.

При изучении концентрационных зависимостей КОТР и плотности стекол и расплавов систем $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ в интервале 290-1390 К (см. рис. 7.5) было установлено, что максимальное отрицательное отклонение от линейности наблюдается в области составов GeSBr_2 и GeSeBr_2 .

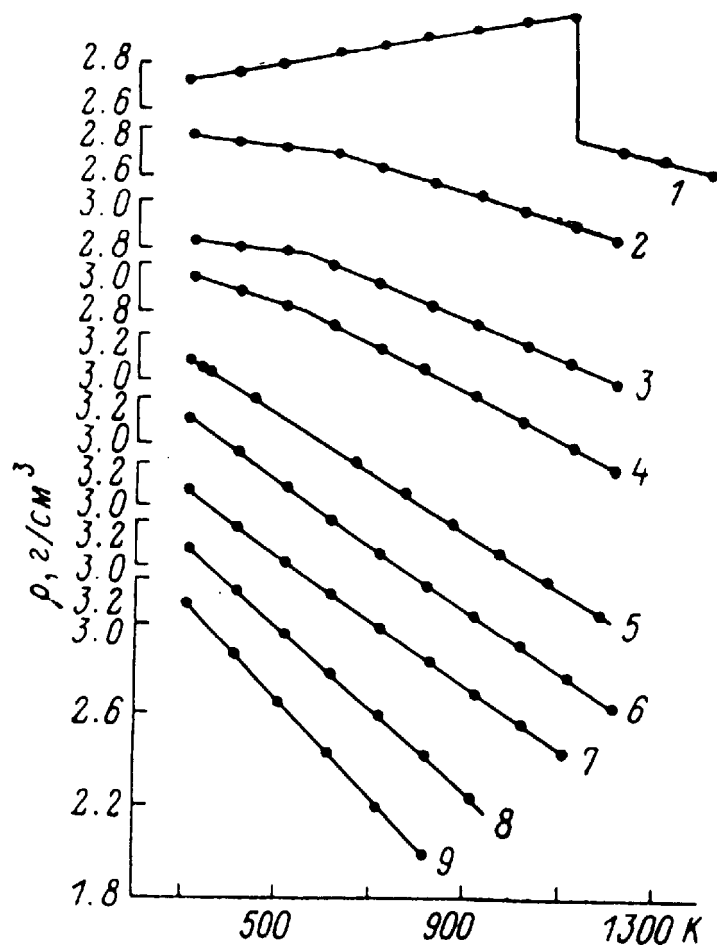
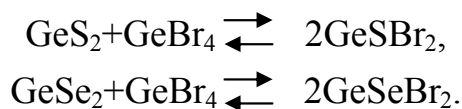


Рис. 7.5. Зависимость плотности от температуры сплавов системы Ge-S-Br по разрезу $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$

С учетом этих данных, а также обнаружения в системе $\text{GeI}_2\text{-S}$ конгруэнтно плавящегося при 433 К соединения GeSI_2 было высказано предположение, что основной причиной наблюдаемых отклонений от линейности в приведенных выше системах является взаимодействие между компонентами в расплаве, определяемое уравнениями реакции



Основываясь на указанном подходе, далее в настоящей главе приведены результаты исследования взаимодействий между компонентами частных систем $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeSBr}_2)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeSeBr}_2)_x$.

Анализ экспериментальных зависимостей и свойств расплавов и стекол от состава был проведен на базе термодинамики расплавов. Стеклообразующий расплав рассматривали состоящим из атомных группировок, достаточно близких по качественному и количественному составам к химическим соединениям, которые принимали за компоненты системы. Концентрацию компонентов выражали в мольных долях.

При конкретизации процессов, протекающих в жидких системах, по сравнению с другими мольно-аддитивными свойствами использовали мольный объем, форма изотерм которого выводится строго теоретически. Было показано, что для систем, характеризующихся образованием химических соединений, отклонение мольного объема от аддитивной прямой, как правило, отрицательно. В случае расслаивающихся систем эта величина положительна.

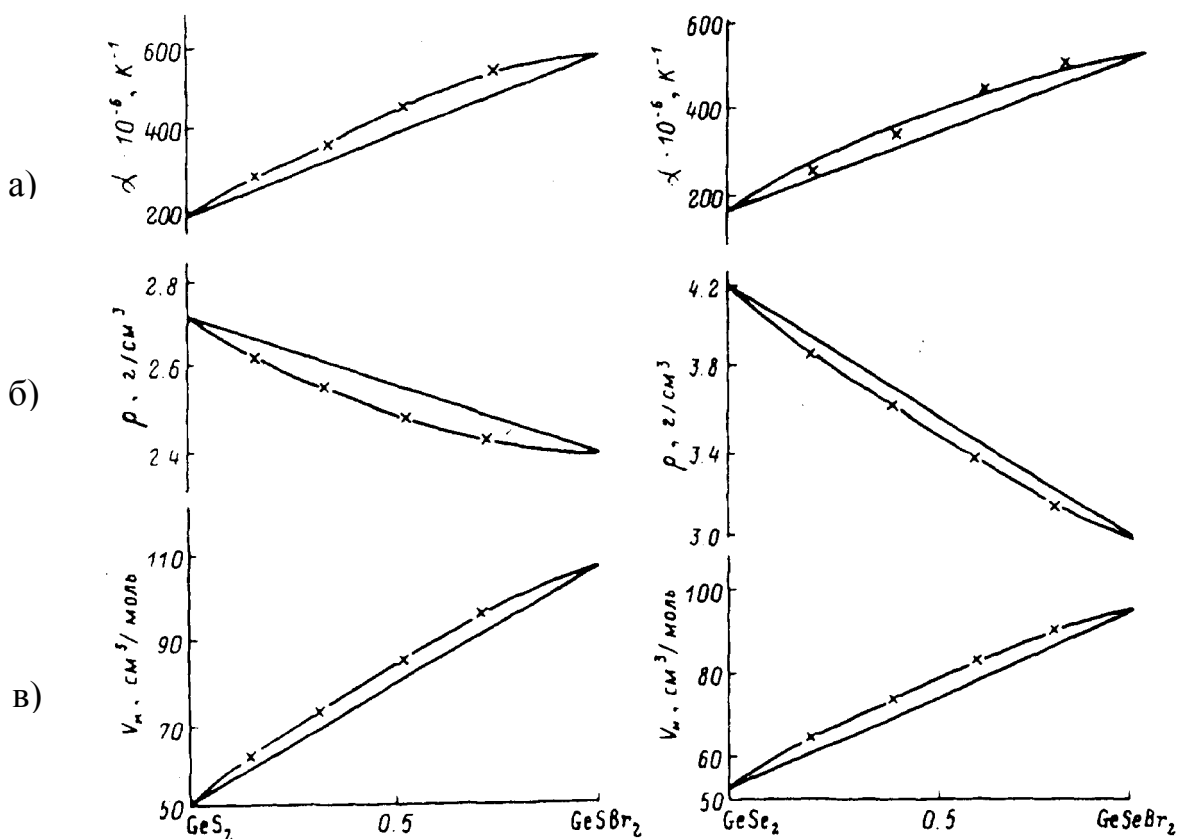


Рис. 7.6. Зависимости коэффициента объемного термического расширения (а), плотности (б) и мольного объема (в) стекол и расплавов систем $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeSBr}_2)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeSeBr}_2)_x$ от состава при температуре 793 К. Погрешность определения величин β , ρ и V не превышала 0.5, 1.0 и 1.5 %, соответственно

Полученные зависимости (см. рис. 7.6) имеют незначительные отклонения от аддитивности, характерные для систем, склонных к разделению на две фазы.

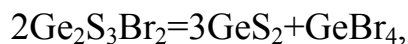
Как видно из рис. 7.6, максимальное положительное отклонение КОТР (а) и мольного объема (в), максимально отрицательное отклонение плотности (б) лежат в области составов $x=0.5$ и дают основание предположить существование в расплаве и стекле неустойчивых группировок атомов составов $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ и $\text{Ge}_2\text{Se}_3\text{Br}_2$ по сравнению с группировками $\text{GeS}(\text{Se})_2$ и $\text{GeS}(\text{Se})\text{Br}_2$.

Выводы о характере взаимодействия между компонентами в расплавах и стеклах, сделанные на основании изучения КОТР, плотности и мольного объема, получили подтверждения при изучении инфракрасных спектров.

Наличие в сетке стекла слабосвязанных группировок атомов было использовано нами для получения материалов с определенным комплексом свойств.

Так, для синтеза стеклообразного GeS_2 в качестве шихты мы использовали сплав $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$, нагревали его до $500\text{-}550^\circ\text{C}$, обеспечивали градиент температур в камере ($T_{\text{max}}=500\text{-}550^\circ\text{C}$, T_{min} – комнатная температура) и закачивали на воздухе.

Использование в качестве шихты сплава $\text{Ge}_2\text{S}_3\text{Br}_2$, разлагающегося при $500\text{-}500^\circ\text{C}$ по уравнению



обеспечивало уменьшение температуры синтеза, снижение взрывоопасности и обеспечение экологически чистой технологии.

Таким образом, было показано, что в системах $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeBr}_4)_x$ существуют области составов $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{GeSBr}_2)_x$ и $(\text{GeSe}_2)_{1-x}(\text{GeSeBr}_2)_x$, склонных к разделению на две фазы. Указанное обстоятельство является важным фактором при оптимизации практического использования ГХС в целом.

В заключение данной главы приведены некоторые результаты исследования иодсодержащих халькогенидных стекол. Ранее было показано, что введение галогенидов $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ в Sb_2S_3 приводит к получению стеклообразных материалов с высокими значениями показателя преломления, прозрачных в ИК области спектра. Предварительный теоретический анализ показал возможность стеклообразования и в других системах, содержащих галогениды тяжелых металлов. Ниже приведены данные по стеклооб-

разованию в системах Sb_2S_3-CuI , Sb_2Se_3-CuI , Sb_2S_3-II и свойствам полученных иодсодержащих халькогенидных стекол. При замене серы на селен и брома на иод в системах $(Sb_2A_3)_{1-x}(CuI)_x$, где $A=S, Se$ и $I=Br, I$ можно было предполагать, исходя из данных работы, смещение края полосы поглощения новых материалов в более длинноволновую область спектра и уменьшение у них числа примесных полос поглощения в ИК диапазоне.

Экспериментально определенные концентрационные интервалы стеклообразования систем приведены на рис. 7.7, а исследованные параметры – в табл. 7.2.

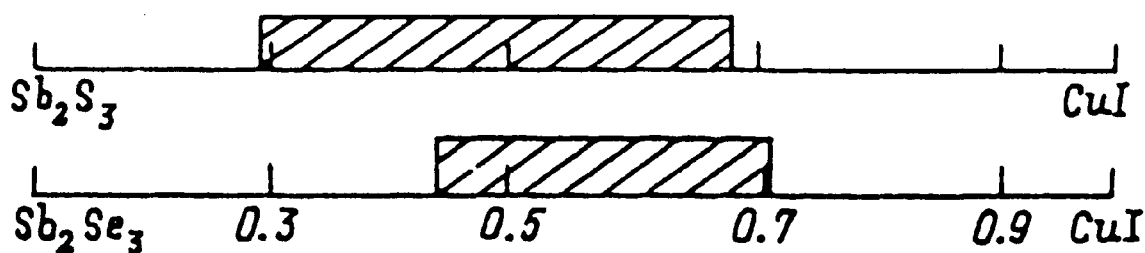


Рис. 7.7. Экспериментальные интервалы стеклообразования систем $(Sb_2A_3)_{1-x}(CuI)_x$, где $A=S, Se$

Т а б л и ц а 7.2

Плотность (ρ), температура стеклования (T_g), температура кристаллизации ($T_{кр}$) стекол $(Sb_2A_3)_{1-x}(CuI)_x$, где $A=S, Se$

Значения x	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	T_g , К	$T_{кр}$, К	Значения x	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	T_g , К	$T_{кр}$, К
Система Sb_2S_3-CuI				Система Sb_2Se_3-CuI			
0.30	4.50	-	-	0.45	5.53	-	-
0.40	4.61	-	-	0.50	5.52	-	-
0.50	4.70	450	575	0.60	5.51	450	505
0.60	4.82	445	535	0.67	5.50	445	525
0.67	4.90	445	545	0.70	5.50	-	-

Из данных табл. 7.2 следует, что в системе $(Sb_2S_3)_{1-x}(CuI)_x$ с увеличением содержания иодида меди (I) значения ρ увеличиваются, а в системе $(Sb_2Se_3)_{1-x}(CuI)_x$ наоборот уменьшаются.

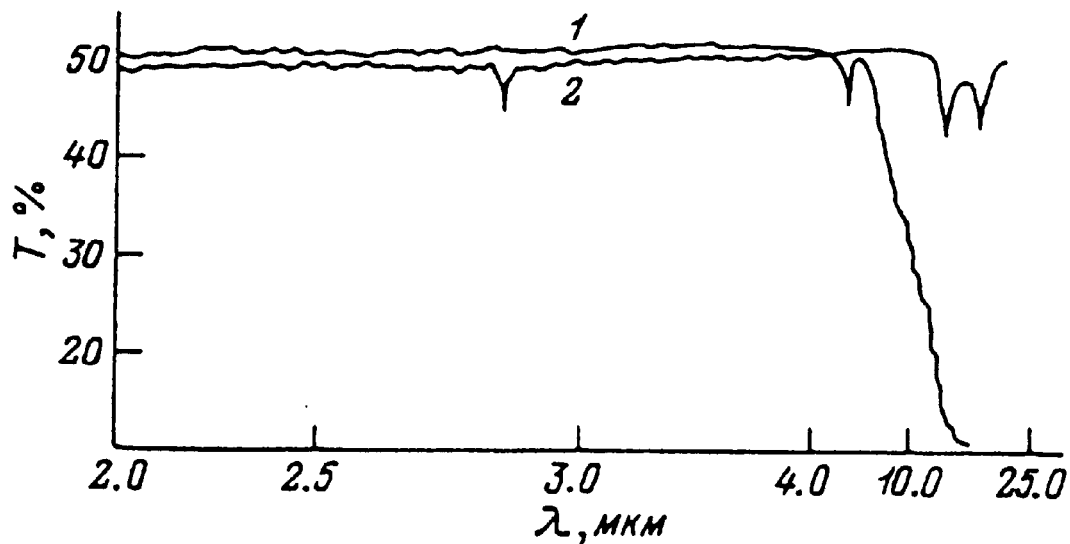


Рис. 7.8. Спектры оптического пропускания стекол $0.5\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 0.5\text{CuI}$ (1) и $0.4\text{Sb}_2\text{Se}_3 \cdot 0.6\text{CuI}$ (2) для образцов толщиной 1.7 и 2.0 мм, соответственно

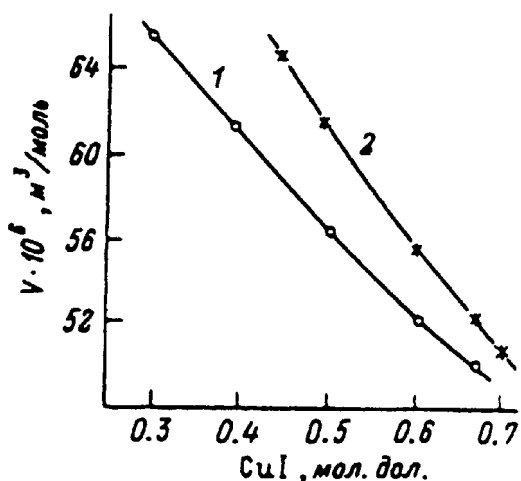


Рис. 7.9. Зависимость мольного объема стекол систем $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$, где $\text{A}=\text{S}$ (1), Se (2), от состава при $T=295\text{ K}$

CuI пропускают в области далее 20 мкм. По данным плотности стекол рассчитаны значения мольного объема. На рис. 7.9 показана зависимость мольного объема от состава, по характеру которой можно предположить, что в стеклах $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$, где $\text{A}=\text{S}, \text{Se}$, между $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3$ и CuI есть химическое взаимодействие. Анализ спектров ЭПР показал наличие в полученных стеклах широкой линии (60-70 Гс) с g -фактором около 2.02, характерной для меди в степени окисления +2. Концентрация таких центров в стеклах составляет $\sim 10^{17}-10^{18}\text{ см}^{-3}$. Следовательно, в синтезированных стеклах, видимо, существует равновесие валентных форм $\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu(II)}$, что наблюдается также в некоторых керамических, медьсодержащих системах, обладающих высокотем-

На рис. 7.8 приведены спектры пропускания синтезированных стекол, из которых можно заключить, что примесные полосы поглощения относятся к группам O-H (2.89 мкм), Sb-H (5.92 мкм), Se-O (13.67 мкм). Полосы в диапазоне $\sim 18\text{ мкм}$ можно предположительно отнести к группам Cu-O и/или Sb-O . Видно, что в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuI}$ образуются стекла, прозрачные до $\sim 14\text{ мкм}$, а образцы стекол в системе $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuI}$

пературной сверхпроводимостью. Конкретный анализ структурных образований или комплексов на основе стеклообразных халькогенидов, содержащих медь с переменной валентностью, требует дополнительного исследования и моделирования.

Результаты исследований стекол системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-TlI}$ показали, что интервал стеклообразования в системе $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{TlI})_x$ ограничивается значениями x в диапазоне $0.35 \leq x \leq 0.45$. Экспериментальные данные по плотности (ρ), температурам стеклования (T_g), кристаллизации ($T_{кр}$), показателю преломления (n) приведены в табл. 7.3.

Т а б л и ц а 7.3

Плотность, температуры стеклования и кристаллизации, показатель преломления стекол $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{TlI})_x$

x	ρ , г/см ³	T_g , К	$T_{кр}$, К	n (при $\lambda=1$ мкм)
0.35	4.92	470	560	2.76
0.40	4.99	475	570	2.93
0.45	5.12	475	565	3.07

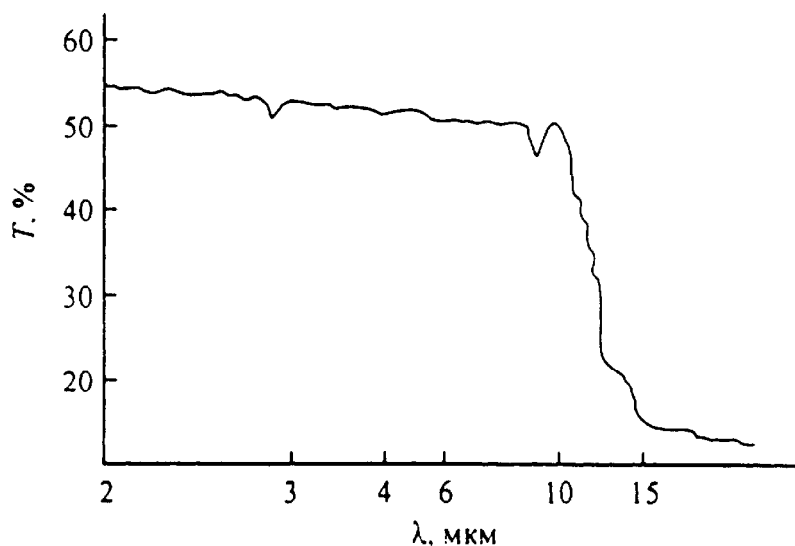


Рис. 7.10. Оптическое пропускание стекла состава $0.6\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 0.4\text{TlI}$.
Толщина 2.1 мм

Для примера на рис. 7.10 показано оптическое пропускание одного из составов данной системы. Высокие значения показателей преломления и пропускания стекол в ИК-области спектра свидетельствует о их перспективности для практического использования, в частности, при изготовлении про-

светляющей оптики, приборов, устройств и световодов для длинноволновой области.

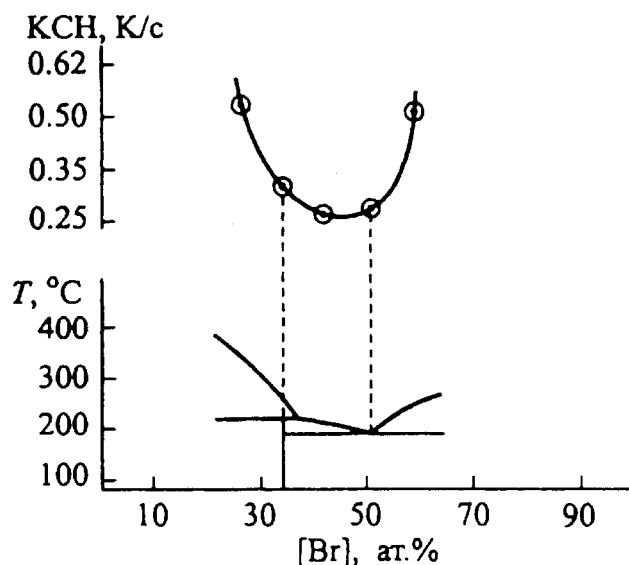


Рис. 7.11. Зависимость критической скорости нагревания от состава (а) и диаграмма состояния системы Te-Br (б)

Важными с научной и практической точек зрения являются полученные нами данные по неизотермической кристаллизации ХС, вообще, и ГХС, в частности. Покажем это на примере системы Te-Br по величинам критической скорости нагревания (КСН). Результаты измерения КСН стекол системы Te-Br представлены в табл. 7.4 и на рис. 7.11, а. Как видно из рис. 7.11, а, при увеличении концентраций Te и Br КСН возрастают, достигая максимальных

значений у стекол $Te_{45}Br_{55}$ и $Te_{75}Br_{25}$, составы которых определяют границу стеклообразования в системе Te-Br. Стекло Te_3Br_2 расположено в середине области стеклообразования вблизи состава эвтектики (рис. 7.11, б) и наиболее устойчиво к кристаллизации.

Т а б л и ц а 7.4

Температуры начала кристаллизации T_n и доли закристаллизованных объемов стекла T_3Br_2 при различных скоростях нагревания v

Скорость нагревания, v , К/с	T_n , К	Доля закристаллизованного объема
0.32	-	0
0.25	473 ± 5	0.12 ± 0.05
0.20	443 ± 5	0.80 ± 0.05
0.13	433 ± 5	0.98 ± 0.05

Согласно известным данным, кристаллические бромиды теллура $TeBr$, Te_3Br_2 и Te_2Br образуют цепи, в которых каждый второй атом Te в случае $TeBr$ и каждый третий в случае Te_3Br_2 связан с двумя атомами брома. Решетка Te_2Br содержит две параллельно связанные цепи теллура, в которых

один атом Te в первой цепи связан с атомом Te второй цепи, в то время как второй атом Te первой цепи связан с двумя атомами брома. При переходах $\text{TeBr} \rightarrow \text{Te}_3\text{Br}_2 \rightarrow \text{Te}_2\text{Br}$ координационное число Te возрастает от 4 до 8. Известно, что полупроводниковый характер проводимости халькогенидных стекол обусловлен сохранением преимущественно ковалентного типа химической связи и цепочечной структуры расплава, устойчивой в условиях большой подвижности структурных единиц жидкости.

Таким образом, уменьшение ковалентной составляющей химической связи расплавов Te-Br с ростом содержания Te объясняет изменение электропроводности от полупроводниковой до металлической и уменьшением устойчивости к кристаллизации.

Заключение и выводы

В результате разработанных оригинальных методов, устройств и подходов предварительно рассчитаны, получены и исследованы бром- и иодсодержащие халькогенидные стеклообразные материалы с перспективными, новыми и практически полезными свойствами: системы Ge-S-Br, Ge-Se-Br, Te-Br-I, Te-Br, $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$ (A=S, Se), Sb_2S_3 -III и другие. Вместе с фторсодержащими халькогенидными стеклами (системы Ga_2S_3 - GeS_2 -NaF, Ga_2S_3 - GeS_2 - PbF_2 и другие), полученные материалы составляют перспективную группу галогенсодержащих неупорядоченных материалов для различных областей науки и техники. В частности, оптические свойства иодсодержащих халькогенидных стекол показывают возможность их использования в качестве материалов для второго окна прозрачности атмосферы и дальше. Существование в исследуемых системах меди с переменной валентностью может послужить базой для дальнейших исследований, в частности по получению новых материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью.

8. ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рассмотрены возможности моделирования и последующего получения халькогенидных стекол, содержащих фуллерены, исследованы некоторые характеристики данного класса неупорядоченных материалов.

8.1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время исследованию фуллеренов и содержащих их материалов посвящено большое количество работ. Открытие в 1991 г. нанотрубок (или тубленов), состоящих из двух половинок фуллерена и цилиндра из шестиугольников, представляющего собой свернутый графитовый слой, еще более увеличило интерес к изучению углеродистых материалов с различной иерархией структур. Существенным стимулом для исследования фуллеренов послужило обнаружение у ряда их соединений с некоторыми металлами (фуллерениды) способности переходить в сверхпроводящее состояние при достижении соответствующего температурного порога T_c , характерного для других веществ различной химической природы.

Однако, несмотря на большое и все увеличивающееся количество публикаций по фуллеренам и их производным, практически отсутствуют работы по разработке общетеоретического фундаментального подхода к созданию материалов на основе фуллеренов, и, в частности, определению их места (ниши) среди других материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП). Известно, что эффективность использования различных материалов, в том числе и обладающих ВТСП, определяется как уровнем знаний о конкретных веществах, степенью их изученности, так и наличием общего концептуального подхода, единой теории и общих критериев для широкого класса материалов. Разработка такого подхода позволяет не только с единых позиций рассматривать и анализировать однотипные или близкие классы различных по составу известных материалов, но и дает возможность определять стратегию целенаправленного поиска новых материалов.

Однако большинство исследований и обзоров по фуллеренам и их производным, а также и материалам, проявляющим ВТСП, как правило посвящено изучению и обобщению результатов по отдельным свойствам или группам объектов. При этом заметно прослеживается «физический» или «химический» уклон в подаче и анализе результатов.

В химическом блоке по исследованию фуллеренов и их производных можно выделить разделы, посвященные:

- эндоэдральным комплексам фуллеренов;
- химическим свойствам фуллеренов и их производных;
- взаимодействию фуллеренов с металлами;
- процессам окисления и реакциям с кислотами Льюиса;
- взаимодействию со свободными радикалами;

- изучению фуллеренов как лигандов;
- исследованию нанотрубок или тубленов и другие.

Отдельные работы посвящены исследованию взаимодействия катионрадикалов типа C_{60}^+ , C_{60}^{2+} , C_{60}^{3+} с водой, спиртами, эфирами, изучению растворения фуллеренов в органических растворителях, адсорбционным свойствам фуллеренсодержащих материалов, исследованию комплексов с фуллеренами типа гость-хозяин и другим. Большая группа работ посвящена получению фуллеренов и содержащих их материалов.

В целом, анализ работ по физико-химии фуллеренов и их производным показывает, что они большей частью направлены на изучение взаимодействия фуллеренов с ограниченным числом металлов или с органическими соединениями различного состава. Общего подхода к фуллеренсодержащим материалам, в том числе к ВТСП материалам на их основе, пока не создано, хотя по отдельным разделам имеются заметные успехи.

С другой стороны, исследования в области некристаллических материалов занимают в настоящее время одно из центральных мест в физике и химии твердого тела. Интерес к данным материалам обусловлен, с одной стороны, присущими им специфическими свойствами (вариабельность состава, технологичность, устойчивость в различных средах и т.д.), способствующими их широкому практическому применению, с другой – важностью исследованию некристаллических материалов для развития фундаментальной науки.

Прогресс в данной области зависит от многих факторов, в частности, от физико-химических исследований стекол, которые относятся к классу некристаллических материалов. Для понимания природы стеклообразного состояния важно выяснить, в какой мере справедлива точка зрения, согласно которой все вещества, за исключением гелия, можно в принципе получить в стеклообразном состоянии. В плане экспериментальной проверки этой гипотезы особого внимания заслуживают данные о синтезе стекол, содержащих какие-то необычные компоненты. К таким компонентам относятся, в частности, фуллерены.

8.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ФУЛЛЕРЕНОВ

Стеклообразные материалы на основе халькогенов и халькогенидов известны уже достаточно давно. С другой стороны, имеются данные о суще-

ствовании стеклообразной формы на основе фуллерена C₆₀. Учитывая возможное расширение областей применения новых материалов на основе халькогенидных стекол и фуллеренов, в частности, как матриц для создания на их основе высокотемпературных сверхпроводящих составов, с научной и практической точек зрения представляло интерес исследовать возможности получения фуллеренсодержащих халькогенидных материалов, установить определенную корреляцию между сверхпроводимостью и составом веществ.

Любое основное свойство вещества, в конечном итоге, определяется электронной структурой его компонентов и природой их химического взаимодействия. В свою очередь, электронная структура атомов задается зарядом ядра (Z), от которого также зависит местоположение химического элемента в Периодической системе и соответствующий набор квантовых чисел валентных электронов. Следовательно, определив характер изменения указанных характеристик, находящихся во взаимосвязи с составом вещества, в зависимости от заряда ядра усредненного атома (\bar{Z}) или какой-либо другой надежно установленной числовой величины, например, числа электронов вещества (N_e), можно подойти к разрешению поставленного выше вопроса.

Было установлено, что соотношение вида

$$G_T = \frac{\bar{n} \cdot \bar{K}}{\bar{Z}} \quad (8.1)$$

может характеризовать способность расплава вещества к стеклообразованию при его самопроизвольном охлаждении. В (8.1) G_T – стеклообразующая способность расплава, \bar{n} и \bar{Z} – вклады главных квантовых чисел валентных электронов и зарядовых чисел ядер компонентов расплава, соответственно, \bar{K} – средняя жесткость электронного каркаса химических связей (ЭКХИС).

В общем случае суммарная величина \bar{K} складывается из нескольких составляющих. Дальнейшие исследования показали перспективность такого качественного подхода к оценке возможности получения ряда новых составов стеклообразных материалов, проведя предварительные расчеты их стеклообразующей способности.

Используя соотношение, аналогичное (8.1):

$$S = \frac{\bar{n}_s \cdot \bar{K}_s}{\bar{Z}_s}, \quad (8.2)$$

где параметры \bar{n}_S , \bar{K}_S и \bar{Z}_S относятся к веществам, переходящим в сверхпроводящее состояние выше определенной температуры T_c , а S – способность вещества переходить в сверхпроводящее состояние, мы проанализировали основные исследованные материалы самого различного состава (металлы, интерметаллиды, оксиды, халькогениды, фуллерениды), способные переходить в сверхпроводящее состояние при температурах, близких к 0 К, или при более высоких температурах (см. табл. 8.1).

Т а б л и ц а 8.1

Расчетные характеристики веществ, способных переходить в сверхпроводящее состояние при достижении соответствующей температуры перехода T_c , К

Состав	\bar{K}_S	\bar{n}_S	\bar{Z}_S	S	T_c
1	2	3	4	5	6
Pb	1,198	6,0	82	0,088	7,2
W	1,183	6,0	74	0,096	0,01
Ta	1,737	6,0	73	0,143	4,5
Re ₂ Si	1,572	4,333	54,667	0,125	3,8
Sn	1,141	5,0	50	0,114	3,7
Nb ₃ Sn	1,503	4,25	43,25	0,148	18,0
Pb _{1,14} Se _{1,14} Nb ₂ Se ₄	1,335	4,396	42,300	0,139	3,4
GeTe	1,144	4,5	42	0,123	0,17
URu ₂ Si ₂	1,33	4,367	41,6	0,140	1,3
Nb	1,099	5	41,0	0,134	9,25
Pb _{1,14} Nb ₃ Se _{7,14}	1,348	4,355	40,713	0,144	4,8
Nb ₃ Ge	1,225	4,75	38,75	0,150	23
LaMo ₆ Se ₈	1,265	4,133	38,733	0,135	11
(Nb ₃ Al) ₄ Nb ₃ Ge	1,070	4,55	34,95	0,139	20
PbMo _{5,1} S ₆	1,202	4,091	32,413	0,152	15
Tl ₂ Ag ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	1,160	3,859	31,741	0,141	117
UNi ₂ Al ₃	1,661	3,333	31,167	0,178	1
PbMo ₆ S ₈	1,152	3,975	30,8	0,149	14
Zn	1,069	4	30	0,143	0,88
Ba _{0,6} K _{0,4} BiO ₃	1,508	3,44	29,64	0,178	105
CeCu ₂ Si ₂	1,714	3,4	28,8	0,202	0,6
BiBa _{0,6} K _{0,4} BiO ₃	1,247	3,867	28,355	0,170	32
Tl ₂ CaBa ₂ Cu ₂ O ₈	1,387	3,467	27,733	0,173	107,11
Bi ₂ Sr _{1,3} Ca _{0,7} CuO _{6,2}	1,398	3,351	27,5	0,170	87

TlBa _{1,6} La _{2,4} Cu ₂ O ₉	1,335	3,218	27,338	0,157	42
La ₂ Ni ₅ C ₃	1,397	3,8	27,2	0,195	1,8
Bi ₃ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₇	1,344	3,647	26,588	0,184	110,5
Bi _{1,4} Pb _{0,6} Ca ₂ Sr ₂ Cu ₃ O ₇	1,255	3,500	26,525	0,166	110
Sm _{1,83} Cl _{0,17} CuO ₄	1,238	3,429	26,331	0,161	20
Nd ₂ CuO _{3,8} F _{0,2}	1,202	3,619	25,886	0,168	27
Nd _{1,86} Ce _{0,14} CuO ₄	1,234	3,429	25,8	0,164	20
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	1,378	3,333	25,6	0,179	80
Bi _{1,5} Pb _{0,5} Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	1,440	3,297	25,567	0,186	85
Bi _{1,6} Pb _{0,4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	1,295	3,412	25,447	0,174	113
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8,16}	1,379	3,310	25,414	0,179	91
Bi _{1,85} Pb _{0,15} Sr ₂ CaCu ₂ O _{8,18}	1,357	3,303	25,381	0,177	88
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	1,373	3,318	25,316	0,183	121
V ₃ Ga	1,067	4,0	25,000	0,171	14,5
La _{1,88} Sr _{0,12} CuO ₄	1,523	3,314	24,674	0,205	20
La _{1,8} Sr _{0,12} CuO ₄	1,234	3,301	24,457	0,167	32
NdBa ₂ Cu ₃ O ₇	1,329	3,604	24,231	0,198	92
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	1,359	3,263	23,632	0,188	109,5
Bi _{1,6} Pb _{0,4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	1,360	3,253	23,53	0,187	108
Bi _{1,5} Pb _{0,5} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	1,361	3,462	23,605	0,200	108
Y _{0,7} Ca _{0,3} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,02}	1,351	3,370	23,333	0,195	35
Tl _{0,5} Pb _{0,5} Sr ₂ Ca _{0,8} Er _{0,2} Cu ₂ O ₇	1,4	3,198	23,161	0,193	115
YBa ₂ (Cu _{0,99} Fe _{0,01}) ₃ O _{6,55}	1,379	3,316	23,132	0,198	60
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,6}	1,380	3,315	23,079	0,198	53
Tl _{0,5} Pb _{0,5} Sr ₂ Ca _{0,8} Y _{0,2} Cu ₂ O ₇	1,399	3,203	22,715	0,197	107
YBa ₂ Cu _{2,82} Ga _{0,18} O ₇	1,411	3,255	22,643	0,203	70
YBa ₂ Cu _{2,7} Zn _{0,3} O ₇	1,420	3,234	22,638	0,203	79
YBa ₂ Cu _{2,85} Zn _{0,15} O ₇	1,403	3,249	22,627	0,202	59
YBa ₂ Cu _{2,86} Zn _{0,14} O ₇	1,401	3,249	22,620	0,201	68
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	1,418	3,349	22,615	0,204	77
YBa ₂ Cu _{2,7} Fe _{0,3} O _{6,9}	1,397	3,249	22,608	0,201	90
Y _{0,7} Ca _{0,3} Ba ₂ Cu ₃ O _{6,85}	1,39	3,258	22,342	0,202	88
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,5}	1,337	3,333	22,279	0,200	54
NbS ₃	1,405	3,25	22,25	0,205	2
YBa ₂ Cu _{2,7} Al _{0,3} O _{7,07}	1,334	3,225	22,246	0,206	98
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	1,354	3,215	22,067	0,197	75
Tl _{0,5} Pb _{0,5} Sr _{0,8} Ba _{0,2} CaCu ₂ O ₇	1,410	3,055	21,425	0,201	90
La _{1,87} Ca _{1,13} Cu ₂ O ₆	1,274	3,099	21,381	0,185	50
Tl _{0,5} Pb _{0,5} Sr _{0,5} Ba _{0,5} Ca ₂ Cu ₃ O ₉	1,387	3,025	20,469	0,205	110

$\text{YBaCu}_{2,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}_7$	1,290	2,975	19,823	0,194	67
SrTiO_3	1,45	2,9	16,8	0,250	0,4
$\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$	1,486	2,5	13,857	0,268	11,7
Al	1,508	3	13	0,348	1,2
$\text{K}_3\text{Tl}_{45}\text{C}_{60}$	2,005	2,356	11,578	0,408	17,6
Rb_3C_{60}	1,487	2,143	7,476	0,570	28
$\text{Cu}_{1,5}\text{C}_{60}$	2,036	2,037	6,561	0,632	-

При расчете численных значений \bar{K} были учтены только основные вклады в жесткость ЭКХИС, так как остальные вклады в этих сверхпроводниках равны нулю.

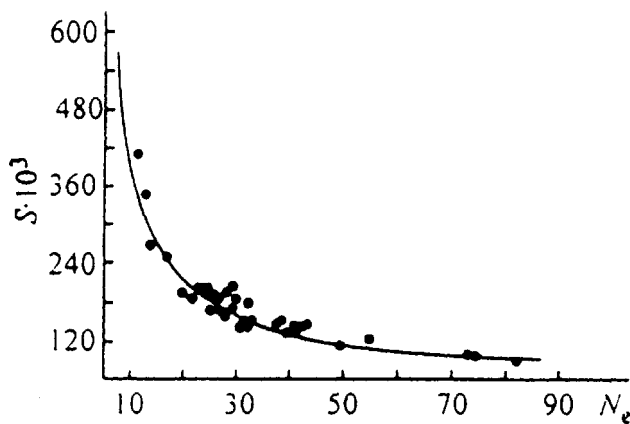


Рис. 8.1. Способность вещества переходить в сверхпроводящее состояние (S) в зависимости от общего числа электронов в усредненном атоме (N_e)

высоких температурах. На рис. 8.1 представлен график такой зависимости, из которого следует, что практически все вещества, рассмотренные в данной работе, по своей способности переходить в сверхпроводящее состояние располагаются на одной плавной кривой. Сравнение ее с аналогичной кривой, описывающей стеклообразующую способность расплавов, показывает, что последняя лежит ниже кривой для веществ, способных переходить в сверхпроводящее состояние. Это позволяет высказать следующие предположения.

1. Большая часть веществ, способных переходить в стеклообразное состояние при самопроизвольном охлаждении расплавов (скорость охлаждения <100 К/с), не может быть сверхпроводниками. Возможным исключением могут быть простые тела и химические соединения постоянного и переменного составов, зарядовое число «усредненного» атома (расчет по мольной

Далее необходимо было установить зависимость S – функции от общего числа электронов атомов вещества (N_e) $A_xB_yC_z\dots$, где A, B, C и т.д. – символы химических элементов, а x, y, z – их индексы в соединении. Установление такой зависимости дает возможность ориентации в поиске новых веществ, способных переходить в сверхпроводящее состояние как при низких, так и при

доле) которых находится примерно в пределах $\bar{Z} = 20 \div 30$ единиц. Следует отметить, что о возможности сверхпроводимости в халькогенидных стеклах указывал Н. Мотт.

2. Основная часть веществ, способных переходить в сверхпроводящее состояние, не могут застывать в виде стекла при охлаждении их расплавов со скоростью охлаждения < 100 К/с. Исключение могут составить сверхпроводники с зарядом усредненного атома $\bar{Z} = 20 \div 30$.

3. Из анализа данных табл. 8.1 и рис. 8.1 следует, что наиболее подходящими халькогенидными стеклообразными матрицами для введения в них фуллеренов будет селен, системы на его основе, а также тройные и более сложные системы на основе Se, S, P, As и некоторых металлов, у которых зарядовое число усредненного атома близко к диапазону $20 \div 30$.

4. Оценочные расчеты S также показали, что для получения стеклообразных составов количество фуллеренов в матрицах халькогенидов не могло быть большим. При этом скорость охлаждения расплавов должна быть больше 100 К/с. Имеющиеся к тому времени экспериментальные данные по введению предварительно обработанных шунгитов в состав халькогенидных стекол в определенной степени подтверждали высказанные положения.

Исходя из вышеизложенного, для изучения возможности ввода фуллеренов в халькогенидные стекла в качестве эталонной основы (матрицы) был выбран селен, а также стеклообразные составы систем P-Se, As-P-Se, Ag-As-S. Выбор методики и режима синтеза определялся рядом моментов, о которых будет сказано ниже. Напомним, что классический метод получения стекла заключается в неравновесном охлаждении расплава, который первоначально был приведен в состояние термодинамического равновесия при достаточно высокой температуре синтеза T_s . Определение величины температуры T_s и минимального времени выдержки расплава при данной температуре является важной экспериментальной задачей. Однако существуют стекла, которые в принципе нельзя получить классическим методом, и это не только стеклообразные кристаллы, для которых стеклообразная фаза получается путем охлаждения соответствующего кристалла. Приведение расплава в состояние термодинамического равновесия как раз и препятствует получению некоторых стеклообразных материалов. В частности, такая ситуация характерна для стеклообразных материалов, содержащих фуллерены, впервые синтезированных в 1993 г.

Как известно, фуллерены представляют собой большие сферические молекулы, построенные из атомов углерода. Наиболее устойчивой из них является молекула C_{60} , представляющая собой сферическое молекулярное образование в форме усеченного икосаэдра. По форме молекула C_{60} напоминает поверхность футбольного мяча и построена из связанных по ребрам пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов), причем каждый пентагон окружен только гексагонами. Диаметр молекулы C_{60} равен 7.2 \AA . Фуллерены могут быть получены, в частности, при испарении графита по специальной методике. Разумеется, столь экзотические молекулы, как C_{60} и C_{70} , составляют небольшую долю в парах графита, состоящих в основном из малоатомных кластеров, преимущественно из C_2 . Это неудивительно, поскольку самопроизвольное образование достаточно сложных молекул C_{60} и C_{70} маловероятно, а их распад, как правило, необратим. В связи с этим расплавы, содержащие заметную долю фуллеренов, обычно являются термодинамически неравновесными.

Так как фуллерены могут сохраниться в термодинамически неравновесных расплавах лишь при относительно низких температурах, то стеклообразные материалы, содержащие фуллерены, можно надеяться получить путем достаточно быстрого охлаждения таких расплавов. По сравнению со стеклами, полученными классическим методом быстрого охлаждения равновесного расплава, данные материалы характеризуются пониженной конфигурационной энтропией. Поскольку взаимное расположение атомных ядер в конечном счете определяет большинство свойств любой конденсированной системы, то первостепенным является вопрос о соотношении структуры \mathbf{R} и параметров перехода в сверхпроводящее состояние. Спрашивается, можно ли при неизменном химическом составе за счет варьирования ее структуры \mathbf{R} повысить критическую температуру $T_c(\mathbf{R})$ сверхпроводящего фазового перехода? Какова та структура \mathbf{R}^{\max} , которой отвечает абсолютный максимум

$$T_c^{(\max)} \equiv T_c(R^{(\max)}) = \max_{\{R\}} T_c(R) \quad (8.3)$$

функции $T_c(\mathbf{R})$.

В ряде работ была показана возможность выделения в конденсированных системах специфических ансамблей структур с пониженной конфигурационной энтропией. Системы со структурами из этих ансамблей можно назвать системами с пониженной конфигурационной энтропией. Здесь имеется в виду априорная (до получения какой-либо из рассматриваемых систем) конфигурационная энтропия, определяемая вероятностями реализации

структуры, характеризующими некоторый статистический ансамбль структур.

К системам с пониженной конфигурационной энтропией относятся, в частности, неупорядоченные микронеоднородные материалы с относительно большими значениями длины неоднородности λ . Так, для стекол, содержащих шунгиты с добавками фуллеренов и фуллеренидов, величина λ превышает 100 \AA . Как было установлено, в данных структурно-неоднородных материалах имеются сверхпроводящие фрагменты, для которых T_c находится в диапазоне 70-100 К в зависимости от состава.

В рамках развиваемого подхода становится понятным, почему высокотемпературная сверхпроводимость была открыта именно в структурно-неоднородных материалах – металлооксидных керамиках. По всей видимости, справедлива следующая гипотеза. Большинство высокотемпературных сверхпроводников являются структурно-неоднородными материалами с пониженной конфигурационной энтропией и относительно большими значениями длины неоднородности $\lambda(\mathbf{R})$ (рис. 8.2).

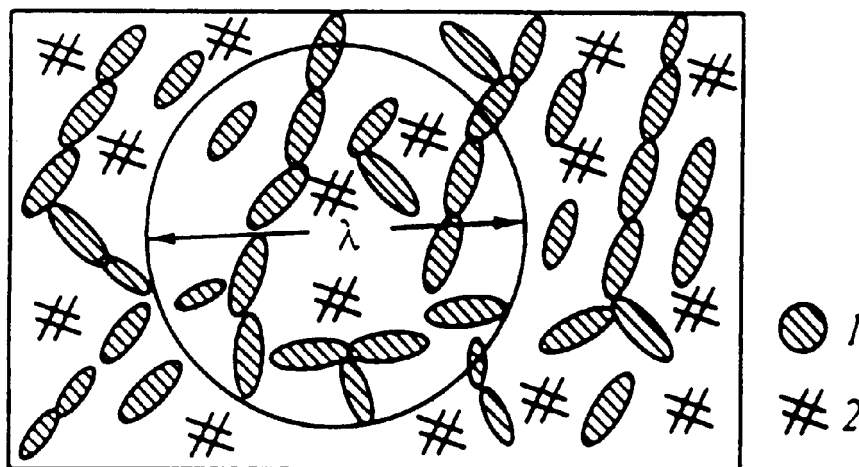


Рис. 8.2. Адиабатический электронный терм $U_m(\mathbf{R})$ системы из m атомов ($m \gg 1$). Рисунок условен, поскольку функция $U_m(\mathbf{R})$ зависит от большого числа аргументов $\mathbf{R}=(r_1, r_2, \dots, r_m)$. Так, минимумы потенциала $U_m(\mathbf{R})$, вообще говоря, не лежат в одной плоскости или на одной прямой, поэтому конфигурационные координаты не изображены

Именно за счет неоднородностей можно повысить величину критической температуры T_c . Микроскопические механизмы такого повышения различны. Так, за счет создания неоднородностей (рис. 8.2) можно повысить частоты локализованных в них атомных колебаний. Это способствует увеличению значений T_c , отвечающих данным неоднородностям. Кроме того, как

показали наши исследования, за счет увеличения концентрации определенного рода неоднородностей можно в ряде случаев также рассчитывать на увеличение значений T_c .

Исходя из изложенного, следует, что фуллерены типа C_{60} , C_{70} и т. д. должны приводить к снижению структурного беспорядка всей системы, содержащей фуллерены, т. е. к снижению величины конфигурационной энтропии.

Разумеется, чтобы сохранить фуллерены в расплаве при синтезе требуются не только сравнительно низкие температуры. Важно также, чтобы химическое взаимодействие с другими компонентами не разрушало их. К сожалению, химия фуллеренов в настоящее время изучена еще недостаточно полно. В большинстве известных до сих пор химических реакций принимают участие только химические связи, которые разделяют в C_{60} два соседних гексагона. Как правило, получаются смеси продуктов, поскольку возможны многократные присоединения. Последнее свидетельствует в пользу реализации альтернативных вариантов вхождения фрагментов (осколков) фуллеренов в конденсированные матрицы.

Согласно квантовомеханическим расчетам, при присоединении к молекуле C_{60} одного или двух электронов энергия всей системы понижается соответственно на 0,92 и 3,6 эВ, поэтому многие металлы и их соли могут служить донорами электронов для фуллеренов. Так, легко происходит перенос электрона от атомов щелочных металлов к C_{60} . Для фуллеренидов рубидия, калия и цезия M_3C_{60} характерны металлическая проводимость и сверхпроводимость при низких температурах. К снижению проводимости приводит отклонение от состава M_3C_{60} как в сторону большего, так и меньшего содержания щелочного металла.

Будучи акцепторами, молекулы C_{60} образуют с электронными донорами в зависимости от силы последних либо комплексы с переносом заряда, либо ионрадикальные соли. Некоторые из них обладают ферромагнетизмом или сверхпроводимостью. Спецификой молекулы C_{60} как акцептора является ее сферическая форма и сравнительно высокие отрицательные потенциалы восстановления. Данное обстоятельство определяет относительно низкую стабильность фуллеренидов на воздухе.

Критерии выбора доноров для молекулы C_{60} еще не определены окончательно. Считается, что важным элементом структуры донорной молекулы в качестве компонента комплекса с переносом заряда является ее конфигурационная гибкость. Доноры, способные менять свою конфигурацию,

подстраиваясь под достаточно жесткую сферичную форму молекулы C_{60} , представляются предпочтительными для образования достаточно устойчивых комплексов с переносом заряда. К таким донорам, в частности, относятся молекулы халькогенов, в частности молекулы серы S_8 . На их основе был синтезирован комплекс $C_{60} \cdot 2S_8$. Можно сказать, что сера является достаточно универсальным донором для фуллеренов.

Разумно предположить, что не только сера, но и другие халькогены (селен, теллур) образуют с C_{60} комплексы с переносом заряда, поэтому фуллерены могут до определенных концентраций входить в сетку (структуру) некоторых халькогенидных стекол. Об этом свидетельствую и данные рис. 8.1, о которых шла речь выше.

8.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для синтеза стеклообразных фуллеренсодержащих материалов за основу был взят температурный режим синтеза, разработанный для получения стекол, содержащих шунгиты Карелии. Синтез проводился в вакуумированных (10^{-5} тор) кварцевых ампулах, предварительно тщательно промытых и высушенных при температуре $150^\circ C$. Ампулы, содержащие 2 г исходных материалов, выдерживались в печи при температуре $800^\circ C$ в течение 2-3 ч. Для лучшей гомогенизации расплавов при синтезе применялось перемешивание за счет вращения ампул. Для каждого состава проводилось несколько параллельных плавок. Все измерения выполнялись не менее, чем на двух образцах из параллельных плавок. Критериями стеклообразного состояния служили наличие раковистого излома, отсутствие линий на дебаеграммах и отсутствие неоднородностей при просмотре в инфракрасном микроскопе МИК-1.

Были синтезированы фуллеренсодержащие стеклообразные материалы на основе систем $Se-C_{60}$, $P-Se-C_{60}$, $As-P-S-C_{60}$, $Ag-As-S-C_{60}$. Отметим, что одним из основных критериев выбора халькогенидных матриц для ввода в них фуллеренов служила их способность быть донорами для последних, а также конфигурационная гибкость и разнообразие структурных образований. Так, например, стеклообразный селен имеет достаточно лабильный полимерный каркас на основе ковалентно-связанных структурных единиц $SeSe_{2/2}$, способный подстраиваться под жесткую структуру фуллеренов. Матрицы на основе P-S и P-Se не только могут быть донорами для фуллеренов, но и характеризуются большим разнообразием пространственных группировок, что облегчает возможность встраивания фуллеренов в структурную сетку (матрицу) стеклообразного сплава. Выбор металлов в составе стеклообразных

матриц определялся способностью таких систем образовывать структурно-неоднородные стекла.

В качестве исходных фуллеренов использовалась смесь C_{60} (96%) и C_{70} (4%). Во всех исследованных системах введение фуллеренов до 2 мас. % сохраняло стеклообразное состояние исходных матриц. При содержании фуллеренов более 2 мас. % получились стеклокристаллы.

Для доказательства сохранения фуллеренов после синтеза были сняты масс-спектры полученных стеклообразных образцов. Масс-спектрометрические исследования проводились с использованием времяпролетного масс-спектрометра типа масс-рефлектор с разрешающей способностью на половине высоты пика в области массового числа 500 а.е.м., равной 5000. Типичные результаты масс-спектрометрического исследования образцов фуллеренсодержащих халькогенидных стеклообразных материалов представлены на рис. 8.3. Наличие в масс-спектрах линий, отвечающих фуллеренам, наглядно свидетельствует о сохранении структуры последних при использованных нами режимах синтеза.

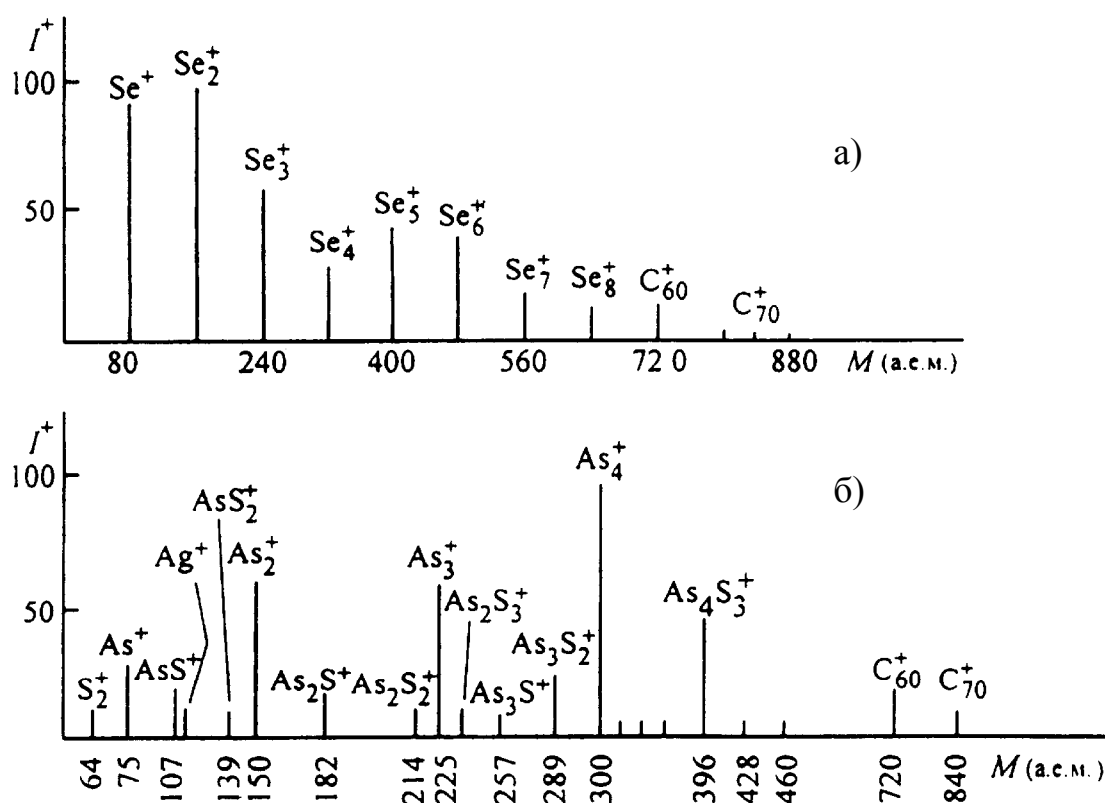


Рис. 8.3. Один из вариантов строения структурно-неоднородного сверхпроводника: а) – сверхпроводящие фрагменты, б) – фрагменты атомной сетки

Некоторые физико-химические свойства полученных стеклообразных материалов представлены в табл. 8.2. Плотность образцов ρ измерялась методом гидростатического взвешивания в толуоле, микротвердость на приборе ПМТ-3. Электропроводность образцов измерялась двухзондовым методом в интервале температур 20-100 °С, погрешность определения $\lg\sigma$ не превышала 0.1 порядка. Температура стеклования T_g регистрировалась по точке перегиба зависимости электропроводности от температуры в условиях постоянного сжатия образца между электродами.

Т а б л и ц а 8.2

Физико-химические характеристики фуллеренсодержащих стеклообразных материалов

Система	Состав исходной матрицы	Содержание C_{60} , мас. %	ρ , г/см ³	H, кг/мм ²	$-\lg\sigma_{20}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Характер проводимости
Se- C_{60}	Se	0,9	4,27	42	12,7	Электронная
	Se	2,0	4,21	45	10,8	#
P-Se- C_{60}	P ₂ Se ₅	2,0	3,80	56	>12	#
	P ₂ Se ₅ +0,1Fe	2,0	3,63	51	>12	#
As-P-Se- C_{60}	AsP ₃ S ₁₀	2,0	4,09	76	>12	#
Ag-As-S- C_{60}	Ag ₃ AsS ₃	2,0	5,75	62	6-7	Ионная

Анализ полученных результатов показывает, что наибольшие изменения структуры и свойств после введения фуллеренов наблюдаются для образцов на основе селена. Об этом свидетельствуют и данные табл. 8.3.

Т а б л и ц а 8.3

Параметры стеклообразных материалов на основе селена

Состав	T_g , К	$-\lg\sigma_{20}$	$-\lg\sigma_{T_g}$	E_0 , ЭВ	$\lg\sigma_0$	Примечание
Se	314	13,8	11,0	0,90	4,0	Данные
Se+0,9 мас.% C_{60}	333	12,7	10,4	0,95	3,7	$T < T_g$
				0,50	3,2	$T > T_g$
Se+2,0 мас.% C_{60}	338	10,8	10,7	1,15	6,8	$T < T_g$

Результаты изучения полированных поверхностей синтезированных сплавов с помощью металл-микроскопа показали, что наиболее однородными являются образцы на основе селена. Для них также наблюдается повышение микротвердости и существенно возрастание температуры стеклования.

Вероятно, в этой системе более всего проявляется химическое взаимодействие углеродных кластеров с селеном, приводящее к упрочнению структуры сплавов. Температурная зависимость электропроводности имеет хорошо выраженный экспоненциальный характер как при $T < T_g$, так и в интервале стеклования (рис. 8.4). Наблюдаемые различия в энергии активации до и после T_g свидетельствуют о структурных превращениях, происходящих в сетке стекла. Следует отметить, что наличие двух характерных областей с различными энергиями активации проводимости наблюдались и в пленках на основе C_{60} .

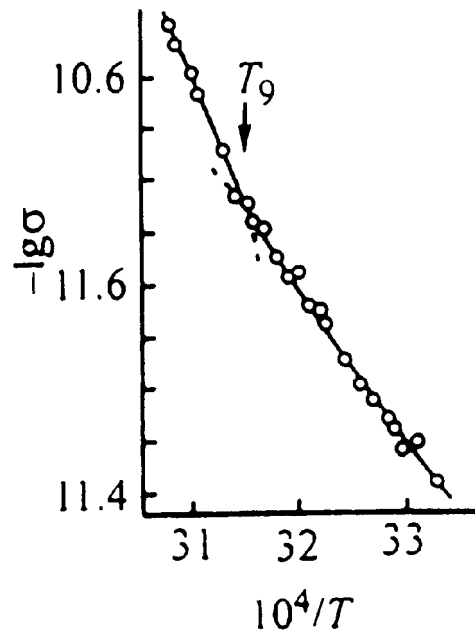


Рис. 8.4. Температурная зависимость электропроводности стеклообразного селена, содержащего 0.9 мас. % C_{60}

Как уже отмечалось раньше, вопрос о стеклообразовании в системе $Se-C_{60}$ и других халькогенидных системах с фуллеренами далеко не тривиален. С одной стороны, стеклообразный селен – это классическое стекло, получаемое путем быстрого охлаждения равновесного расплава, с другой – стеклообразная фаза C_{60} является примером неклассического стекла. Она получается путем неравновесного охлаждения кристалла C_{60} от 300 до 15 К, соответствующая температура T_g равна 90 К.

Таким образом, не только способ получения определяет природу стеклообразного состояния. Вот почему столь важно на микроскопическом уровне понять, что объединяет рассматриваемые случаи (в частности, стеклование Se и стеклование C_{60}). Определенной базой для рассмотрения этих вопросов может быть ряд работ. Остановимся лишь на некоторых следствиях, вытекающих из них.

В зависимости от термической предыстории получения стекла система «падает» либо в одну, либо в другую, либо в третью и т.д. потенциальную яму. Иначе говоря, фиксируя химический состав, можно в принципе получить практически бесконечное число различных стеклообразных материалов. Большинство из этих стекол по свойствам близки друг к другу, поскольку близки их структуры.

Свойства классических стекол определяются потенциальными ямами, совпадающими или близкими к тем, которые характерны для расплава. Но имеется также экспоненциально много потенциальных ям, группирующихся вокруг потенциальной ямы идеального кристалла. В них локализовано достаточно много стационарных квантовых состояний. Для ансамбля данных состояний можно ввести величину ϵ_{cr} , аналогичную ϵ_g .

Для кристалла C_{60} энергии ϵ_{cr} отвечает температура порядка 90К. Иначе говоря, если энергия кристалла больше ϵ_{cr} , то достаточно быстро происходят переходы между различными состояниями рассматриваемого ансамбля, в результате которых устанавливается равновесие. Если энергия меньше ϵ_{cr} , то такие переходы заморожены. Таким образом, микроскопические механизмы стеклования Se и C_{60} подобны. Различия состоят лишь в том, что данные механизмы реализуются в разных ансамблях стационарных квантовых состояний, которые кардинально отличаются друг от друга.

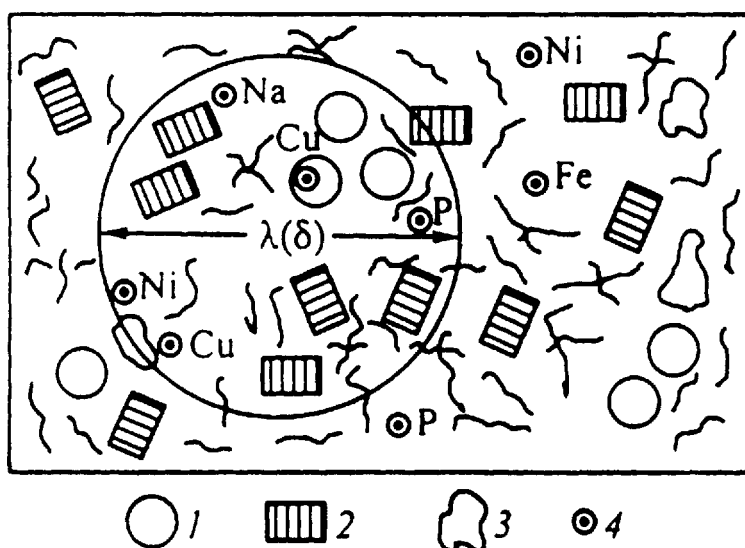


Рис. 8.5. Селеноуглеродные матрицы, содержащие фуллерены. 1 – молекулы фуллерена, 2 – фрагмент графита, 3 – цепочка селена, 4 – атомы примесей

Разумеется, среди экспоненциально большого количества потенциальных ям немало таких, которым отвечают неоднородные структуры. Скорее всего фуллерены расположены в матрицах на основе халькогенидных стекол не статистически равномерно. Молекулы фуллеренов образуют своеобразные кластеры (рис. 8.5). В пользу этого свидетельствуют наличие отмеченных выше сверхпроводящих фрагментов и отсутствие сквозной сверхпроводимости (см. рис. 8.2). Конечно, размеры кластеров гораздо меньше размеров (порядка 10^{-3} см) исходных частиц навески. Если бы последние сохраня-

лись в синтезированных сплавах, то их можно было бы обнаружить с помощью инфракрасного микроскопа.

Количественно степень неоднородности системы можно охарактеризовать значением величины $\lambda(\delta)$. Длина $\lambda(\delta)$ равна диаметру сферы минимальных размеров (рис. 8.5), которая выделяет независимо от ее положения внутри макрообразца одинаковые (с точностью до относительной флуктуации δ) области. Под одинаковостью подразумевается не обязательно тождественность, достаточно близость ряда интегральных характеристик областей, таких как дипольный момент, поляризуемость, суммарный химический состав и т. д. Иначе говоря, области диаметром $\lambda(\delta)$, хотя и отличаются, как правило, друг от друга порядком сочленения составляющих их фрагментов, но все же очень схожи между собой.

Достаточно приближенно порядок величины $\lambda(\delta)$ можно оценить с помощью простой формулы:

$$\lambda(\delta) \approx \frac{D}{\delta^{2/3} \min n_i^{1/3}}, \quad (8.4)$$

где D – диаметр шара, объем которого равен среднему объему приходящемуся в системе на один атом; n_i – относительная концентрация атомов вида i . Согласно (8.4), для синтезированных нами сплавов порядок величины $\lambda(0,01)$ составляет 100 \AA . Именно фрагменты такого диаметра содержат информацию о большинстве свойств рассматриваемых материалов. Этого нельзя, очевидно, сказать о фрагментах, размеры которых не превышают 10 \AA , поскольку по порядку величины диаметр одной молекулы фуллерена составляет $\sim 10 \text{ \AA}$.

Исследования стекол, содержащих фуллерены, как и самих фуллеренов, еще находятся на начальном этапе. В связи с этим трудно делать какие-либо прогнозы, но, на наш взгляд, данные исследования имеют не только научное, но и прикладное значение. В этом плане достаточно напомнить, что уже исследованные составы неупорядоченных материалов с фуллеренами обладают рядом нетривиальных свойств, в том числе, высокотемпературной сверхпроводимостью. Для ее изучения в подобного типа материалах перспективен метод микроволнового поглощения в нулевом магнитном поле, примененный нами для исследования селена с добавками шунгита.

Для получения образцов указанных материалов из природных шунгитов были использованы только стекловидные образования, содержащие по данным спектрального анализа не менее 90% углерода по составу. Синтез

образцов проводился в вакуумированных кварцевых ампулах по методике описанной в разделе 5 из элементарного селена и мелкодисперсионных образований шунгита. Концентрация последнего составляла 0.9 и 9 мас. %.

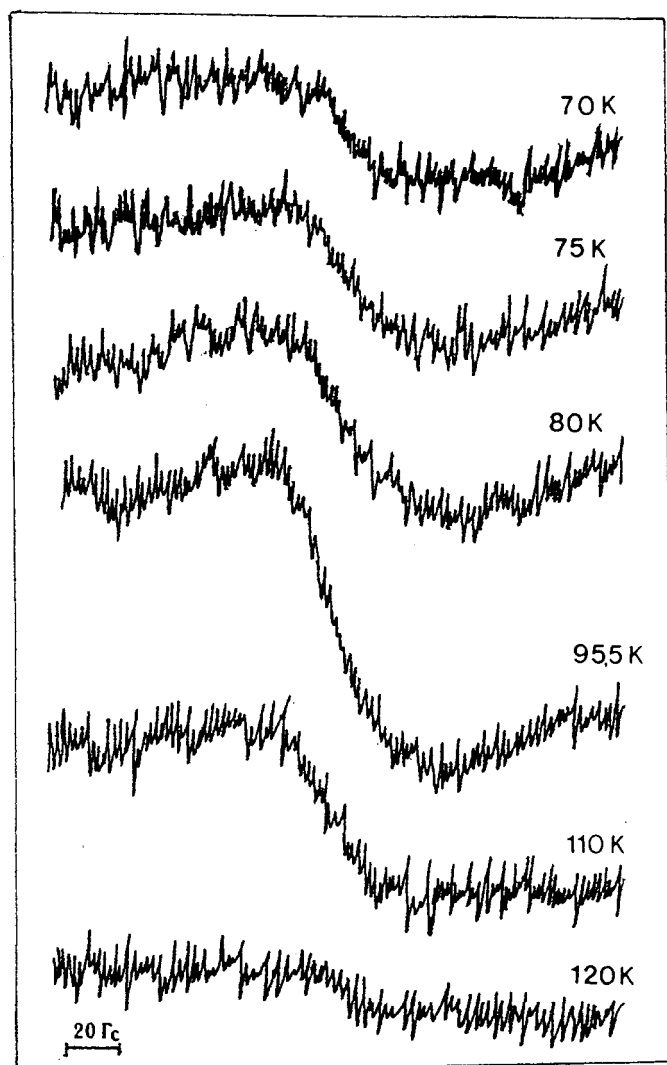


Рис. 8.6. Образцы спектров поглощения в слабых полях для стеклокристаллических образцов селена с 9 мас. % шунгита

Отметим, что стекловидные шунгиты обладают высокой проводимостью. Для сравнения были получены образцы селена, модифицированные углеродом в виде графита в таких же концентрациях, а также образцы стеклообразного углерода. Анализ полученных после синтеза образцов показал, что при концентрации 0.9 мас. % шунгита и графита образцы получались стеклообразными, при 9 мас. % – стеклокристаллическими (~7% по объему).

Для исследования свойств сверхпроводящих образований в матрице селена было проведено изучение микроволнового поглощения в нулевых магнитных полях для всех образцов. В основе данного метода лежит известное при исследовании сверхпроводников явление значительного изменения

добротности СВЧ-резонатора при небольшом изменении относительно нуля внешнего магнитного поля. Измерения проводились на спектрометре фирмы «Брукер» ER 220 DLR с криостатом фирмы «Oxford Instruments».

На спектрах образцов селена, содержащих добавки шунгитов, в «нулевых» полях были обнаружены линии микроволнового поглощения с характерными для сверхпроводников особенностями. На рис. 8.6 приведены для различных температур спектры поглощения в слабых полях для образца селена с 9 мас. % шунгитов. Отметим, что какого-либо сигнала для образцов селена с добавками графита и стеклоуглерода в «нулевых» полях не наблюдалось.

На рис. 8.7 приведены температурные зависимости интенсивности микроволнового поглощения для чистого стекловидного шунгита в парафине, а также селене с 0.9 и 9 мас. % шунгита. Из данных рис. 8.7 видно различие температур фазового сверхпроводящего перехода в шунгите и в селеносодержащих его образцах. Для последних наблюдается изменение интенсивности перехода в состояние сверхпроводимости в зависимости от концентрации допанта.

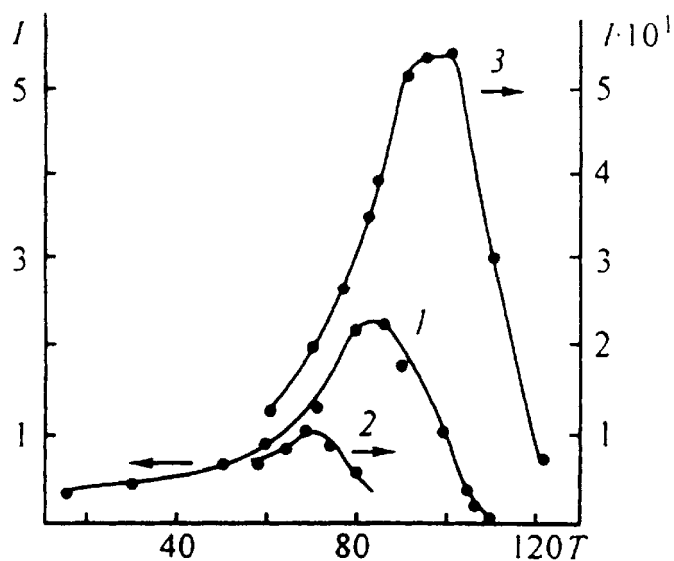


Рис. 8.7. Температурная зависимость интенсивности микроволнового поглощения для стекловидного шунгита в парафине (1), стеклообразного селена с 0.9 мас. % шунгита (2), стеклокристаллического селена с 9 мас. % шунгита (3)

Полученные результаты могут служить определенным аргументом в пользу доказательства влияния неупорядоченной матрицы и условий ее получения на распределение сверхпроводящих образований; роли и эффективной величины определенных кластеров, кристаллитов и аморфитов, в состав которых могут входить не только селеновые и углеродные образования, но и медь, железо, фосфор. Известно, что халькогенидные стеклообразные сплавы могут состоять из крупных молекулярно-атомных кластеров, содержащих несколько десятков атомов. На периферии и в объеме подобного рода структурных образований имеются атомы, в частности атомы халькогена с ненасыщенными (оборванными) связями. Концентрация таких собственных па-

рамагнитных центров (СПЦ) в стеклообразном селене равна 10^{13} - 10^{15} см^{-3} (см. раздел 3). СПЦ имеются и в различных структурных образованиях на основе углерода, о чем свидетельствует интенсивная линия ЭПР-спектра исследуемых образцов с $g=2.0027$, $N=10^{18}$ - 10^{19} см^{-3} , рис. 8.8. Наличие в шунгитах определенного количества других элементов, в первую очередь, меди, железа, фосфора, может также способствовать эволюции среднего порядка, приводя к изменению размеров кластеров и появлению в матрице атомов Си и Fe в разных зарядовых состояниях (степенях окисления). Последнее определяется локальным окружением, степенью неупорядоченного сплава, наличием межкристаллитных барьеров и т. д.

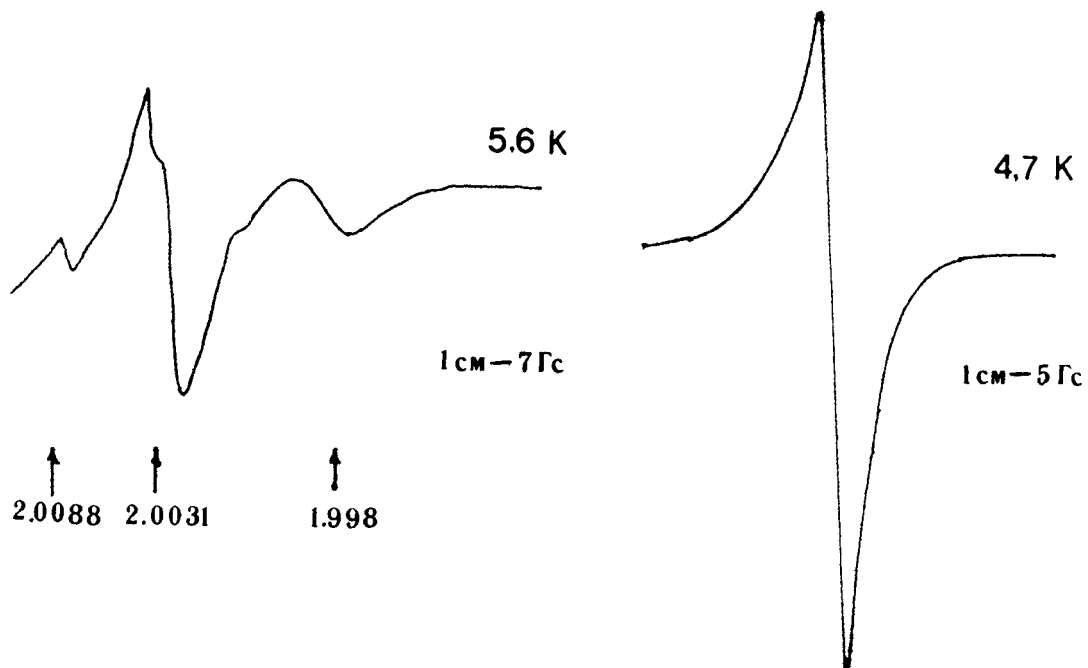


Рис. 8.8. Спектры ЭПР аморфного шунгита (а) и стеклообразного селена с 0.9 мас. % шунгита (б)

В настоящее время пока не представляется возможным однозначно интерпретировать полученные результаты. Однако наличие высоких температур сверхпроводящего фазового перехода, их зависимость от концентрации вводимого допанта (шунгита), практически полное отсутствие деградации параметров в материалах на основе халькогенидных стекол, позволяет сделать вывод о необходимости расширения подобного рода исследований.

Следует отметить, что разнообразие по структурно-химическому и полиморфному составу халькогенидных стеклообразных систем дает основание надеяться на нахождение неупорядоченных матриц, позволяющих еще более повысить температуру фазового сверхпроводящего перехода при допировании их фуллеренами или другими компонентами с подобного рода

структурой, типам химической связи, составом и концентрацией металлических примесей.

Заключение и выводы

Главный итог исследований заключается в установлении принципиальной возможности получения стекол, содержащих фуллерены, путем охлаждения соответствующих расплавов. При этом глубина взаимодействия фуллеренов с разными по составу матрицами различна, о чем, в частности, свидетельствует неодинаковая степень микронеоднородности получаемых составов. Этому, также, способствует и кластерообразование. Размеры фрагментов, содержащих информацию о большинстве свойств рассматриваемых материалов, по порядку величины составляют сто и более ангстрем.

Из вышеприведенных данных о химических свойствах фуллеренов, а также о свойствах стекол системы Se-C₆₀, P-Se-C₆₀, As-P-S-C₆₀, Ag-As-S-C₆₀ можно сделать вывод, что класс халькогенидных стекол, содержащих фуллерены, может быть достаточно широк.

Микроскопический механизм получения самых разнообразных стекол, включая стеклообразные кристаллы, един. Суть его заключается в переходах между квазистационарными квантовыми состояниями с резко различающимися временами жизни.

Сохранение структуры фуллеренов в матрицах халькогенидных стекол открывает также новые возможности для получения на их основе новых неупорядоченных материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью.

9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ, ПРОБЛЕМЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ НИТРИДА УГЛЕРОДА

На основе анализа имеющихся к настоящему времени данных по способам и подходам получения гипотетического кристаллического нитрида углерода с учетом сведений о его теоретических характеристиках, разработаны и апробированы способы практического получения указанного вещества. На базе данных по изучению его состава, рентгенофазового и микроструктурного анализов, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии сделаны выводы о перспективах данной тематики по получению стехиометрического нитрида углерода, а также других нитридов.

9.1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ И ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ

Соединения второго периода Периодической таблицы уже давно привлекали внимание многих исследователей. Одной из причин этого являются необычные характеристики таких соединений и составных элементов. Вместе с водородом и гелием, такие составы отличались заметными особенностями от своих аналогов в группах, что связывалось, в частности, с электронной структурой их атомов.

К настоящему времени практически все возможные соединения на основе элементов второй группы синтезированы и изучены. Исключением является нитрид углерода с одинарными связями и sp^3 -гибридизацией (C_3N_4).

Самое первое упоминание о получении гипотетического состава, близкого к C_3N_4 , по-видимому, было опубликовано в 1922 году Франклином. Автор назвал его нитридом углерода, но структуру и свойства не исследовал. Удивительно, что вплоть до недавнего времени вопрос о реальном получении этого состава даже не ставился, хотя углерод окружен в Периодической системе бором, алюминием, кремнием, которые образуют с азотом нитриды, обладающими ценными для практического использования характеристиками. Такую ситуацию трудно назвать случайной. Главными проблемами, по всей видимости, были противоречивость, малочисленность и отрывочность данных по взаимодействиям в системе углерод-азот.

Первые теоретические прогнозы возможных модификаций нитрида углерода базировались на сопоставлении со структурой кристаллического нитрида кремния. В качестве прототипа был взят кристалл β -нитрида кремния. Формальная замена в нем атомов кремния на атомы углерода приводит к гипотетической структуре, названной по аналогии β -нитридом углерода. Затем на основе квантовомеханических расчетов Коэном показано, что длина связи C – N равна 1.47 Å, в то время как длина связи C – C для алмаза равна 1.54 Å, а объемный модуль упругости составляет 483 ГПа. Другие схемы расчета приводят к различающимся значениям объемного модуля упругости. В ряде случаев он оказывается меньше, чем у алмаза (443 ГПа). Однако даже если это не так, большинство расчетов свидетельствует о том, что β - C_3N_4 перемещает следующий по твердости за алмазом нитрид бора, для которого $V=369$ ГПа, на третье место. Для полноты картины отметим, что у твердых благородных газов $V=1-2$ ГПа, у ионных твердых веществ $V=10-60$ ГПа, у непременных металлов $V=2-100$ ГПа, у переходных металлов $V=100-300$ ГПа, у ковалентных твердых тел $V=100-443$ ГПа (рис. 9.1).

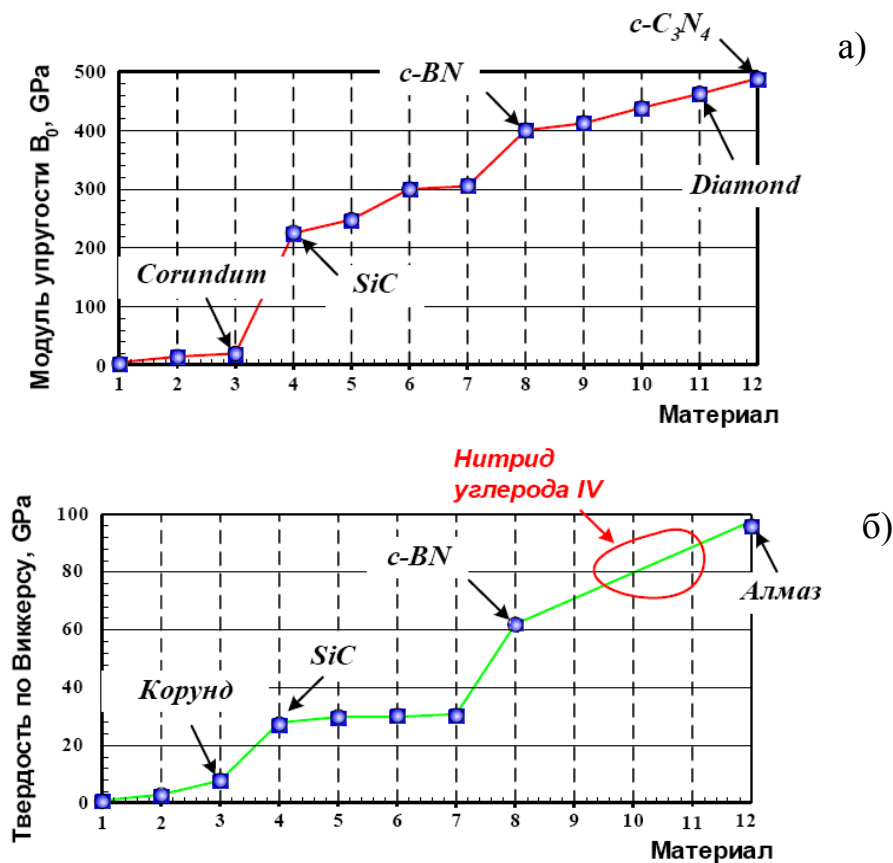


Рис. 9.1. Модуль упругости гипотетического нитрида углерода кубической модификации относительно известных твердых материалов (а). Твердость по Виккерсу гипотетического нитрида углерода кубической модификации (б). По шкале абсцисс – материалы: кварц (1), муллит (2), корунд (3), SiC (4), TiB₂ (5), γ -Si₃N₄ (6), r -SiO₂ (7), c -BN (8), β -C₃N₄ (9), псевдокубический-C₃N₄ (10), алмаз (11), c -C₃N₄ (12)

Упомянутые выше квантовомеханические расчеты кристалла β -C₃N₄, выполненные Коэном, позволили получить карту распределения электронной плотности. Оказалось, в частности, что валентные электроны расположены между атомами углерода и азота таким образом, что имеются два максимума электронной плотности: больший – вблизи азота и меньший – около углерода. Величины электронной плотности нормированной на число валентных электронов в элементарной ячейке, равны соответственно 4.6 и 2.7.

Расчеты также показали, что по полярности связь C – N в β -C₃N₄ является промежуточной между связью в чисто ковалентном алмазе и частично ионном нитриде бора.

В ряде работ, которые обращают внимание на то, что в β -C₃N₄ и(или) α -C₃N₄ атомы азота неэквивалентны. Предполагается наличие двух сортов этих атомов: N₁ и N₂. Атомы N₁ (их четверть от всего количества атомов азота) находятся в центрах равносторонних треугольников, в вершинах которых

расположены атомы углерода. Атомы N_2 не вполне компланарны с окружающими их тремя атомами углерода. Расстояния между атомами N_1-N_1 и N_2-N_2 невелики, поэтому возможны отталкивающие взаимодействия между неподделенными электронными парами близко расположенных атомов азота. В результате кристалл дестабилизируется. Сказанное, тем не менее, не исключает возможности существования $\beta-C_3N_4$ в виде метастабильной фазы. Сказанное не исключает возможности существования $\beta-C_3N_4$ в виде метастабильной фазы, хотя и свидетельствует об определенной энергонагруженности кристалла.

Структура $\beta-C_3N_4$ была первой, предложенной для кристаллического нитрида углерода. Однако она не является единственно возможной. Последующие квантово-механические и молекулярно-динамические расчеты указали на принципиальную возможность существования целой группы полиморфных модификаций неизвестных до тех пор кристаллических структурных образований, в том числе $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, кубического C_3N_4 , графитоподобного и других, способных обладать перспективными параметрами, в том числе механическими.

Одна из основных причин создавшейся ситуации – недостаток знаний о возможных способах и технологиях получения таких веществ. Так, многочисленные методы, использованные для синтеза нитрида углерода, в частности, магнетронный разряд, лазерная абляция графита, испарение графита под действием электронного пучка, метод радиочастотного диодного распыления, метод ионной имплантации, метод травления алмаза или графита микроволновой лазерной плазмой, синтез нитрида углерода при детонации взрывчатых веществ и др. показали, что в результате образуются микроколичества конечного продукта (n мг, где $n = 1 - 5$), в виде микропленок, составов C_xN_y , $C_3N_{4\pm y}$, часть из которых содержала заметное количество водорода.

Поэтому предстояло решить несколько задач. Во-первых, необходимо было разработать оригинальные способы синтеза нитрида углерода, обеспечивающие получение объемных образцов в макроколичествах, достаточных для всестороннего исследования. Во-вторых, на базе полученных образцов, вероятнее всего нестехиометрического состава, но без водорода (прекурсоров), доработать технологию получения кристаллического нитрида углерода C_3N_4 , который является ближайшим аналогом алмаза и согласно теоретическим расчетам, по ряду параметров может превосходить его. В настоящем пособии представлена первая задача. Исходя из изложенного тематика настоящей работы представлялась с одной стороны весьма актуальной, но с

другой – достаточно трудной в реализации. Определенный оптимизм давали результаты работ по оригинальным способам получения различных составов, а также данные работ в которых были исследованы области гипотетических равновесных фаз в системе Si – C – N (рис. 9.2).

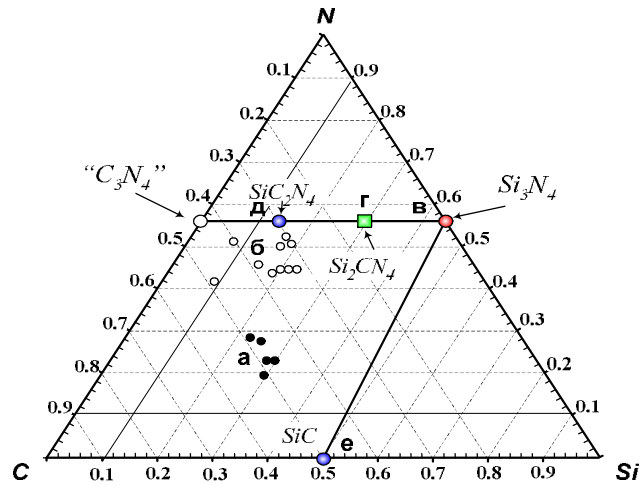
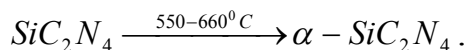
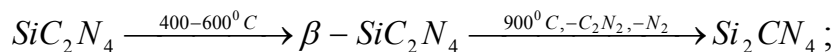


Рис. 9.2. Концентрационный треугольник системы Si-C-N с некоторыми устойчивыми соединениями

На концентрационном треугольнике Si-C-N показаны экспериментальные результаты по синтезу нитрида углерода, при этом в области **а** – аморфная фаза, полученная методом CVD с микроволновым нагревом до 900⁰С, **б** – кристаллическая фаза, синтезированная методом CVD в плазме с нагревом свыше 900⁰С, **в** – кристаллическая фаза α-Si₃N₄, синтезированная в плазме CVD при 1200-1550⁰С, **д** – кристаллическое соединение SiC₂N₄, полученное при температуре 400⁰С при пиролизе Me₃Si-NCN-SiMe₃, **г** – кристаллическое соединение Si₂CN₄, полученное при разложении фазы SiC₂N₄ при 920⁰С, в результате потери некоторой части азота, **з** – аморфная фаза SiC синтезирована при 1200⁰С в плазме CVD.



Химические процессы, протекающие при синтезе этих соединений, показывают, что методы синтеза нитрида кремния применимы и для получения карбонитридов кремния, что в свою очередь позволяет их предложить

для создания материалов, состоящих только из углерода и азота, в том числе и нитрида углерода (IV).

9.2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны: процесс пиролиза тиоцианатов Me-CNS, где Me – Na, K и механизм взаимодействия $\text{CCl}_4 - \text{NH}_3$, а также углерод-азотные продукты их синтеза варьируемого состава.

Пиролиз тиоцианатов щелочных металлов проводили в вакууме или инертной среде. В качестве инертного газа использовали аргон. Температура пиролиза варьировалась в пределах $450 - 650^\circ\text{C}$ в зависимости от используемого тиоцианата. Метод позволил, регулируя кинетические параметры системы, изменять химический состав и строение углерод-азотных соединений. Конструкция установки позволяла продувать через расплав тиоцианата газообразный азот. Установка оснащена системой контроля и измерения температуры, которая позволяла регулировать температуру печи в нужных зонах с высокой точностью до 1000°C .

Другой метод синтеза углерод-азотных соединений основывался на специально разработанной для этого технологии, позволяющей реализовать реакцию взаимодействия между тетрахлоридом углерода и аммиаком в замкнутом сосуде при заданных концентрациях.

Основная идея разработанного способа состояла в создании условий взаимодействия стехиометрических количеств «активных» углерода и азота. Под «активностью» здесь понимается существование углерода и азота в виде промежуточных соединений со слабой энергией связи, которые при достаточно низких температурах могли бы хоть частично разлагаться на атомарные составляющие.

Серией экспериментов такими соединениями были выбраны тетрахлорид углерода и аммиак. Методика введения жидкого NH_3 в герметичный сосуд рассмотренной ранее формы в количестве, отвечающем уравнению реакции $3\text{CCl}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{C}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$, и режим синтеза, видимо, исключали заметное протекание побочных реакций и, следовательно, образование побочных продуктов, например хлорида аммония по уравнению $\text{CCl}_4 + \text{NH}_3 = \text{C}_x\text{N}_y + \text{NH}_4\text{Cl}$, где X не равен 3, а Y не равен 4. В конечном счете, это может оптимизировать процесс синтеза нитрида углерода близкого к стехиометрическому составу C_3N_4 .

Для изучения кинетики и механизма взаимодействия были разработаны усовершенствованные подходы к способам получения и исследованию

материалов на основе углерода и азота, с учетом современных экологических требований и доступности реагентов. За базовые методы исследования выбраны методы рентгенофазового анализа (ДРОН-2), масс-спектрометрии (МСХ-6 с танталовой подложкой испарителя, расположенной в непосредственной близости от источника ионов), инфракрасной спектрометрии (ФСМ-1201).

Определение содержания азота и углерода в синтезируемых образцах проводилось методом восстановительного плавления в токе газа-носителя (гелия) при температурах ~ 2800 °С с хроматографическим окончанием. Погрешность метода составляла $\pm 3\%$. Содержание углерода определяли также методом инфракрасной абсорбции на газоанализаторе CS-200 фирмы «LECO» США.

9.3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для детального исследования возможностей формирования углерод-азотных соединений применен подход, основанный на синтезе этих материалов двумя наиболее перспективными независимыми методами и последующий сравнительный анализ свойств полученных продуктов. Базовой основой выбора этих методов послужил проведенный нами детальный анализ известных экспериментальных данных по методам синтеза нитридов углерода.

Пиролиз тиоцианатов

В основу первого метода был положен пиролитический метод. Его базовую основу составлял пиролиз тиоцианатов щелочных металлов. Методы синтеза нитридов, основанные на термическом разрушении органических и неорганических материалов, широко применялись в данном направлении различными авторами. Однако, они столкнулись с некоторыми трудностями. Наличие водорода в продукте синтеза и соотношение количества двух форм атомов углерода оказывает существенное влияние на твердость, электрические и другие свойства конечного продукта. При пиролизе образуются в качестве нестойких промежуточных продуктов различные углеродсодержащие молекулы и радикалы сложного химического состава, в которых атомы С находятся в sp^3 - и sp^2 -гибридизированных состояниях. Водород влияет на формирование соединений из углерода и азота, который взаимодействует преимущественно с sp^2 -гибридизованными атомами, образуя летучие продукты, а радикалы, содержащие атомы sp^3 -гибридизованного углерода, формируют кристаллы алмазоподобного типа.

Таким образом, в работе представлены результаты пиролиза безводородного неорганического соединения с температурой разложения ниже 800°C . Проведение пиролиза при более высоких температурах и при этом низких давлениях нецелесообразно, так как возможно запустить процессы разрушения зарождающегося нитрида. Пиролизу подвергали три типа соединений. Это тиоцианат натрия, калия и аммония. Первые два представляли собой безводородную систему, а последнее содержало водород. При этом следует отметить, что механизм пиролиза тиоцианатов металлов I группы Периодической системы изучен достаточно мало. Схема установки для пиролиза представлена на рис. 9.3.

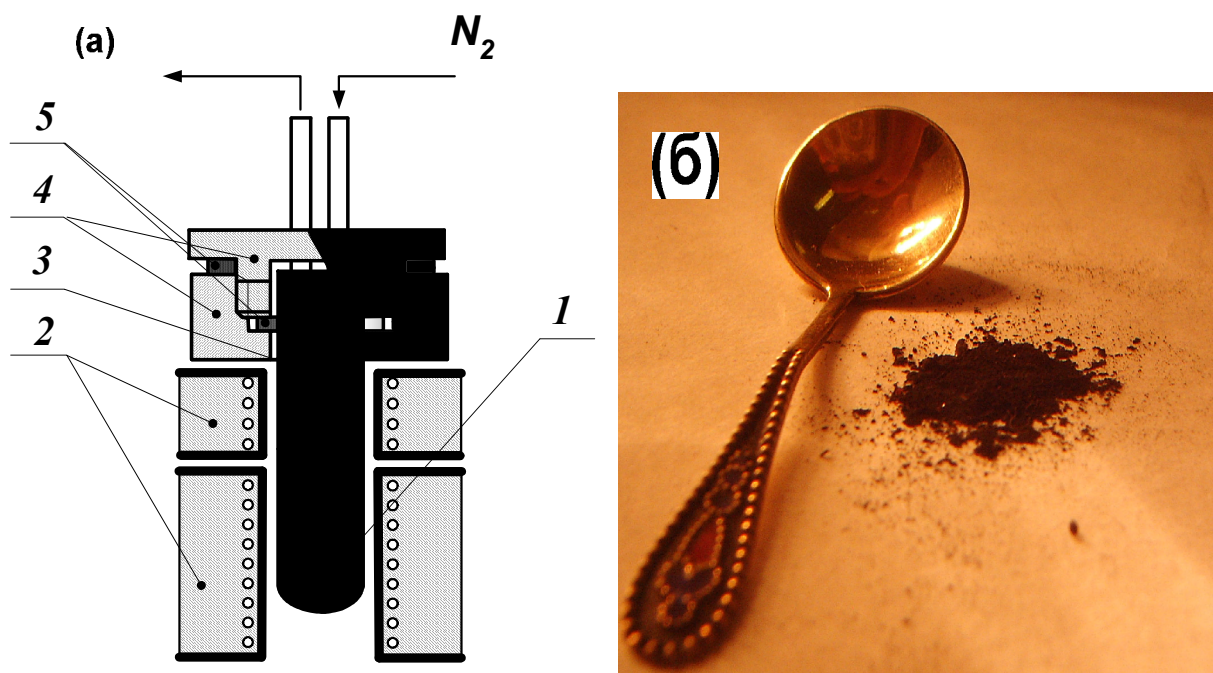
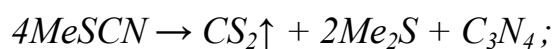


Рис. 9.3. Установка для пиролиза тиоцианатов щелочных металлов (а). (1) – расплав тиоцианата, (2) – двузонная печь, (3) – кварцевая колба, (4) – вакуумная крышка, (5) – вакуумные прокладки и фото готового объемного продукта, полученного за один синтез (б)

При нагревании печи тиоцианат щелочного металла подвергался термическому разложению, при этом в реакторе предполагалось протекание следующих реакций:



и



Было установлено, что, регулируя скорости и температуры нагрева зон печи, можно регулировать выход того или иного продукта реакции. Для перемешивания расплава и введения дополнительного азота, а также удаления из реакции сероуглерода в реакционный сосуд подавали газообразный азот высокой чистоты.

Продукты термического разложения растворяли в дистиллированной воде, удаляя таким образом, сульфиды натрия и калия.

Для детального исследования механизма пиролиза тиоцианатов, а также состава и структуры полученных продуктов нами был выбран перспективный для таких целей метод масс-спектрометрии (МС). Изучение десорбции тиоцианатов методами масс-спектрометрии было необходимо для правильного описания процессов, происходящих при пиролизе этих соединений. Несмотря на различия в механизмах разрушения тиоцианата в вакууме и под давлением причины зарождения новых кластеров и фрагментов вновь формируемых соединений, в действительности, очень схожи. Факт обнаружения углерод азотных составляющих в продуктах десорбции тиоцианатов на подложке масс-спектрометра позволил бы сделать вывод об их формировании и при пиролизе в объеме расплавленного тиоцианата.

Действительно, анализ масс-спектров летучих продуктов тиоцианатов натрия и калия, приведенных на рис. 9.4, позволил выявить наличие целой серии молекулярных ионов, принадлежащих соединениям углерода с азотом с массовыми числами 92, 78, 80, 68, 66, 54, которые наиболее вероятно соответствуют $C_3N_4^+$, $C_3N_3^+$, $C_2N_4^+$, CN_4^+ , $C_2N_3^+$, CN_3^+ . Помимо углерод-азотных молекулярных ионов масс-спектр также содержал ионы серы (32, 64), сероуглерода (76, 44) и CNS^+ (42). Выбор нами в качестве исходных компонентов тиоцианатов щелочных металлов позволил обеспечить практически полное отсутствие водородосодержащих примесей в наблюдаемых масс-спектрах.

Разрешающая способность прибора позволяла различать пики с разницей масс в единицу, если суммарная масса иона превышала 15. Таким образом, имелась реальная возможность контролировать наличие молекулярных ионов, массовые числа которых отличаются друг от друга на одну и более массу водорода. Такими контрольными ионами служили $C_3N_4H^+$, $C_3N_3H^+$, $C_2N_4H^+$, CN_4H^+ , $C_2N_3H^+$, CN_3H^+ с массовыми числами 93, 79, 81, 69, 67, 55.

Этот анализ позволил нам выделить и записать основное уравнение пиролиза тиоцианата натрия (калия) в виде: $MeSCN \rightarrow CS_2\uparrow + Me_2S + CNS + C_XN_Y$, где $Me = Na, K$; $X, Y =$ переменные, зависящие от режима пиролиза.

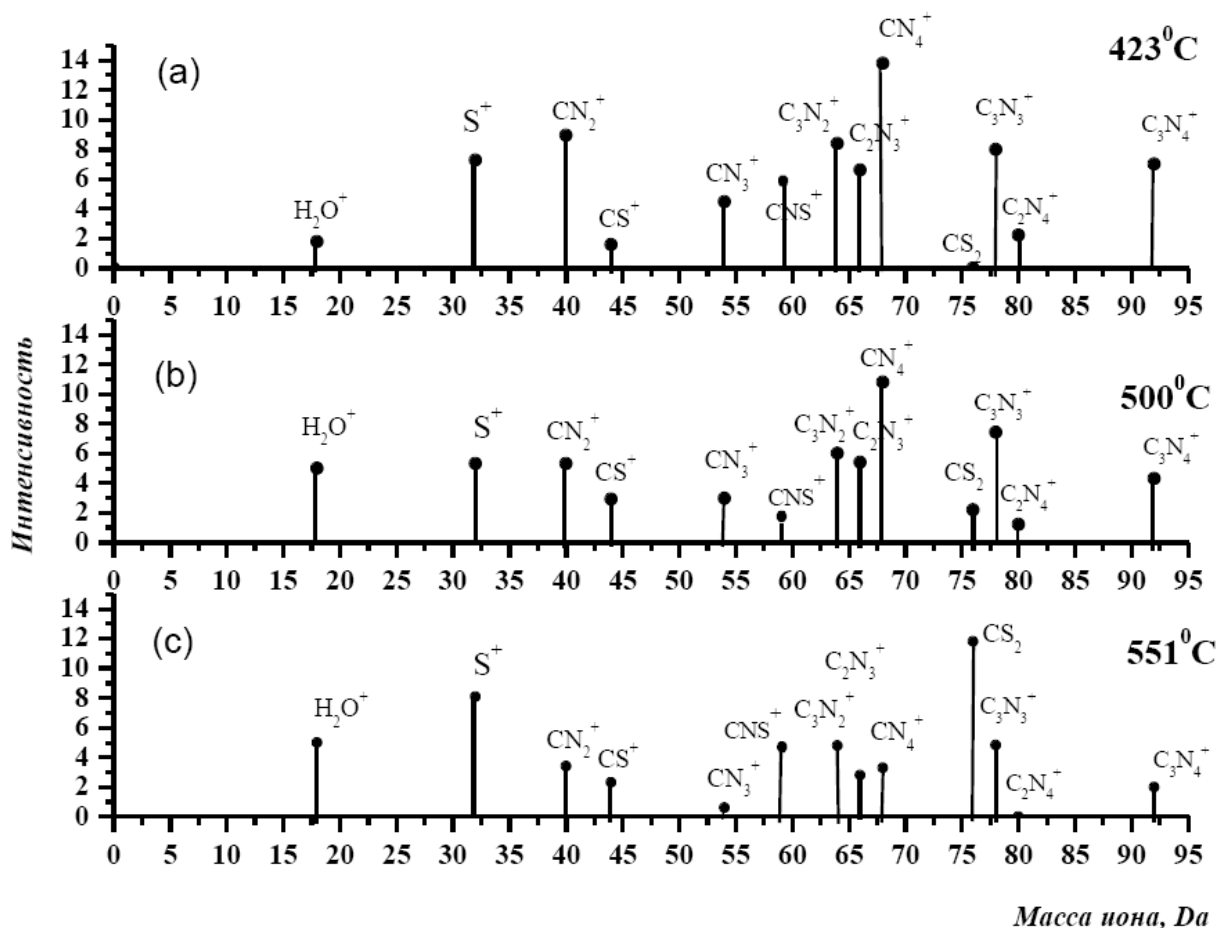


Рис. 9.4. Полный масс-спектр терморазложения NaSCN, регистрируемый модифицируемым прибором МСХ-6, снятый при температурах максимальной интенсивности летучих продуктов 423 °С – (а) и 551 °С – (с) и промежуточной интенсивности при 500 °С – (b)

Конечно, это уравнение не окончательно. Такой продукт, как тиоциан (SCN) достаточно легко (при обычных условиях) и быстро полимеризуется в дигидродан БИС(ТИОЦИАН), имеющий строение NCS–SCN. Также в продуктах пиролиза может присутствовать сера в чистом виде и цианиды натрия и калия. Последние, впрочем, в масс-спектрах не обнаружены.

Следует отметить, что такой механизм пиролиза не подходит для тиоцианата аммония, так как в его масс-спектре терморазложения не обнаружены молекулярные ионы с вышеупомянутыми массовыми числами углерод-азотных соединений (рис. 9.5).

Из анализа масс-спектральных сравнительных экспериментальных кривых для основных летучих молекулярных ионов тиоцианатов натрия, калия и аммония в зависимости от температуры видно, что максимальная интенсивность выделения углерод-азотных молекулярных ионов смещена в область более высоких температур для тиоцианата натрия, по сравнению с тиоцианатом калия. Для последней соли обнаружено значительное выделение

иона CH_4^+ с массой 16, а также NH_3^+ с массой 17 и H_2S^+ , а поведение кинетики выделения молекулярного иона CS_2^+ для обоих тиоцианатов совпадает. По-видимому, активность металла исходного реагента в данном случае оказывает незначительное влияние на образование и выделение иона CS_2^+ и, наоборот, зарождение и формирование CN-групп определенным образом связано с этим.

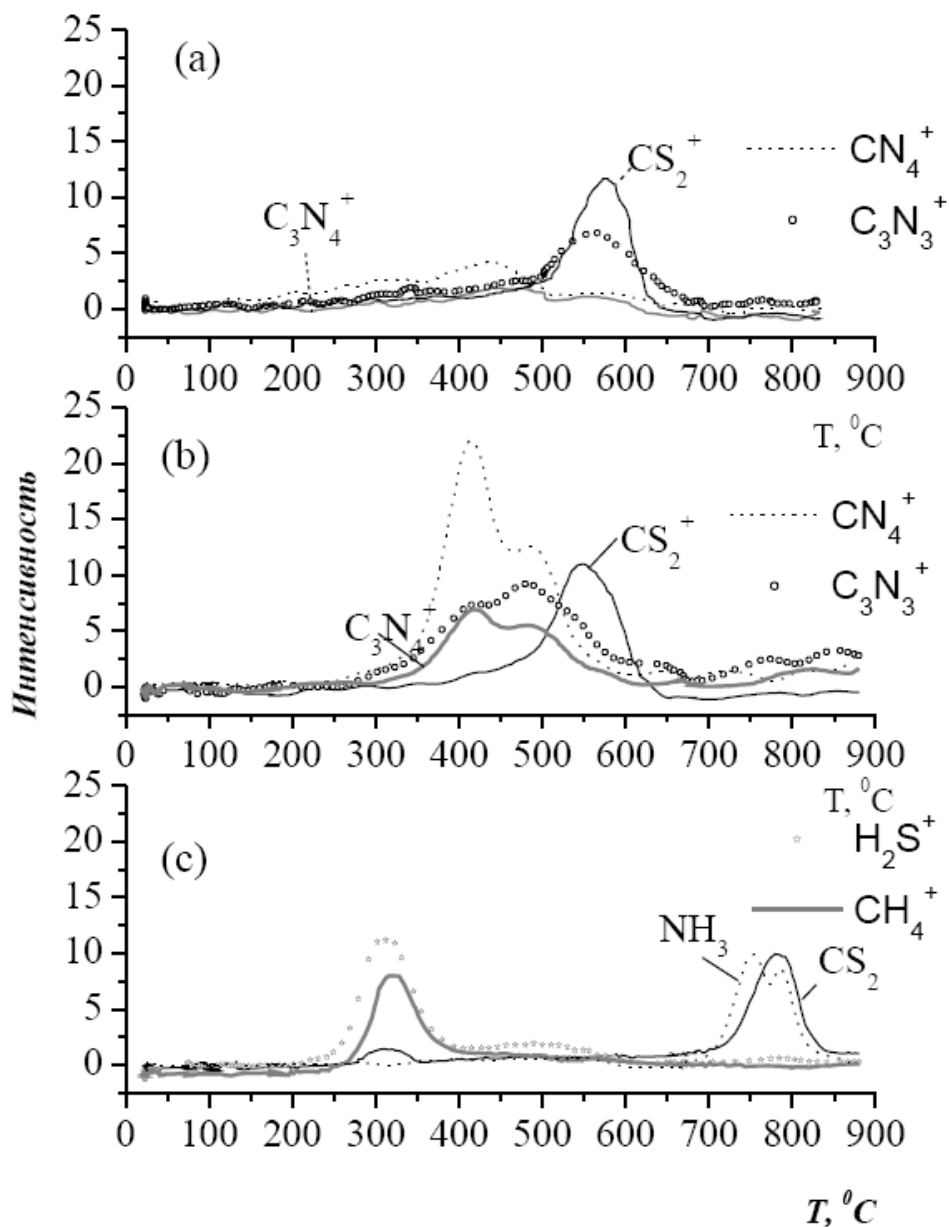


Рис. 9.5. Масс-спектральные кривые тиоцианатов натрия (а), калия (б) и аммония (с), построенные для молекулярных ионов 92,78,76, 68 в зависимости от температуры разложения

Из анализа спектров инфракрасных спектров этих же трех тиоцианатов, приведенных на рис. 9.6 видно, что основные отличия находятся в области $3000\text{-}3500\text{ см}^{-1}$, и связано это, прежде всего с заменой атомов щелоч-

ных металлов на ион аммония NH_4^+ . Особенных различий в области, отвечающей за строения группы CNS^- не наблюдается. Однако пиролиз тиоцианата аммония не приводит к получению продукта, состоящего только из азота и углерода. Продукты пиролиза этого соединения легко растворяются в кислотах, щелочах и органических растворителях. Связано это, по-видимому, с влиянием водорода на механизмы термического разложения и связывания части водорода с углерод-азотными группами. Происходит образование соединений состава отвечающего примерной формуле $\text{C}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

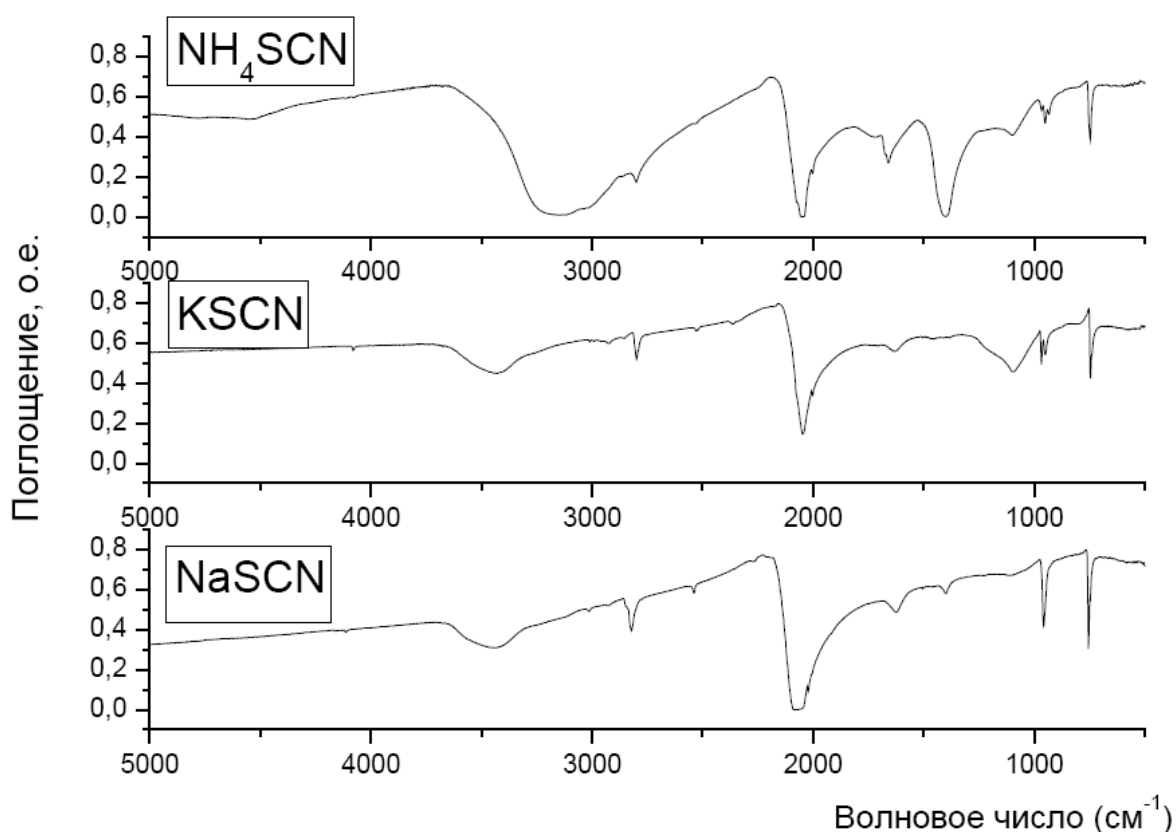


Рис. 9.6. Различия в строении тиоцианатов натрия, калия и аммония

Механизм пиролиза (термическое разложение) роданидов и тиоцианатов металлов I группы Периодической системы как уже упоминалось выше, является малоизученным. А между тем, за счет больших валентных возможностей атомов серы, углерода и азота, из которых состоят изотиоцианистые (роданистые) соли металлов, они при разложении могут образовывать множество карбидов, нитридов и сульфидов, а также в качестве нестойких промежуточных продуктов различные углеродсодержащие молекулы и радикалы сложного химического состава, в которых атомы С могут находиться в sp^3 - и sp^2 -гибридизированных состояниях.

T, o.e.

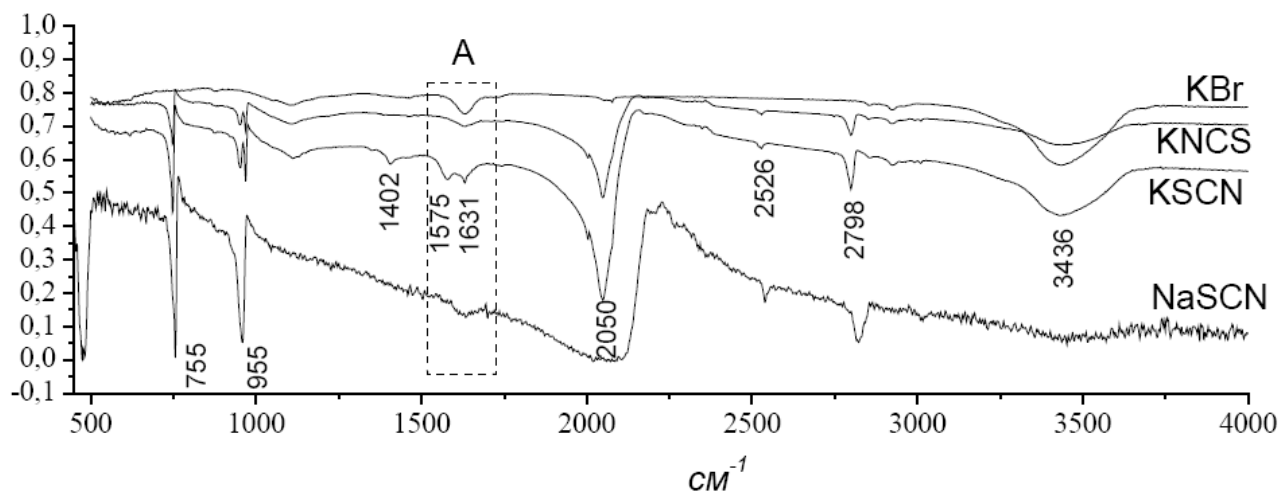


Рис. 9.7. Инфракрасные спектры тиоцианатов и изотиоцианатов металлов: NaSCN, KSCN, KNCS. 485 см^{-1} – $\nu(\text{NCS})$, 755 см^{-1} – $\nu(\text{CS})$, 1402 см^{-1} – аморфные колебания sp^3 C-C связи, 1575 см^{-1} – валентное колебание C=N связи, 1631 см^{-1} – деформационные колебания H-O-H, 2050 см^{-1} – $\nu(\text{CN})$, 2798 см^{-1} – $\nu(\text{CH})$, 3436 см^{-1} – связь Me-C

В настоящем пособии обращено внимание на различия в строении тиоцианата и изотиоцианата металла. Тиоцианаты можно представить графической формулой $\text{Me-S-C}\equiv\text{N}$, а изотиоцианаты – Me-N=C=S . Различие в строение солей приводит и к формированию различных продуктов пиролиза. Эти различия можно отчетливо наблюдать на ИК-спектрах исследуемых соединений, приведенных на рис. 9.6 и рис. 9.7.

На рис. 9.6 и рис. 9.7 рассмотрены спектры тиоцианатов и изотиоцианатов натрия и калия. В области А изотиоцианата действительно наблюдается дополнительная полоса поглощения 1575 см^{-1} , которая соответствует валентному колебанию связи C=N. Полоса поглощения тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, которая должна находиться в области 2200 см^{-1} , на графиках слабо различима. Однако при пиролизе этих соединений формируются продукты с разным набором полос поглощения. При этом основное отличие заключается в отличительной полосе, принадлежащей тройной связи между углеродом и азотом. Нитрильные фрагменты с тройной связью $\text{C}\equiv\text{N}$ образуется только в процессе разложения изотиоцианатов.

На микрофотографиях образца, выделенного из продуктов пиролиза тиоцианатов (рис. 9.8) отчетливо видны две фазы: кристаллическая (светлая) и аморфная (темная).

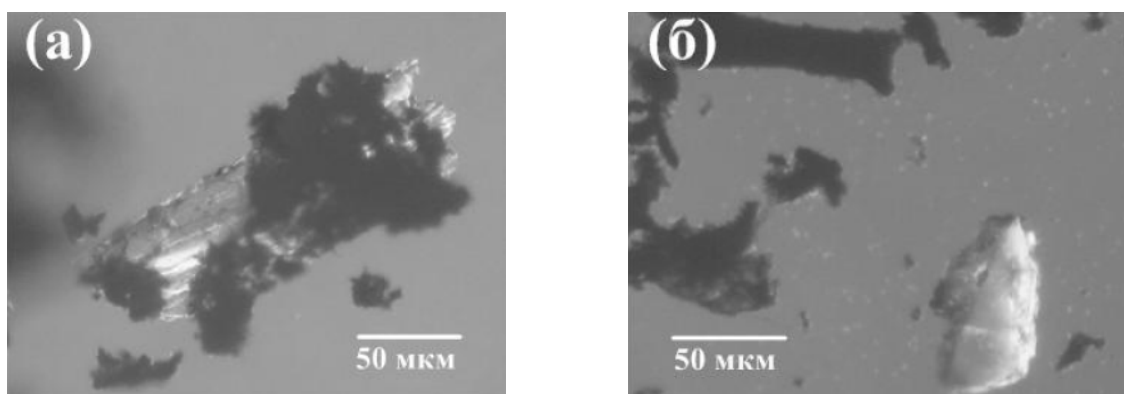


Рис. 9.8. Микрофотографии нитрида углерода, выделенного из продуктов пиролиза тиоцианата калия (а), натрия (б)

По данным масс-спектрометрии, конечный продукт пиролиза вероятнее всего представляет собой в основном набор двух углерод-азотных фаз. Первая является, как отмечалось и в литературе, скорее всего графитоподобной, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ фазой, в которой триазиновые циклы связаны между собой через sp^2 -скоординированные атомы азота (см. рис. 9.9). Вторая, вероятнее всего, представляет собой аморфную C_3N_4 фазу, в которой атомы углерода могут образовывать определенную концентрацию двойных и тройных связей. Причем аморфная фаза C_3N_4 сама по себе может служить в качестве исходного материала для синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ фазы. Другими словами, изменяя условия протекания приведенных выше реакций, можно изменять содержание нужной модификации нитрида углерода в конечном продукте пиролиза.

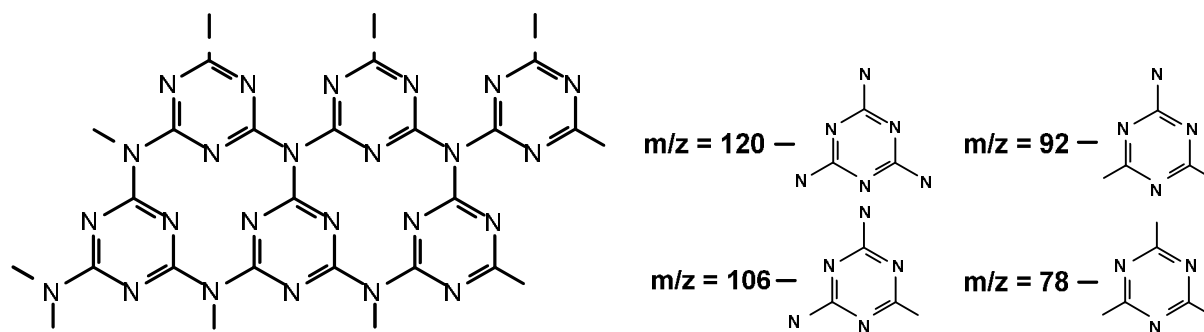
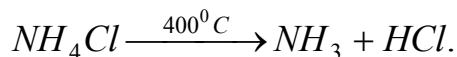
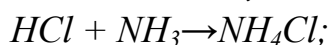
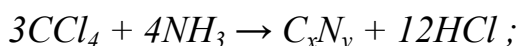


Рис. 9.9. Графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и триазиновый цикл в качестве структурной единицы с 1,2 и 3 атомами азота

Взаимодействие между тетрахлоридом углерода и аммиаком. Как известно, валентные возможности атомов углерода и азота позволяют получать разное количество связей и, следовательно, образований нитридов углерода C_xN_y с разными x и y (например, C_5N , C_2N , C_3N_3).

Схематическое изображение устройства ввода тетрахлорида углерода и аммиака представлено на рис. 9.10. В кварцевую ампулу запаивали тетра-

хлорид углерода и аммиак в молярном отношении 3:4 соответственно. Далее сосуд нагревали до температур 195⁰С, 300⁰С, 400⁰С. В замкнутом пространстве кварцевого стекла при этом возможно протекание следующих реакций:



Продукты реакций промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН последних порций.

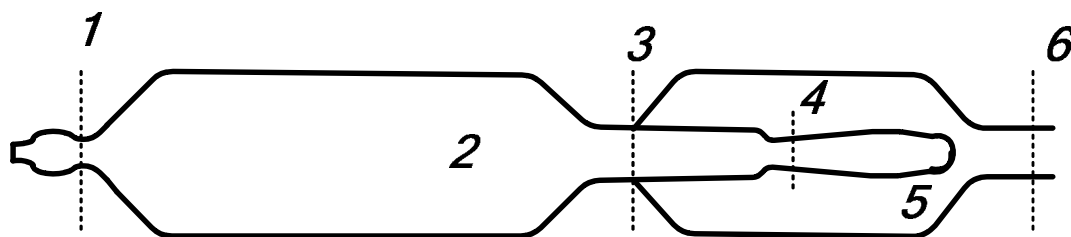


Рис. 9.10. Схема устройства для ввода аммиака в замкнутый сосуд: 1 – перетяжка для герметизации отсека 2; 2 – отсек для загрузки CCl₄; 3 – перетяжка для отделения отработанного отсека 5; 4 – место разрыва ампулы при встряхивании, позволяющее объединить рабочие отсеки 2 и 5; 5 – отсек для загрузки сжиженного NH₃; 6 – перетяжка для герметизации отсека 5

Основная идея разработанного способа состояла в создании условий взаимодействия стехиометрических количеств «активных» углерода и азота. Под «активностью» здесь понимается существование углерода и азота в виде промежуточных соединений с слабой энергией связи, которые при достаточно низких температурах могли хотя бы частично разлагаться на атомарные составляющие. Серией экспериментов такими соединениями были выбраны тетрахлорид углерода и аммиак. Методика введения жидкого NH₃ в герметичный сосуд, рассмотренной ранее формы, в стехиометрическом количестве, отвечающем уравнению реакции $3CCl_4 + 4NH_3 = C_3N_4 + 12HCl$, и режим синтеза создали условия повышенного давления, температуры и стехиометрического взаимодействия. В таких условиях образование неустойчивых побочных продуктов было исключено, например, хлорида аммония по уравнению $CCl_4 + NH_3 = C_xN_y + NH_4Cl$, где X не равен 3, а Y не равен 4.

Образование хлорида аммония неблагоприятно и потому, что формирование твердого NH₄Cl уменьшало бы концентрацию конечных продуктов, и реакция прошла бы быстро по «облегченному» пути без образования углерод-азотного продукта, близкого к составу C₃N₄, как это происходит при взаимодействии тех же исходных компонентов шихты в проточном реакторе

газовой фазы. Отсутствие хлорида углерода подтвердили результаты анализов рентгеновских, инфракрасных и масс-спектров. В конечном счете, это оптимизировало процесс синтеза образования углерод-азотного продукта, близкого к стехиометрическому составу C_3N_4 .

Вскрытие сосуда с жидким NH_3 после герметизации реакционной камеры обеспечивало в ней дополнительное давление за счет аммиака, что, по данным эксперимента, также благоприятно влияло на процесс синтеза и формирование кристаллической фазы. Это подтверждают и публикации других авторов.

Нагревание камеры до $195 - 400^{\circ}C$ обеспечивали перевод компонентов шихты в газообразное состояние и гомофазное взаимодействие NH_3 с CCl_4 с образованием нитрида углерода C_3N_4 и HCl , а выдержка в течении 1,5 - 2 часов обеспечивало достаточно заметное взаимодействие между компонентами, что отражалось на выходе продукта. В процессе проведения эксперимента в горячей области ампулы наблюдался рост чешуйчатых пластинок темно-коричневого цвета от стенок к центру.

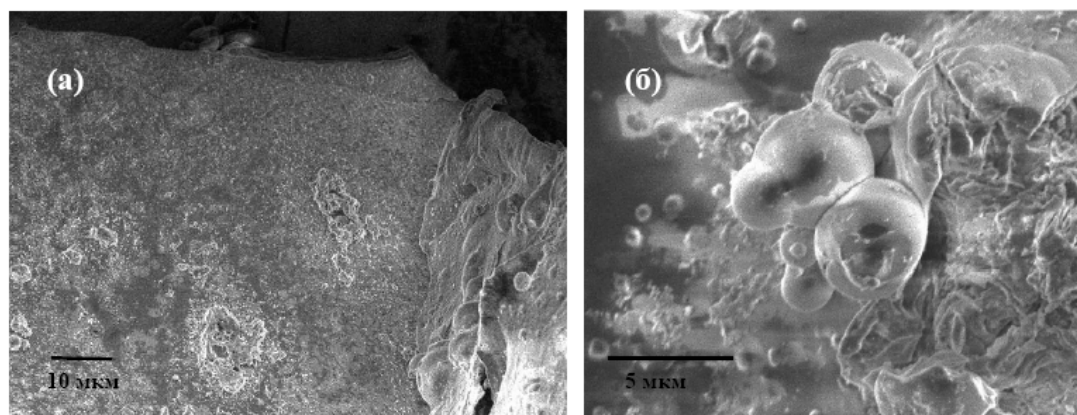


Рис. 9.11. Микрофотографии пленок углерод-азотных образований, полученных по реакции взаимодействия тетрахлорида углерода с аммиаком (увеличение X1000 (а) и X5000 (б))

Нерастворимый в воде и органических кислотах продукт этой реакции фактически может состоять из набора уже известных фаз сложных органических соединений: $CNH(NH_2)(NHCN)$, $CH_3N_2H_3$, CH_3NH_3Cl . Таким образом, задача идентификации полученных составов, прежде всего, сводится к выявлению примесных атомов хлора и водорода, а также определения соотношения между углеродом и азотом.

Микрофотографии образцов, полученных в ходе эксперимента, приведены на рис. 9.11. Толщина пленки составляла 2 мкм.

Результаты химического анализа на содержание углерода и азота в образцах, полученных по разным методикам и при разных режимах синтеза, приведены в табл. 9.1 и 9.2. Из этих данных видно следующее:

- оптимальный режим пиролиза, при котором молярное соотношение между углеродом и азотом близко к значению 0,75, тиоцианата натрия составляет ($T=600\pm 15^{\circ}\text{C}$, $t= 120\pm 10$ мин) и тиоцианата калия ($T= 450\pm 15^{\circ}\text{C}$, $t=60\pm 10$ мин), который с учетом погрешности обеспечивает содержание углерода ($39\pm 1,5$) мас.% и азота ($60\pm 1,5$) мас.%, и состав, с учетом погрешности, практически близок к стехиометрическому C_3N_4 ;

- тетрахлорид углерода полностью взаимодействует с аммиаком при $T=195\pm 5^{\circ}\text{C}$ и $t= 60\pm 10$ мин, при этом образуется продукт с содержанием углерода ($38\pm 1,5$) мас.% и азота ($62\pm 1,5$) мас.%, что также близко к стехиометрическому составу C_3N_4 .

Т а б л и ц а 9.1

Результаты химического анализа продуктов пиролиза тиоцианатов

Условия эксперимента	С (масс. %)	Н (масс. %)	C_3N_x
NaNCS 400°C	16.7	83.3	$\text{C}_3\text{N}_{12.8}$ ($\text{CN}_{4.3}$)
NaNCS 500°C	38.0	62.1	$\text{C}_3\text{N}_{4.19}$
NaNCS 600°C	39.5	60.4	$\text{C}_3\text{N}_{3.9}$
KNCS 450°C	39.2	59.7	$\text{C}_3\text{N}_{4.5}$
NaNCS 700°C	22.9	77.3	$\text{C}_3\text{N}_{8.7}$ (CN_2)

Т а б л и ц а 9.2

Результаты химического анализа продуктов взаимодействия тетрахлорида углерода и аммиака

Условия эксперимента	С (масс. %)	Н (масс. %)	C_3N_x
195°C	38.4	61.6	$\text{C}_3\text{N}_{4.13}$
300°C	40.0	59.9	$\text{C}_3\text{N}_{3.84}$
400°C	48.9	51.1	$\text{C}_3\text{N}_{2.69}$

Заключение и выводы

С использованием оригинальных методов исследования были получены в макроколичествах (до 200 мг) кристаллические составы нитрида углерода. Изучение их состава и физико-химических характеристик показало, что продуктами синтеза являются составы переменного значения содержания углерода и азота $C_3N_{4\pm y}$ ($C_3N_{4,19}$; $C_3N_{4,13}$; $C_3N_{3,9}$; $C_3N_{3,84}$; $C_3N_{3,9}$ и другие), не содержащие водорода.

На втором этапе наших исследований можно будет решать задачи получения на базе разработанных способов и синтезированных продуктов (прекурсоров) стехиометрического кристаллического C_3N_4 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Блинов Л. Н.* Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фуллеренхалькогенидных стеклообразных материалов / Л. Н. Блинов. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2003. – 210 с.
2. *Ананичев В. А.* Объемная дилатометрия халькогенидных стеклообразных материалов / А. В. Ананичев. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 116 с.
3. *Соколов И. А.* Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости / И. А. Соколов. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 392 с.
4. *Гутенев М. С.* Диэлектрические свойства и структура стекла / М. С. Гутенев. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 292 с.
5. *Байдаков Л. А.* Твердое тело: аморфное состояние вещества: учеб. пособие / М. Д. Бальмаков, Л. Н. Блинов. – СПб. : Изд-во ЛПИ, 1984. – 64 с.
6. *Бальмаков М. Д.* Стеклообразное состояние вещества / М. Д. Бальмаков. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 1996. – 184 с.
7. *Борисова З. У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла / З. У. Борисова. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 344 с.
8. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела [пер. с нем.] / А. Фельц. – М. : Мир, 1986. – 558 с.
9. *Мотт Н.* Электронные процессы в некристаллических веществах [пер. с англ.] / Н. Мотт, Э. Девис, – М. : Мир, 1982. – 662 с.
10. *Клява Я. Г.* ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел / Я. Г. Клява. – Рига : Зинатне, 1988. – 320 с.
11. *Тверьянович Ю. С.* Магнетохимия стеклообразных полупроводников / Ю. С. Тверьянович, М. С. Гутенев. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 2000. – 290 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ, ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ И ФУЛЛЕРЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Халькогенидные, галогенхалькогенидные и фуллеренхалькогенидные стекла (ХГС, ГХГС и ФХГС) предназначены для получения на их основе аморфных пленок и слоев, стекловолокон, монолитных оптических и других деталей, фотоприемников, оптического клея, просветляющих, герметизирующих и связующих покрытий, ионоселективных мембран для твердофазных датчиков, иммерсионных сред, сорбентов, матриц для получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов, модельных сред для исследования плазмы, радиационно- и кислотостойких покрытий.

Разнообразие используемых элементов, большие области стеклообразования, оригинальные методы и устройства для синтеза позволяют получать стеклообразные материалы с заданными свойствами и составом. Разработана программа предварительного компьютерного поиска новых составов стекол с последующим их получением на практике.

Основные технические данные ХГС, ГХГС и ФХГС:

Область пропускания, мкм	0,3-25
Удельное электросопротивление, Ом·см	10^2-10^{18}
Проводимость	электронная, ионная, электро-ионная
Интервал размягчения, °С	-40...+400
Коэффициент термического расширения, 1/град.	$10-200 \cdot 10^{-6}$
Показатель преломления	1,5-3,3

Радиационно стойкие, обладают фотохромным эффектом.

Химическая стойкость – не растворяются в воде, спирте, соляной плавиковой, серной кислотах, большинстве органических растворителей, некоторые составы инертны к действию азотной кислоты. Растворяются в растворах щелочей с окислителями, ряде растворов оснований органического происхождения, растворах некоторых солей.

Магнитные свойства	диамагнетики
Состав ХГС	S, Se, Te, As, Ge, P, Sb, Tl, Cu, Ag и др.
Состав ГХГС	F, Cl, Br, J, S, Se, Te, As, Ge, Ga, Pb, Cu и др.
Состав ФХГС	C_{60} , C_{70} , Se, S, As, P, Ag, Cu и др.

Масса единичного образца, г5-20

Условия получения – синтез в вакуумированных кварцевых ампулах.

Степень чистоты – возможность получения после синтеза высокочистых стеклообразных материалов и их компонентов по оригинальным методикам, защищенным патентами РФ.

Глубина очистки – на два порядка по сравнению с исходными материалами.

Научно-методическая база – более 40 авторских свидетельств и патентов, более 500 публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

**ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА, ОБРАЗУЮЩИЕ
ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ, ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ
И ФУЛЛЕРЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ**

II	III	IV	V	VI	VII
Be	B	C	N		F
	Al	Si	P	S	Cl
	Ga	Ge	As	Se	Br
	In	Sn	Sb	Te	I
	Tl	Pb	Bi		

**ОСНОВНЫЕ ИЗУЧЕННЫЕ И ПРОАНАЛИЗИРОВАННЫЕ
ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СИСТЕМЫ**

Халькогены	S; Se; Te
Двойные системы	Tl-S; Ge-Te; As-Te; P-Se; Tl-Se; Ga-Te; S-Se; S-Se; Ge-S; As-S; Se-Te; Si-Te; Ge-Se; As-Se; P-S; Al-Te; Te-Cl; Te-Br; Te-I; C ₆₀ -Se
Тройные системы	Cu-As-Se; Ge-As-Te; Ge-Sn-Te; Ge-Sn-Se; Cu-As-S; Si-As-Te; Sb-S-Br; Sb-S-Se; Cu-As-Te; B-As-Se; Ag-Se-As; Rb-As-Se; Ag-As-S; Ge-Sb-Se; Al-As-Te; Na-A-Se; As-Sb-Se; Ge-P-Se; Ge-S-Br; Ga-As-Te; B-Tl-Se; Ge-Bi-Se; Ge-Se-Br; In-As-Te; Au-As-Se; As-S-Se; Zn-Se-F; Ag-As-Te; As-Sb-S; Pb-As-Se; Ge-P-Te; Ge-S-Te; Ge-Sb-S; Sn-As-Se; Mn-P-Se; Sn-As-S; Ga-As-Se; K-As-Se; Si-Sb-S; Zn-As-S; In-As-Se; As-Se-I; Cd-As-S; Ga-As-Se; Tl-As-Se; As-Se-Te; Zn-As-Se; Ge-S-I; Hg-Ge-Se; As-S-I; Hg-As-Se; Hg-As-Se; Hg-As-S; As-Te-I; Ag-Sb-S; Mn-Ge-Se; Ga-Ge-Te; As-S-Br; K-Sb-S; Zn-Ni-Se; As-S-Cl; As-Se-Br; Rb-Sb-S; Ge-Ni-S; B-Te-Se; Ge-Se-Te; Cs-Sb-S; Ge-Te-I; As-S-Te; P-As-Se; Rb-Sb-Se; Ge-Se-I; Si-P-Te; Si-P-Te; Cs-Sb-Se; Si-S-I; Tl-As-S; P-Se-Te; Ge-P-S; Si-Se-I; Tl-As-Te; S-Se-Te; Cd-As-Se; B-Te-S; Tl-Ge-Se; Tl-P-Se; Ge-Sb-Te; Sn-Se-F; Tl-Ge-S; As-Bi-Se; Ge-Bi-Te; Pb-Se-F; Tl-Ge-Te; Pb-Ge-S; Mg-Se-As; In-Ge-Te; Ge-As-S; Sn-Ge-S; Be-As-Se; Cu-Te-I; Ga-Te-I; C ₆₀ -P-S; Ge-As-Se; Ag-Ge-S; Ge-Pb-Se; C ₆₀ -As- Se
Четверные системы	Tl-As-S-Se; As-Sb-S-I; Tl-As-S-Br; Tl-As-S-Te; Cu-Sb-S-I; Ag-As-S-I; Tl-As-Se-Te; Cu-As-Te-I; Ag-Sb-S-I; Ge-As-S-Se ; Ag-As-Te-I; Hg-As-S-Br; Ge-Sn-Se-Te; Si-As-Te-I; Hg-As-S-I; Hg-Ge-Se-Te; Ge-As-Te-I; Hg-Sb-S-Br; Ge-As-Se-I; Cu-As-Se-I; Hg-Sb-S-I; Sb-Ge-Sn-Se; In-As-Se-I; As-S-Se-Te; Sb-Ge-As-Te; Hg-As-Se-I; As-Sb-S-Se; Ge-As-Sb-Se;

	Ge-Sn-As-Se; As-S-Se-I; Ge-Pb-As-Se; Ge-As-Se-Te; Sn-As-Sb-Se; Ge-As-Se-Te; Ge-As-S-Te; Ge-Sb-S-I; Sb-S-Cu-I; Sb-Se-Cu-I; Sb-S-Pb-Br; Sb-S-Pb-I; Sb-S-Tl-I; Sb-S-Ag-I; Hg-S-Pb-Br; Sb-S-Hg-I; Sb-S-Hg-Br; C ₆₀ -P-As-Se; C ₆₀ -Ag-As-S; C ₆₀ -Cu-As-Se
Пятерные системы	Ge-Sn-Pb-As-Se; Ga-Si-Ge-As-Te; Ge-Sn-As-S-Se; In-Si-Ge-As-Te; C ₆₀ -Cu-Fe-As-Se

Блинов Лев Николаевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ
И ИССЛЕДОВАНИЕ
НОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать

Формат

Печать цифровая

Усл. печ. л. 11,25. Уч.-изд. л. 11,25. Тираж Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором
в цифровом типографском центре Издательства Политехнического
университета:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая 29.

Тел. (812) 540-40-14

Тел./факс: (812) 927-57-76