

На правах рукописи

ВОРОНОВА Анна Евгеньевна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$ ,  $Ge_xSe_{1-x}$  В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ  
ТЕМПЕРАТУР**

Специальность 05.27.06 – технология и оборудование для  
производства полупроводников, материалов и приборов электронной  
техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» (ГОУ ВПО СПбГПУ) .

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Блинов Лев Николаевич

Научный консультант – доктор химических наук, доцент Ананичев Владимир Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Карапетян Гарегин Оганесович;  
кандидат химических наук Царев Вячеслав Сергеевич

Ведущая организация – Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»

Защита состоится « 7 » декабря 2006 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, Химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 212. 229. 02  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Саморуков Б.Е.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью дальнейшего развития методов получения и исследования халькогенидных стеклообразных материалов на основе As и Ge, прикладное направление которых определяется перспективой применения в инфракрасной технике в качестве волноводных и регистрирующих сред.

Несмотря на значительные успехи исследований в области халькогенидных стеклообразных материалов остается много нерешенных вопросов. Без ответа остается основной вопрос неупорядоченных систем – вопрос о природе стеклообразного состояния. Нет достаточно надежного суждения об изменении свойств и структуры стеклообразующих расплавов в области высоких температур.

Не решен вопрос о влиянии свойств и структуры расплавов на формирование структуры стекол. Одной из причин такого состояния дел является отсутствие эффективных методов исследования стеклообразных материалов. Для них не применимы традиционные дифракционные методы, используемые для кристаллических твердых тел. В связи с этим, при постановке задачи настоящего исследования очень важно было выбрать и исследовать свойство материала, обладающее специфической чувствительностью к деталям изменения его структуры в широком интервале температур. К числу таких свойств стеклообразных и жидких материалов относятся их термические свойства и, прежде всего, коэффициент объемного термического расширения (КОТР), который может быть измерен в широком интервале температур. По величине изменения КОТР можно судить о процессах, протекающих в расплавах при изменении температуры, о характере взаимодействия между компонентами системы в стеклообразном и жидком состоянии и, наконец, о степени изменения структуры при переходе жидких сплавов в твердое кристаллическое или стеклообразное состояние.

**Целью работы** являлось исследование закономерностей изменения коэффициента объемного термического расширения и плотности мышьяка, германия и сплавов бинарных халькогенидных систем на их основе в широком интервале температур.

Конкретные задачи работы заключались в следующем:

- разработка метода исследования КОТР и плотности мышьяка и его сплавов в жидком состоянии;
- исследование закономерностей изменения объема и плотности расплавов  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$ , и  $Ge_xSe_{1-x}$ , в широком интервале температур;
- исследование взаимодействия между компонентами стеклообразных и жидких сплавов в системах  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$ , и  $Ge_xSe_{1-x}$ ;
- исследование закономерностей изменения объема расплавов  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$ , и  $Ge_xSe_{1-x}$ , при переходе в твердое состояние.

### **Научная новизна**

Впервые изучена зависимость КОТР и плотности сплавов систем As–S(Se) от температуры в интервале 300–1410 К.

В системе  $As_xSe_{1-x}$  у расплавов с концентрацией 40–60 мол.% As выше 1000 К обнаружено постепенное уменьшение значений КОТР вплоть до изменения знака, которое объясняется изменением характера химических связей от ковалентного до металлического.

Установлена связь между формой изотерм молярного объема двойных жидких систем  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$ , и  $Ge_xSe_{1-x}$ , структурой сплавов и типом их диаграмм состояния.

### **Практическая ценность работы**

Разработан новый способ получения особочистых халькогенидных стекол (Патент РФ № 2186744. 2002 г.).

Разработано устройство для определения КОТР расплавов As и других веществ, подверженных сублимации.

### **На защиту выносятся:**

1. Физико-химический подход к получению особочистых халькогенидных стекол систем  $Ge_xS_{1-x}$  и  $Ge_xSe_{1-x}$ .
2. Устройство для определения КОТР расплава As.
3. Результаты комплексного исследования халькогенидных стекол и их расплавов систем  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$ , и  $Ge_xSe_{1-x}$  методами дилатометрии в широком интервале температур.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на Международной научно-технической конференции «Экологические

проблемы и пути их решения в XXI веке: образование, наука, техника». Санкт-Петербург. 2000. С.80-82; на научном семинаре «Решетка Тарасова и проблемы стеклообразного состояния». Москва. 1999. С.3-5; на IV Всероссийской научно-методической конференции «Фундаментальные исследования в технических университетах». Санкт-Петербург. 2000. С.105-106; на VI Всероссийской научно-методической конференции «Фундаментальные исследования в технических университетах». Санкт-Петербург. 2002. С.173-174; на IX Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах». Санкт-Петербург. 2005. С.311.

**Публикации**. По теме диссертации опубликовано 8 работ, из них 1 Патент РФ.

**Объем работы**. Диссертация состоит из введения, пяти глав и раздела «Основные результаты и выводы». Содержит 138 страниц машинописного текста, 9 таблиц, 24 рисунка. Список литературы включает 126 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** излагаются некоторые особенности стеклообразного состояния материалов, вопросы теории теплового расширения стекол и расплавов. Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о термическом расширении стекол и расплавов халькогенидных систем.

**Во второй главе** описаны методики синтеза и исследования стеклообразных и кристаллических сплавов.

Для получения стекол  $As_xS_{1-x}$  и  $As_xSe_{1-x}$  особой чистоты использовали способ, который включает загрузку элементарных As, S и Se, вакуумирование камеры, введение в камеру Cl в герметичном сосуде, вскрытие в ней сосуда с хлором, нагревание с обеспечением градиента в камере  $T_{max} \geq 600^\circ C$ ,  $T_{min} \leq$  комнатная температура, и закалку. Использование для получения стекол  $As_xS_{1-x}$  и  $As_xSe_{1-x}$

элементарных As, S, Se и Cl приводит согласно уравнениям реакции  $4As_2O_3+3S_2Cl_2+9Cl_2=8AsCl_3+6SO_2$ ,  $4As_2O_3+3Se_2Cl_2+9Cl_2=8AsCl_3+6SeO_2$ ,  $2As+3Cl_2=2AsCl_3$ ,  $H_2+Cl_2=2HCl$  к очистке As, S, и Se в результате образования из твердых, тугоплавких и высококипящих соединений газообразных и легколетучих продуктов в момент хлорирования. Нагревание As, S и Se до  $600^\circ C$  в присутствии химически активного Cl обеспечивает полное взаимодействие компонентов шихты, образование и гомогенизацию стеклообразующих расплавов уже при  $600^\circ C$ , а градиент температур  $T_{max} \geq 600^\circ C$ ,  $T_{min} \leq$  комнатной температуре – отделение от  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$  легколетучих примесей. Использование данного способа обеспечивает возможность получения стекол  $As_xS_{1-x}$  высокой прозрачности, не содержащих примесных полос поглощения в диапазоне частот  $750-4000\text{ см}^{-1}$ . Способ позволяет также снизить температуру синтеза стекол  $As_xS_{1-x}$  с  $800^\circ C$  до  $600^\circ C$ .

Для получения стекол  $Ge_xS_{1-x}$  и  $Ge_xSe_{1-x}$  особой чистоты был разработан специальный способ. В реакционную камеру загружали элементарные Ge и S или Se, вводили Br в герметичном сосуде, вскрывали в ней сосуд с бромом, нагревали, обеспечивая градиент в камере  $T_{max} \geq 550^\circ C$ ,  $T_{min} \leq$  комнатной температуре. Использование для получения стекол  $Ge_xS_{1-x}$  элементарных Ge, S или Se и Br приводит согласно уравнениям реакции  $S+Br_2=SBr_2$ ,  $2SBr_2=S_2Br_2+Br_2$ ,  $Ge+2Br_2=GeBr_4$ ,  $H_2+Br_2=2HBr$ ,  $GeS_2+H_2=GeS+H_2S$ ,  $GeS+H_2=Ge+H_2S$ ,  $GeS+2O_2=GeO_2+SO_2$ ,  $GeO_2+4HBr=GeBr_4+2H_2O$ ,  $GeO+3HBr=GeHBr_3+H_2O$ ,  $SO_2+C=CO_2+S$  к очистке Ge и S в результате образования из твердых, тугоплавких и высококипящих соединений газообразных и жидких легколетучих продуктов в момент бромирования – вскрытия сосуда с бромом в реакционной камере. Нагревание Ge и S или Se до  $550^\circ C$  в присутствии химически активного Br обеспечивает полное взаимодействие компонентов шихты, образование и гомогенизацию стеклообразующих расплавов уже при  $550^\circ C$ , а градиент температур  $T_{max} \geq 550^\circ C$ ,  $T_{min} \leq$  комнатной температуре – отделение от  $Ge_xS_{1-x}$  и  $Ge_xSe_{1-x}$  легколетучих примесей и, образовавшегося в процессе синтеза,  $GeBr_4$ . Образующиеся стекла  $Ge_xS_{1-x}$  обладают высокой прозрачностью, практически не содержат полос поглощения в

диапазоне частот 1500–4000 см<sup>-1</sup>. Использование данного способа дает возможность также снизить температуру синтеза стекол Ge<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> и Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> от 900 до 550°С.

Для определения КОТР и плотности халькогенидных стекол и расплавов систем As<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>, As<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, и Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, в интервале температур 300–1410 К была использована установка, принципиальная схема которой показана на рис.1. Установка состоит из аналитических весов (1), на коромысле (2) которых с помощью держателя (3) закреплен под углом 25–35° сосуд (4) из кварцевого стекла, заполненный исследуемым веществом (5). Сосуд с веществом помещен в нагревательное устройство (6). Для настройки весов на необходимую чувствительность на стрелке весов (7) установлен подвижный противовес (8). Контроль чувствительности весов осуществлялся с помощью шкалы (9). После нагрева исследуемого вещества до заданной температуры, измеряемой термопарой (10), весы уравнивали с помощью разновесов. КОТР исследуемого вещества рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \gamma \frac{P_2 - P_1}{P(T_2 - T_1)}$$

где  $\gamma$  – постоянная сосуда;  $P_1$  и  $P_2$  – массы разновесов при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно;  $P$  – масса исследуемого вещества при 300 К.

Для измерения коэффициента объемного термического расширения As и сплавов, подверженных сублимации, была сконструирована установка, близкая по конструкции к установке для измерения коэффициента объемного термического расширения изображенной на рис. 1. Изменяя угол наклона ампулы, градиент температуры в нагревательном устройстве и наблюдая за поведением As в измерительном сосуде визуально, с помощью весов были подобраны условия, при которых As переходил в жидкое состояние без сублимации.

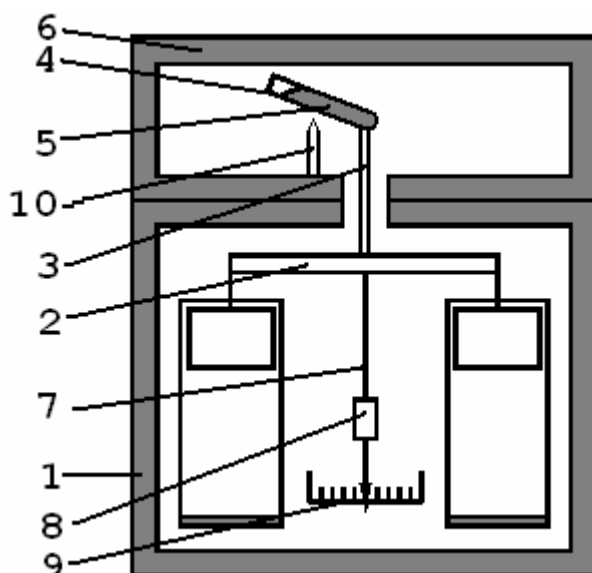


Рис.1. Установка для определения КТР стекол и их расплавов

Отличие разработанной установки от описанной выше заключалось в следующем: ампула с As располагалась на одном плече коромысла весов под углом  $\sim 45^\circ$ . Общая длина ампулы составляла около 60 мм. Внутренний диаметр составлял примерно 8 мм. Длина заполненной расплавом As части ампулы составляла приблизительно 50 мм. Объем образца при 300 К составлял  $1 \text{ см}^3$ . Ампула с As нагревалась до температуры 1410 К и выдерживалась в течение 5–10 мин. Измерения проводили в режимах охлаждения и нагревания со скоростью 0,3–0,5 К/мин. Температуру верхней части ампулы поддерживали на  $(60 \pm 5) \text{ К}$  выше нижней.

Плотность стекол при комнатной температуре определяли путем последовательного взвешивания образцов на воздухе и в толуоле, микротвердость – по методу Виккерса на приборе ПМТ-3, дифференциально-термический анализ на дилатометре системы Ф.Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей в режиме нагревания.

**В третьей главе** приведены результаты исследования влияния температуры на расширение халькогенидных стекол и их расплавов.

Мышьяк при атмосферном давлении имеет ромбоэдрическую структуру. Плавится под давлением при температуре 1090 К. Величина изменения объема при плавлении As экспериментально не определена. Рассчитанное по уравнению Клапейрона увеличение молярного объема при плавлении As равно  $0,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Рассчитанное уменьшение



плотности при плавлении велико, составляет 5,4% и вызывает сомнение. Структура As в жидком состоянии не известна. Ниже приводятся результаты экспериментального определения молярного объема As в интервале температур 300–1410 К (рис. 2) и установление связи между численным значением величины изменения объема As при плавлении и изменением характера межатомной связи у элементов VA группы.

Возрастание объема образца в интервале 300–1030 К вероятнее всего связано с термическим расширением As. Для данного температурного интервала средний для трех кристаллических образцов коэффициент объемного термического расширения мышьяка  $\alpha_v = (14,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что хорошо согласуется с литературными данными. Заметное возрастание объема в интервале 1030–1089 К пока однозначно объяснить не удастся. Плавление As при температуре  $(1089 \pm 2) \text{ K}$  сопровождается скачкообразным увеличением объема на  $(2,8 \pm 0,1)\%$ . Дальнейшее нагревание As до 1410 К сопровождается монотонным увеличением объема, которое связано, по-видимому, с термическим расширением расплава. В интервале 1090–1410 К коэффициент объемного термического расширения расплава мышьяка  $\alpha_v = (33,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Сопоставляя значения коэффициента линейного термического расширения P, As, Sb и Bi ( $\alpha_p = 124,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{As} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{Sb} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{Bi} = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) легко заметить, что для элементов VA группы с ромбоэдрической структурой имеет место последовательное возрастание коэффициента термического расширения с увеличением главного квантового числа. Значение коэффициента линейного термического расширения белого P, имеющего кубическую структуру, на порядок больше, чем у As, Sb и Bi и поэтому выпадает из этой последовательности. Величина скачка молярного объема при плавлении элементов VA группы P ( $0,59 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), As ( $0,39 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), Sb ( $0,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) и Bi ( $-0,84 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) систематически снижается с увеличением главного квантового числа.

Германий при атмосферном давлении имеет кубическую структуру типа алмаза. Плавится под давлением при температуре 1210 К. На рис. 2 приведены результаты экспериментального определения молярного объема Ge в интервале температур 300–1310 К. Возрастание

объема образца в интервале 300–1210 К вероятнее всего связано с термическим расширением Ge. Для данного температурного интервала средний для трех кристаллических образцов коэффициент объемного термического расширения  $\alpha_v = (16,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Плавление Ge при температуре  $(1210 \pm 5) \text{ K}$  сопровождается скачкообразным уменьшением молярного объема на  $(4,3 \pm 0,3)\%$ . КОТР расплава возрастает в 5 раз и составляет  $(90 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Дальнейшее нагревание Ge сопровождается монотонным увеличением объема, которое связано, по-видимому, с термическим расширением расплава. Результаты эксперимента находятся в хорошем согласии с литературными данными. Как следует из рис. 2, у сплава GeAs величина скачка молярного объема при плавлении уменьшилась почти вдвое.

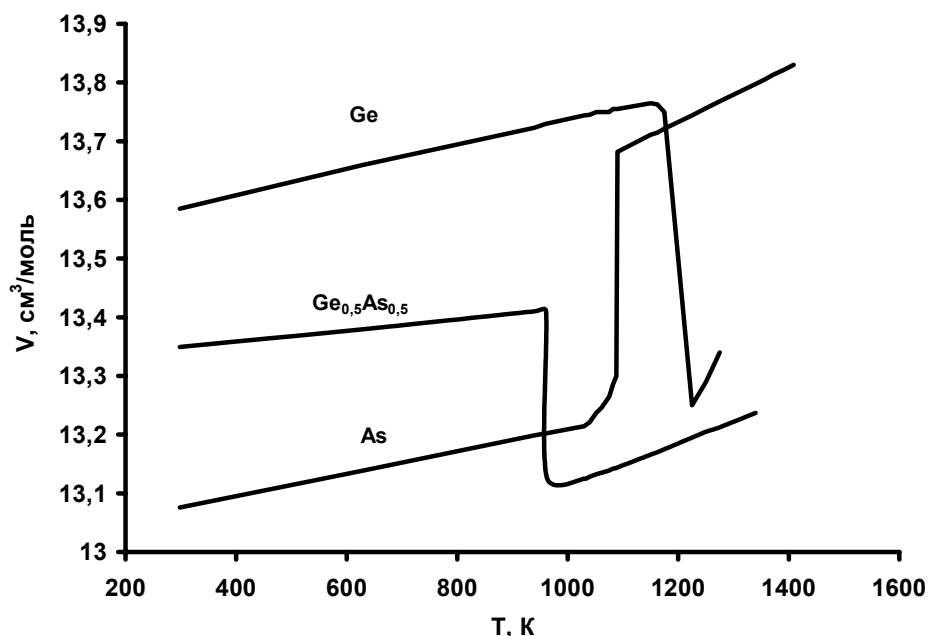


Рис.2. Молярный объем образцов As, Ge и сплава GeAs в интервале температур 300–1410 К

Анализ полученных экспериментально и литературных данных показывает, что изменение объема элементов IVA группы Si, Ge, и элементов VA группы As, Sb и Bi при плавлении определяется их кристаллической структурой и характером межатомной связи. При повышении температуры расплава неустойчивость правильного расположения частиц возрастает. Частицы стремятся расположиться на равных расстояниях друг от друга. Доля ковалентной составляющей

связи уменьшается.

КОТР стекол и расплавов системы As-S изучены при температурах 300–1073 К, рис. 3.

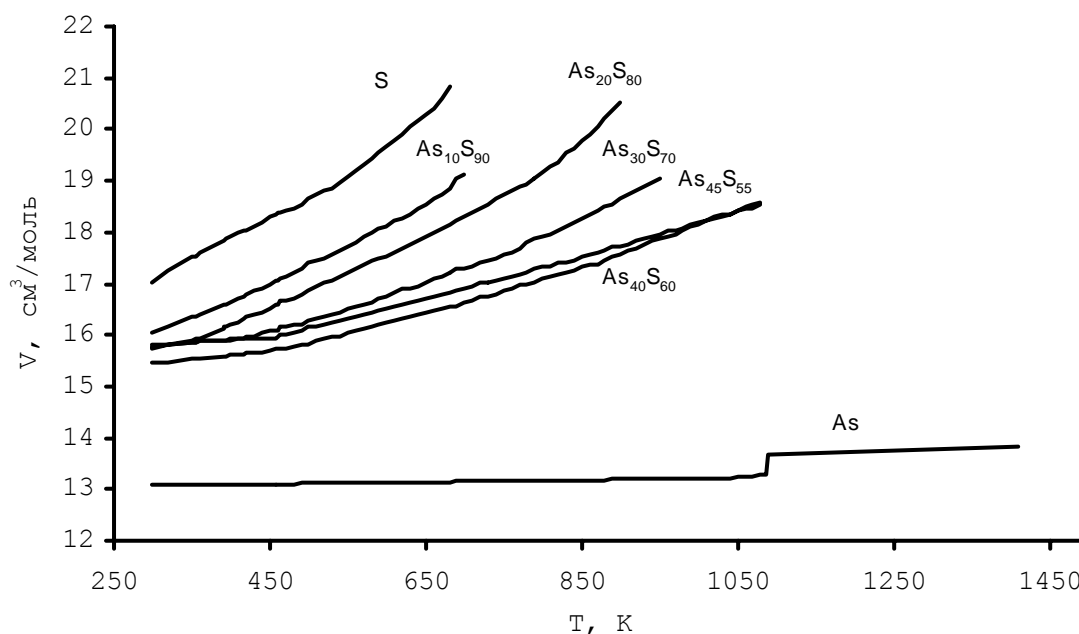


Рис. 3. Зависимость молярного объема образцов сплавов системы As-S от температуры

Для всех изученных составов в твердом состоянии КОТР не зависит от температуры. При переходе из стеклообразного в метастабильное жидкое состояние наблюдается скачкообразное изменение КОТР в области температуры стеклования  $T_g$ . При этом величина скачка при  $T_g$  по мере увеличения содержания As уменьшается от  $398 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у стеклообразной S до  $137 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у  $\text{As}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ .

Коэффициент объемного термического расширения расплавов системы с увеличением температуры возрастает. Высокое значение коэффициента объемного термического расширения стекол, большая величина скачка при температуре стеклования, близость коэффициента теплового расширения расплавов к значениям, характерным для веществ, способных образовывать цепи, подтверждает предположение о структуре стеклообразных и жидких сплавов системы As-S, изложенное в литературе.

Коэффициент объемного термического расширения стеклообразных и жидких сплавов системы As-Se исследован в интервале температур

300–1200. Зависимости молярного ( $V$ ) объема сплавов системы  $As_xSe_{1-x}$  от температуры представлены на рис. 4.

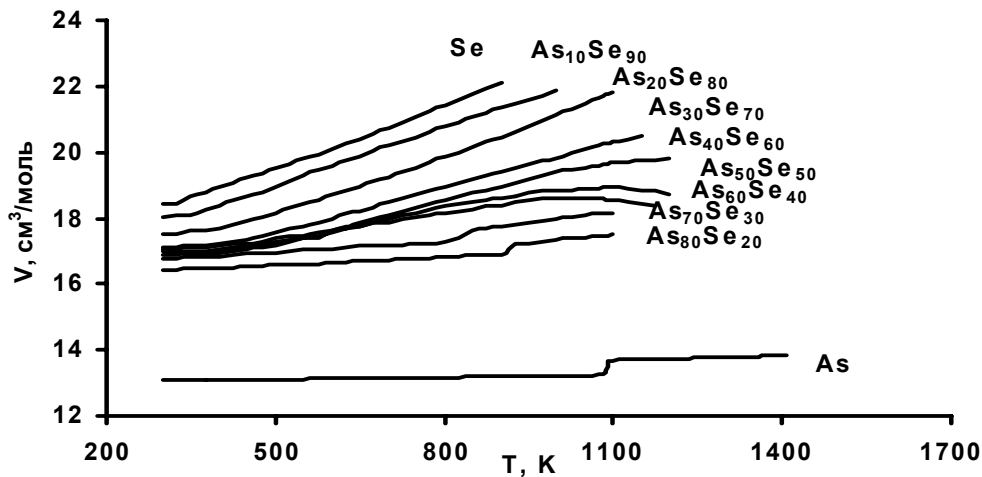


Рис. 4. Зависимость молярного объема образцов сплавов системы As-Se от температуры

КОТР стекол в интервале температур  $300\text{ K} - T_g$  в пределах погрешности эксперимента не зависит от температуры и определяется, по-видимому, ангармоничностью колебаний атомов или групп атомов (кинетических единиц сетки стекла). Этому интервалу температур на зависимостях  $V(T)$  рис. 4 соответствуют линейные участки ( $dV/dT = \text{const}$ ) увеличения объема стеклообразных образцов сплавов. При переходе из стеклообразного в метастабильное жидкое состояние наблюдается скачкообразное увеличение КОТР сплавов, которое обычно связывают с изменениями взаимного расположения кинетических единиц в переохлажденных стеклообразующих расплавах. Скачку КОТР стекол на каждой кривой рис. 4 соответствует интервал температур, в котором увеличивается угол наклона зависимости  $V(T)$ . КОТР расплавов в метастабильном состоянии также не зависит от температуры, определяется в основном ангармоничностью колебаний атомов сетки стекла и слабо зависит от изменения ее структуры под действием температуры. На кривых рис. 4 интервалам температур выше  $T_g$  и ниже температуры ликвидуса ( $T_L$ ) соответствуют линейные участки зависимости  $V(T)$ . Выше температуры ликвидуса КОТР расплавов системы  $As_xSe_{1-x}$  зависит от температуры и определяется не только ангармоничностью колебаний атомов сетки стекла, но и степенью

изменения ее структуры под действием температуры. Согласно литературным данным разрушение системы ковалентных связей в расплавах  $As_xSe_{1-x}$  при повышении температуры сопровождается изменением ближнего порядка расплавов и переходом от полупроводниковых свойств к металлическим. Зависимость  $V(T)$  для  $As_2Se_3$  (рис. 4) согласуется с зависимостью плотности и магнитной восприимчивости от температуры, известной из литературы.

Коэффициент объемного термического расширения стеклообразных и жидких сплавов системы Ge-Se исследован нами в интервале температур 300–1300 К. На рис. 5. изображена зависимость молярного объема образцов сплавов системы Ge-Se в интервале температур 300–1300 К. Как следует из рис. 5, для всех изученных составов стекол и их расплавов (вблизи температуры ликвидуса) КОТР не зависит от температуры. С увеличением содержания германия в составе сплавов КОТР уменьшается от значений, характерных для стеклообразных и расплавленных халькогенидов с цепочечной структурой (Se), до значений характерных для стеклообразных и расплавленных халькогенидов с трехмерной структурой ( $GeSe_2$ ). Значения КОТР стекла  $Ge_{10}Se_{90}$  ( $\alpha_g=109 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и его расплава ( $\alpha_l=304 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) близки к значениям КОТР чистого стеклообразного селена Se ( $\alpha_g=123 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и его расплава ( $\alpha_l=341 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Этому стеклу на зависимости  $V(T)$  (рис. 5) выше  $T_g$ , также как и селену, соответствует линейный участок ( $dV/dT = \text{const}$ ). Значения КОТР стекол и расплавов  $Ge_{20}Se_{80}$ ,  $Ge_{30}Se_{70}$ ,  $Ge_{40}Se_{60}$  дают основание предположить, что с повышением содержания германия структура стекол Ge-Se утрачивает черты сходства с цепочечной структурой селена. Этим стеклам на зависимости  $V(T)$  выше  $T_g$ , также соответствуют линейные участки ( $dV/dT = \text{const}$ ). Однако выше температуры ликвидуса наблюдается постепенное уменьшение КОТР вплоть до изменения знака.

Значение КОТР стекла  $Ge_{33}Se_{67}$  ( $\alpha_g=42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и его расплава вблизи температуры ликвидуса ( $\alpha_l=160 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) принимает значения, характерные для стекол и их расплавов с пространственно увязанной структурой.

Характер приведенных выше зависимостей  $V(T)$  дает основание предположить, что при размягчении стекол системы Ge-Se их

структурная сетка сохраняется (сохраняются ближний порядок, характер межатомного взаимодействия и динамика теплового движения). Выше температуры ликвидуса КОТР расплавов системы Ge–Se зависит от температуры и определяется не только ангармоничностью колебаний атомов сетки стекла, но и степенью изменения ее структуры под действием температуры. С увеличением содержания Ge в области высоких температур наблюдается уменьшение КОТР, обусловленное изменением системы связей от ковалентной до металлической. Выявленная впервые Кребсом особенность изменения плотности и электропроводности расплавов Ge–Se была предсказана Моттом и нашла свое подтверждение в ряде последующих работ.

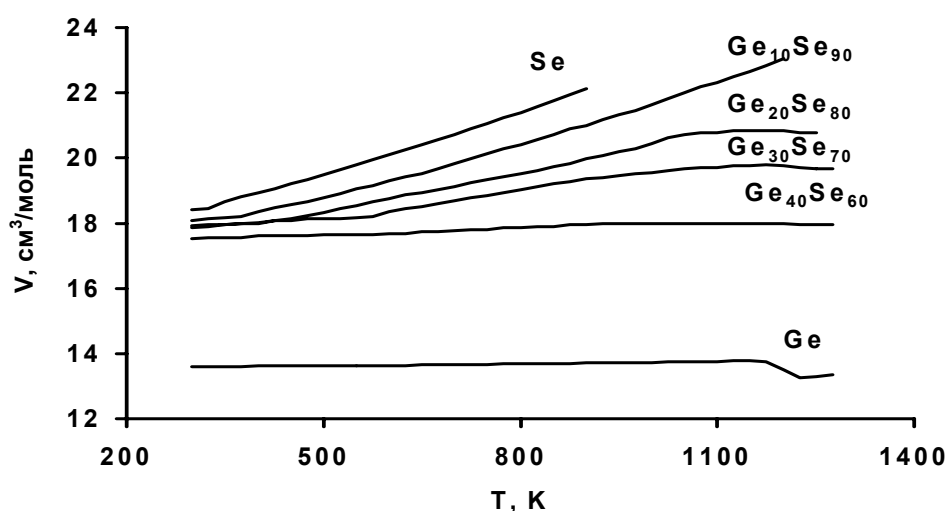


Рис. 4. Зависимость молярного объема образцов сплавов системы Ge–Se от температуры

Установлена корреляция между величиной скачка КОТР ( $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ ) при  $T_g$  и температурой перестройки структуры расплава  $T_{пп-м}$ . Показано снижение величины скачка КОТР  $\Delta\alpha$  при  $T_g$  и температуры перестройки структуры расплавов  $T_{пп-м}$  с увеличением содержания Ge, которое объясняется усилением металлизации связи. Последовательное снижение  $\Delta\alpha$  и  $T_{пп-м}$  при замене в сплаве  $Ge_{30}Se_{70}$  Ge на Sn и далее на Pb подтверждает сделанное предположение.

**В четвертой главе** приведены результаты анализа экспериментальных зависимостей свойств стеклообразных и жидких

сплавов систем  $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$  и  $Ge_xSe_{1-x}$  от состава. Взаимодействие между компонентами в расплавах и стеклах систем  $As_xS_{1-x}$  и  $As_xSe_{1-x}$

изучено при 300–1070 К. На основании полученных значений плотности рассчитаны молярные объемы ( $V_\mu$ ) сплавов в исследованном интервале температур. Максимальные отрицательные отклонения  $V_\mu$  лежат в области составов  $X=0,4$  (Рис. 5.) и дают основание предположить существование в расплавах и стеклах группировок атомов состава соединений  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$ .

При повышении температуры у расплавов As–Se минимум в области 40 мол.% As сглаживается. Такой ход зависимости  $V(T)$  говорит о снижении концентрации  $As_2Se_3$  в составе сплавов при высоких температурах.

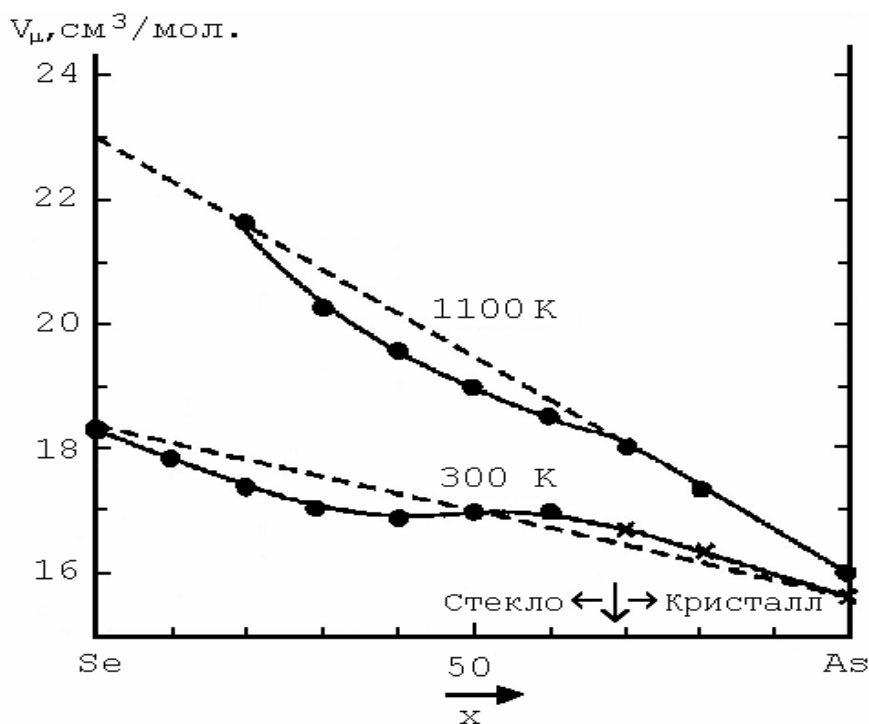


Рис.5. Зависимость молярного объема сплава системы  $As_xSe_{1-x}$  от состава при температурах 300 и 1100 К

**В пятой главе** приведены результаты исследования изменения объема сплавов при переходе из расплавленного в стеклообразное состояние.

Структура халькогенидных стекол в рамках теории флуктуационного свободного объема изменяется подобно силикатным от трехмерной до цепочечной. При этом по мере увеличения содержания

халькогена КОТР и его скачок при  $T_g$  увеличиваются, изменяясь от значений характерных для стекол и их расплавов с пространственно увязанной структурой у  $\text{GeS}(\text{Se})_2$  до цепочечной у  $\text{S}$  или  $\text{Se}$ . Температура стеклования снижается и у стеклообразного  $\text{Se}$  становится  $\approx 40^\circ\text{C}$ . С уменьшением плотности сшивки полимерных цепей уменьшается энергия образования микропустот, увеличивается их объем и, ангармонизм колебаний атомов сетки стекла, что приводит к росту КОТР. Используя экспериментальные данные по КОТР стекол  $\alpha_g$  ниже  $T_g$ , расплавов  $\alpha_1$  выше  $T_g$  оценена доля флуктуационного объема, энергия образования и объем микропустот при температуре стеклования в стеклах систем  $\text{As-S}$ ,  $\text{As-Se}$  и  $\text{Ge-Se}$  для некоторых из которых параметры свободного объема были уже рассчитаны с использованием коэффициента Пуассона. По мере увеличения содержания халькогена в составе сплавов КОТР стекол  $\alpha_g$  и его скачек  $\Delta\alpha$  при температуре стеклования возрастают, а температура стеклования  $T_g$  и микротвердость  $H$  снижаются. КОТР сплавов системы  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  изменяется от значений характерных для стекол и их расплавов с пространственно увязанной структурой у  $\text{GeSe}_2$  до значений характерных для стекол с цепочечной структурой у  $\text{S}$  и  $\text{Se}$ . Энергия образования микропустот по мере увеличения содержания германия возрастает вплоть до состава  $\text{GeSe}_2$ , а объем микропустот уменьшается. По данным ИК и КР спектроскопии основными структурными единицами стекол  $\text{As}_x\text{S}(\text{Se})_{1-x}$  являются пирамиды  $\text{AsS}(\text{Se})_{3/2}$ , стекло  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  – тетраэдры  $\text{GeSe}_{4/2}$ . Их концентрация в составе стекол растет пропорционально содержанию  $\text{As}$  и  $\text{Ge}$ . Однако рост концентрации тетраэдрических группировок в составе стекол  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  сопровождается более существенным изменением физико-химических свойств и параметров свободного объема, чем изменение свойств систем  $\text{As}_x\text{S}(\text{Se})_{1-x}$  при увеличении концентрации тригональных структурных единиц. КОТР стекол  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  по мере увеличения содержания  $\text{Ge}$  увеличивается в три раза, расплавов – в два раза, температуры размягчения – в два раза. Микротвердость стекол увеличивается в семь раз. По-видимому, переход от цепочечной структуры стеклообразного селена к трехмерно увязанному каркасу стеклообразного  $\text{GeS}(\text{Se})_2$  сопровождается существенным возрастанием



степени жесткости сетки стекла.

С увеличением плотности сшивки полимерных цепей возрастает их сопротивление локальной деформации, увеличением работы по образованию микропустот  $E_h$  и уменьшением их объема  $V_h$ . При этом подавляется часть колебательных процессов, уменьшается ангармонизм колебаний атомов сетки стекла, что приводит к уменьшению КОТР и его скачка при  $T_g$ . Полученные результаты находятся в хорошем согласии с литературными данными.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый химический метод получения особоцистых халькогенидных стекол.

2. Разработан способ определения КОТР веществ, подверженных сублимации.

3. Проведены систематические исследования КОТР, плотности и других физико-химических свойств халькогенидных систем As-S, As-Se и Ge-Se в широком интервале температур.

4. В системах As-Se и Ge-Se выше температуры ликвидуса наблюдается уменьшение КОТР, которое объясняется изменением характера химических связей от ковалентного до металлического. Установлена корреляция между величиной скачка КОТР ( $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ ) при  $T_g$  и температурой перестройки структуры расплава  $T_n$ .

5. В стеклах систем As-S и As-Se основными структурными единицами являются пирамиды  $AsS_{3/2}$  и  $AsSe_{3/2}$ . Слоистая структура стекол этих составов определяет относительно высокий КОТР. В стеклах Ge-Se основной структурной единицей является тетраэдр  $GeSe_{4/2}$ . Трехмерно увязанная структура стекла этого состава определяет низкий КОТР. Избыток S или Se, а также избыток As или Ge относительно стехиометрических составов  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $GeSe_2$  приводят к появлению в сетке стекла цепочек -S-S-, -Se-Se- и связей As-As, Ge-Ge и как следствие, возрастанию КОТР.

6. Показано, что составам соединений  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $GeSe_2$ , известных из диаграмм состояния, на изотермах молярного объема стеклообразных и жидких сплавов соответствуют максимальные отклонения от аддитивности.

7. Установлена связь между температурой размягчения, микротвердостью, КОТР, параметрами свободного объема и строением стекол изученных систем.

#### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Ананичев В.А., Воронова А.Е. О термическом расширении стекол и расплавов системы As-Se и Ge-As-Se // Докл. науч. семинара. Решетка Тарасова и проблемы стеклообразного состояния. М., 1999. С.3-4.

2. Ананичев В.А., Воронова А.Е. Исключающий загрязнение окружающей среды синтез стеклообразного трисульфида мышьяка // Труды. межд. конф. Экологические проблемы и пути их решения в XXI веке: образование, наука, техника. С-Пб., 2000. С.80-82.

3. Воронова А.Е., Ананичев В.А., Блинов Л.Н. Исследование взаимодействие между компонентами в расплавах системы As-Se дилатометрическим методом // Материалы IV Всероссийской научно-методической конференции. С-Пб., 2000. С.105-106.

4. Ананичев В.А., Воронова А.Е., Блинов Л.Н. Термическое расширение мышьяка // Материалы VI Всероссийской конференции «Фундаментальные исследования в технических университетах» С-Пб., 2002. Т.1. С.142-143.

5. Воронова А.Е., Ананичев В.А., Блинов Л.Н. О термическом расширении расплавов и стекол системы As-Se // Физ. и хим. стекла. 2001. Т.27, №3. С.400-408.

6. Ананичев В.А., Воронова А.Е., Блинов Л.Н. Термическое расширение мышьяка // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75, №10. С.1743-1745.

7. Ананичев В.А., Блинов Л.Н., Воронова А.Е., Белых А.В., Танцура Н.П. Способ получения стекол  $Ge_xSe_{1-x}$  ( $X=0,1-0,5$ ). Патент Р.Ф. № 2186744. 2002.

8. Воронова А.Е., Ананичев В.А., Блинов Л.Н. Термическое расширение стекол и расплавов системы  $Ge_xSe_{1-x}$  // Материалы IX Всероссийской конференции «Фундаментальные исследования в технических университетах» С-Пб., 2005. С. 311.