

---

---

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ As–Ge–Se

© 2020 г. А. И. Исаев<sup>1, \*</sup>, С. И. Мехтиева<sup>1</sup>, Х. И. Мамедова<sup>1</sup>, Р. И. Алекберов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана AZ 1143,  
пр. Г. Джавида 131, Баку, Азербайджан*

*\*e-mail: physics.humay@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.04.18 г.

После доработки 14.06.19 г.

Принята к публикации 08.10.19 г.

Методами дифракции рентгеновских лучей и измерения плотности (в масштабе ближнего и среднего порядков) исследовано влияние химического состава на параметры локальной структуры и физические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) системы As–Ge–Se. Изменения, происходящие в численных значениях длины корреляции, квазипериода в области среднего порядка, а также коэффициента упаковки, компактности, среднего значения атомного объема и количества ограничений интерпретированы в рамках кластерно-пустотной модели и теории топологических ограничений существованием химического порога перколяции.

**Ключевые слова:** квазипериод, коэффициент упаковки, компактность, средний порядок

**DOI:** 10.31857/S0132665120010096

### ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет резко возрос интерес к халькогенидным стеклообразным полупроводникам (ХСП), обусловленный их уникальными свойствами и функциональными возможностями, позволяющими расширить области их применения. Высокое значение показателя преломления и коэффициента пропускания в инфракрасном (ИК) спектре делает их пригодными как инфракрасный оптический материал для волоконной оптики и устройств памяти [1, 2]. ХСП превосходит другие функциональные материалы простотой технологического процесса, необходимого для прикладных задач, широкой областью стеклообразования, возможностями неограниченного легирования и вариации химического состава, позволяющими изменить структуру и получить материал с оптимальными параметрами [3, 4]. Достижение прикладных целей требует получения материалов с прогнозируемыми свойствами и оптимальными параметрами, необходимыми для конкретных целей.

Макроскопические свойства некристаллических материалов зависят от особенностей микроструктуры, т.е. ближнего и среднего порядками в расположении атомов. Изменение химического состава можно привести к изменению параметров ближнего и среднего порядков, в частности, координационного числа, длины и вида химических связей, относительной доли гетерополярных и гомеополярных связей, длины корреляции и т.д., что должно отражаться на структуре и электронных свойствах.

Многокомпонентные стекла являются более подходящими как для понимания механизма электронных процессов, происходящих в них, так и для установления их пригодности для различных прикладных целей. С целью установления механизма зависимости физических свойств от состава предложены модели, основанные на сетевой топологии и химическом упорядочении. В связи с этим в последние годы проявился большой интерес к пониманию зависимых от состава вариаций физических свойств в этих стеклах [5–7].

Цель настоящей работы – исследование локальной структуры и физических параметров халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) системы As–Ge–Se. Выбор данной системы обусловлен атомами элементов, которые отличаются по числу валентных электронов.

Согласно правилу,  $8-N'$  [где  $N'$  – это номер группы], координационное число атомов Ge, As и Se составляют 4, 3 и 2 соответственно. Такая разница в значениях координационного числа позволяет изменять структуру стеклянной матрицы, изменив химический состав, т.е. получить стекло как с одномерной, так и с дву- и трехмерной структурами. Изменение в аморфной матрице должно сопровождаться изменением электронных свойств, что позволяет получить информацию о корреляции между структурой и электронными свойствами и выяснить возможности их применения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ХСП системы As–Ge–Se осуществлен в следующей последовательности: особо чистые элементарные вещества в требуемых соотношениях помещали в кварцевые ампулы. После откачивания воздуха до давления  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 3 ч нагревали до температуры  $\sim 900^\circ\text{C}$  и выдерживали около 12 ч при этой температуре. С целью обеспечения однородности образцов синтез проводили во вращающейся печи, а охлаждение – в режиме выключенной печи. Пленки разной толщиной, используемые в исследованиях, получены термическим испарением со скоростью 0.2–0.4 мкм/сек на стеклянных подложках в вакууме при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. Плотность ( $\rho$ ) измеряли по принципу Архимеда с использованием жидкости (воды) и вычислена, используя формулу:

$$\rho = \left[ \frac{w_0}{(w_0 - w_L)} \right] \rho_L, \quad (1)$$

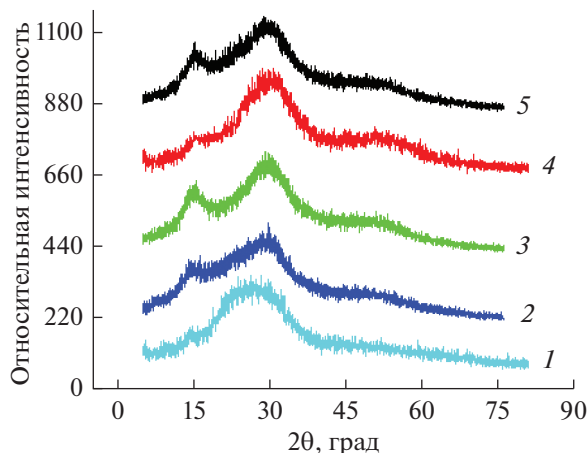
где  $w_0$  и  $w_L$  вес материала в воздухе и в жидкости (в воде) соответственно.  $\rho_L$  – плотность жидкости (воды) при комнатной температуре – составляет  $1 \text{ г/см}^3$ . Точность измерения  $\pm 0.01 \text{ г/см}^3$ .

Агрегатное состояние и локальная структура синтезированных образцов и осажденных пленок исследованы с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы (Brucker) в режиме 40 кV, 40 mA,  $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Дифракционные картины проанализированы, используя специальную программу Evaluation (Brucker) для определения таких параметров дифракционных максимумов как их площадь, амплитуда, угловое положение ( $2\theta$ ), ширина, соответствующая половине максимума (FWHM).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты рентгенофракционных исследований пленок системы As–Ge–Se с разным составом. Широкие максимумы, наблюдаемые, в дифракционной картине свидетельствуют об их аморфности.

Как видно из графика (рис. 1), как для исследуемых ХСП, так и для большинства других стекол [8, 9] наблюдается так называемый первый резкий дифракционный максимум (first sharp diffraction peak – FSDP), отличающийся от других аномальной зависимостью от температуры и давления. В табл. 1 представлены данные, вычисляемые с помощью вектора рассеяния  $Q_0$  ( $Q_0 = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  – длина волны



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы ХСП систем As–Ge–Se:  $\text{As}_{17}\text{Ge}_{28}\text{Se}_{55}$  (1),  $\text{As}_{18,2}\text{Ge}_{18,2}\text{Se}_{63,6}$  (2),  $\text{As}_{25}\text{Ge}_{12,5}\text{Se}_{62,5}$  (3),  $\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{70}$  (4),  $\text{As}_{16,67}\text{Ge}_{8,33}\text{Se}_{75}$  (5).

рентгеновских лучей), соответствующего положению  $2\theta$ , и полной ширины полосы, соответствующей половине максимума  $\Delta Q$  (FWHM). Используя, указанные данные FSDP, определены параметры локальной структуры по формуле

$$d = 2\pi/Q_0, \quad (1)$$

$$L = 2\pi/\Delta Q, \quad (2)$$

где параметр  $d$  определяется как повторяющееся расстояние, определяющее размеры структурных единиц или это расстояние между слоями, или квазипериод флуктуации плотности [10, 11];  $L$  – размер области в которой поддерживается периодичность флуктуации плотности. Значения указанных параметров представлены в табл. 1. С увеличением относительной доли атомов As и Ge в системе As–Ge–Se значения  $\Delta Q$  и  $d$  увеличиваются, а  $L$  уменьшается. Рост  $d$ , по-видимому, связан с высоким значением атомного радиуса элементов As и Ge по сравнению с атомами Se. Увеличение  $\Delta Q$  и уменьшение  $L$  свидетельствуют о росте степени неупорядоченности при таком изменении в химическом составе.

Существование свободных объемов в аморфных материалах считается признанным фактом всеми исследователями, интересующимися данной областью. Определение численных значений параметров, связанных с указанными особенностями структуры,

**Таблица 1.** Параметры локальной структуры (величины  $d$ ,  $D$  и  $L$  вычислены по формулам (1), (3) и (2) соответственно)

№	Состав	$2\theta \pm 0.04$ град.	$Q_0 \pm 0.003 \text{ \AA}^{-1}$	$d \pm 0.01 \text{ \AA}$	$D \pm 0.01 \text{ \AA}$ (3)	$\Delta Q \pm 0.009 \text{ \AA}^{-1}$	$L \pm 1 \text{ \AA}$
1	$\text{As}_{16,67}\text{Ge}_{8,33}\text{Se}_{75}$	15.27	1.084	5.80	4.72	0.257	24
2	$\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{70}$	15.05	1.092	5.75	4.67	0.242	26
3	$\text{As}_{25}\text{Ge}_{12,5}\text{Se}_{62,5}$	15.02	1.066	5.89	4.79	0.324	19
4	$\text{As}_{18,2}\text{Ge}_{18,2}\text{Se}_{63,6}$	14.78	1.049	5.99	4.87	0.238	26
5	$\text{As}_{17}\text{Ge}_{28}\text{Se}_{55}$	14.85	1.078	5.83	4.74	0.234	27

несомненно, играет важную роль как в понимании механизма электронных процессов происходящих в них, так и в установлении областей их применения.

Происхождение FSDP обычно связывают с кластерно-пустотной моделью, предложенной Эллиотом [12], согласно которой кластерами считаются области структуры, отделенные друг от друга пустотами (порами) (размеры указанных пустот находятся в нанометровом масштабе, поэтому часто их называют нанопустотами) или областями с пониженной атомной плотностью. Контраст в атомной плотности между коррелированно-упакованными кластерами и пустотами обуславливает проявление FSDP в дифракционной картине. Согласно [4, 12], FSDP обусловлено корреляцией между катионными структурными единицами, например, тетраэдрами  $\text{Ge}(\text{S}, \text{Se})_4$  в  $\alpha\text{-Ge}(\text{S}, \text{Se})_2$  или пирамидами  $\text{AsS}_3$  ( $\text{AsSe}_3$ ) в  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$  ( $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ ). При этом предложена аналитическая формула, связывающая положение FSDP ( $Q_0$ ) с диаметром нанопустот ( $D$ ):

$$Q_0 = k\pi/D \quad (3)$$

в случае корреляции между тетраэдрическими структурными элементами  $k = 1.5$  [13]. Применением кластерно-пустотной модели проведена *ab initio* оценка  $Q_0$  для различных тетраэдрических неупорядоченных материалов и показано, что действительно для них  $k = 1.5$ . Автором работы [14] основываясь на модели Эллиота о природе FSDP и эксперименты по спектроскопии времени аннигиляции позитронов (positron annihilation lifetime spectroscopy – PALS) показано, что в стекле с пирамидальными структурными элементами  $k = 1.75$ . Принимая, что в исследованных нами ХСП материалах должны существовать оба типа структурных единиц ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ ) и селеновые цепные молекулы, с учетом обоих коэффициентов из формулы (3) оценены средние значения диаметров нанопустот и результаты представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что с уменьшением доли селена в системе As–Ge–Se значение  $D$  увеличивается. Если учесть, что нанопустоты образуются вследствие отсутствия атомов в них, то разумно будет увеличение их диаметра связывать с увеличением среднего радиуса атомов материалов указанных составов. Действительно, рост концентрации атомов мышьяка и германия с большим атомным радиусом обуславливает увеличение среднего атомного радиуса материала.

Зная номинальный химический состав и используя экспериментальные данные по плотности полученных химических составов, оценены численные значения параметров локальной структуры. Оценки средних значений координационного числа ( $Z$ ), плотности упаковки ( $\kappa$ ), среднего значения атомного объема ( $V\alpha$ ), компактностью ( $\delta$ ) вычислены по формулам (4–7) и полученные результаты представлены в табл. 2.

$$Z = 4X_{\text{Ge}} + 3X_{\text{As}} + 2X_{\text{Se}}, \quad (4)$$

$$\kappa = \frac{\rho N_A}{\sum_i x_i A_i}, \quad (5)$$

$$V\alpha = \frac{1}{\rho} \sum_i x_i A_i, \quad (6)$$

где  $X_{\text{Ge}}$ ,  $X_{\text{As}}$  и  $X_{\text{Se}}$  молярные доли элементов в ХСП составе,  $x_i$  и  $A_i$  молярная доля и атомная масса элементов, входящих в ХСП состав соответственно,  $\rho$  – экспериментально определяемое значение плотности,  $N_A$  – число Авагадро.

Относительная доля свободных объемов часто характеризуется параметром, так называемым компактностью ( $\delta$ ) и определяется по формуле [15]:

$$\delta = \frac{\sum_i (x_i A_i) / \rho_i - \sum_i (x_i A_i) / \rho}{\sum_i (x_i A_i) / \rho}, \quad (7)$$

**Таблица 2.** Оценки параметров ближнего порядка (среднего значения координационного числа  $Z$ , плотности упаковки  $\chi$ , компактностью  $\delta$ , среднего значения атомного объема  $V_0$ , числа электронов неподелённой пары  $N_f$ , параметр ограничивающие связи атома на изгиб  $N_\beta$ , количества ограничений  $N_{CO}$ ) и экспериментальные значения плотности исследованных образцов

№	Номинальный состав Предполагаемая химическая формула	$Z \pm 0.01$	$\chi \pm 0.01 \times 10^{22}$ , $\text{см}^{-3}$	$\rho \pm 0.01$ , $\text{г/см}^3$	$R$	$V_0 \pm 0.05$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	$\delta \pm 0.01$	$N_f \pm 0.00$	$N_\beta \pm 0.003$	$N_{CO} \pm 0.01$
1	$\text{As}_{16.67} \text{Ge}_{8.33} \text{Se}_{75}$ $[0.417(\text{As}_{0.4} \text{Se}_{0.6})] \cdot [0.252(\text{Ge}_{0.333} \text{Se}_{0.666})] \cdot [\text{Se}_{0.332}]$	2.33	3.20	4.15	1.800	18.74	-0.16	0.337	3.340	2.83
2	$\text{As}_{20} \text{Ge}_{10} \text{Se}_{70}$ $[0.5(\text{As}_{0.4} \text{Se}_{0.6})] \cdot [0.303(\text{Ge}_{0.333} \text{Se}_{0.666})] \cdot [\text{Se}_{0.198}]$	2.40	3.30	4.26	1.400	18.19	-0.15	0.400	3.200	3.00
3	$\text{As}_{25} \text{Ge}_{12.5} \text{Se}_{62.5}$ $[0.625(\text{As}_{0.4} \text{Se}_{0.6})] \cdot [0.379(\text{Ge}_{0.333} \text{Se}_{0.666})]$	2.50	3.50	4.42	1.000	17.46	-0.13	0.500	3.000	3.25
4	$\text{As}_{18.2} \text{Ge}_{18.2} \text{Se}_{63.6}$ $[0.455(\text{As}_{0.4} \text{Se}_{0.6})] \cdot [0.552(\text{Ge}_{0.333} \text{Se}_{0.666})] \cdot [\text{Se}_{0.016}]$	2.55	3.38	4.35	0.998	17.72	-0.13	0.360	2.900	3.38
5	$\text{As}_{17} \text{Ge}_{28} \text{Se}_{55}$ $[0.425(\text{As}_{0.4} \text{Se}_{0.6})] \cdot [0.85(\text{Ge}_{0.333} \text{Se}_{0.666})] \cdot [-\text{Se}_{0.275}]$	2.73	3.41	4.35	0.675	17.58	-0.14	0.340	2.540	3.83

**Таблица 3.** Энергия  $E$  гетерополярных связей, существующих в исследованных образцах и их степень ковалентности  $DC$ 

Химические связи	$E \pm 1.4$ , кДж/моль	$DC \pm 0.4$ , %
As–As	146.0	
As–Ge	174.4	99.3
As–Se	162.6	96.6
Ge–Ge	188.0	
Ge–Se	180.7	93.0
Se–Se	172.0	

где  $\rho_i$  – плотность элементов, входящих в ХСП состав.

Энергия гетерополярной связи между атомами, входящими в исследованные составы и их степень ковалентности определены по формулам (8) и (9) [16, 17]. Полученные результаты представлены в табл. 3.

$$E_{A-B} = (E_{A-A}E_{B-B})^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2, \quad (8)$$

$$DC = 100 \exp\left[-(\chi_A - \chi_B)^2/4\right], \quad (9)$$

где  $E_{A-A}$  и  $E_{B-B}$  энергия гомеополярных связей атомов  $A$  и  $B$  соответственно,  $\chi_A$  и  $\chi_B$  их электроотрицательность. Из табл. 2 видно, что степень ковалентности всех химических связей, входящих в исследованные ХСП материалы достаточно высокая. Полученные результаты можно интерпретировать теорией, разработанной для материалов с ковалентной связью.

Знание таких параметров структуры, как энергия связи, когезионная энергия (энергия, требуемая для разрыва всех связей) необходимо для объяснения композиционной зависимости физических свойств. Вычисление указанных параметров требует знать существующие химические связи и их количество в исследованном составе. С этой целью использованы основные принципы метода химической связи [7]. Вероятность образования гетерополярных связей превосходит вероятность образования гомеополярных связей. Вначале формируются самые прочные связи (связи с высокими энергиями). Последовательность образования указанных связей соответствует последовательности убывания энергии до тех пор, пока не будет удовлетворена доступная валентность атомов. Энергия связи аддитивна. В табл. 2 представлены предполагаемые химические формулы исследованных составов с учетом указанных принципов. В третьем составе структура стекла состоит из полностью сшитых тетраэдрических ( $\text{Ge}[\text{Se}_{1/2}]_4$ ) и пирамидальных ( $\text{AsSe}_{3/2}$ ) структурных единиц, которые содержат энергетически выгодные гетерополярные связи. В 1, 2 и 4 составе наряду с указанным элементом участвуют гомеополярные связи между халькогенными атомами, т.е. избыточные атомы Se участвуют в связывании указанных элементов, и соединяются между собой в цепные и кольцевые образования. Химические формулы последнего состава отличаются излишком атомов нехалькогенных элементов. Благодаря высокой энергии связи Ge–Se (энергия связи 180.7 кДж/мол.) удовлетворяется доступная валентность большинства атомов германия, избыточная доля атомов мышьяка образует гомеополярные связи As–As. Учитывая ожидаемые химические связи и их процентную долю в исследованных материалах, оценена когезионная энергия по формуле [16, 17] (см. табл. 4):

$$CE = \sum_i c_i E_i, \quad (10)$$

где  $c_i$  и  $E_i$  – количество и энергия ожидаемых связей соответственно.

Согласно теории топологических ограничений, сформированной Филлипсом и Торпом [18, 19], стеклообразующая способность материала определяется соотношением между числом ограничений межатомных силовых полей и степенью свободы

**Таблица 4.** Доля возможных химических связей и оцененные значения когезионной энергии исследованных материалов

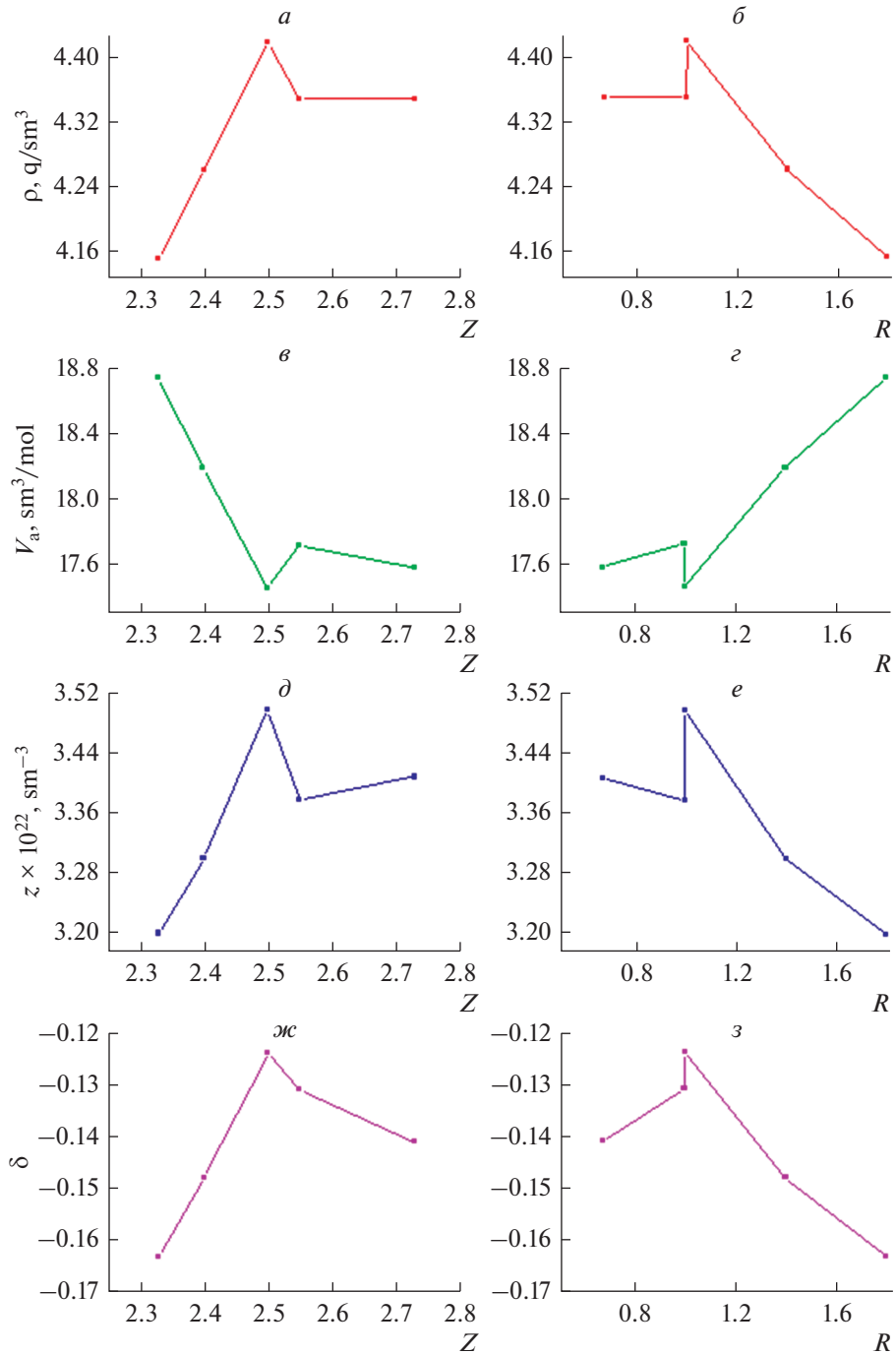
Состав	Ge–Se	As–Se	Se–Se	Ge–As	As–As	$CE \pm 0.6$ кДж/моль
As <sub>16.67</sub> Ge <sub>8.33</sub> Se <sub>75</sub>	0.285	0.430	0.286			170.6
As <sub>20</sub> Ge <sub>10</sub> Se <sub>70</sub>	0.661	0.250	0.125			181.6
As <sub>25</sub> Ge <sub>12.5</sub> Se <sub>62.5</sub>	0.396	0.600				169.1
As <sub>18.2</sub> Ge <sub>18.2</sub> Se <sub>63.6</sub>	0.566	0.428			0.001	172.0
As <sub>17</sub> Ge <sub>28</sub> Se <sub>55</sub>	0.799			0.015	0.180	173.3

атомов. Для системы в трехмерном пространстве атомы имеют три степени свободы, которые частично или полностью устраняются присутствием жестких ограничений связей. Существует критический состав, при котором количество ограничений ( $N_{co}$ ) уравновешивается количеством степеней свободы ( $N_d$ ), доступных в сети, т.е.  $N_{co} = N_d$ . При этом, вероятность образования стекла максимальна и известна как порог перколяции жесткости. Для механических ограничений существуют два вида характеристик, определяемых средним координационным числом  $Z$ :  $N_\alpha = Z/2$  известен как параметр, ограничивающий растяжение связи на атом, а параметр  $N_\beta = 2Z - 3$  известен как ограничение связи изгибов на атом в сети. Общее количество ограничений  $N_{co} = 5/2Z - 3$ . Состояние стекла считается гибким (floppy state) при значениях, когда число ограничений меньше, чем степень свободы ( $N_{co} < 3$ ). В условиях, когда число ограничений больше, чем доступное значение степени свободы ( $N_{co} > 3$ ) состояние стекла становится высоконапряженным (напряжённо жёсткими (stressed rigid state)).

Согласно [18, 19], для стеклообразных полупроводников с полимерной структурой, состоящей из слабосшитых цепей, эта полимерная структура становится жесткой, когда сшивание цепи приобретает пороговое значение. В ковалентных системах степень сшивания также выражается в терминах среднего координационного числа  $Z$ . Переход состояния стекла из гибкого в напряженно-жесткое будет иметь место вблизи  $Z = 2.40$  ( $N_{co} = 3$ ).

Однако, продолжающиеся исследования в этом направлении [20, 21] показали, что в халькогенидных стеклах на самом деле существуют два перехода жесткости, а не один переход, прогнозируемый теорией топологических ограничений. Действительно, два типа перехода жесткости при различных значениях  $Z$  наблюдалось в бинарных халькогенидных стеклах [20–22]. Основываясь на результаты этих исследований, авторы работ [23, 24] заявили о существовании промежуточной фазы между гибкими и напряженно-жесткими состояниями в неупорядоченных сетях. Оптимально сшитые сети, в которых  $N_{co}$  находится вблизи 3, являются изостатически жесткими и служат для определения промежуточных фаз.

Важную роль в анализе результатов исследования порога перколяции структуры неупорядоченных материалов играет параметр  $R$ , определенный отношением числа возможных ковалентных связей атомов халькогена к числу возможных ковалентных связей нехалькогенидных атомов [25]. Обычно параметром  $R$  характеризуют состояние многокомпонентных материалов. Таким образом,  $R = 1$  представляет собой случай стехиометрического состава, состоящего только из энергетически выгодных гетерополярных связей, которые однозначно свидетельствуют о существовании химического порога. Значения  $R > 1$  соответствуют химическим составам, богатым селеном (образцы под номерами 1 и 2 в табл. 2), в которых наряду с существованием гетерополярных связей As–Se и Ge–Se также присутствуют гомеополярные связи Se–Se. А в значениях  $R < 1$  химические составы отличаются нехваткой атомов халькогена для полного удовлетворения валентных требований нехалькогенных атомов (образцы 4 и 5, табл. 2). Эти составы отличаются присутствием высокой концентрации гомеополярных связей



**Рис. 2.** Зависимость физических параметров от среднего координационного числа ( $Z$ ) и от параметра, определенного отношением числа возможных ковалентных связей атомов халькогена, к числу возможных ковалентных связей нехалькогенидных атомов ( $R$ ): *a*, *б* – плотность; *в*, *г* – среднее значение атомного объема; *д*, *е* – коэффициент упаковки; *ж*, *з* – компактность; *и*, *к* – когезионная энергия.



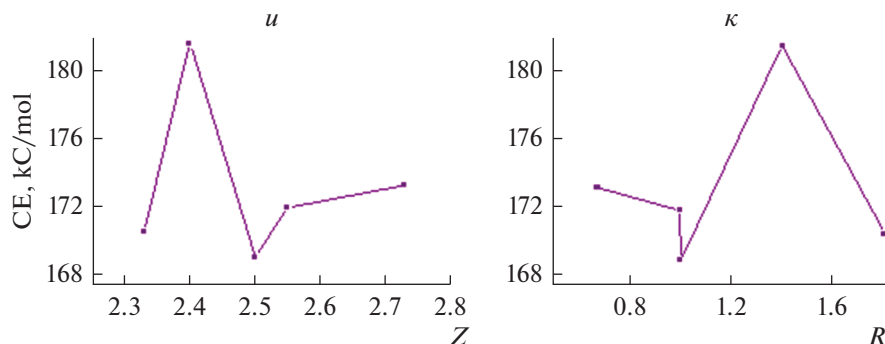


Рис. 2. Окончание

As–As (из-за высокого значения энергии связи Ge–Se валентные требования большинства атомов германия удовлетворяются).

Топологическое и химическое упорядочение аморфных матриц неупорядоченных материалов характеризуются такими величинами, как среднее координационное число  $Z$  и параметр  $R$ . Поэтому целесообразно рассматривать зависимость физических параметров, характеризующих структуру, от этих величин. На рис. 2 показана зависимость физических параметров исследованных ХСП материалов, таких как плотность ( $\rho$ ) ( $a$ ,  $b$ ), среднее значение атомного объема ( $V_a$ ) ( $e$ ,  $z$ ), коэффициент упаковки ( $\chi$ ) ( $d$ ,  $e$ ), компактность ( $\delta$ ) ( $ж$ ,  $з$ ) и когезионная энергия ( $CE$ ) ( $u$ ,  $\kappa$ ) от  $Z$  и  $R$ .

Как видно из рисунков, на всех графиках зависимость физических параметров от  $Z$  и  $R$  имеет экстремальную точку при  $Z = 2.5$  и  $R = 1$ , которая является либо максимумом ( $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ ), либо минимумом ( $V_a$ ,  $CE$ ) (что считается признаком существования химического порога перколяции, соответствующего стехиометрическому химическому составу системы As–Ge–Se (состав 3 в табл. 2)).

При значениях  $Z = 2.5$ – $2.55$  и  $R = 1$ – $0.998$  ход зависимостей на рис. 2 отличается от других участков, что свидетельствует о существовании промежуточного состояния, соответствующего переходной фазе между гибким и напряженно жестким состоянием и являющегося изостатически жестким состоянием (образцы с порядковыми номерами 3 и 4 в табл. 2).

Исходя из вышеизложенного, можем утверждать, что состояния образцов, представленные в табл. 2, соответствуют: 1 – гибкому состоянию; 3 и 4 образцы – изостатически жесткому состоянию; 5 образец – напряженно жесткому состоянию. А состояния образца с порядковым номером 2 соответствует переходной области между гибким и изостатически жестким состоянием.

Наконец отметим, что стеклообразующая способность некристаллических материалов характеризуется числом электронов неподеленной пары (Lone pair – LP electrons), которые для исследованных составов определены по формуле  $N_l = N_V - Z(N_V - \text{среднее значение валентности исследованных составов})$  (табл. 2). Как видно из табл. 2, ХСП составы с порядковыми номерами 2 и 3 отличаются от других большим числом LP электронов, способствующим высокой стеклообразующей способности указанных составов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя данные FSDP, наблюдаемые в рентгенограмме, и экспериментальные значения плотности в ХСП системе As–Ge–Se с разным отличающимся химическим составом, определены длина корреляции, квазипериод в области среднего порядка и размеры нанопустот, а также оценены их некоторые физические параметры. Наличие экстремальных точек в зависимостях плотности, среднего атомного объема, коэффи-

циента упаковки, компактности, когезионной энергии от  $Z$  и  $R$  ( $Z = 2.5$ ;  $R = 1$ ) связываются с существованием химического порога перколяции, соответствующего стехиометрическому химическому составу  $\text{Ge}_{12.5}\text{As}_{25}\text{Se}_{62.5}$  с предполагаемой химической формулой  $[0.625(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})] \cdot [0.379(\text{Ge}_{0.333}\text{Se}_{0.666})]$ . При значениях  $Z = 2.5-2.55$  и  $R = 1-0.998$  ход зависимостей физических величин от указанных параметров отличается от других участков, что свидетельствует о существовании промежуточного состояния, соответствующего переходной фазе между гибкими и напряженно жесткими состояниями и являющегося изостатически жестким состоянием (образцы  $\text{As}_{25}\text{Ge}_{12.5}\text{Se}_{62.5}$  и  $\text{As}_{18.2}\text{Ge}_{18.2}\text{Se}_{63.6}$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zakery A., Elliott S.* Optical properties and applications of chalcogenide glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 330. Iss. 1–3. P. 1–12.
2. *Sanghera J.S., Aggarwal I.D.* Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review // *J. Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 256–257(0). P. 6–16.
3. *Harbold J.M., Ilday F.O., Wise F.W., Aitken B.G.* Highly nonlinear Ge–As–Se and Ge–As–S–Se glasses for all-optical switching // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2002. V. 14(6). P. 822–824.
4. *Цендина К.Д.* Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб: Наука, 1996. 486 с.
5. *Zakery A., Elliott S.R.* Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications. 2007, approx. 102 figs., IX. 199 p.
6. *Saffarini G., Saiter J.M., Schmitt H.* The composition dependence of the optical band gap in Ge Se in thin films // *Optical Materials*. 2007. V. 29. P. 1143–1147.
7. *Hassanien A.S., Akl A.A.* Estimation of some physical characteristics of chalcogenide bulk Cd 50 S(50-x) Se x glassy systems // *J. Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 428. P. 112–120.
8. *Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Isayev A.I., Fábíán M.* The local structure of As–Se–S chalcogenide glasses studied by Neutron Diffraction and Raman scattering // *J. Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 470. P. 152–159.
9. *Kavetsky T.S., Shpotyuk O.I., Popescu M., Lorinczi A., Sava F.* FSDP-related correlations in chalcogenide glasses // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007. V. 9. P. 3079–3081.
10. *Lee J.H., Elliott S.R.* Simulation evidence for the origin of the first sharp diffraction peak // *J. Non-Crystalline Solids*. 1995. V. 192–193. P. 133–136.
11. *Elliott S.R.* Second sharp diffraction peak in the structure factor of binary covalent network glasses // *Physical Review*. 1995. B 51. P. 8599.
12. *Elliott S.R.* Medium-range structural order in covalent amorphous solids // *Nature*. 1991. V. 354. P. 445.
13. *Elliott S.R.* Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses // *Physical Review Letters*. 1991. V. 67. P. 711–714.
14. *Kavetsky T.S.* Modified correlation equation in the FSDP-related void-based model for  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  chalcogenide glasses // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2013. V. 16. № 2. P. 136–139.
15. *Pamukchieva V., Szekeres A., Todorova K., Fabian M., Svab E., Revay Z., Szentmiklosi L.* No search results found for // *J. Non-Crystalline Solids*. 2009. V. 355. P. 2485–2490.
16. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond // Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
17. *Tauc J., Grigorovici R., Vanclu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Physica Status Solidi*. 1966. V. 15.P. 627.
18. *Phillips J.C.* Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys // *J. Non-Crystalline Solids*. 1979. V. 34. P. 153–181.
19. *Phillips C., Thorpe M.F.* Constraint theory, vector percolation and glass formation // *Solid State Commun.*, 1985. V. 53. P. 699–702.
20. *Boalchand P., Feng X., Bresser W.J.* Rigidity transitions in binary Ge–Se glasses and the intermediate phase // *J. Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 293–295. P. 348–356.
21. *Georgiev D.G., Boalchand P., Micoulaut M.* The Intermediate Phase in Ternary  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  Glasses // *Physical Review*. 2000. B 62. P. 9228–9231.
22. *Georgiev D.G., Boalchand P., Eckert H., Micoulaut M., Jackson K.A.* The self-organized phase of bulk  $\text{P}_x\text{Se}_{1-x}$  glasses // *Europhysics Letters*. 2003. V. 62. P. 49–55.
23. *Phillips J.C.* Universal Intermediate Phases of Dilute Electronic and Molecular Glasses // *Physical Review B*. 2002. V. 88. 216401–4.
24. *Micoulaut M., Phillips J.C.* Rings and rigidity transitions in network glasses // *Physical Review*. 2003. B 67. 104204–9.
25. *Tichy L., Ticha H.* On the chemical threshold in chalcogenide glasses // *Mater. Lett.* 1994. V. 21. P. 313–319.
26. *Alekberov R.I., Isayev A.I., Mekhtiyeva S.I., Fábíán M.* Local structures and optical properties of As–Se–Te(S) chalcogenide glasses // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. V. 550. P. 367–375.