

На правах рукописи

**ПОЛТАВЦЕВ Олег Юрьевич**

**СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
ХАЛЬКОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ**

Специальность 01. 04. 10 — физика полупроводников  
и диэлектриков

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



00820232 (H)

Работа выполнена на кафедре  
приборостроения Киевского

Научный руководитель – доктор технических наук,  
старший научный сотрудник  
Лауреат Государственной премии УССР  
Попов В.И.

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,  
профессор, Лауреат Государственной  
премии УССР Турыница И.Д.  
– доктор физико-математических наук,  
профессор Фекешгази И.В.

Ведущая организация : Киевский Государственный педагогический  
институт им.Дрегоманова Б.П.

Защита состоится "22" октября 1992 г. в 14<sup>00</sup> часов на  
заседании специализированного совета К 068.07.02 в Ужгородском  
государственном университете (294000, г.Ужгород, ул.Горького, 46).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УжГУ.

Автореферат разослан "18" сентября 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
доктор физико-математических  
наук, профессор

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН УРСР Бляцкан Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Интерес к стеклообразным твердым телам вызван, прежде всего, уникальностью их свойств, определяющих возможность широкого применения в различных отраслях приборостроения. В отличие от кристаллов, они дешевы и не нуждаются в такой высокой степени очистки, какую необходимо получать в производстве кристаллических материалов. Наличие в стеклообразных материалах эффекта переключения позволяет создавать ячейки памяти, в которых информация может сохраняться без затрат энергии, при условии отключения источника питания и после облучения. Высокая радиационная стойкость, объясняемая отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, определяет применение этого класса твердых тел в космической технике.

Традиционной областью применения стекол является их использование в качестве оптических сред различного целевого назначения. В значительной степени это определено свойствами халькогенсодержащих стекол, прозрачных в видимой и ИК областях спектра, имеющих широкий набор значений показателей преломления и относительно малые значения коэффициента оптического и акустооптического поглощения.

Следует отметить, что задача создания новых приборов часто связана с необходимостью получения материалов с заранее заданными свойствами. В настоящее время темпы развития технологии стеклообразных веществ значительно опережают темпы исследования их структуры ближнего порядка. По этой причине синтез материалов, обладающих комплексом необходимых физико-химических свойств, часто носит полуэмпирический характер. Если учесть, что большинство используемых в приборостроении стекол содержат три и более компонентов, то становится ясным, что синтез образцов оптимального состава требует больших временных и материальных затрат. Процесс

значительно упрощается, если известна коррелятивная связь структуры ближнего порядка со свойствами. Поэтому, наряду с исследованиями физико-химических свойств сложных стеклообразных веществ, необходимо проводить прямые исследования их структуры ближнего порядка.

Кроме прикладного характера, исследования структуры ближнего порядка сложных стеклообразных веществ имеют большое значение для развития теории неупорядоченного состояния вещества. В частности, в статистической теории структура некристаллических тел и их физические и термодинамические свойства исчерпывающим образом описываются набором функций распределения положений групп частиц при известном потенциале межатомного взаимодействия. При этом в большинстве случаев достаточно знания небольшого числа функций распределения, и главное значение имеют бинарные функции распределения, получаемые из дифракционных исследований.

Цель настоящей работы состояла в исследовании структуры ближнего порядка широкого круга многокомпонентных халькогенсодержащих стекол, выявлении ее изменений при изменении технологии синтеза и концентрации компонентов.

Исследования проводились методом интегрального анализа экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновых лучей.

В качестве объектов исследования выбраны бинарные серу- и кислородсодержащие стекла стехиометрического состава  $As_2S_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ; трехкомпонентные кислородсодержащие  $(As_2O_3)_x(Sb_2O_3)_{1-x}$ , селен- и теллурсодержащие  $(As_2Se_3)_x(As_2Te_3)_{1-x}$ , кислородсодержащие  $(PbO)_x(PbCl_2)_{1-x}$  стекла в широком интервале концентраций бинарных компонентов; четырехкомпонентные серусодержащие стекла системы  $(CuSbS_2)_x(SbSI)_{1-x}$ .

Структура ближнего порядка некристаллических веществ описы-

вается кривыми радиального распределения атомов. Интерпретация кривых радиального распределения атомов в однокомпонентных веществах представляет определенные трудности, для бинарных веществ зачастую дает неоднозначные результаты. При переходе к трех- и четырехкомпонентным веществам эти трудности существенно возрастают. Поэтому разработка способа интерпретации кривых радиального распределения атомов в многокомпонентных веществах, позволяющего достигнуть большей определенности, также является составной частью настоящей работы.

#### Научная новизна.

1. Разработан оригинальный способ интерпретации кривых радиального распределения атомов в трехкомпонентных некристаллических веществах - квазибинарных разрезах типа  $(A_2^V B_3^{VI})_x (A_2^V O_3^{VI})_{1-x}$ , который позволяет определять кратчайшие межатомные расстояния для различных пар атомов без использования парциальных функций распределения.

2. На примере  $As_2S_3$ , полученного охлаждением расплава и по золь - гель технологии, исследованы изменения структуры ближнего порядка халькогенсодержащих стекол в зависимости от технологии синтеза. Показано, что стекло, синтезированное из расплава, построено из атомных слоев и полос, а преимущественными структурными элементами ближнего порядка стекла, полученного по золь-гель технологии, являются атомные цепи с меньшим, чем в кристалле, значением расстояния между ближайшими соседями.

3. Впервые исследована структура ближнего порядка трехкомпонентных стекол системы  $(As_2O_3)_x (Sb_2O_3)_{1-x}$ . Показано, что стекла имеют микрогетерогенное строение, преимущественными элементами которого являются группировки со структурой стеклообразных  $As_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ .

4. Найдено, что структура ближнего порядка стекол  $(As_2Se_3)_x (As_2Te_3)_{1-x}$  существенно зависит от содержания бинарных

компонентов. При содержании  $As_2Se_3$  более 50% преимущественными структурными элементами стекол являются группировки  $As_2Se_3$ , As и Te. При содержании  $As_2Se_3$  меньшем 50% преимущественными структурными элементами являются группировки  $As_2Te_3$ , As и Se.

5. Предложена модель структуры ближнего порядка стекол системы  $(PbO)_x(PbCl_2)_{1-x}$ , согласно которой их преимущественными элементами являются группировки со структурой стеклообразного  $PbO$ . При больших концентрациях  $PbO$  вероятно существование молекул  $PbCl_2$ .

6. Впервые исследована структура ближнего порядка стекол системы  $(CuSbS_2)_x(SbSI)_{1-x}$ . Найдено, что структура ближнего порядка этих стекол построена преимущественно из ковалентно-увязанных атомных цепей, состоящих из атомов четырех сортов. Наиболее структурно однородным является состав  $(CuSbS_2)_{0.33}(SbSI)_{0.67}$ . Отклонение от этого состава приводит к появлению дополнительных группировок атомов.

Практическая ценность. Разработанный оригинальный способ интерпретации кривых радиального распределения атомов в стеклах квазибинарных разрезов  $(A_2^V B_3^{VI})_x(A_2^V C_3^{VI})_{1-x}$  может быть использован в лабораториях физико-химических исследований при изучении некристаллических веществ.

Результаты исследований структуры ближнего порядка многокомпонентных халькогенсодержащих стекол, полученные в настоящей работе, являются справочным материалом для технологов, занимающихся синтезом стеклообразных веществ.

Рассчитанные в настоящей работе кривые радиального распределения атомов могут быть использованы для развития статистической теории неупорядоченного состояния вещества.

Положения, выносимые на защиту.

1. Оригинальный способ интерпретации экспериментальных кривых радиального распределения атомов в трехкомпонентных некристаллических веществах квазибинарных разрезов типа  $(A_2^V B_3^{VI})_x (A_2^V C_3^{VI})_{1-x}$ .

2. Изменение технологии синтеза стеклообразного трисульфида мышьяка обуславливает изменение его структуры ближнего порядка. Структура образца, полученного охлаждением расплава, построена из атомных слоев и полос, а преимущественными структурными элементами стекла, полученного по золь-гель технологии, являются атомные цепи с меньшими, чем в кристалле, значениями кратчайших межатомных расстояний.

3. Структура ближнего порядка трехкомпонентных стекол систем  $(As_2O_3)_x (Sb_2O_3)_{1-x}$ ,  $(As_2Se_3)_x (As_2Te_3)_{1-x}$  имеет микрогетерогенное строение.

4. Структура ближнего порядка трехкомпонентных стекол  $(PbO)_x (PbCl_2)_{1-x}$  со смешанным типом межатомного взаимодействия в значительной мере определяется ближним порядком бинарного компонента PbO с преимущественно ковалентным характером связи.

5. Наибольшей структурной однородностью в стеклах системы  $(CuSbS_2)_x (SbSI)_{1-x}$  обладает стекло состава  $(CuSbS_2)_{0.33} (SbSI)_{0.67}$  ближний порядок которого построен из ковалентно-увязанных атомных цепей, содержащих атомы четырех сортов. Отклонение от этого состава приводит к появлению дополнительных группировок атомов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах : Восьмой международной конференции по тройным и многокомпонентным соединениям, Киев, 1990 г.; Пятой конференции молодых ученых и специалистов, Ужгород, 1990 г.; Второй всесоюзной конференции по физике стеклообразных твердых тел, Рига, 1991 г.; Шестой конференции молодых

ученых и специалистов, Ужгород, 1991 г.; научном семинаре НИИ СП "Спектр", Киев; научном семинаре СКТБ "Квант" при УжГУ, Ужгород.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, перечень которых приведен в конце реферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, завершающихся выводами, общих выводов и содержит 130 страниц, 16 таблиц, 27 рисунков и список используемой литературы из 111 наименований.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, определена научная новизна и практическая ценность полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту, изложено краткое содержание и структура работы.

В первой главе описана экспериментальная методика рентгенографических исследований структуры ближнего порядка многокомпонентных некристаллических веществ, использованная в настоящей работе. Отмечено, что средняя относительная ошибка измерений при больших углах рассеяния не превышает 2%. Проведена оценка смещения  $\Delta\theta$  дифракционных максимумов экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновых лучей вследствие инструментальных искажений. Максимальное значение  $\Delta\theta$  равно 10.8 мин. Рассчитана относительная погрешность определения межатомных расстояний  $\left| \frac{\Delta d}{d} \right|$  по экспериментальным кривым радиального распределения атомов (КРРА). Относительная ошибка определения кратчайших межатомных расстояний оказалась не превышающей нескольких десятых долей процента. Для больших расстояний, определяющих способ упаковки структурных единиц,  $\left| \frac{\Delta d}{d} \right|$  составляет 2-5%.

Изложен оригинальный способ интерпретации кривых радиального распределения атомов для случая трехкомпонентных некристал-

лических веществ - квазибинарных разрезов типа

$$(A_2^v B_3^{v_i})_x (A_2^v C_3^{v_i})_{1-x}$$

Для этого типа веществ общая функция радиального распределения атомов  $4\pi r^2 U(r)$  может быть записана как линейная комбинация парциальных функций  $4\pi r^2 \rho_{ij}$ :

$$4\pi r^2 U(r) = 4\pi r^2 (n_A k_A^2 \rho_{AA}(r) + n_A k_A k_B \rho_{AB}(r) + n_A k_A k_C \rho_{AC}(r) + n_B k_B k_A \rho_{BA}(r) + n_B k_B^2 \rho_{BB}(r) + n_B k_B k_C \rho_{BC}(r) + n_C k_C k_A \rho_{CA}(r) + n_C k_C k_B \rho_{CB}(r) + n_C k_C^2 \rho_{CC}(r))$$

Метод основан на постоянстве концентраций  $n_A$  элемента А с изменением содержания бинарных компонентов.

Предполагается, что коэффициенты  $k_i$  и парциальные функции  $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$  неизменны в малом интервале  $\Delta x$ . Вычитая функцию  $4\pi r^2 U_1(r)$  для состава с  $x_1$  из функции  $4\pi r^2 U_2(r)$  для состава с  $x_2 = x_1 + \Delta x$ , получим

$$4\pi r^2 (U_2(r) - U_1(r)) = 4\pi r^2 ((n_{B_2} - n_{B_1})(k_A k_B \rho_{BA}(r) + k_B^2 \rho_{BB}(r) + k_B k_C \rho_{BC}(r)) - (n_{C_2} - n_{C_1})(k_A k_C \rho_{CA}(r) + k_B k_C \rho_{CB}(r) + k_C^2 \rho_{CC}(r)))$$

Для квазибинарных разрезов типа  $(A_2^v B_3^{v_i})_x (A_2^v C_3^{v_i})_{1-x}$  всегда  $n_{B_2} - n_{B_1} = -(n_{C_2} - n_{C_1}) = 3 \Delta x$ . Кроме того, всегда  $n_B k_B k_C \rho_{BC}(r) = n_C k_C k_B \rho_{CB}(r)$ . Таким образом, выражение для разностной функции  $\Delta KPPA = 4\pi r^2 [U_2(r) - U_1(r)]$  можно записать в виде:

$$\Delta KPPA = 12\pi r^2 \Delta x (k_B^2 \rho_{BB}(r) - k_C^2 \rho_{CC}(r) + k_A k_B \rho_{CB}(r) - k_A k_C \rho_{CA}(r)).$$

Последнее выражение является математическим описанием разностной кривой, получаемой вычитанием из КРРА в стекле с  $x_2$  КРРА в стекле с  $x_1$ , и содержит, в отличие от выражения для общей функции радиального распределения  $4\pi r^2 U(r)$ , только четыре слагаемых, что существенно облегчает интерпретацию экспериментальных результатов.

В конце первой главы описана технология получения образцов многокомпонентных халькогенсодержащих стекол, исследованные в

работе.

Во второй главе содержатся результаты рентгенографических исследований бинарных халькогенсодержащих стекол:  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученного охлаждением расплава ( $\text{c-As}_2\text{S}_3$ ) и по золь-гель технологии ( $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ ),  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Анализ экспериментальных кривых интенсивности (КИ) рассеяния рентгеновых лучей  $\text{c-}$  и  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$  позволил предположить, что ближний порядок стеклообразного  $\text{As}_2\text{S}_3$  имеет общие структурные элементы как с кристаллическим, так и с расплавленным трисульфидом мышьяка.

Положение  $r_1^0 = 0.228$  нм первого максимума экспериментальной КРФА в  $\text{c-As}_2\text{S}_3$  близко к среднему расстоянию между ближайшими соседями в кристалле 0.230 нм. Рассчитанные значения координационных чисел  $Z_{\text{As}(\text{S})} = 2.2$ ,  $Z_{\text{S}(\text{As})} = 3.3$  на 10% превышают соответствующие значения для кристалла. Предложена модель структуры ближнего порядка, согласно которой  $\text{c-As}_2\text{S}_3$  имеет микрогетерогенное строение. При этом, наряду с группировками, имеющими структуру ближнего порядка, сходную со структурой кристалла (двенадцатичленные кольца с координационными числами  $Z_{\text{As}(\text{S})}^c = 2$ ,  $Z_{\text{S}(\text{As})}^c = 3$ ), в  $\text{c-As}_2\text{S}_3$  присутствуют группировки, имеющие структуру ближнего порядка, как в расплаве (восьмичленные кольца с координационными числами  $Z_{\text{As}(\text{S})} = 2.7$ ,  $Z_{\text{S}(\text{As})} = 4$ ). Группировки со структурой кристалла и расплава объединяют 70% и 30% всех атомов соответственно. Рассчитанные для этой модели значения площади под вторым - четвертым максимумами КРФА с точностью 6% совпадают с соответствующими экспериментальными значениями.

Для  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$  значение положения первого максимума экспериментальной КРФА  $r_1^\alpha = 0.224$  нм, а также значения координационных чисел  $Z_{\text{As}(\text{S})}^\alpha = 1.62$ ,  $Z_{\text{S}(\text{As})}^\alpha = 2.43$  существенно меньше среднего между-

томного расстояния между ближайшими соседями и соответствующих значений координационных чисел в кристалле. Для объяснения этого факта предложена модель, согласно которой ближний порядок  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$  преимущественно построен из атомных цепей, характерной особенностью которых является наличие оборванных связей.

Анализ экспериментальных КРРА в стеклообразном  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-As}_2\text{O}_3$ ) позволил сделать вывод с том, что его ближний порядок построен из атомных пирамид  $\text{AsO}_{3/2}$ . Из сопоставления значений координационных чисел  $Z_{\text{As}(\text{O})}^{\text{KP}}=2$ ,  $Z_{\text{O}(\text{As})}^{\text{KP}}=3$  и среднего расстояния между ближайшими соседями  $r_{\text{As-O}}^{\text{K}1}=0.177$  нм в кристаллических модификациях  $\text{As}_2\text{O}_3$  со значениями координационных чисел  $Z_{\text{As}(\text{O})}=2.15$ ,  $Z_{\text{O}(\text{As})}=3.24$  и значением  $r_1=0.200$  нм в стекле, следует, что пирамиды  $\text{AsO}_{3/2}$  в стекле и кристалле различны.

Разработана модель структуры ближнего порядка  $\alpha\text{-As}_2\text{O}_3$ , согласно которой в пирамидах  $\text{AsO}_{3/2}$  связи  $\text{As-O}$  неравноценны. Пирамиды "короткими" связями соединены между собой, образуя двенадцатичленные кольца, как в ромбической модификации кристаллического  $\text{As}_2\text{O}_3$ . "Длинными" связями соседние кольца соединены между собой, образуя атомные слои. Рассчитанная для этой модели в приближении гауссовых кривых КРРА объясняет положения первых трех максимумов экспериментальной кривой.

Анализ моделей, производных от кубической модификации кристаллического  $\text{As}_2\text{O}_3$ , показал, что в  $\alpha\text{-As}_2\text{O}_3$  соединение пирамид  $\text{AsO}_{3/2}$  в молекулы  $\text{As}_2\text{O}_3$  не происходит, однако существование их фрагментов возможно.

Положение первого максимума КРРА в стеклообразном  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ )  $r_1=0.220$  нм, также как и для  $\alpha\text{-As}_2\text{O}_3$ , превышает наибольшее из расстояний между ближайшими соседями  $r_{\text{Sb-O}}=0.202$  нм в кристаллических модификациях. Рассчитанные значения координационных чисел  $Z_{\text{Sb}(\text{O})}=4.1$ ,  $Z_{\text{O}(\text{Sb})}=6.1$  в два раза превышают

соответствующие значения для кристаллических модификаций и указывает на преимущественно октаэдрическую координацию атомов Sb.

Анализ КРРА показал, что существование в ближнем порядке с- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  молекул  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , характерных для кубической модификации кристаллического  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , маловероятно.

Предложена модель структуры ближнего порядка стеклообразного  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , которая содержит двойные атомные цепи, как в ромбической модификации кристаллического  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . При этом принято, что все расстояния между атомами Sb и O  $r_{\text{Sb-O}}=0.220$  нм равны между собой. Предполагалось также, что все атомы кислорода лежат в одной плоскости. Октаэдрическая координация атомов сурьмы обеспечивается взаимным расположением атомных цепей, размещенных друг над другом таким образом, что расстояние между атомами Sb и O, принадлежащими соседним слоям, равно 0.230 нм.

Расчитанная для этой модели в приближении гауссовых кривых КРРА хорошо отражает ход экспериментальной кривой в области первых трех максимумов, объясняя их положение и амплитуду.

В третьей главе изложены результаты исследований структуры ближнего порядка трехкомпонентных халькогеносодержащих стекол систем  $(\text{As}_2\text{O}_3)_x(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ,  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ ,  $(\text{PbO})_x(\text{PbCl}_2)_{1-x}$  в широком диапазоне концентраций.

Структура ближнего порядка стекол  $(\text{As}_2\text{O}_3)_x(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{1-x}$  исследована для  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ . При введении  $\text{As}_2\text{O}_3$  в  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ход экспериментальных КРРА сильно изменяется. Наблюдается уменьшение  $r_1$  от 0.220 нм для  $x=0.0$  до 0.200 нм для  $x=1.0$ , перераспределение радиальной плотности атомов в области второго и более далеких максимумов. Анализ концентрационных зависимостей положения первого максимума КРРА  $r_1(x)$  и площади под первым максимумом  $A_1(x)$ , позволил заключить, что ближний порядок стекол в

интервале концентраций  $x=0.2-0.4$  индивидуален.

Интерпретация КРРА проводилась методом расчета пробных моделей. В качестве вероятных моделей ближнего порядка рассмотрены произвольная ковалентная модель со статистическим расположением атомов разного сорта, модель неупорядоченной сетки, составленной из пирамид  $As(Sb)O_{3/2}$  и модель микрогетерогенного строения, преимущественными структурными элементами которой являются группировки со структурой стеклообразных оксидов мышьяка и сурьмы, описанные во второй главе. Найдено, что первые две модели не подходят для описания структуры ближнего порядка стекол  $(As_2O_3)_x(Sb_2O_3)_{1-x}$  во всей области концентраций. Для испытания третьей модели производили вычитание из экспериментальной КРРА в стеклах с  $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  КРРА в  $s-Sb_2O_3$  с учетом его содержания в стекле. Полученные разностные кривые приводились к 100%  $As_2O_3$  и сравнивались с экспериментальной КРРА в  $s-As_2O_3$ . Разностные кривые, полученные для стекол с  $x=0.4, 0.6, 0.8$  сходны в области первых трех максимумов с экспериментальной КРРА в  $s-As_2O_3$ : положения, форма и площадь под первыми тремя максимумами близки. Для разностной кривой, полученной для стекла  $(As_2O_3)_{0.2}(Sb_2O_3)_{0.8}$  характерно меньшее значение положения первого максимума, изменение его формы, смещение в сторону больших расстояний положения второго максимума. Однако общий ход кривых сходен с ходом КРРА в  $s-As_2O_3$ .

Сделав вывод, что стекла  $(As_2O_3)_x(Sb_2O_3)_{1-x}$  имеют микрогетерогенную структуру ближнего порядка, в которой можно выделить области, содержащие преимущественно атомы мышьяка и кислорода и имеющие структуру стеклообразного  $As_2O_3$ , и области, содержащие преимущественно атомы сурьмы и кислорода и имеющие структуру стеклообразного  $Sb_2O_3$ .

Индивидуальность экспериментальной КРРА в стекле

$(As_2O_3)_{0.2}(Sb_2O_3)_{0.8}$  и полученной для этого состава разностной кривой объясняется в рамках предложенной модели микрогетерогенного строения. Изменение формы и положения первого максимума разностной кривой объясняется уменьшением размеров областей со структурой  $c-As_2O_3$  до одного двенадцатичленного кольца. При этом существенным становится вклад  $As-O-Sb$  мостиковых связей, в которых атом кислорода смещается в сторону более электроотрицательного атома мышьяка.

Структура ближнего порядка стекол  $(As_2Se_3)_x(As_2Te_3)_{1-x}$  изучалась нами для  $x=0.20, 0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.90$ . При интерпретации экспериментальных КРРА в стеклах испытывались четыре модели структуры ближнего порядка: модель непрерывной неупорядоченной сетки, построенной из пирамид  $As(Se,Te)_{3/2}$ ; модель микрогетерогенного строения, преимущественными структурными элементами которой являются группировки со структурой, как в стеклообразном  $As_2Se_3$  и аморфной пленке  $As_2Te_3$ ; модель микрогетерогенного строения, преимущественными структурными элементами которой является группировки  $As_2Se_3$  и  $As_2Te_3$ , атомы в которых образуют полосы, построенные из восьмичленных колец, как в расплавленном трисульфиде мышьяка; модель сосуществования группировок из чистых компонентов. Ни одна из этих моделей не объясняет экспериментальные КРРА во всей области концентраций.

Применение разработанного нами способа интерпретации, описанного в главе I, позволило найти модель структуры ближнего порядка, согласующуюся с экспериментальными результатами во всей области концентраций. Согласно этой модели, для стекол с  $x > 0.50$  преимущественными элементами ближнего порядка стекол  $(As_2Se_3)_x(As_2Te_3)_{1-x}$  является группировки  $As_2Se_3$  с координационными числами  $Z_{As(Se)}=2.7, Z_{Se(As)}=4$ , группировки  $As$  и  $Te$ . Коли-

чество атомов в группировках  $\text{As}$  и  $\text{Te}$  уменьшается с увеличением  $x$ : если для  $x=0.55$  - это крупные образования с координационными числами  $Z_{\text{As}(\text{As})}=3.31$ ,  $Z_{\text{Te}(\text{Te})}=2$ , то для  $x=0.90$  соответствующие координационные числа меньше единицы.

Стекла с  $x<0.50$  имеют иную структуру ближнего порядка. Ее преимущественными элементами являются группировки  $\text{As}_2\text{Te}_3$  с координационными числами  $Z_{\text{As}(\text{Te})}=2.2$ ,  $Z_{\text{Te}(\text{As})}=3.3$ , как в аморфной пленке  $\text{As}_2\text{Te}_3$ , и группировки  $\text{As}$  и  $\text{Se}$  с координационными числами  $Z_{\text{As}(\text{As})}=3$ , как в кристалле,  $Z_{\text{Se}(\text{Se})}=2.5$ , как в расплавленном  $\text{Se}$ .

Структура ближнего порядка стекол  $(\text{PbO})_x(\text{PbCl}_2)_{1-x}$  со смешанным типом межатомного взаимодействия, изучалась для  $x=0.4$ ,  $0.5$ ,  $0.6$ ,  $0.7$ ,  $0.8$ ,  $1.0$ . При введении  $\text{PbCl}_2$  в  $\text{PbO}$  экспериментальные КРРА изменяются мало. Сделано заключение, что структура ближнего порядка трехкомпонентных стекол на основе бинарных соединений  $\text{PbO}$  и  $\text{PbCl}_2$  с различным типом межатомного взаимодействия, определяется структурой компонента с преимущественно ковалентным характером связей -  $\text{PbO}$ .

Сравнение экспериментальной КРРА в  $s\text{-PbO}$  с КРРА, рассчитанными в приближении гауссовых кривых для красной и желтой кристаллических модификаций, слоя красной модификации, слоя и цепи желтой модификации позволило заключить, что в ближнем порядке  $s\text{-PbO}$  можно выделить преимущественные структурные элементы с расположением атомов, сходным с расположением атомов в слоях красной и в цепях желтой модификаций кристаллического  $\text{PbO}$ . Однако модель мелкодисперсных кристаллов со структурой либо желтой, либо красной кристаллических модификаций не подходит для описания ближнего порядка  $s\text{-PbO}$ .

Построены разностные кривые, полученные вычитанием из КРРА для стекол  $(\text{PbO})_x(\text{PbCl}_2)_{1-x}$  КРРА в  $s\text{-PbO}$ . Их анализ позволил заключить, что структура ближнего порядка стекла

$(\text{PbO})_{0.8}(\text{PbCl}_2)_{0.2}$  индивидуальна и существенно отличается от ближнего порядка образцов с большим содержанием  $\text{PbCl}_2$ . Найдено, что в стекле этого состава атомы Pb и Cl существуют преимущественно в виде молекул  $\text{PbCl}_2$ .

В четвертой главе приведены результаты исследований структуры ближнего порядка четырехкомпонентных стекол системы  $(\text{CuSbS}_2)_x(\text{SbSI})_{1-x}$  для  $x=0.20, 0.33, 0.80$ . Интерпретация КРРА проводилась испытанием пробных моделей. Сделан вывод, что наибольшей структурной однородностью обладает стекло состава  $(\text{CuSbS}_2)_{0.33}(\text{SbSI})_{0.67}$ . Его преимущественными элементами являются ковалентно увязанные атомные цепи, содержащие атомы всех четырех сортов. Отклонение от этого состава приводит к появлению дополнительных группировок атомов. При  $x > 0.33$  таковыми являются группировки  $\text{CuSbS}_2$ . При  $x < 0.33$  - бинарные  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{SbI}_3$ .

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. Проведены рентгенографические исследования структуры ближнего порядка бинарных стехиометрических стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученных охлаждением расплава и по золь-гель технологии,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , трехкомпонентных стекол  $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x(\text{As}_2\text{O}_3)_{1-x}$  и  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  в широком интервале концентраций, трехкомпонентных стекол  $(\text{PbO})_x(\text{PbCl}_3)_{1-x}$  с ионно-ковалентным характером межатомных связей и четырехкомпонентных стекол  $(\text{CuSbS}_2)_x(\text{SbSI})_{1-x}$ .
2. Разработан оригинальный способ интерпретации кривых радиального распределения атомов в трехкомпонентных стеклах квазибинарных разрезов типа  $(\text{A}_2^{\text{V}} \text{B}_3^{\text{VI}})_x(\text{A}_2^{\text{V}} \text{C}_3^{\text{VI}})_{1-x}$ . Метод применен для интерпретации кривых радиального распределения атомов в стеклах системы  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ .

3. Изучена структура ближнего порядка стеклообразного трисульфида мышьяка, синтезированного охлаждением расплава и по золь-гель технологии. Показано, что стекло, полученное охлаждением расплава, имеет микрогетерогенное строение. Его преимущественными структурными элементами являются структурные элементы кристалла и расплава. Преимущественными структурными элементами стекла, полученного по золь-гель технологии, являются атомные цепи.

4. Предложена модель структуры ближнего порядка стеклообразного  $As_2O_3$ , преимущественными элементами которой являются пирамиды  $AsO_3/2$  с различной длиной межатомных связей. Пирамиды образуют атомные слои, состоящие из двенадцатичленных колец, как и высокотемпературная модификация кристаллического оксида мышьяка (III). Между атомами соседних колец реализуются более длинные межатомные связи.

5. Структура ближнего порядка стеклообразного оксида сурьмы (III) построена из двойных атомных цепей, как и высокотемпературная модификация кристалла, отличаясь меньшим значением расстояния между ними. Упаковка слоев обеспечивает октаэдрическую координацию атомов сурьмы.

6. Стекла  $(As_2O_3)_x(Sb_2O_3)_{1-x}$  имеют микрогетерогенную структуру ближнего порядка, преимущественными элементами которой являются группировки со структурой стеклообразных  $Sb_2O_3$  и  $As_2O_3$ .

Найдено, что для стекла состава  $(As_2O_3)_{0.2}(Sb_2O_3)_{0.8}$  группировки со структурой стеклообразного оксида мышьяка (III) имеют наименьшие размеры.

7. Структура ближнего порядка стекол  $(As_2Se_3)_x(As_2Te_3)_{1-x}$  различна. При  $x < 0.5$  их преимущественными структурными элементами являются группировки  $As_2Te_3$  и группировки As и Se.

При  $x > 0.5$  преимущественными структурными элементами стекол являются группировки  $As_2Se_3$  и группировки  $As$  и  $Te$ .

8. Преимущественными элементами ближнего порядка стекол  $(PbO)_x(PbCl_2)_{1-x}$  являются группировки со структурой стеклообразного  $PbO$ . При больших значениях  $x$  вероятно существование молекул  $PbCl_2$ .

9. Показано, что структура ближнего порядка стекла  $(CuSbS)(SbSI)$  построена из ковалентно-увязанных атомных цепей, содержащих атомы четырех сортов. Увеличение содержания  $CuSbS_2(SbSI)$  приводит к появлению группировок  $CuSbS_2(Sb_2S_3)$  и  $SbI_3$ .

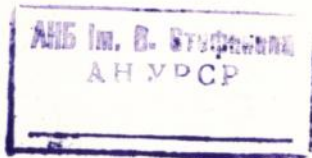
Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Полтавцев О.Д. Структура ближнего порядка стекол системы  $Cu-Sb-S-I$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1991. - Т.27, №11. - С.2391-2393.
2. Полтавцев О.Д., Куценко Я.П., Туряница С.И. Ближний порядок стекол системы  $Sb_2O_3-As_2O_3$  // Укр. физ. журнал. - 1992. - Т.37, №5. - С.696-700.
3. Preparation of As-companing Ternary Halogenide Glasses From Solution, Their Vibrational Spectra And Short-Range Order Structure / Ja.P.Kutsenko, V.A.Stefanovich, N.P.Shukaluk, O.Ju.Poltavtsev // In.Eighth Int. Con. on Ternary and Mutinary Compounds. ( Kishinev,USSR, September 11-14,1990)- Kishinev, 1990. - P.286.
4. Полтавцев О.Д., Попов В.И., Миголинец И.М. Ближний порядок стекол системы  $Cu-Sb-S-I$  // Тезисы в научной конференции молодых ученых и специалистов. - Ужгород, 1990. - С.114
5. Полтавцев О.Д., Куценко Я.П. Ближний порядок стеклообразного трисульфида мышьяка // Диэлектрики и полупроводники. - 1992.-

№41. - С.36 - 39.

6. Куценко Я.П., Полтавцев О.Ю. Новая технология получения аморфного трисульфида мышьяка // Диэлектрики и полупроводники. - 1992. - №41. - С.39 - 40.
7. Полтавцев О.Ю., Туряница С.И., Куценко Я.П. Получение, свойства и структура ближнего порядка стекол  $As-Sb-O$  // Тез. докл. II Всесоюзной конференции по стеклообразным твердым телам, Дислупс, 12-15 ноября. - Рига, 1991. - С.215.
8. Томей Л.И., Худин О.В., Полтавцев О.Ю. Стеклообразование в системе  $Pb-O-Si$  // Тезисы VI научной конференции молодых ученых и специалистов. - Ужгород, 1991. - С.66-67.
9. Полтавцев О.Ю., Попов В.И., Куценко Я.П. Сравнение ближнего порядка стеклообразного трисульфида мышьяка, полученного из расплава и раствора // Тезисы VI научной конференции молодых ученых и специалистов. - Ужгород, 1991. - С.63.
10. Полтавцев О.Ю., Попов В.И., Куценко Я.П., Туряница С.И. Рентгенографические исследования стеклообразных  $As_2S_3$  и  $Sb_2O_3$  // Тезисы VI научной конференции молодых ученых и специалистов. - Ужгород, 1991. - С.70.

*Каша*



468004

Ль 25.939  
**АВ 25.939**