

# ОСОБЛИВОСТІ ДІАГРАМ „ВЛАСТИВІСТЬ–СКЛАД” СТЕКОЛ СИСТЕМИ Sb–S

В.М.Рубіш, П.П.Штець, В.В.Рубіш, В.І.Малеш, Д.Г.Семак

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

Приведені результати досліджень деяких фізико-хімічних та термодинамічних параметрів стекол  $Sb_xS_{1-x}$ . В рамках концепції вільного об'єму розраховані енергія утворення і об'єм мікропорожнин у склах. Встановлена кореляція концентраційних залежностей досліджених і розрахованих параметрів стекол з кінетичною діаграмою стану системи Sb–S.

## Вступ

Властивості склоподібних матеріалів у значній мірі визначаються хімічним складом та передісторією їх одержання (температурою перегріву розплаву над лінією ліквідуса, часом гомогенізації розплаву і умовами їх загартування). В цьому плані цікавими є склоподібні сплави системи Sb–S. На відміну від склоподібних халькогенідів миш'яку, через високу кристалізаційну здатність і існування розшарування в системі Sb–S, одержання цих матеріалів можливе тільки при високих швидкостях охолодження розплавів [1]. Наприклад, склоподібні  $As_2S_3$  і  $As_2Se_3$  можна одержати при швидкостях охолодження розплаву  $6 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$  і  $3 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ , відповідно [2]. Для одержання ж  $Sb_2S_3$  в склоподібному стані потрібні швидкості охолодження  $\sim 2,5 \cdot 10^2 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ . Одержання стекол  $Sb_xS_{1-x}$  при  $x < 0,4$  і  $0,4 < x < 0,45$  можливе при дещо менших швидкостях охолодження (але не нижче  $40 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ )[1], що свідчить про їх меншу кристалізаційну здатність в порівнянні зі стехіометричним складом. Але для одержання стекол із вмістом сурми більше 45 ат.% необхідні швидкості, значно вищі ніж для скла  $Sb_2S_3$ . При таких жорстких умовах гартування, в залежності від температури гомогенізації розплаву, „заморожується” та чи інша структура, яка і визначає властивості стекол. Тому вивчення діаграм „властивість–склад” може дати інформацію не тільки про концентраційний хід параметрів

стекол, а й зробити висновки про структурні зміни, що відбуваються при зміні складу і умов одержання.

В даній роботі приведені результати досліджень деяких фізико-хімічних та термодинамічних параметрів стекол системи Sb–S, на основі яких побудовані діаграми „властивість–склад” та кінетична діаграма стану і зроблені висновки про їх структуру.

## Методика експерименту

Синтез стекол  $Sb_xS_{1-x}$  здійснювався шляхом сплавлення елементарних компонентів класифікації ОСЧ у вакуумованих до тиску 133 Па тонкостінних кварцевих ампулах по методиці приведеної в [1]. Область стабільних стекол в системі Sb–S знаходиться в інтервалі складів, що містять 35–45 ат.% сурми. Скла із вищим вмістом Sb (до 60 ат.%) неодноразні.

Густина стекол ( $\rho$ ) визначалась методом гідростатичного зважування в толуолі, а мікротвердість (H) вимірювалась на приладі ПМТ–3 при навантаженні індентора 20 і 50 г. Похибка вимірювань складала:  $\rho$  – 0,5%, H – 5–10%.

Енергетичне положення краю поглинання  $E_g$  визначалось з вимірювань спектральної залежності краю фундаментального поглинання. Спектральне розділення – не більше  $10^{-3} \text{ eV}$ .

Характеристичні температури теплових ефектів (склування  $T_g$ , кристалізації  $T_c$  і плавлення  $T_m$ ) визначались на основі да-

них диференціально-термічного аналізу (ДТА), який проводився з допомогою високочутливої установки [3] при швидкості нагрівання  $\sim 0,08$  К/с. Точність визначення температур складала 0,5 К.

### Експериментальні результати та їх обговорення

Дослідження показали, що на кривих ДТА стекло  $Sb_xS_{1-x}$  ( $0,35 \leq x \leq 0,45$ ) спостерігаються три ефекти – два ендотермічних (розмякшення і плавлення) і один екзотермічний (кристалізація) (рис.1). По цим кривим визначені температури  $T_g$ ,  $T_c$  і  $T_m$ , концентраційні залежності яких приведені на рис.2 (криві 1, 4). Температура  $T_c$  визначалась по максимуму екзотермічного ефекту. При повторному термографуванні зразків ефекти розмякшення і кристалізації на кривих ДТА не проявляються. Термограми стекло із вмістом Sb вище 45 ат.% носять більш складний характер, що є свідченням їх нестабільності, обумовленої ліквідацією в даній області складів. Таке пояснення здається найбільш прийнятним, оскільки системи з евтектичними перетвореннями найбільш схильні до ліквідації [4].

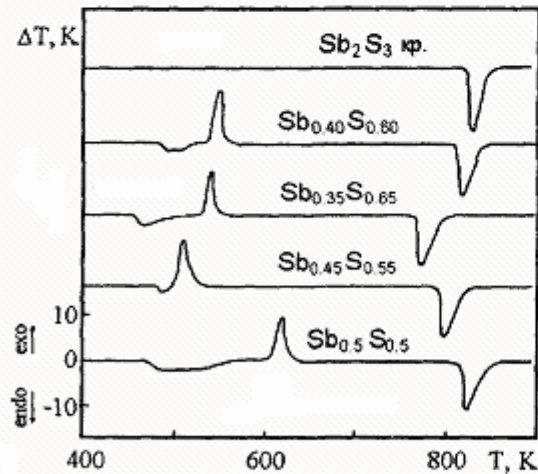


Рис.1. Криві ДТА стекло системи Sb-S.

Саме такою є система Sb-S [5]. Вона містить хімічну сполуку  $Sb_2S_3$ , яка конгруентно плавиться при 819 К і дві евтектики ( $Sb_{0,37}S_{0,63}$  і  $Sb_{0,43}S_{0,57}$ ) (рис.3). Крім того, по обидві сторони від трисульфиду

сурми існують області розшарування. Температура монотектичного перетворення з боку сурми складає 888 К, а з боку сірки 803 К. Наявність областей монотектичного розшарування суттєво обмежує область склоутворення.

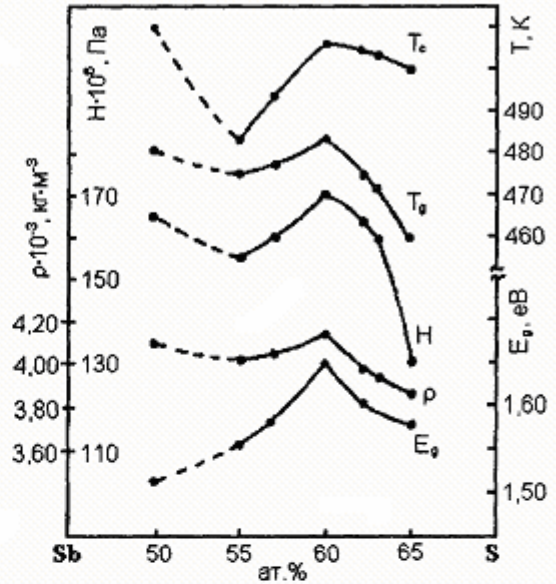


Рис.2. Діаграми „властивість-склад” стекло системи Sb-S.

Монотектична реакція багато в чому подібна з евтектичною. Однак, якщо у випадку евтектичного затвердіння дві фази кристалізуються одночасно, то в результаті монотектичного перетворення утворюється одна тверда і одна рідка фази. Остання потім кристалізується при нижчій температурі. При охолодженні розплаву в межах області розшарування необхідні великі швидкості його охолодження, при яких вдається подавити дифузійні процеси. В деяких випадках усунути метастабільне розшарування, яке приводить до звичайного виділення фаз – мікроліквіації, практично не вдається. Напевно, саме такою є ситуація в системі Sb-S в області складів з  $x > 0,45$ . Про неоднорідність таких стекло свідчать одержані нами [6] результати досліджень спектрів фотопровідності. Якщо в спектрах фотопровідності однофазних стекло  $Sb_xS_{1-x}$  ( $0,35 \leq x \leq 0,45$ ) спостерігається по одній широкій смугі, енергетичне положення максимуму якої залежить від хімічного складу, то для стекло з  $x > 0,45$  в



спектрах фотопровідності завжди присутні два максимуми: один в області енергій, близьких до максимуму  $Sb_2S_3$ , а другий – в більш високоенергетичній області.

По температурах плавлення  $T_m$  стекол, визначених з кривих ДТА, знятих в режимі нагрівання, побудована кінетична діаграма стану системи  $Sb-S$  (рис.3). Видно, що кінетичні лінії метастабільної рівноваги проходять нижче рівноважних, а для евтектичних сплавів продовжені в область рівноважного співіснування двох твердих фаз. При цьому рівновага метастабільних фаз обумовлена рівністю хімічних потенціалів компонентів у співіснуючих фазах. Як лінії стабільної рівноваги, так і лінії метастабільної рівноваги описуються однією функціональною залежністю. Слід відмітити, що мінімальні значення температур в областях евтектик спостерігаються для сплавів  $Sb_{0,35}S_{0,65}$  і  $Sb_{0,45}S_{0,65}$ , що підтверджує невідповідність кінетичних і рівноважних ( $Sb_{0,37}S_{0,63}$  і  $Sb_{0,43}S_{0,57}$ ) евтектичних сплавів.

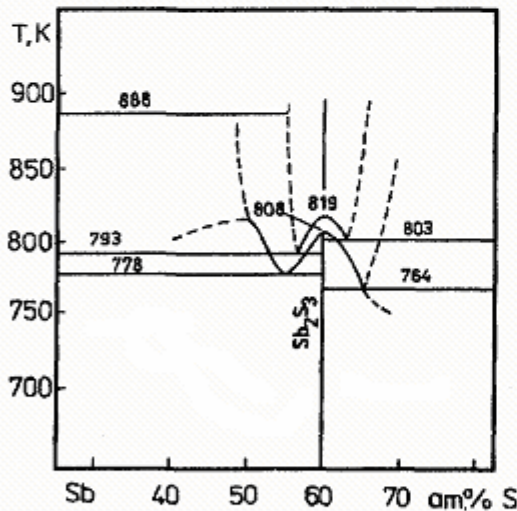


Рис.3. Кінетична діаграма стану системи  $Sb-S$ .

Як було сказано вище, для одержання в склоподібному стані сплавів  $Sb_xS_{1-x}$  необхідні високі швидкості охолодження розплавів. Але високі значення швидкостей в значній мірі подавляють дифузійні процеси на стадії тверднення і обумовлюють більш сильні деформації (і навіть руйнування) структурних елементів, які визначають ближній порядок. Такі зміни струк-

тури обумовлюють і зміни у властивостях матеріалів. Як видно з рис.3 температура плавлення закристалізованого скла  $Sb_2S_3$  рівна 808 K, що на 11 K менше  $T_m$  кристалу цього складу. Змінюються при цьому і інші параметри –  $\rho$ ,  $H$ ,  $E_g$ .

Густина склоподібного  $Sb_2S_3$  складає  $4,24 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, що значно менше густини кристалічного трисульфиду сурми ( $4,64 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>). Така різниця у значеннях густини скла і кристалу  $Sb_2S_3$  набагато більша, ніж у відповідних парах  $As_2S_3$  і  $As_2Se_3$ , що свідчить про більш суттєву різницю в структурі склоподібного і кристалічного  $Sb_2S_3$ . Слід відмітити, що якщо температура гомогенізації розплаву  $Sb_2S_3$  перевищувала 1000 K, то густина одержаного скла була ще на 4–5% нижча. Ці дані добре узгоджуються з результатами роботи [7], в якій показано, що при  $T_m$  кристалічного  $Sb_2S_3$  збільшення об'єму складає ~12,4%. Помірна зміна фізичних властивостей рідини  $Sb_2S_3$  в широкому інтервалі температур вище  $T_m$  обумовлена поступовим збільшенням кількості розірваних зв'язків. Тому, якщо температура гомогенізації розплаву перевищувала 1000 K, то структура скла, „заморожена” в процесі загартування, була мікрогетерогенною. Крім фази, яка по складу і структурі відповідає склоподібному  $Sb_2S_3$ , в сітці скла присутня статистично розупорядкована фаза, що включає комплекси як з гетерополярними, так і гомополярними зв'язками. Аналогічна картина має місце і для інших стекол  $Sb_xS_{1-x}$ . Тому на основі проведених досліджень встановлено, що найбільш однорідними є скла, загартовані від температури гомогенізації розплаву, яка тільки на 30–50 K вище  $T_m$  стабільної діаграми стану відповідного складу. Наприклад, для трисульфиду сурми оптимальна температура гомогенізації розплаву складає 850 K.

На концентраційних залежностях досліджених і деяких розрахованих параметрів стекол  $Sb_xS_{1-x}$  (рис.2) складу  $x = 0,40$  відповідають екстремуми, а самі залежності по формі чимось нагадують діаграму стану системи  $Sb-S$ . На основі цих дослі-



джен, а також даних по вивченню структури стекол даної системи рентгеноструктурним методом і методами коливної (ІЧ та КР) спектроскопії [8, 9], можна зробити висновок, що  $Sb_2S_3$  є склотворною сполукою у системі  $Sb-S$ . Сітка склоподібного трисульфиду сурми побудована тригональними пірамідами  $SbS_3$ , зв'язаними між собою двічі координованими атомами сірки. Проте в ній присутня певна кількість структурних угруповань з гомополярними зв'язками  $S-S$  і  $Sb-Sb$ . При відхиленні складу як в сторону збільшення вмісту сірки, так і в сторону збільшення сурми,  $T_g$ ,  $H$ ,  $E_g$  і  $\rho$  зменшуються в порівнянні з тими ж параметрами для склоподібного  $Sb_2S_3$ , що свідчить про зростаючу тенденцію утворення та накопичення зв'язків  $S-S$  і  $Sb-Sb$  і розпушування структурного остову стекол.

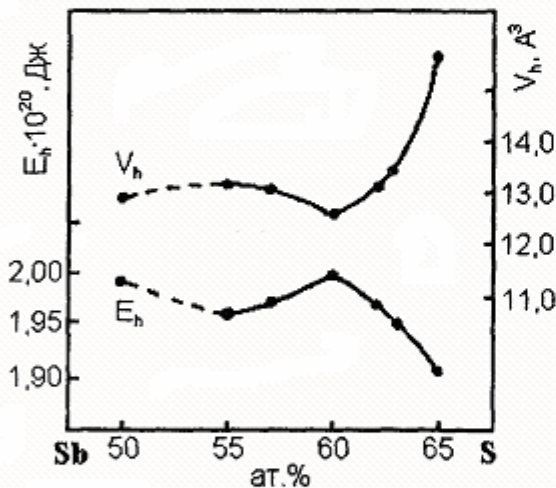


Рис. 4. Концентраційні залежності  $V_h$  і  $E_h$  стекол системи  $Sb-S$ .

Дані висновки добре узгоджуються в рамках концепції вільного об'єму [10, 11], згідно якої зв'язність (жорсткість, пухкість) сітки скла зв'язана з наявністю в їх об'ємі значної кількості мікропорожнин („дирок”) атомних або молекулярних розмірів, які характеризуються об'ємом  $V_h$  і енергією утворення  $E_h$ . Ці величини мо-

жуть бути оцінені із відомих співвідношень [10]:

$$E_h = 3kT_g; \quad V_h = 3kT_g/H.$$

Тут  $k$  – постійна Больцмана. Як показали численні дослідження силікатних, боратних і халькогенідних (в системах  $As-S(Se)$ ) стекол з ростом зв'язності сітки скла енергія утворення мікропорожнин збільшується, а об'єм їх зменшується [12, 13]. Найменшим об'ємом володіють силікатні і боратні скла, для яких характерна трьохмірна сітчаста структура. Як видно з рис. 2, найменшим об'ємом  $V_h$  в системі  $Sb-S$  володіє скло стехіометричного складу, яке, як і ізоструктурні з ним склоподібні  $As_2S_3$  і  $As_2Se_3$ , характеризується в основному випадковою двомірною сітчастою структурою. Відхилення складу від стехіометричного супроводжується зростанням в матриці стекол числа структурних угруповань з гомополярними зв'язками ( $S_8$ ,  $S_n$ ,  $SbSb_{3/3}$ ) [8] і порушенням її зв'язності. Така перебудова структури, без сумніву приводить до зростання об'єму мікропорожнин (рис. 4) і відповідно зменшення енергії їх утворення.

#### Висновки

В результаті досліджень встановлено, що на діаграмах „властивість–склад” стекол  $Sb_xS_{1-x}$  складу  $x = 0,40$  відповідають екстремуми. Існує певна кореляція цих діаграм з кінетичною діаграмою системи, побудованої на основі термографічних досліджень стекол  $Sb_xS_{1-x}$ . Зміна параметрів стекол при відхиленні їх складу від стехіометричного, обумовлена зміною структури. Збільшення концентрації як сірки, так і сурми понад стехіометричний склад ( $Sb_2S_3$ ) приводить до утворення в матриці скла, побудованої в основному тригональними пірамідами  $SbS_3$ , структурних угруповань з гомополярними зв'язками ( $S_8$ ,  $S_n$ ,  $SbSb_{3/3}$ ) і, як наслідок, до зменшення її зв'язності.

1. P.P.Shtets, V.V.Rubish, V.I.Malesh, V.M.Rubish and D.G.Semak, J. Optoelectronics and Advanced Mat., 4 (2002), 159.

2. В.М.Рубиш, Я.П.Куценко, О.Ю. Полтавцев, С.И. Турияница, Н.И. Михалев, А.И. Попов, Материалы и компоненты электронной техники и электротехни-

- ки: труды МЭИ, 667 (1993) 31.
3. П.П.Штец, В.П.Тербан, Н.В. Полажи-нец, И.М.Юркин, Сб.: Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника (Ужгород) (1985), 77.
  4. В.М.Рубиш, О.В.Лукша, Діаграми фазових рівноваг подвійних та потрійних систем (Ужгород, Ужгородський ун-т, 1997), 121 с.
  5. М.Хансен, К.Андерко, Структуры двойных сплавов (Москва, Металлургиздат, 1962), 608 с.
  6. П.П.Штец, Д.И.Блецкан, И.Д. Туряница, М.П.Боднар, В.М.Рубиш, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 25 (1989), 933.
  7. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев, А.П. Ряносков, Температура плавления селенида и сульфида сурьмы при высоких давлениях, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 4 (1968), 613.
  8. В.М.Рубиш, В.А.Стефанович, П.П. Штец, В.С.Герасименко, И.Д.Туряница, В.Ю.Сливка, Журн. прикл. спектроскопии, 52 (1990), 53.
  9. V.Rubish, I.Yurkin, V.Malesh, V.Fedelesh, M.Trunov, D.Semak, Proc. SPIE, 2618 (1995), 531.
  10. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев, Физические свойства неупорядоченных структур (Новосибирск, Наука, 1982), 255 с.
  11. Я.И.Френкель, Кинетическая теория жидкостей (М.-Л., Изд-во АН СССР, 1945), 424 с.
  12. Д.С.Сандитов, Физ. и химия стекла, 3 (1977), 580.
  13. Т.М.Мельниченко, В.І. Феделеш, І.М.Юркін, В.М.Рубиш, Вісник Ужгород. ун-ту, сер. Фізика, 2 (1998), 27.

## PECULIARITIES OF DIAGRAMS „PROPERTY–COMPOSITION” OF Sb–S SYSTEM GLASSES

V.V. Rubish, P.P. Shtets, V.M. Rubish, V.I. Malesh, D.G. Semak

Uzhgorod National University, Voloshin str. 54, 88000, Uzhgorod, Ukraine

The results of investigations of some physico-chemical and thermodynamic parameters of  $Sb_xS_{1-x}$  glasses have been given. Within the free volume conception the void formation energy and the void volume in glasses have been calculated. The correlation of concentrational dependences of the studied and calculated parameters of glasses with a kinetic phase diagram of Sb-S system has been established.