

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

МАЙСАШВИЛИ
Нино Геннадьевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
СИСТЕМ

(Специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

Научные руководители: доктор химических наук, ст. научный сотрудник ДЕМБОВСКИЙ С.А.

кандидат химических наук, мл. научный сотрудник ВИНОГРАДОВА Г.Э.

Официальные оппоненты: академик АН МССР РАДАУЦАН С.И.

кандидат химических наук, ст. научный сотрудник ЛАВРОВ А.В.

Ведущая организация: Ленинградский Политехнический Институт им. М.И. Калинина

Защита состоится "19" марта 1980г. в 10 час. в конференц-зале на заседании Специализированного совета К. 002.87.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в ИОНХ АН СССР.

Адрес: 117071, Москва, В-71, Ленинский пр. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "18" февраля 1980г.

Ученый секретарь Специализированного совета
кандидат химических наук

Аленчикова

И.Ф. Аленчикова

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность тем. Халькогенидные стекла представляют как теоретический, так и практический интерес. С момента открытия Б.Т.Коломийцем и Н.А.Горюновой халькогенидных стеклообразных полупроводников эти материалы нашли ряд важных применений в новых областях техники. В настоящее время халькогенидные стекла используются в электрофотографии и копировально-множительной технике, в электронике для изготовления ячеек памяти и пороговых переключателей, в голографии, в качестве иммерсионных сред, в оптоэлектронике, в телевизионной технике, в ИК оптике, в акустооптике и т.д.

Несмотря на большое разнообразие свойств уже изученных халькогенидных стекол возрастающие потребности техники в новых материалах с различными сочетаниями свойств приводят к необходимости расширения круга объектов. Отсюда вытекает необходимость поиска новых материалов с оптимальным сочетанием свойств для различных технических применений.

По сравнению с другими халькогенидными стеклообразующими системами фосфорсодержащие халькогенидные системы $Ge-P-X$, где $X = S, Se, Te$, являются мало изученными. Об этих системах в литературе имеются сведения лишь о границах областей стеклообразования и о некоторых свойствах. Среди возможных применений было отмечено их использование в ИК оптике и в акустооптике. Структура стекол, фазовые равновесия и физико-химические свойства стекол в указанных системах не изучены. Поэтому исследование этих стекол представляет интерес как для неорганической химии с точки зрения выяснения координационного состояния фосфора, так и с точки зрения науки о стекле. Установление корреляции между составом, структурой, свойствами стекол и диаграммой состояния [1],

дает возможность подойти к осуществлению целенаправленного синтеза с заранее заданными свойствами. Поэтому, представляло интерес установления такой корреляции на примере стекол тройной системы $Ge-P-S$.

Цель работы.

1. Изучение закономерностей стеклообразования в системе $Ge-P-S$, исследование физико-химических свойств в совокупности с исследованием структуры стекол и установление корреляции между химическим составом, строением и свойствами.

2. Исследование химизма взаимодействия и построение поверхности ликвидуса системы $Ge-P-S$ в области стеклообразования.

3. Уточнение границ областей стеклообразования в системах $Ge-P-X$, где $X = S, Se, Te$.

4. Изучение взаимодействия в системе $P-Te$ с различными аллотропными модификациями фосфора.

Научная новизна. В работе изучен характер взаимодействия компонентов в тройной системе $Ge-P-S$ по разрезам $GeS_2-P_4S_3$, $GeS_2-P_4S_7$ и $GeS_2-P_4S_{10}$. Показано, что эти разрезы являются квазибинарными; построена поверхность ликвидуса системы $Ge-P-S$ в пределах области с большим содержанием серы. Впервые исследовано методами ИК, рентгеноэлектронной (РЭ) спектроскопии и электронно парамагнитным резонансом (ЭПР) структура стекол системы $Ge-P-S$, а также некоторые физико-химические свойства (температура стеклования, микротвердость и плотность) и установлена взаимосвязь между структурой и свойствами стекол с одной стороны, и диаграммой состояния с другой. Идентифицированы как собственные, так и примесные полосы поглощения в стеклах системы $Ge-P-S$, исследован край поглощения и магнитооптические свой-

ства стекол системы $Ge-P-S$, а также электрофотографические свойства фосфорсодержащих и мышьяксодержащих халькогенидных стекол. Уточнены границы областей стеклообразования в тройных системах $Ge-P-X$, где $X-S, Se, Te$. Изучено взаимодействие теллура с различными аллотропными модификациями фосфора и построены ориентировочные диаграммы состояния белого и красного фосфора с теллуrom.

Практическая ценность.

1. Исследование совместно с НИИ электрографии электрофотографических свойств фосфорсодержащих и мышьяксодержащих халькогенидных стекол свидетельствует о перспективности их использования в электрофотографии. Проведенное опробование ряда фосфорсодержащих составов показало, что полученные электрофотографические слои обладают улучшенными темновыми свойствами, большей стабильностью и более низкой кристаллизационной способностью по сравнению со слоями стеклообразного селена.

На основе ряда сплавов оптимальных составов изготовлены опытные образцы электрофотографических цилиндров, предназначенных для эксплуатации в электрофотографических осциллографах.

2. Исследование магнитооптических свойств стекол системы $Ge-P-S$ показало, что эти стекла характеризуются высокими значениями константы Верде, что наряду с улучшенными механическими и термическими свойствами делает их перспективными для использования в качестве активных сред для магнитооптических модуляторов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международной конференции "Аморфные полупроводники 78" (Пардубице, ЧССР, 1978); на V Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов (Баку-1979 г.); на научно-исследовательских конференциях ИОНХ АН СССР (Москва 1978, 1979 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 6 работах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и основных выводов. Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков, 15 таблиц. Список литературы из 150 наименований и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы и сформулированы задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней подробно излагаются сведения об областях стеклообразования и фазовых равновесиях в двойных и тройных калькогенидных системах, содержащих германий и фосфор. Отмечено, что по двойной системе $P-Te$ имеются разрозненные данные, фазовые равновесия в этой системе не исследованы, а тройные системы $Ge-P-X$, где $X = S, Se, Te$ мало изучены, имеются лишь сведения об областях стеклообразования в этих системах и о некоторых свойствах стекол. Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о связи между характером взаимодействия компонентов в кристаллическом состоянии и способности сплавов к стеклообразованию, в частности, о важной роли в процессах стеклообразования эвтектики и соединений. Описываются структура и свойства кристаллических и стеклообразных фаз в системах $P-S$ и $Ge-S$, а также приводятся сведения об аллотропных модификациях фосфора.

Вторая глава посвящена описанию методики синтеза и исследования стеклообразных и кристаллических сплавов. Сплавы систем: $Ge-P-S$, $Ge-P-Se$, $Ge-P-Te$ получали методом вакуумного синтеза из элементов особой чистоты во вращающихся печах. Навеска составляла 3-5 г. Режим синтеза: ступенчатое повышение

температуры до 850-900°C, выдержка с периодическим перемешиванием при этой температуре 72 час. с последующей закалкой на воздухе.

Для кристаллизации стекол применяли отжиг, температуру которого выбирали на основании результатов ДТА (по экзотермическим эффектам кристаллизации). Если эффекты кристаллизации отсутствовали, то температуры отжига выбирали на 50-100°C выше температуры стеклования (T_g).

Для определения фосфора в сплавах двойной системы фосфор-красный-теллур и в сплавах с большим содержанием фосфора в тройных системах $Ge-P-S$, $Ge-P-Te$ применяли колориметрический и весовой методы химического анализа.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на приборе НТР-70 с платина-платинородиевыми термопарами в кварцевых сосудах Степанова, навеска составляла от 1 до 2,5 г, скорость нагрева 5-10 °C/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов проводили методом порошка на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1, излучение $Co_{K\alpha}$. Микроструктурный анализ выполняли на металлографическом микроскопе МИМ-7, а измерения микротвердости - на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 50-100 г. Оптическую однородность образцов контролировали, просматривая их в инфракрасном микроскопе МИК-1. Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания на воздухе и в толуоле.

Синтез сплавов системы $P-Te$ при высоких давлениях (до 70 кбар) осуществляли на установке высокого давления, созданной в Институте физики высоких давлений АН СССР.

ИК спектроскопические исследования в интервалах 2500-400 cm^{-1} как полированных образцов, так и суспензий в вазелиновом масле

и таблеток, запрессованных с KBr осуществляли на инфракрасном спектрометре ИР-20. В интервале $500-200\text{ см}^{-1}$ суспензии в вазелиновом масле исследовали на спектрометре ИКС-22В.

Исследования края фундаментального поглощения проводились на спектрометрах СФ-10, СФ-8, а магнитооптические свойства (эффект Фарадея) в видимой области на спектрополяриметре, а в ближней ИК-области - на приборе, созданном в Московском физико-техническом институте. Измерения проводились на плоскопараллельных, предварительно стожженных, полированных образцах толщиной 0,4-6 мм, которые тщательно проверялись на отсутствие двойного лучепреломления, обусловленного внутренним напряжением и свильностью стекол.

Рентгеноэлектронные исследования проводились на спектрометре VIEE-15 с Mg анодом, точность измерения составляла 0,2 эВ. Исследования электронно парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились в X-диапазоне ($\lambda = 3\text{ см}$) на радиоспектрометре ЭПР-3, при температурах 296-77 К.

В третьей главе приведены результаты исследования фазовых равновесий в двойной системе фосфор-теллур с различными модификациями фосфора (белый, красный, черный). Для изучения взаимодействия между белым фосфором и теллуром в интервале составов от 5 до 50 ат. % Te и для получения белого фосфора была использована специальная установка. Синтез проводили непосредственно в сосуде Степанова. Навеску теллура в виде порошка помещали в сосудик, а навеску красного фосфора в ампулу, соединенной с сосудиком, загружали в печь и нагревали до температуры возгонки красного фосфора ($350^{\circ}C$). При конденсации паров фосфора в сосудике, помещенном в жидкий азот, образовывался белый фосфор. За-

тем сосудики отплавляли, помещали в печь, где выдерживали при 150° в темноте с периодическим перемешиванием в течение двух недель, после чего закачивали в ледяной воде и исследовали методом ДТА. Полученные результаты показывают, что в указанных условиях в системе $P_{\text{бел}}-Te$ осуществляется взаимодействие, приводящее, по-видимому, к образованию неустойчивого соединения, имеющего ориентировочно состав PTe (состав соединения точно не установлен из-за его крайней неустойчивости на воздухе). Это соединение неконтролируемо плавится при $110^{\circ}C$, причем продукт его разложения, в свою очередь, экзотермически разлагается при $280^{\circ}C$. Эвтектика со стороны белого фосфора (~ 2 ат. % Te) построена приблизительно.

В системе фосфор красный - теллур синтез осуществляли вакуумным методом в узких ампулах (диаметр 5-6 мм, длина 60-80 мм, толщина стенки 2 мм), навеска 1-3 г, максимальная температура синтеза $550-600^{\circ}C$, время выдержки 14 суток с периодическим перемешиванием. Таким образом получены сплавы, содержащие от 5 до 57 ат. % фосфора. После синтеза состав сплавов уточняли путем химического анализа или взвешивания возгона. Установлено, что в состав сплавов входит 30-40 ат. % фосфора. По данным ДТА и микроструктуры построена схематическая диаграмма состояния системы фосфор красный - теллур. В системе имеется большая область расщепления, моноктектическому превращению отвечает температура $500^{\circ}C$, эвтектике со стороны теллура отвечает температура $430^{\circ}C$. Как границы области расщепления, так и состав эвтектики точно не установлен.

Для исследования взаимодействия в системе черный фосфор - теллур использованы высокие давления (30-70 кбар) и температуры $400-1000^{\circ}C$. Методом РФА показано, что в системе в указанных усло-

виях новые фазы не образуются.

В четвертой главе приведены результаты по уточнению границ областей стеклообразования в системах $Ge-P-S$, $Ge-P-Se$ и $Ge-P-Te$. С помощью химического анализа на фосфор и путем взвешивания возгона установлено, что в системе $Ge-P-S$ в состав стекол входит не более 23 ат.% фосфора (рис.1а). Расхождение с литературными данными обусловлено тем, что Хилтон и др. [2,3] при определении состава сплавов не учитывали возгона фосфора. В системе $Ge-P-Se$ границы области стеклообразования близки к литературным данным (рис.1б). Анализ возгона в сплавах системы $Ge-P-Te$ показал, что возгон представляет собой чистый фосфор. Взвешивание возгона и химический анализ на фосфор позволили установить, что в состав стекол системы $Ge-P-Te$ входит не более 1-2 ат.% фосфора, так что говорить о стеклообразовании в системе $Ge-P-Te$ можно только условно. Этот вывод подтверждается результатами исследования стекол и кристаллических образцов методами ДТА, РФА и микротвердости.

В пятой главе представлены результаты исследования кристаллизационной способности стекол системы $Ge-P-S$ и фазовые равновесия по разрезам $GeS_2-P_4S_3$, $GeS_2-P_4S_7$ и $GeS_2-P_4S_{10}$. По кристаллизационной способности стекла в системе $Ge-P-S$ можно разделить на несколько областей. Стекла вблизи GeS_2 по разрезам $GeS_2-P_4S_7$, $GeS_2-P_4S_7$ и $GeS_2-P_4S_{10}$ кристаллизуются в процессе термографической записи при температурах 550-590°C с выделением высокотемпературной модификации $\alpha-GeS_2$. Стекла с большим содержанием германия (более 33,3 ат.%) также имеют высокие значения T_g (380-370°C), кристаллизуются при термографической записи с выделением GeS

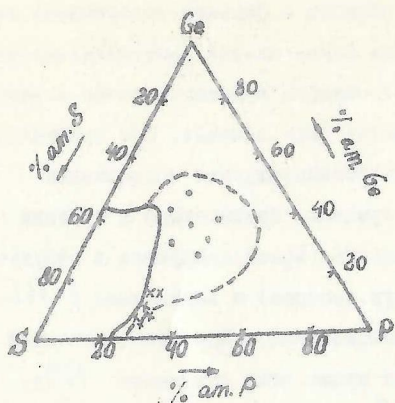


Рис. Iа. Область стеклообразования в системе $Ge-P-S$,

----- данные [2, 3];

————— наши данные

• • • стеклообразные сплавы, в которых имеется значительный возгон фосфора;

x x x кристаллические сплавы.

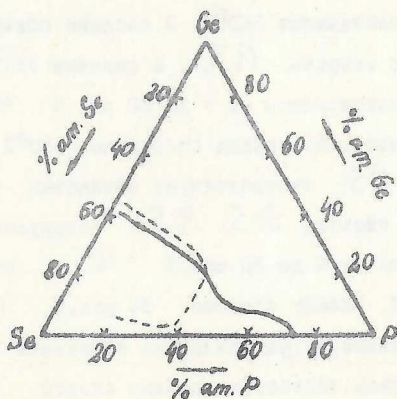


Рис. Iб. Область стеклообразования в системе $Ge-P-Se$.

----- данные [2, 3]

————— наши данные.

и $\alpha\text{-GeS}_2$. Стекла в области с большим содержанием серы более 70 ат. % характеризуются более низкой кристаллизационной способностью; сплавы из этой области кристаллизуются в результате длительного отжига в течение двух месяцев. При кристаллизации в этой области выделяется низкотемпературная модификация $\beta\text{-GeS}_2$. Стекла с малым содержанием германия, прилегающие к стороне $P\text{-S}$ концентрического треугольника кристаллизуются в результате длительного отжига (более двух месяцев) с выделением $\beta\text{-P}_4\text{S}_{10}$ (ромбическая) и $\alpha\text{-P}_4\text{S}_7$ (моноклиновая). При кристаллизации в этой области системы выделяются кроме этих фаз также $P_4\text{S}_3$ и в очень небольшой области $P_4\text{S}_9$. По совокупности результатов ДТА, РФА и микроструктуры построены диаграммы состояния систем $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_3$, $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_7$ и $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_{10}$. Установлено, что разрезы являются квазибинарными эвтектического типа. В системе $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_3$ обнаружена большая область расслаивания, которая простирается от 15 до 92 мол. % $P_4\text{S}_3$, температура монотектического превращения составляет 650°C . В системе обнаружена вырожденная эвтектика со стороны $P_4\text{S}_3$. В системе $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_7$ область расслаивания распространяется от 9 до 60 мол. % $P_4\text{S}_7$, температура монотектического превращения составляет 550°C . Сплаву состава 62 мол. % $P_4\text{S}_7$ соответствует эвтектика, температура плавления 260°C . В системе $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_{10}$ обнаружена небольшая область расслаивания от 6 до 20 мол. % $P_4\text{S}_{10}$, монотектическая температура - 550°C , сплаву состава 34 мол. % $P_4\text{S}_{10}$ соответствует эвтектика, температура плавления эвтектики 250°C .

На основе диаграммы состояния двойных систем $P\text{-S}$, Ge-S , данных по квазибинарным разрезам $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_3$, $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_7$, $\text{GeS}_2 - P_4\text{S}_{10}$ и по результатам исследования закристаллизованных образцов в тройной системе построена поверх-

ность ликвидуса системы $Be-P-S$ (рис.2). В системе $Be-P-S$ обнаружена большая область распада. Особенностью поверхности ликвидуса является обширное поле кристаллизации BeS_2 , существующего в двух модификациях (α - высокотемпературной выше $550^\circ C$ и β - низкотемпературной) и небольшие поля кристаллизации P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_9 , P_4S_5 и серы. Поле кристаллизации P_4S_3 практически является вырожденным. Границы поля кристаллизации серы, также как и тройная эвтектика E_1 со стороны серы, где сходятся поля кристаллизации $\beta-BeS_2$, P_4S_{10} и серы, построены ориентировочно, поскольку ни в одном из сплавов не наблюдалось кристаллизации серы. Состав тройной эвтектики E_2 , где сходятся поля кристаллизации $\beta-BeS_2$, P_4S_{10} и P_4S_7 точно не установлен. В изученной части системы точки e_4 и e_5 являются точками Ван-Рейна, которые являются эвтектиками в двойных системах $BeS_2-P_4S_{10}$ и $BeS_2-P_4S_7$. Особенностью стекол системы $Be-P-S$ является то, что закалка на воздухе от температуры $850-900^\circ C$ приводит к получению однородных стекол без признаков расслаивания, в то время как при закалке от $700^\circ C$ получают расслаивающиеся стекла. По-видимому, купол расслаивания находится ниже температуры закалики $850^\circ C$, что и дает возможность получить однородные стекла. Таким образом, в системе $Be-P-S$ можно проследить связь между диаграммой состояния и кристаллизационной способностью стекол. Низкая кристаллизационная способность стекол в области с большим содержанием серы, по-видимому, связана с существованием в этой области тройной эвтектики E_1 . Понижение кристаллизационной способности стекол наблюдается также при приближении к эвтектическому составу по разрезу $BeS_2-P_4S_{10}$.

В шестой главе приведены результаты исследования свойств и

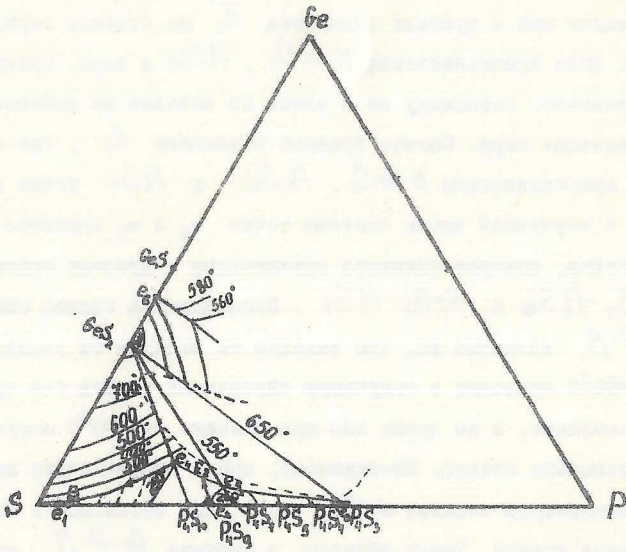


Рис.2 Поверхность ликвидуса системы *Ge-P-S*.

структуры стекол в системе $Ge-P-S$.

Стекла в разных областях системы $Ge-P-S$ сильно различаются по своим свойствам. В области вблизи GeS_2 стекла обладают высокими значениями T_g (430-380°C) и микротвердости (150-140 кг/мм²). Эти стекла не гидролизуются влагой воздуха. При переходе в область, богатую германием, значения T_g и микротвердости несколько снижаются по сравнению со стеклообразным GeS_2 . Так значения T_g лежат в интервале 380-360°C, микротвердости в интервале 130-120 кг/мм². Эти стекла устойчивы к гидролизу. При переходе в область, богатую серой (< 70 ат.%), происходит понижение T_g по сравнению с GeS_2 (от 250 до 110°C) и микротвердости (115-110 кг/мм²); стекла слабо гидролизуются. Стекла, приближающиеся к стороне $P-S$ концентрационного треугольника, обладают низкими значениями T_g (130-110°C) и микротвердости (100-80 кг/мм²), гидролизуются на воздухе. Плотность стекол в системе $Ge-P-S$ убывает при возрастании содержания фосфора и серы.

Наибольшими значениями плотности характеризуются стекла с большим содержанием германия. По разрезу $GeS_2-P_4S_3$ наблюдается плавное изменение свойств стекол (T_g и микротвердости), в то время как по разрезам $GeS_2-P_4S_7$ и $GeS_2-P_4S_{10}$ на кривых зависимости T_g и микротвердости от состава наблюдаются точки перегиба.

Результаты исследований спектров в области края фундаментального поглощения показали, что граница пропускания стекол смещается в коротковолновую область спектра при уменьшении содержания германия.

Для идентификации собственных полос поглощения в ИК спектрах стекол системы $Ge-P-S$ были исследованы ИК спектры двойных соединений: GeS_2 (двух кристаллических модификаций α и β , стекла), P_4S_{10} , P_4S_7 и P_4S_3 и проведено сравнение с литера-

турными данными. Спектр стекол вблизи GeS_2 в тройной системе $Ge-P-S$ практически не отличается от спектра стеклообразного GeS_2 и содержит одну полосу поглощения $\sim 360 \text{ см}^{-1}$, вызванную валентными колебаниями связи $Ge-S$. По разрезу $GeS_2 - P_4S_3$ при повышении содержания P_4S_3 в спектрах стекол появляются новые полосы с максимумами 485 и 440 см^{-1} , которые обусловлены валентными и деформационными колебаниями мостиковых группировок $P-S-P$ (по аналогии с P_4S_3). По разрезу $GeS_2 - P_4S_{10}$ при возрастании концентрации P_4S_{10} появляются полосы: 690, 530, 490 см^{-1} , интенсивность которых возрастает при увеличении концентрации P_4S_{10} . В спектрах стекол по разрезу $GeS_2 - P_4S_7$ наблюдаются следующие полосы: 690, 550, 530, 480, 440 см^{-1} , интенсивность которых при возрастании концентрации P_4S_7 также увеличивается. Установлено, что полоса поглощения 690 см^{-1} (в спектрах стекол по разрезам $GeS_2 - P_4S_{10}$, $GeS_2 - P_4S_7$) обусловлена валентными колебаниями двойной связи $P=S$ (по аналогии с P_4S_{10} , P_4S_7), а остальные полосы поглощения, в интервале 550-440 см^{-1} , вызваны наложенным валентных колебаний мостиковых группировок $P-S-P$ и деформационных колебаний двойной связи $P=S$.

Следует отметить, что полоса поглощения 690 см^{-1} , обусловленная двойной связью $P=S$, прослеживается в стеклах, составы которых находятся в концентрационном треугольнике $S-GeS_2 - P_4S_7$.

Идентифицированы также примесные полосы поглощения в ИК-спектрах стекол системы $Ge-P-S$. Полоса 2500 см^{-1} вызвана колебаниями связи $H-S$, а полосы 1380-1400, 1180, 1080, 980 см^{-1} - колебаниями связей $P-O$. Полоса 1620 см^{-1} , которая

появляется в спектре стекла, запрессованного о KBr , обусловлена колебаниями $O-H$ связи.

Данные рентгеноэлектронного (РЭ) исследования стекол по разрезам $GeS_2 - P_4S_3$, $GeS_2 - P_4S_{10}$ приведены в табл. I. Как видно из табл. I, значение энергии связи 133,5 эВ соответствует пятивалентному фосфору, в то время как значение 131,1 эВ соответствует энергии связи трехвалентного фосфора. Таким образом, в стеклах по разрезу $GeS_2 - P_4S_{10}$ существует пятивалентный фосфор, а по разрезу $GeS_2 - P_4S_3$ - трехвалентный. Валентность германия в изученных стеклах равна 4, валентность серы - 2, о чем свидетельствуют значения энергий связи.

Таблица I.

Результаты исследований некоторых кристаллических соединений и стекол методом РЭ спектроскопии.

№	С о с т а в	Энергия связи электронов		
		S 2p, (эВ)	P 2p, (эВ)	Ge 3d, (эВ)
1	GeS_2 (стекло)	162,9	-	32,4
2	P_4S_3 (крист.)	163,2	131,1	-
3	P_4S_{10} (крист.)	163,6	133,4	-
4	$Ge_{15}P_{15}S_{70}$ (стекло)	163,5	133,5	32,0
5	$Ge_{25}P_{15}S_{60}$ (стекло)	163,1	131,0	32,3

В этой же главе приводятся результаты исследования магнито-оптических свойств стекол систем $Ge-P-S$ с целью поиска диамангнитных материалов, обладающих значительным магнитным вращением, не зависящим от температуры. Исследование показало, что

кривые дисперсии магнитного вращения имеют положительный знак и смещаются в коротковолновую область спектра при уменьшении концентрации германия, а магнитная восприимчивость отрицательна и не зависит от температуры.

Для определения частоты (или длины волны λ_0) эффективного магнитооптического перехода, дающего вклад во вращение, использовалась дисперсионная зависимость, описывающая "диамагнитное" вращение

$$V(\lambda) = \frac{B\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$$

где B - константа, пропорциональная произведению перпендикулярных $\langle P_x \rangle$ и $\langle P_y \rangle$ -компонент электрического дипольного момента перехода (ось z совпадает с направлением \vec{H}),

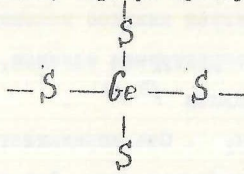
λ_0 - длина волны полосы поглощения, соответствующей электронному переходу, дающего вклад во вращение; V - удельное вращение (или константа Верде).

Вычисления, выполненные на ЭВМ методом наименьших квадратов, показали, что λ_0 изменяется в зависимости от состава стекла, а именно λ_0 уменьшается при уменьшении концентрации германия, т.е. параллельно краю фундаментального поглощения. В то же время константа B для всех составов имеет примерно одну величину $\sim 0,023$ мин.мм²/см.в. Полученные значения константы Верде сравнительно высоки, что свидетельствует о возможности использования этих стекол в качестве активных сред для магнитооптических модуляторов, тем более, что высокие значения механической прочности и термическая устойчивость стекол этой системы по сравнению со стеклами системы $As-S$, имеющих равные значения константы Верде, дает возможность варьирования состава в области

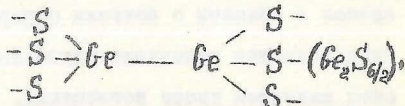
0,6-0,8 мкм.

На основе исследования стекол системы $Ge-P-S$ методами ИК и РЭ-спектроскопии, изучения свойств стекол и фазовых равновесий в системе, а также известной из литературы корреляции между T_g и типом структурной увязанности стекол [4] мы предполагаем существование нескольких типов структурных единиц в стеклах системы $Ge-P-S$.

1. Тетраэдрически увязанная структурная единица $GeS_{4/2}$, преобладающая в области, богатой GeS_2 (содержание $Ge \leq 33,3$ ат. %); об этом свидетельствуют высокие значения T_g (430-380°С) и микротвердости (150-140 кг/мм²). Тетраэдри $GeS_{4/2}$ связаны по четырем вершинам, образуя пространственный каркас связей

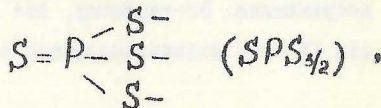


2. Структурная единица



преобладающая в области, богатой германием (содержание $Ge > 33,3$ ат. %). Эта структурная единица была ранее предложена Фельтцем при исследовании свойств стекол в системе $Ge-S$ [5]. Существование связи $Ge-Ge$, менее прочной по сравнению с $Ge-S$, должно приводить к понижению T_g , микротвердости и упругих свойств по сравнению со стеклообразным GeS_2 , что и наблюдается в эксперименте. T_g и микротвердость понижается при переходе от GeS_2 в область, богатую германием.

3. Структурная единица



преобладающая в области, прилегающей к стороне $P-S$ кон-
центрационного треугольника. Эта структурная единица содержит
фосфор в четверной координации, валентность фосфора равна 5.
Стекла в этой области имеют более низкие значения T_g (130-
110°C) и микротвердости (100-80 кг/мм²) по сравнению с областью,
богатой GeS_2 . Исходя из свойств стекол и корреляции между
типом структурной увязанности и значениями T_g [4], можно
предположить, что структурные единицы $SPS_{3/2}$ являются триго-
нально сочлененными.

4. По разрезу $GeS_2 - P_4S_3$ в стекле существует структур-
ная единица, содержащая фосфор в тройной координации, валентность
фосфора равна 3. Эта структурная единица не имеет своего струк-
турного поля, о чем свидетельствует плавное изменение свойств
(T_g , микротвердость). Такая структурная единица, возможно, со-
держит в некотором количестве связи $P-P$.

5. Структурная единица $SS_{2/2}$. Она определяет структуру
стекол в области с большим содержанием серы. Эти структурные еди-
ницы являются цепочечно-увязанными. Это предположение подтвержде-
ется наличием полос поглощения, отвечающим цепочкам $-S-S-$,
а также низкими значениями T_g и микротвердости.

Наличие изломов на свойствах стекол по разрезам $GeS_2 - P_4S_{10}$
и $GeS_2 - P_4S_7$ свидетельствует о переходе от одного структур-
ного поля к другому (от $GeS_4/2$ к $SPS_{3/2}$), в то время как
по разрезу $GeS_2 - P_4S_3$ происходит плавное изменение свойств
и изломы не наблюдаются, что связано с отсутствием особого поля
существования структурной единицы, содержащей фосфор в тройной
координации. По-видимому, все эти системы являются примером III
или IV типа квазивзворморфного замещения в стеклообразном состоянии

по классификации [6]. Для них характерна тенденция к ликвации, что проявляется в наличии области распада. Если сравнить границы полей существования различных структурных единиц с границами полей кристаллизации фаз системы $Ge-P-S$ в области стеклообразования (GeS_2 , P_4S_{10} , P_4S_7 , S), то обнаружится соответствие между ними, т.е. поля кристаллизации этих фаз отвечают поля соответствующих им структурных единиц. Если сравнить протяженность областей стеклообразования по трем разрезам $GeS_2 - P_4S_{10}$, $GeS_2 - P_4S_7$ и $GeS_2 - P_4S_3$, то окажется, что максимальная протяженность области стеклообразования наблюдается по разрезу $GeS_2 - P_4S_{10}$, а минимальная - по разрезу $GeS_2 - P_4S_3$. По-видимому, такие различия связаны с различной координацией фосфора в структурных полиэдрах. Вероятно, большее структурное сходство полиэдра $GeS_{4/2}$, содержащего тетраэдрически координированный германий, со структурным полиэдром $SPS_{3/2}$, содержащим тетраэдрически координированный фосфор, по сравнению со структурным полиэдром, содержащим фосфор в тройной координации определяет более широкие возможности для замещения и соответственно, большую протяженность области стеклообразования по разрезу $GeS_2 - P_4S_{10}$.

Методом ЭПР были исследованы стекла без примеси, а также с примесью марганца. В стеклах системы $Ge-P-S$ без примеси Mn^{2+} реализуется довольно редкий для халькогенидных систем случай наличия собственных парамагнитных дефектов. Обнаружено два типа спектров ЭПР от собственных дефектов. При этом тип спектра определяется содержанием серы в стекле.

Граница раздела двух типов спектров ЭПР переходит приблизительно параллельно ~66,7 ат.% серы, соответствующего соединению

GeS_2 . Концентрация центров определяется соотношением германия и фосфора в стекле: чем больше германия и меньше фосфора, тем больше концентрация собственных парамагнитных центров. Например, по разрезу $GeS_2 - P_1S_3$ концентрация этих центров убывает с ростом концентрации P_1S_3 в стекле, что, по-видимому, указывает на связь этого типа сигнала ЭПР с тетраэдрическими структурными единицами $GeS_{4/2}$. Таким образом, предположительно, собственные парамагнитные центры первого типа связаны с дефектами на тетраэдрической структурной единице $GeS_{4/2}$, а второго типа - с наличием различных типов структурных дефектов.

Данные по ЭПР на примесных ионах Mn^{2+} в стеклах системы $Ge-P-S$ хорошо согласуются с результатами исследования свойств и ИК-поглощения стекол, причем обнаруживается связь спектров ЭПР с различными структурными единицами. Область существования линии ЭПР Mn^{2+} с g -фактором, равным 4,3 и константой сверхтонкой структуры (СТС) 73 э, совпадает в стекле со структурным полем фосфорсодержащих структурных единиц $SPS_{3/2}$. Второй сигнал ЭПР Mn^{2+} с $g = 2,0$ и константой СТС = 66 э наблюдается для составов с содержанием германия больше 15 ат.%. Область существования этого сигнала хорошо коррелирует с областью, в которой обнаружены структурные единицы $GeS_{4/2}$. В области с большим содержанием фосфора в гидролизующихся стеклах оказалась возможной регистрация процесса гидролиза по спектрам ЭПР Mn^{2+} , поскольку происходит значительное изменение спектра ЭПР Mn^{2+} .

В этой же главе приведены результаты разработки и исследования материалов на основе халькогенидов фосфора и мышьяка, перспективных для электрофотографии и определены их оптимальные составы.

В связи с этим, совместно с НИИ электрографии проводилась работа по выбору добавок, способных улучшить свойства селеновых слоев, а также по выбору композиций халькогенидных стеклообразных полупроводников для создания высокочувствительных электрофотографических слоев. Эффективность выбранного состава для создания электрофотографического слоя осуществлялась путем контроля основных электрических и фотоэлектрических свойств слоев таких, как предельная напряженность электрического поля в слое, скорость спада потенциала в темноте и фоточувствительность, определяемая величиной обратной экспозиции, необходимой для уменьшения потенциала вдвое. В связи с этим были исследованы концентрационные зависимости основных электрофотографических свойств слоев на основе сплавов системы $Se-P$. Проведенная работа показала, что применение сплавов системы $Se-P$ является перспективным для разработки слоев с улучшенными темновыми характеристиками и большей стабильностью, а также более низкой кристаллизационной способностью по сравнению со слоями стеклообразного селена.

На основе сплавов оптимальных составов систем $As_2Se_3-Sb_2Se_3$, $As_2Se_3-As_2Te_3$ созданы лабораторные образцы электрофотографических слоев, светочувствительность которых в несколько раз больше слоев триселенида мышьяка, применяемых в настоящее время. Совокупность других электрофотографических параметров, наряду с величиной светочувствительности, свидетельствует о перспективности применения этих материалов для разработки как гибких носителей, так и электрофотоэлектрических цилиндров.

ВЫВОДЫ.

1. Методами ДТА, РФА, микроструктуры и микротвердости изучена диаграмма состояния в системе $Ge-P-S$ по разрезам $GeS_2 - P_4S_3$, $GeS_2 - P_4S_7$ и $GeS_2 - P_4S_{10}$. Показано, что все три разреза являются квазибинарными, во всех трех разрезах установлен эвтектический характер взаимодействия и имеются значительные области расслабления.

Построена поверхность ликвидуса тройной системы $Ge-P-S$ в области с большим содержанием серы. В исследованной области системы $Ge-P-S$ тройные соединения не образуются.

2. Исследованы ИК спектры стекол по разрезам $GeS_2 - P_4S_3$, $GeS_2 - P_4S_7$, $GeS_2 - P_4S_{10}$ в области тройной системы $Ge-P-S$, богатой серой. В спектрах стекол идентифицированы собственные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям двойной связи $P=S$ и мостиковых группировок $P-S-P$, а также идентифицированы примесные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей $H-S$, $P-O$ и $O-H$.

3. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии в совокупности с данными ИК спектроскопии в стеклах системы $Ge-P-S$ обнаружено существование фосфора в двух валентных и координационных состояниях: по разрезу $GeS_2 - P_4S_3$ существует трехвалентный фосфор (тройная координация), по разрезу $GeS_2 - P_4S_{10}$ - пятивалентный (четверная координация).

4. Исследование физико-химических свойств стекол системы $Ge-P-S$ в совокупности с результатами изучения фазовых равновесий и их структур методами ИК, рентгеноэлектронной спектроскопии, позволило установить существование в стеклах структурных единиц: $GeS_{4/2}$, $Ge_2S_{6/2}$, $SP_2S_{3/2}$, $SS_{2/2}$ и очертить

границы их полей.

5. В стеклах системы $Ge-P-S$ методом ЭПР обнаружено наличие двух типов собственных парамагнитных центров. Предполагается, что собственные парамагнитные центры первого типа связаны с дефектами на тетраэдрической структурной единице $GeS_{4/2}$, а второго типа - с наличием различных видов структурных дефектов.

Показано, что спектры ЭПР на стеклах системы $Ge-P-S$ с примесью марганца обнаруживают связь с некоторыми структурными единицами, образующими сетку стекла ($GeS_{4/2}$, $SPS_{3/2}$).

6. На примере системы $Ge-P-S$ прослежена взаимосвязь между структурой, свойствами стекол и характером диаграмм состояния в области стеклообразования. Полям кристаллизации определенных фаз отвечают области существования соответствующих им структурных единиц. Изломы на концентрационных зависимостях свойств отвечают переходу из одной структурной области в другую.

7. Уточнены границы областей стеклообразования в тройных системах $Ge-P-X$, где $X = S, Se, Te$. Показано, что максимальное содержание фосфора в стеклах системы $Ge-P-S$ составляет 23 ат.%, в то время как в системе $Ge-P-Te$ в состав стекол входит не более 1-2 ат.% фосфора.

8. Методами физико-химического анализа изучено взаимодействие теллура с различными аллотропными модификациями фосфора. Построены ориентировочные диаграммы состояния белого и красного фосфора с теллуrom.

9. Исследованы магнитооптические свойства стекол системы $Ge-P-S$. Высокие значения константы Верде свидетельствуют о перспективности использования этих стекол в качестве активных сред для магнитооптических модуляторов.

Ю. На основе исследования электрофотографических свойств фосфорсодержащих халькогенидных стекол показано, что они являются перспективными для разработки электрофотографических слоев с улучшенными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дембовский С.А. Некоторые аспекты стеклообразования в халькогенидных смесях. Физика и химия стекла, 1979, т.4, № 5, с. 522-527.
2. Milton A.R., Jones C.B., Brau M. Non-oxide IV-VI-IVA... а chalcogenide glasses. Part I. Glass-forming regions and variations in physical properties. - Phys.Chem.Glasses, 1966, 7, N4, p.105-112.
3. Savage J.A., Nilson S. The infra-red transmission of telluride glasses. - Phys.Chem.Glasses, 1966, 7, N 2, p.56-59.
4. Linke D. Взаимосвязи "Состав Свойство" в халькогенидных стеклах и их структурно-химическая интерпретация. - В сб.: Аморфные полупроводники '78. Пардубице. IX, 1978, с.57-64.
5. Feltz A. . О соединениях, известных до сих пор только в неперпериодических решетках и нескольких прожеденных от них стеклообразных систем. В сб. докладов "Аморфные полупроводники 74", Рейнхардсбрунн, II-15, XI , 1974, ГДР, с.113-122.
6. Дембовский С.А. Проблема взаимозаменности атомов в халькогенидных стеклообразующих системах. ЖНХ, 1979, т.24, вып.8, с.2019-2026.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Виноградова Г.В., Майсанвили Н.Г. Исследование областей стеклообразования в фосфорсодержащих калькогенидных системах.

Дур. неорг.хим. АН СССР, 1979, т.24, вып.4, с.1116

2. Виноградова Г.В., Майсанвили Н.Г. Исследование фазовых равновесий в системе $Ge-P-S$ в области стеклообразования.

Дур. неорг.хим. АН СССР, 1979, т.24, вып.4, с. 1064-1071.

3. Виноградова Г.В., Майсанвили Н.Г., Бабкиевская И.З., Джанаурдзе О.И. Исследование взаимодействия в фосфорсодержащих калькогенидных системах. Сб. докл. "Аморфные полупроводники 78", 1978, Пардубице, ЧССР, с.83-87.

4. Майсанвили Н.Г., Виноградова Г.В., Тимофеева И.В., Лукина Н.П. О взаимодействии в системе $P-Te$ и $Ge-P-Te$.

У Всесоюзная конференция по химии, физике и техническому применению калькогенидов, 1979 (Баку), с.32.

5. Майсанвили Н.Г., Виноградова Г.В., Тимофеева И.В., Лукина Н.П. Взаимодействие различных модификаций фосфора с теллуrom.

Дур. неорг.хим. АН СССР, 1980, т.25, вып.3, с.680-683.

6. Братковский В.М., Майсанвили Н.Г., Виноградова Г.В., Бурков В.И. Спектроскопические и магнитооптические характеристики стекол системы $Ge-P-S$.

Труды ИОТИ, 1979, с.235-241.

Т - 00150

Подписано в печать 12 февраля 1980 года

Заказ № 76. Тираж 150 экз. п/л 1,3

Отпечатано в Редакционно-издательском
отделе ФИАН СССР

Москва, В-312, Ленинский проспект, 53