

05;06.2

©1993

О ПРЕДСТАВЛЕНИИ ХГС В ВИДЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЕТА ОБРАЗУЮЩИХСЯ В НИХ ИЗБЫТОЧНЫХ ГОМОСВЯЗЕЙ

В.П.Хан, И.В.Федотова

Халькогенидные стекла (ХГС) являются одним из перспективных материалов для интегрально-оптических устройств. Согласно [1], несмотря на то, что в течение многих лет аморфные халькогениды изучаются в различных научных центрах, элементарный механизм физических явлений в них, в том числе фотоиндуцированных, до сих пор неясен.

В настоящей работе предлагается представить ХГС в виде неорганических полимеров с определенными остовами и с зависящими от состава облегающими эти остовы атомными группировками с наличием в них гомосвязей, а также использовать понятие "нежесткой" связи для описания конфигураций остовов и облегающих группировок. Полимерное строение неорганических соединений рассмотрено в работе [2], а понятие "нежесткой" связи в [3].

С учетом квантово-статистической неразличимости атомов и электронов и возможностей переходов s -электронов на p -уровни или p -электронов на d -уровни в пределах одной и той же валентной оболочки можно каждое устойчивое соединение в системах ХГС сопоставить с "гигантскими" остовами. При этом считать, что в образовании направленных связей в какие-то моменты времени принимают участие не только p -электроны селена и мышьяка, но и s -, d -электроны внешней оболочки. В системе As-Se имеются устойчивые соединения As_2Se_3 , As_4Se_4 , $AsSe$ (последние можно считать идентичными), в системе Ge-Se-Ge-Se₂, $GeSe$ и метастабильная фаза Ge_3Se_7 [4]. Этим соединениям соответствуют представленные в табл. 1 остовы вида $A_{mi}B_{ni}$, где

$$m_i = \frac{m \cdot s_i}{m \cdot s_i + n \cdot p_i} 100 \quad \text{и} \quad n_i = \frac{n \cdot p_i}{m \cdot s_i + n \cdot p_i} 100. \quad (1)$$

Здесь s_i и p_i числа электронов, участвующих в образовании связей атомов A и B соответственно, m и n — количества атомов A и B , характеризующих устойчивые стехиометрические соединения. Для разных составов с учетом остовов табл. 1 можно рассчитать числа облегающих группировок или атомов. Например, если остов, принятый за основу, соответствует соединению $A_m B_n$, то для состава $A_{k_1} B_{r_1}$, в котором $k_1 \leq m$ и $r_1 \geq n$, остов будет $A_{k_1} B_{x_1}$, где

$$x_1 = \frac{k_1 \cdot n}{m}. \quad (2)$$

Число облегающих атомов B равно

$$y_1 = r_1 - x_1. \quad (3)$$

Таблица 1. Остовы, представляющие ХГС в виде неорганических полимеров и определенные с учетом перекрытия различных электронных орбиталей, соответствующие устойчивым соединениям

Участие орбиталей	Остов					
	s -, p -Se	s -, p -Se	s -, p -Se	p -Se	p -Se	s -, p -, d -Se
Устойчивое соединение	s -, p -As(Ge) _i	s -As(Ge)	s -As(Ge)	p -As(Ge)	s -, p -As(Ge)	s -, p -, d = As(Ge)
As ₂ Se ₃	As _{35.7} Se _{64.3}	As ₂₅ Se ₇₅	As _{33.3} Se _{66.7}	As _{33.3} Se _{66.7}	As _{45.5} Se _{54.5}	As _{38.5} Se _{61.5}
AsSe	As _{45.5} Se _{54.5}	As _{33.3} Se _{66.7}	As _{42.8} Se _{57.2}	As _{42.8} Se _{57.2}	As _{55.5} Se _{44.5}	As _{48.4} Se _{51.6}
As ₄ Se ₄	As _{45.5} Se _{54.5}	As _{33.3} Se _{66.7}	As _{42.8} Se _{57.2}	As _{42.8} Se _{57.2}	As _{55.5} Se _{44.5}	As _{48.4} Se _{51.6}
GeSe	Ge ₄₀ Se ₆₀	Ge ₂₅ Se ₇₅	Ge _{33.3} Se _{66.7}	Ge _{33.3} Se _{66.7}	Ge ₅₀ Se ₅₀	Ge _{46.7} Se _{53.3}
GeSe ₂	Ge ₂₅ Se ₇₅	Ge _{14.3} Se _{85.7}	Ge ₂₀ Se ₈₀	Ge ₂₀ Se ₈₀	Ge _{33.3} Se _{66.7}	Ge _{30.3} Se _{69.7}
Ge ₃ Se ₇	Ge ₂₀ Se ₈₀	Ge _{12.5} Se _{87.5}	Ge ₁₇ Se ₈₂	Ge ₁₇ Se ₈₂	Ge ₃₀ Se ₇₀	Ge _{26.9} Se _{73.1}

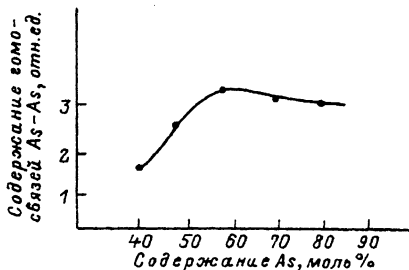


Рис. 1. Влияние состава пленок As_xSe_{100-x} на относительное изменение числа избыточных гомосвязей As-As.

Для состава $A_{k_2}B_{r_2}$ с $k_2 \geq m$ и $r_2 \leq n$ остов уже будет $A_{x_2}B_{r_2}$, где

$$x_2 = \frac{m \cdot r_2}{n} \quad (4)$$

Число облекающих атомов A равно

$$y_2 = k_2 - x_2. \quad (5)$$

Конечное число облекающих атомов для любого состава равно их среднему значению при учете всевозможных остовов

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}, \quad (6)$$

где y_i — число облекающих атомов при учете остовов табл. 1, N — количество вариантов возможных перекрытий $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -орбиталей или соответствующих остовов. Количество облекающих атомов флуктуирует около этих значений. Среднее значение флуктуаций облекающих атомов с гомосвязями в них

$$\delta y = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}}{N}. \quad (7)$$

При внешних воздействиях (облучении $УФ$, электронами, ионами) валентные электроны переходят в зону проводимости. Согласно [5], валентную зону образуют связывающие орбитали, а зону проводимости — разрыхляющие. Удаление электронов со связывающих орбиталей сопровождается увеличением межъядерного расстояния и уменьшением энергии диссоциации. Известно, что электронные пары в валентной оболочке стремятся расположиться на максимальном удалении друг от друга, т.е. с уходом части валентных электронов в зону проводимости оставшиеся электроны перераспределяются, стремясь расположиться на максимальном

Таблица 2. Влияние состава стекол As_xSe_{100-x} и Ge_xSe_{100-x} на содержание облекающих атомов с гомосвязями, среднее значение флуктуаций связей и фотоиндуцированное изменение их числа

Состав	Число облекающих атомов	Среднее значение флуктуаций гомосвязей	Изменение числа гомосвязей	Вид гомосвязей
As_5Se_{95}	87.5	0.79	1.94	Se—Se
$As_{10}Se_{90}$	75.0	1.45	4.18	Se—Se
$As_{20}Se_{80}$	50.2	2.9	8.15	Se—Se
$As_{30}Se_{70}$	26.6	3.03	9.59	Se—Se
$As_{40}Se_{60}$	14.8	2.67	6.4	Se—Se
	8.3	2.39	4.5	As—As
$As_{50}Se_{50}$	16.3	2.53	7.52	As—As
	6.65	2.37	3.35	Se—Se
$As_{60}Se_{40}$	29.38	2.61	8,4	As—As
$As_{70}Se_{30}$	47.3	1.84	5.5	As—As
$As_{80}Se_{20}$	64.68	1.22	3.54	As—As
$As_{90}Se_{10}$	83.23	0.66	1.98	As—As
Ge_5Se_{95}	79.5	2.04	12.7	Se—Se
Ge_8Se_{92}	67.4	3.3	10.6	Se—Se
$Ge_{10}Se_{90}$	59.4	3.23	10.1	Se—Se
$Ge_{15}Se_{85}$	46.6	4.13	12.63	Se—Se
	1.85	0.742	1.05	Ge—Ge
$Ge_{20}Se_{80}$	32.53	4.95	15.56	Se—Se
	4.6	1.66	3.06	Ge—Ge
$Ge_{25}Se_{75}$	25.49	5.67	15.44	Se—Se
	5.83	1.87	4.69	Ge—Ge
$Ge_{30}Se_{70}$	23.65	5.64	12.04	Se—Se
	10.2	1.79	5.0	Ge—Ge

расстоянии друг от друга. В предположении, что эквивалентные орбитали ориентированы так же как химические связи в классической теории валентности, за перераспределением электронных пар последует изменение конфигурации молекулы или остова. Можно привести следующий пример. В системе мышьяк—селен наиболее устойчивое природное соединение As_4Se_4 . В основном состоянии, считается, в образовании связи участвуют валентные p -орбитали атомов селена и мышьяка, а по табл. 1 это будет соответствовать остову $As_{42.85}Se_{57.15}$. При возбуждении могут перекрываться s -, p -орбитали селена и p -орбитали мышьяка. Это ведет к изменению остова на $As_{33.3}Se_{66.7}$, который совпадает с остовом, соответствующим соединению As_2Se_3 и рассчитанным с учетом перекрытия валентных p -орбиталей и селена и мышьяка, т.е. для стекол из-за неэргодического поведения наиболее вероятное и среднее значения случайных характеристик различны. Поэтому для разных составов стекол количества облекающих атомов могут отклоняться от средних значений. Такие отклонения ввиду случайного ха-

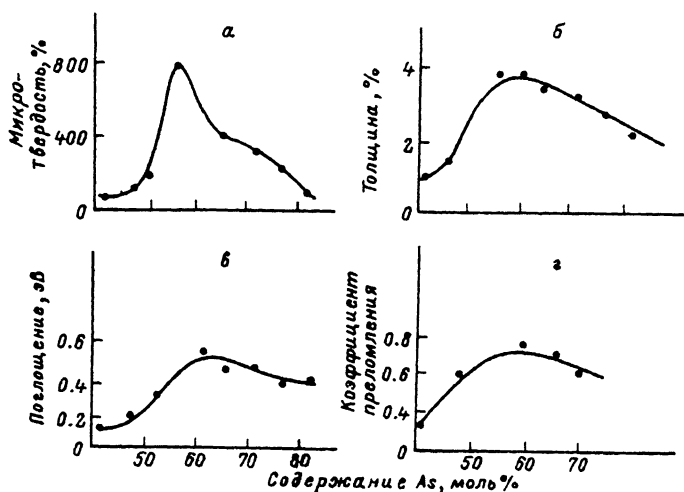


Рис. 2. Влияние состава пленок As_xSe_{100-x} на относительное фотоиндуцированное изменение микротвердости (а), уменьшение толщины (б), сдвиг края оптического поглощения (в), коэффициента преломления (г) [1].

рактера распределения могут быть вычислены по формуле

$$\Delta y = \frac{\sum_{i=1}^N (|y_i - \bar{y}|)}{N}. \quad (8)$$

В табл. 2 представлено влияние состава стекол систем As-Se и Ge-Se на содержание облекающих атомов с гомосвязями, среднее значение флуктуаций гомосвязей и фотоиндуцированное изменение или изменение при внешних воздействиях числа гомосвязей. Данные табл. 2 удовлетворительно коррелируют с результатами работы [6], в которой получено, что свеженапыленные пленки As_2S_3 (а их можно считать подобными пленками As_2Se_3) содержат 5-8% связей As-As, после отжига — 1.3-2%, и после отжига и облучения — 3-7%. Кроме того, возможные изменения избыточных связей As-As в зависимости от состава с учетом ослабления этих изменений в равное флуктуациям число раз (рис. 1) достаточно хорошо коррелируют с известными зависимостями влияния состава пленок As_xSe_{100-x} на относительное фотоиндуцированное изменение микротвердости, толщины, сдвиг края оптического поглощения и изменения коэффициента преломления, приведенные в работе [1] (рис. 2).

Список литературы

- [1] *Шварц К.К.* Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Рига: Зинатне, 1986. 232 с.
- [2] *Тикавый В.Ф.* Полимерное строение неорганических соединений. Минск.: Высшая школа, 1985. 95 с.
- [3] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. М.: Химия, 1987. 696 с.
- [4] *Виноградова Г.Э.* Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. М.: Наука, 1984. 176 с.
- [5] *Полтораки О.М., Ковба Л.М.* Физико-химические основы неорганической химии. М.: МГУ, 1984. 288 с.
- [6] *Cimpl Z., Kosek F., Lukes F.* // J. Non-Cryst. Solids. 1987. P. 439-442.

Институт прикладной
механики УрО РАН
Ижевск

Поступило в Редакцию
7 декабря 1992 г.
В окончательной редакции
13 июня 1993 г.

