

УДК 535.243.321

І.Й. Росола, О.Й. Гецел

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В СТЕКЛАХ (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x}

Експериментальні результати дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ стекол (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x} описано за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення Борця та визначено ОР-квзіконстанти η_s і характеристичні енергії дисперсії E_s . Одержано, що для склоподібного As₂S₃, який знаходиться на розглядуваному розрізі, найкраще співпадіння з експериментом дав розрахунок по адитивним ковалентним рефракціям елементів, а при 30÷50 мол.% AsJ₃ – по кристалічним іонним рефракціям при наступній схемі хімічного зв'язку: As³⁺S²⁻J⁻.

Ключові слова: синтез, склоподібний, рефракція, квзіконстанти, характеристичні енергії.

Вступ

На даний час відомо багато результатів з дослідження структури і фізичних властивостей стекол системи As-S-J. Зокрема, досліджено характер хімічної взаємодії по квзібінарному розрізу (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x} [1], фізико-хімічні властивості сплавів у склоподібному стані [2-4], а також структуру стекол методами ІЧ-, КР-спектроскопії та рентгенографії [5-8]. При інтерпретації експериментальних результатів не було досягнуто єдиної думки. Ряд авторів, наприклад [8], дотримувалися моделі, згідно якої структура стекол розрізу (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x} утворена розупорядкованою сіткою сполуки As₂S₃, яка містить індивідуальні молекули AsJ₃, і, на відміну від авторів [6,7], вважають неможливим утворення протрійної структурної одиниці As₂S₂J. Можливо, для того щоб зробити правильні висновки про структуру скла, необхідно, по-перше, розглядати результати комплексу фізико-хімічних досліджень в цілому, а по-друге, задати постійні технологічні умови виготовлення склоподібних сплавів, оскільки відомо, що зміною умов синтезу можна керувати властивостями стекол системи As-S-J у значних межах і формувати різну структуру.

Поряд зі спектральними дослідженнями, в останні роки спостерігається підвищення інтересу до рефрактометричних методів дослідження. В даній роботі ек-

периментальні результати дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ стекол (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x} описано за допомогою оптико-рефрактометричного (ОР) співвідношення О.М. Борця [9] та визначено ОР-квзіконстанти η_s і характеристичні енергії дисперсії E_s . Знаючи показник заломлення світла і густину речовини, можна знайти її молекулярну рефракцію, тобто електронну поляризованість [10]. Поляризованість є фундаментальною характеристикою речовини, тому за допомогою вимірювання і розрахунку рефракції можна розв'язувати такі задачі, як визначення координації атомів, природи хімічного зв'язку, а також для аналізу інших властивостей.

Методика експерименту

Синтез досліджуваних матеріалів проводили по методиці, описаній у [6]. З метою видалення залишкових напруг, які виникають внаслідок загартування, всі зразки відпалювали.

Дисперсію показника заломлення досліджували по методиці, описаній в [11]. Заломлюючий кут призми визначали гоніометром ГС-1,5 з точністю до 2". Величину показника заломлення розраховували за формулою [12]:

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin(\varphi)}, \quad (1)$$

де δ – кут відхилення променя, який пройшов через призму, φ – кут призми. Оскільки використовувався метод нормального падіння променя, то величина кута призми не перевищувала $\arcsin(0,8/n)$ [13]. Точність визначення показника заломлення була не гірше 0,001.

Статичне значення показника заломлення визначали за формулою [12]:

$$n_{\infty} = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\frac{\lambda_1^2}{\lambda_2^2} - 1}, \quad (2)$$

де n_1 – показник заломлення на $\lambda_1=3$ мкм, а n_2 – показник заломлення на $\lambda_2=6$ мкм.

Рефрактометричні дослідження стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$

Виходячи з експериментальних значень показника заломлення n і густини d для якогось складу халькогенідного скла можна за формулою:

$$R_e = \frac{\mu n^2 - 1}{d n^2 + 2}, \quad (3)$$

де μ -молекулярна вага, визначити експериментальні молярні рефракції R_e і співставити їх із розрахованими рефракціями при різних схемах хімічного зв'язку. Це дасть можливість зробити висновок про переважаючий тип хімічного зв'язку у розглянутих матеріалах.

В роботах Уемпла і Ді-Доменіко [14,15] на основі рефрактометричних досліджень було уточнено взаємозв'язок між показником заломлення і шириною забороненої зони іонних і ковалентних кристалів, а також аморфних напівпровідників. Замість відомого співвідношення Мосса [13]:

$$n^4 \cdot E_g = const, \quad (4)$$

де n - показник заломлення, E_g - ширина забороненої зони, було запропоновано співвідношення [14,15]:

$$(n^2 - 1) \cdot E_t = \frac{3}{2} \beta \cdot N_c \cdot N_e \cdot Z_a, \quad (5)$$

де N_c – координаційне число, Z_a – формальна хімічна валентність аніона, N_e – загальне число валентних електронів, $\beta=(0,37\pm 0,04)$ еВ для ковалентних матеріалів.

Виходячи із необхідності врахування внутрішнього поля (для ізотропних речовин) О.М.Борець [9] в одноосциляторному наближенні запропонував ОР-співвідношення, що зв'язує ширину забороненої зони, показник заломлення і енергію плазмових коливань електронів E_{pv} :

$$\frac{n^2(h\nu) - 1}{n^2(h\nu) + 2} = \frac{1}{3} \frac{E_{pv}^2}{\left(\eta_2 \frac{E_{pv} + E_g}{2}\right)^2 - (h\nu)^2}, \quad (6)$$

де η_2 -квазіконстанта (малозмінний параметр).

На основі аналізу ОР-параметрів і ОР-співвідношень показано, що [9]:

$$L = \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{\eta_s}{2}\right)^s \cdot \left(1 + \frac{E_g}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (7)$$

для середньої ($S=2$) і високоенергетичної ($S=3$) частин областей прозорості, E_s -характеристична енергія дисперсії. Оптико-рефрактометрична закономірність (6,7) описує взаємозв'язок деяких колективних змінних (d, L, η_s, E_g). Як показали результати нашого аналізу, оптико-рефрактометричне співвідношення (6,7) краще, ніж співвідношення (4,5), описує взаємозв'язок показника заломлення n і ширини забороненої зони E_g (табл. 1).

На рис.1 показано результати дослідження дисперсії показника заломлення стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$. Використовуючи експериментальні результати дисперсії n , E_g та d із залежностей, які наведені на рис.2,3, знайдено ОР-параметри η_s і E_s для

склоподібних $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$, одержаних при різних співвідношеннях компонент, (табл.1,2). Це дало змогу за формулою [9]:

$$R_p = \frac{\mu}{3 \cdot d} \frac{E_{pv}^2}{\left(\eta_2 \frac{E_{pv} + E_g}{2} \right)^2 - (h\nu)^2} \quad (8)$$

розрахувати мольну рефракцію для даного матеріалу і порівняти її із експериментальною рефракцією (рис.4).

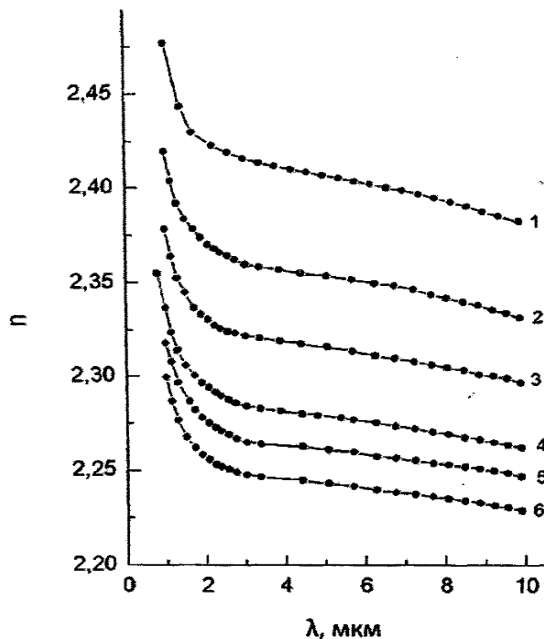


Рис. 1. Дисперсія показника заломлення стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$: X=1,00 (1); 0,90 (2); 0,80 (3); 0,70 (4); 0,60 (5); 0,50 (6).

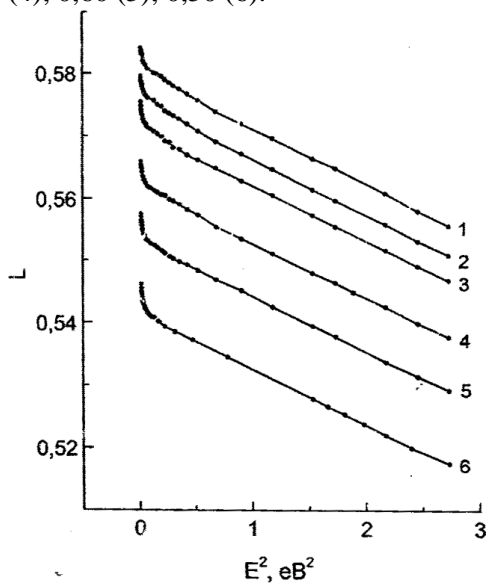


Рис.2. Залежність $L = \frac{1}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = f(h\nu)^2$ стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$: X=0,50 (1); 0,60 (2); 0,70 (3); 0,80 (4); 0,90 (5); 1,00 (6).

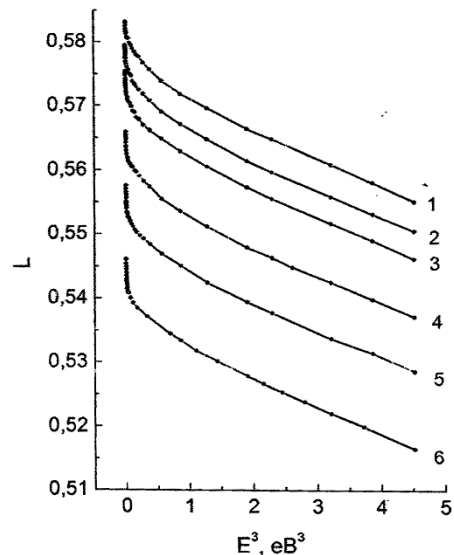


Рис.3. Залежність $L = \frac{1}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = f(h\nu)^3$ стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$: X=0,50 (1); 0,60 (2); 0,70 (3); 0,80 (4); 0,90 (5); 1,00 (6).

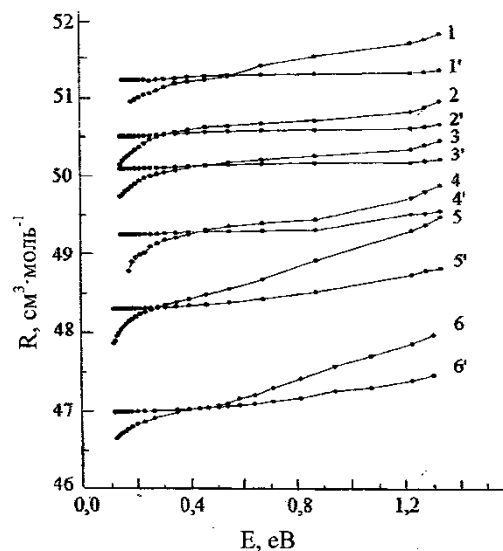


Рис.4. Дисперсія експериментальної та розрахованої рефракції стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$: X=0,50 (1,1'); 0,60 (2,2'); 0,70 (3,3'); 0,80 (4,4'); 0,90 (5,5'); 1,00 (6,6').

Величини ОР-квазіконстант η_2 для аморфних напівпровідників займають проміжкові положення між значеннями для ковалентних і іонних кристалів, тобто у халькогенідних склоподібних напівпровідниках долю іонності можна оцінити по ОР-шкалі іонності [9]:

$$f_i = 3,15(\eta_2 - 1,18), \quad (9)$$

яка погоджується зі шкалою Філіпса ($f_i^\Phi=0$ для Si і $f_i^\Phi=0,73$ для NaCl). У табл.2

наведено значення іонності зв'язків в ОР-шкалі за експериментально визначеною квазіконстантою η_2 . Одержано, що із збільшенням концентрації йоду у досліджуваних матеріалах доля іонності зв'язків збільшується.

Розрахунок значення ширини забороненої зони проведено за формулою [9]:

$$E_{sp} = 28,82 \sqrt{\frac{n_v \cdot d}{\mu}} \left[\frac{2}{\eta_3} \left(\frac{\mu}{3 \cdot d \cdot R} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (10)$$

з використанням розрахованих рефракцій, які найбільш близькі до експериментальних рефракцій R_e (табл.3).

Використовуючи експериментальні дані дисперсії n та густини d за формулою (3) обчислено величину мольної рефракції стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$ при різних енергіях $h\nu$ у залежності від складу. Із аналізу експериментальних і теоретичних даних

мольної рефракції показано (рис.4), що знаючи значення ширини забороненої зони E_g , густини d , молекулярної ваги μ достатньо виміряти показник заломлення n у якійсь “лазерній” точці, і це дасть можливість із точністю $\sim 2\%$ у діапазоні від 0,75 до 4,2 мкм та з точністю $\sim 1\%$ у діапазоні 4,2 до 10 мкм розрахувати показник заломлення n в області прозорості склоподібного As_2S_3 [16]. Із збільшенням концентрації йоду ці значення покращуються. Для склоподібного $(As_2S_3)_{0.50}(AsJ_3)_{0.50}$ у діапазоні довжин хвиль від 0,75 до 3,5 мкм експериментальні та розраховані рефракції співпадають з точністю $\sim 1\%$, а в діапазоні від 3,5 до 10 мкм – з точністю $\sim 0,5\%$. Звідси видно, що точність розрахунку рефракції доведена до рівня, при якому необхідно враховувати її дисперсію, хоча в сучасній структурній рефрактометрії [10] дисперсія рефракції фактично не враховується.

Таблиця 1

Взаємозв'язок між n , E_g , E_{pv} , η_2 для стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$

Склад	n_∞	$E_g \approx E_t$ еВ [15]	E_{pv} , еВ	$(n_\infty^2 - 1) \cdot E_t$, еВ	η_2	$n^4 \cdot E_g$, еВ
As_2S_3	2,387	2,42	17,39	11,48	1,292	79,88
$(As_2S_3)_{0.90}(AsJ_3)_{0.10}$	2,349	2,37	16,79	10,70	1,302	72,15
$(As_2S_3)_{0.80}(AsJ_3)_{0.20}$	2,308	2,35	16,45	10,16	1,312	66,68
$(As_2S_3)_{0.70}(AsJ_3)_{0.30}$	2,269	2,34	16,33	9,71	1,321	62,02
$(As_2S_3)_{0.60}(AsJ_3)_{0.40}$	2,254	2,34	16,02	9,54	1,324	60,39
$(As_2S_3)_{0.50}(AsJ_3)_{0.50}$	2,237	2,33	15,74	9,32	1,326	58,34

Таблиця 2

Густина (d), ОР-квазіконстанта (η_3), характеристичні енергії (E_2 , E_3), розрахована енергія ширини забороненої зони (E_{gp}) та доля іонності (f_i) стекол $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$

x	$d, g/cm^3$ [11]	η_3	E_2, eV	E_3, eV	E_{gp}, eV	$f_i, \%$
1,00	3,20	1,430	10,68	5,61	2,52	35,3
0,90	3,26	1,434	10,49	5,99	2,47	38,4
0,80	3,40	1,438	10,56	6,32	2,45	41,6
0,70	3,62	1,446	10,56	6,19	2,44	44,4
0,60	3,75	1,447	10,71	5,77	2,43	45,4
0,50	3,88	1,448	10,45	6,06	2,42	46,0

Експериментальні та розраховані по таблицям [10] рефракції стекел розрізу $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$.

Склад	R_e^∞	As ³⁺ (табл.42) S,J (табл.41)	$\sum R_{ki}$ (табл.42)	$\sum R$ (табл.9)	$\sum R_{нк}$ (табл.12)	$\sum R_{кк}$ (табл.15)	R_a (табл.19)	As ³⁺ (табл.28) S ²⁻ (табл.42)	$\sum R$ (табл.40,42)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X=1.0	47,43	76,81	51,92	46,00	43,80	41,80	34,00	43,40	48,90
X=0.90	48,02	74,94	52,05	46,55	44,67	42,47	34,55	43,97	49,20
X=0.8	48,81	73,14	52,20	47,10	45,54	43,14	35,10	44,55	49,50
X=0.7	49,53	71,31	52,35	47,65	46,41	43,81	35,65	45,12	49,80
X=0.6	50,69	69,48	52,50	48,20	47,28	44,28	36,20	45,70	50,10
X=0.5	51,69	67,65	52,65	48,75	48,15	45,15	36,75	46,27	50,40

На рис.5 наведено результати аналізу рефракцій стекел $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$ у залежності від складу. Для склоподібного As_2S_3 , який знаходиться на розглядуваному розрізі одержано, що рефракції, які розраховані за нормальними ковалентним рефракціям елементів ($\sum R_{нк}$ [10, табл.12]), дещо занижені по відношенню до R_e , а розрахунок за системою рефракцій катіонів і кристалічних іонних рефракцій ($\sum R$ [10, табл. 40, 42]) дає дещо завищені значення рефракції.

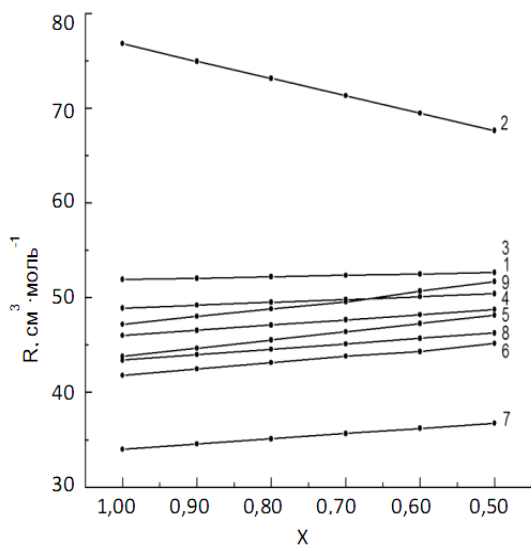


Рис.5. Зміна експериментальних (1) і розрахованих (2-9) рефракцій стекел $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$. Номера прямих відповідають позначенням у табл.3.

Найкраще співпадіння з експериментом для As_2S_3 дав розрахунок по адитивним ковалентним рефракціям елементів ($\sum R$ [10, табл.9]), а при 30÷50 мол.% AsJ_3 – по кристалічним іонним рефракціям ($\sum R_{ki}$

[10, табл.42]) при наступній схемі хімічного зв'язку: $As^{3+}S^{2-}J^-$ (рис.5, табл.3). Ця обставина підтверджується експериментальними даними по коливній спектроскопії стекел $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$, згідно яких стекла при концентрації 30-50 мол.% AsJ_3 побудовані на основі структурних одиниць $AsS_{2/2}J$, характерних для сполуки $AsSJ$ [17].

Висновок

Експериментальні результати дисперсії показника заломлення $n(\lambda)$ стекел $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$ описано за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення Борця та визначено ОР-квзіконстанти η_s і характеристичні енергії дисперсій E_s . Показано, що характеристична енергія E_3 близька до середньої ширини забороненої зони по Пену [15]. Розраховано іонність зв'язків в ОР-шкалі, яка із збільшенням концентрації йоду збільшується. Одержано, що для склоподібного As_2S_3 , який знаходиться на розглядуваному розрізі, найкраще співпадіння з експериментом дав розрахунок по адитивним ковалентним рефракціям елементів ($\sum R$ [10, табл.9]), а при 30÷50 мол.% AsJ_3 – по кристалічним іонним рефракціям ($\sum R_{ki}$ [10, табл.42]) при наступній схемі хімічного зв'язку: $As^{3+}S^{2-}J^-$. Показано, що точність розрахунку рефракції доведена до рівня, при якому необхідно враховувати її дисперсію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Чернов А.П., Дембовский С.А., Кириленко И.А. Диаграммы состояния $As_2X_3-AsJ_3$ ($X=S, Se$) //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. –1970. – Т.6, №2. –С.262-265.
2. Чернов А.П., Дембовский С.А., Махова В.И. Вязкость и структура стекол системы $As_2S_3-AsJ_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. –1970. – Т.6, №4. –С.823-825.
3. Борисова З.У., Михайлов В.Н., Кулешина А.Н. Электропроводность иодосодержащих стекол //ЖПХ. – 1972. –Т.45, вып.6. –С.1198-1203.
4. Михайлов В.Н., Байдаков А.Н. Температурная зависимость магнитной восприимчивости стеклообразных $AsSeJ$ и $AsSJ$ //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. –1972. –Т.8, №8. – С.1384-1387.
5. Полтавцев Ю.Г. Рентгенографические исследования $AsSJ$ и $AsSeJ$ в стеклообразном и расплавленном состояниях // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. –1975. –Т.11, №10. – С.1742-1745.
6. Химинец В.В., Пинзеник В.П., Росола И.И., Зацаринная Т.А., Крамаренко А.Н. Физико-химические, оптические свойства и строение стекол системы $As-S-J$ //УФЖ. –1987. –Т.32, №11. –С.1707-1712.
7. Росола И.И., Пуга П.П., Химинец В.В., Чепур Д.В. Инфракрасные спектры и спектры деполяризации комбинационного рассеяния света в стеклах системы $(As_2S_3)_x(AsJ_3)_{1-x}$ //Оптика и спектроскопия. –1983. – Т.55, вып.4. –С.595-599.
8. Koudelka L., Pisarčík M. Raman spectra and structure of $As-S-J$ system glasses //J. Non-Cryst. Solids. –1984. – V.64, N1. –P.87-94.
9. Борец А.Н. Соотношение между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ //УФЖ. –1980. –Т.25, №4. – С.680-681.
10. Баданов С.С. Структурная рефрактометрия. –М.: Высшая школа, 1979. – 302 с.
11. Пуга П.П., Ковач Д.Ш., Зубань В.А., Борец А.Н. Температурная рефрактометрическая установка на базе оптической делительной головки ОДГ-10 //Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника. –Ужгород, 1984. –С.43-47.
12. Иоффе Б.Т. Рефрактометрические методы химии. –2-е изд. перераб. и доп. –Л.: Химия, 1974. –400 с.
13. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. –М.: Изд-во Иностран. литерат., 1961. –304 с.
14. Wemple S.H., Di Domenico M. Behavior of the dielectric constant in covalent and ionic materials. //Phys. Rev. B. – 1971. –V.3, No.4. –P.1338-1352.
15. Wemple S.H. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glass. //Phys. Rev. B. –1973. –V.7, No.8. –P.3767-3777.
16. Росола І.Й., Левко І.В. Дисперсійні властивості стекол As_xS_{1-x} //Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Фізика. –2013. –Вип.33. –С. 7-14.
17. Росола И.И. Исследование структуры стеклообразных полупроводников системы $Ge-As-S-J$ методами ИК и КР спектроскопии //Автореф. дис. канд. физ.-мат.наук. –Кишинев, 1985. –20 с.

Стаття надійшла до редакції 14.01.2014.

I.J. Rosola, O.J. Hecel

Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND IN (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x} GLASSES

The experimental results of dispersion of the refractive index, $n(\lambda)$ of (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x} glasses is described using optical-refractometric Borets ratio and *OR*-quasiconstant η_s and characteristic dispersion energy E_s were identified. It is obtained that the glassy As₂S₃, which is on the considered line, the best agreement with experiment given calculation by additive covalent refraction of elements, and at 30 ÷ 50 mol.% AsJ₃ - by ionic crystal refraction with the following scheme of chemical bond: As³⁺S²⁻J⁻.

Keywords: synthesis, glassy structure, refraction, quasiconstants, characteristic energy

И.И. Росола, О.И. Гецел

Ужгородський національний університет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В СТЕКЛАХ (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x}

Экспериментальные результаты дисперсии показателя преломления $n(\lambda)$ стекол (As₂S₃)_x(AsJ₃)_{1-x} описано при помощи оптико-рефрактометрического соотношения Борца и определены *ОР*-квазиконстанты η_s и характеристические энергии дисперсии E_s . Получено, что для стеклообразного As₂S₃, который находится на рассматриваемом разрезе, наилучшее совпадение с экспериментом дал расчет по аддитивным ковалентным рефракциям элементов, а при 30-50 мол.% AsJ₃ – по кристаллическим рефракциям при следующей схеме химической связи: As³⁺S²⁻J⁻.

Ключевые слова: синтез, стеклообразный, рефракция, квазиконстанты, характеристические энергии.