

УДК 666.266.6+543.4

Березнюк О.П., асп.; Петрусь І.І., к.х.н., ст. лаб.; Замуруєва О.В., к.ф.-м.н., доц.;  
Піскач Л.В., к.х.н., проф.

## ВЛАСТИВОСТІ СКЛОЗРАЗКІВ СИСТЕМ $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$

Волинський національний університет імені Лесі Українки,  
Україна, 43025, м. Луцьк, просп. Волі, 13;  
e-mail: bereznuke.orysia@vnu.edu.ua

Методом диференційно-термічного аналізу визначено характеристичні температури для окремих склозразків квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ . Отримані дані показують, що температура склування сплавів лежить у типовому для халькогенідних стекел інтервалі. Встановлено, що зі збільшенням вмісту модифікатора температура розм'якшення істотно не змінюється і знаходиться в межах 402-421 К та 373-438 К для систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  відповідно. По ізоконцентраціях  $\text{Ag}_2\text{S}$  систем зі зростанням вмісту германій (IV) сульфїду значення температур склування та кристалізації зростає. На основі отриманих результатів, розраховано приведену температуру склування  $T_{gr}$ , яка знаходиться в межах 0,62-0,73 та 0,59-0,70 для стекел систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  відповідно, що вказує на високу здатність зразків до склоутворення. Проведено вимірювання спектрів оптичного поглинання за температури 297 К. За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено ширину енергетичної щілини  $E_g$  стекел систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ . Визначено, що при збільшенні вмісту у стеклах  $\text{GeS}_2$  край поглинання зміщується в область більших довжин хвиль, при цьому значення енергетичного положення краю поглинання зростає. При введенні в склоутворюючу матрицю модифікатора спостерігаємо зменшення значень енергетичної щілини для усіх склозразків. Характеристична енергія, що визначає ступінь розмиття краю поглинання, для усіх досліджуваних склозразків знаходиться в межах від 0,066 до 0,079 еВ.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла; квазіпотрійні системи; область склоутворення; характеристичні температури; ширина енергетичної щілини.

### Вступ

Вихідні бінарні компоненти квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ , які виступають склоутворювачами, знайшли вже практичне застосування. Зокрема, стекла на основі германій (IV) сульфїду використовують для надшвидкісної передачі інформації оптичними хвилеводами та інтегральними схемами, створення кераміки для термічного відображення інформації, формування компонент літєвих енергетично ємних батарей [1]. При дослідженні нелінійно-оптичних властивостей стекел  $\text{As}_2\text{S}_3$  встановлено, що значення їхньої нелінійної сприйнятливості третього порядку дорівнює  $2,2 \cdot 10^{-12}$ , що у 100 разів вище, ніж для кварцового скла [2], що дає можливість їх використання як активних елементів у пристроях виключно оптичного перемикачання. Склоподібні халькогеніди Арсену (III) та

Стибію (III) використовують в ІЧ оптиці, оптоелектроніці, оптоволоконних пристроях зв'язку, як середовища для голографії та оптичного запису інформації [3]. При дослідженні оптичних властивостей стекел складу  $(100-x)\text{GeS}_2-x\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $x = 0-90$ ) встановлено, що зі збільшенням вмісту  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  значення ширини забороненої зони зменшується від 2,70 до 1,67 еВ, а лінійний показник заломлення збільшується від 2,1188 до 2,4458 [4]. Також відомо [5], що масивне скло складів частини концентраційного простору  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}-\text{GeS}_2$  за значеннями питомої електропровідності та числом переносу катіонів Аргентуму (I) придатне для використання в ролі іоноселективних мембран в малогабаритних джерелах живлення.

Області склоутворення в квазіпотрійних системах  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ , що отримані при загартуванні зразків від 1173 К,

встановлені (рис. 1, 2) [6] та є значними (займають більшу половину поверхні площини трикутника).

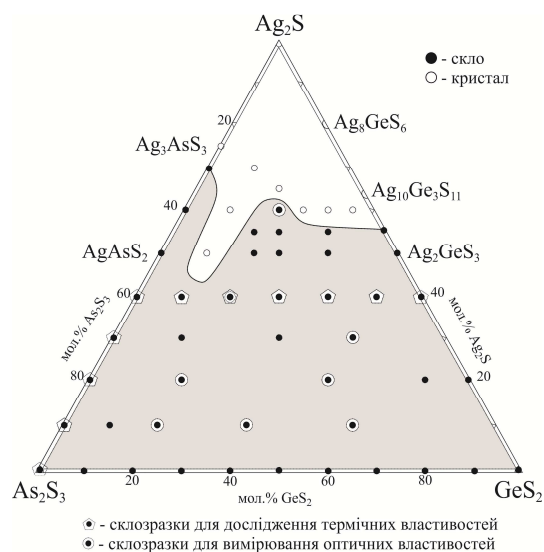


Рис. 1. Область склоутворення в системі  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$  [6].

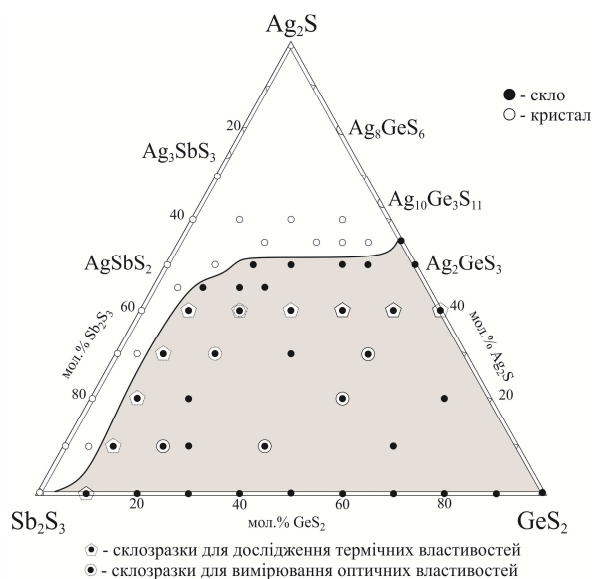


Рис. 2. Область склоутворення в системі  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$  [6].

По перерізах  $\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  в усьому концентраційному інтервалі – це склоразки. Максимальний вміст  $\text{Ag}_2\text{S}$ , що входить до складу скла у системах  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ , становить 70 мол.%  $\text{Ag}_2\text{S}$  по обмежувачій  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  (Рис. 1) та 55 мол.%  $\text{Ag}_2\text{S}$  по обмежувачій  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  (Рис. 2) відповідно. Це дві системи із досліджуваних типу  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ , де наявні обширні області склоутворення. Враховуючи

сказане, метою даного дослідження було визначити термічні параметри та оптичні властивості склоразків у системах  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ .

### Експериментальна частина

Для досліджень використовували уже наявні склоподібні зразки та додатково синтезували ще деяку їх кількість, відповідно до методики роботи [6].

Отримані склоразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН 4-13,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, діапазон кутів  $2\theta$  в межах  $10-60^\circ$ , крок  $0,05^\circ$ , експозиція – 3 с). Критерієм склоподібного стану були відсутність виражених рефлексів на дифрактограмах, натомість, присутність – «галло», а також характерний для скла раковистий злом.

Методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey з використанням комбінованої Pt/Pt-Rh термопари визначали температури, що характеризують термічні властивості стекл. Розтерті в порошок склоразки завантажували у контейнери, які вакуумували до  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па і запаювали. Як еталон використовували –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Швидкість нагріву складала 10 К/хв, охолодження здійснювалося в інерційному режимі.

Для оптичних вимірювань використовувалися монохроматор МДР-208. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ) при температурі 293 К отримані на основі експериментальних досліджень пропускання світла. Для дослідження спектрів поглинання виготовлялись плоскопаралельні пластини товщиною  $\sim 0,1$  мм, які були відшліфовані та відполіровані з використанням алмазних паст різної зернистості.

### Результати експерименту

Для окремих склоразків (по ізоконцентрах 0 мол.% і 10 мол.%  $\text{GeS}_2$  в арсеновмісній та стибієвмісній системах відповідно, 40 мол.%  $\text{Ag}_2\text{S}$  обох систем) методом ДТА визначено фізико-хімічні характеристики: температура розм'якшення

(склування) –  $T_g$ , температура кристалізації –  $T_c$ , температура плавлення –  $T_m$ . На основі отриманих результатів розраховано приведену температуру склування  $T_{gr}$  ( $T_{gr} = T_g / T_m$ ) для кількісної оцінки термічної стабільності стекел та константу Грубі  $K_G = [(T_c - T_g)/(T_m - T_c)]$ . Згідно правила Каузмана, якщо швидкість охолодження

розплавів знаходиться в межах 10-100 К/с, то відношення температур склування і плавлення склоподібного зразка приблизно становить  $2/3$  ( $T_{gr} \approx 2/3$ ) [7].

Результати диференційного термічного аналізу склоподібних зразків систем представлені в табл. 1, 2. Вигляд характерної термограми скла подано на рис. 3.

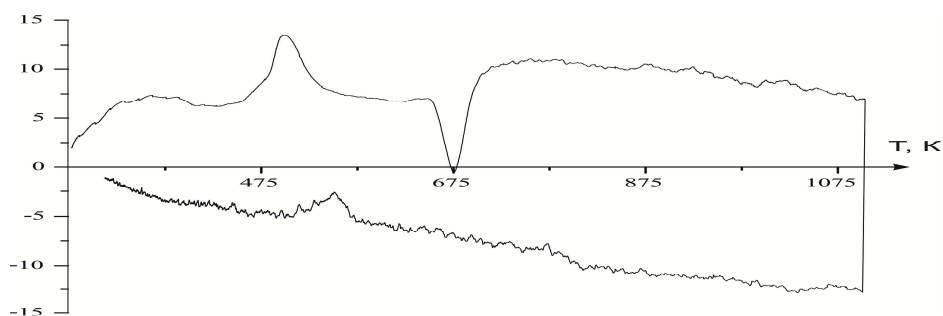


Рис. 3. Термограма склоподібного зразка складу 40 мол. %  $Ag_2S$  – 60 мол. %  $As_2S_3$ .

В системі  $Ag_2S-GeS_2-As_2S_3$  (табл. 1) для зразків обмежувачої сторони  $Ag_2S-As_2S_3$ , які є склом, характеристичні температури особливо не змінюються при збільшенні вмісту  $Ag_2S$ . По ізоконцентраті 40 мол. %  $Ag_2S$  при збільшенні вмісту  $GeS_2$  від 0 до 60 мол. % зростають температури склування (від 409 до 573 К), кристалізації (від 476 до 694 К), плавлення (від 668 до 809 К) (рис. 4). Ймовірно тому, що область склоутворення в цій квазіпотрійній системі має значну протяжність і температури нонваріантних процесів по обмежувачій  $Ag_2S-As_2S_3$  є значно нижчими (температури евтектики – 580 К і ліквідусу –  $\sim 680$  К [8]) по цій ізоконцентраті, ніж по обмежувачій  $Ag_2S-GeS_2$  (температури евтектики – 903 К і ліквідусу – 910 К [9]). Зростання температури розм'якшення також викликане і структурою скла. Згідно досліджень [10,11] для склоразків на основі Ge переважає тривимірний шароподібна сітка, а на основі As – двовимірний. Це впливає на такі властивості, як твердість і температуру склування, які більші для складів стекел на основі Ge. Структура  $GeS_2$  складається з тетраєдрів  $GeS_4$ , що з'єднані вершинами, а склоподібного  $As_2S_3$  – з пірамідальних угруповань  $AsS_{3/2}$ . Матриця скла  $As_2S_3$  містить, крім цього, структурні фрагменти з гомополярними зв'язками As-As, S-S, що сприяють розпушуванню остову стекел. Як видно з табл. 1, величини приведені

температури склування лежать в інтервалі 0,61-0,73. Це вказує на те, що більша частина зразків мають високу здатність до склоутворення ( $T_{gr} = 0,64-0,74$ ), при  $T_{gr} < 0,64$  сплави мають підвищену схильність до кристалізації [7].

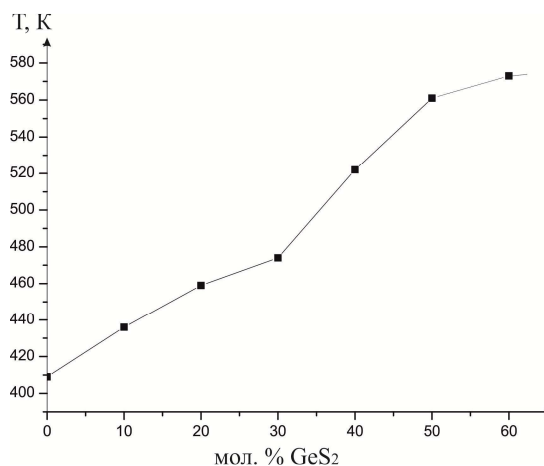


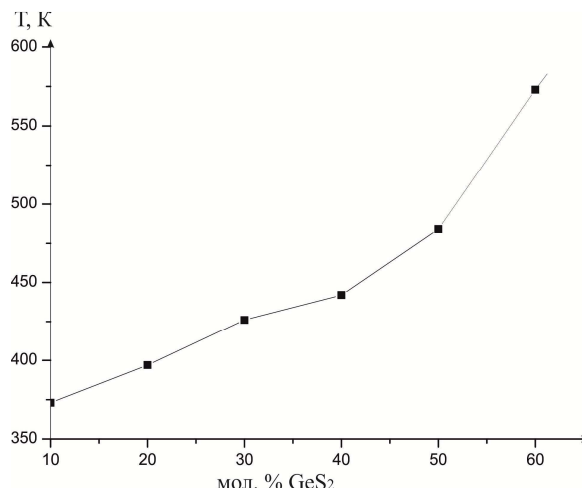
Рис. 4. Залежність  $T_g$  від вмісту  $GeS_2$  (ізоконцентрат 40 мол.%  $Ag_2S$ ) для склоразків системи  $Ag_2S-GeS_2-As_2S_3$ .

В системі  $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$  (табл. 2) по ізоконцентраті 10 мол. %  $GeS_2$  зі збільшенням вмісту  $Ag_2S$  характеристичні температури понижуються.

При сталій концентрації  $Ag_2S$  (40 мол. %) зі збільшенням вмісту германій (IV) сульфиду температура розм'як-

шення має тенденцію до зростання від 373 К до 573 К (рис. 5), також зростають значення температур кристалізації (464-694 К) та плавлення (602-809 К), як і в арсеновісній системі.

Для склоподібних зразків системи  $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$  (табл. 2) значення приведеної температури склування знаходиться в межах від 0,59 до 0,70. Отже, більшість обраних зразків мають високу здатність до склоутворення.



**Рис. 5.** Залежність  $T_g$  від вмісту  $GeS_2$  (ізоконцентрата 40 мол.%  $Ag_2S$ ) для склоразків системи  $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$ .

**Таблиця 1.** Склади та характеристичні температури склоразків системи  $Ag_2S-GeS_2-As_2S_3$

Склад, мол.%			Характеристичні температури, К				
$Ag_2S$	$GeS_2$	$As_2S_3$	$T_g$	$T_c$	$T_m$	$T_{gr}$	$K_G$
0	0	100	402	469	608	0,66	0,48
10		90	419	492	673	0,62	0,40
20		80	416	472	669	0,62	0,28
30		70	421	486	657	0,64	0,38
40		60	409	476	668	0,61	0,35
40	10	50	436	572	643	0,67	1,91
	20	40	459	558	646	0,71	1,13
	30	30	474	584	688	0,68	1,06
	40	20	522	623	757	0,69	0,75
	50	10	561	643	768	0,73	0,66
60	0	573	694	809	0,70	1,05	

**Таблиця 2.** Склади та характеристичні температури склоразків системи  $Ag_2S-GeS_2-Sb_2S_3$

Склад, мол.%			Характеристичні температури, К				
$Ag_2S$	$GeS_2$	$Sb_2S_3$	$T_g$	$T_c$	$T_m$	$T_{gr}$	$K_G$
10	10	80	438	534	685	0,63	0,64
20		70	412	532	662	0,62	0,92
30		60	386	502	634	0,61	0,88
40		50	373	464	602	0,62	0,66
40	20	40	397	522	652	0,61	0,96
	30	30	426	546	694	0,61	0,81
	40	20	442	589	748	0,59	0,92
	50	10	484	632	792	0,61	0,93
60	0	573	694	809	0,70	1,05	

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання виміряні при  $T \approx 293$  К для склоразків систем  $Ag_2S-GeS_2-As(Sb)_2S_3$  (рис. 6, 8) показали, що край поглинання має експоненціальну форму. За даними спектрального розподілу коефіцієнта

поглинання в області краю поглинання оцінено ширину енергетичної щілини  $E_g$  ( $\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$ ), її залежність від складу склоразків (табл. 3, 4).

Для усіх досліджуваних склоразків в області, де вікно пропускання незначне,

залежність  $\alpha = f(h\nu)$  має експоненціальний характер – «хвіст Урбаха», що характерно для аморфних твердих тіл [12]. Це пояснюється наявністю неупорядкованості на атомному рівні в досліджуваних структурах [13].

На рис. 6 представлено частотну залежність коефіцієнта поглинання світла від енергії падаючих квантів  $\alpha(h\nu)$  для склоразривків системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$  (склади зразків в табл. 3).

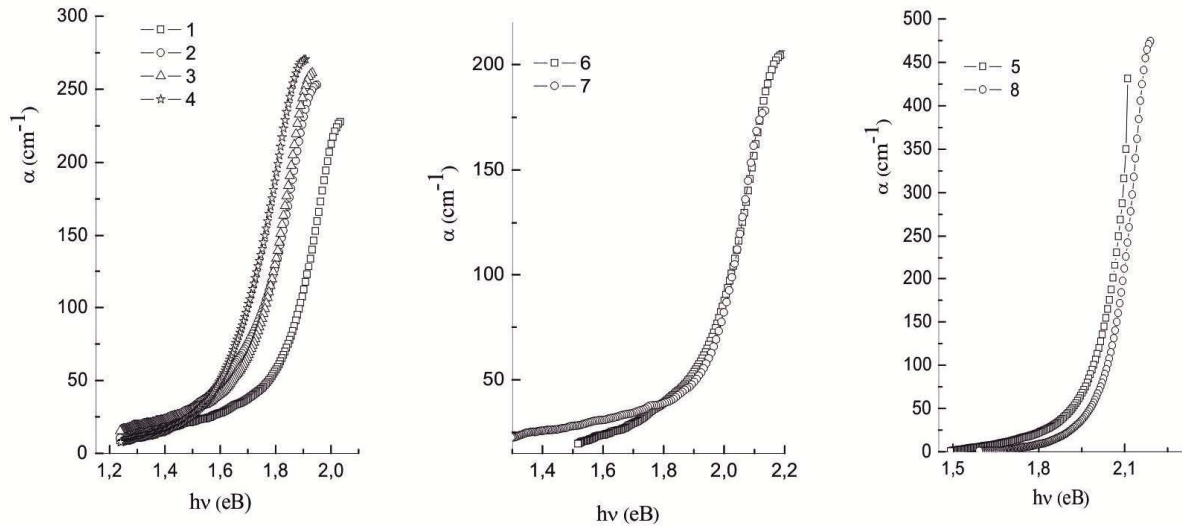


Рис. 6. Спектральні залежності краю поглинання для стекел системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$  при  $T \approx 293$  К.

При збільшенні вмісту у складі стекел аргентум (I) сульфідів за сталої концентрації  $\text{GeS}_2$  (20 мол. %), край поглинання зсувається у довгохвильову область, при цьому ширина псевдозабороненої зони зменшується від 2,03 до 1,89 еВ.

По ізоконцентраті 50 мол. %  $\text{GeS}_2$  значення енергетичного положення краю поглинання  $E_g$  також зменшується від 2,19 до 2,13 еВ при збільшенні вмісту  $\text{Ag}_2\text{S}$  на 10 мол. %.

При введенні в склоутворюючу матрицю  $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$  модифікатора спостерігаємо зменшення значень енергетичної щільності для усіх склоразривків. На рис. 7 подано залежність ширини області експоненціальної залежності від вмісту  $\text{Ag}_2\text{S}$  для сплавів системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$  при 20 мол. %  $\text{GeS}_2$ .

Спектральні залежності краю поглинання стекел системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$  наведено на рис. 8 (склади зразків в табл. 4).

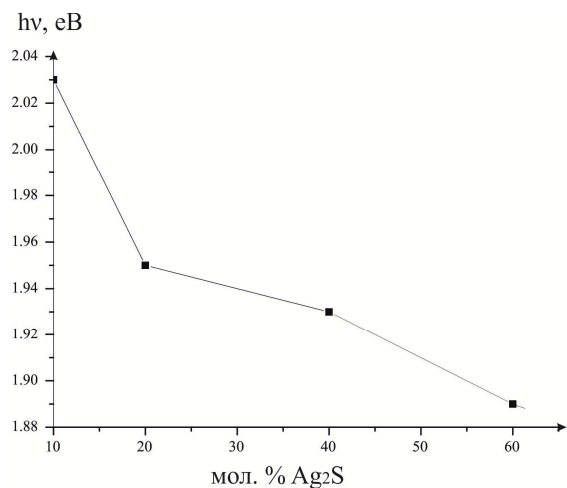


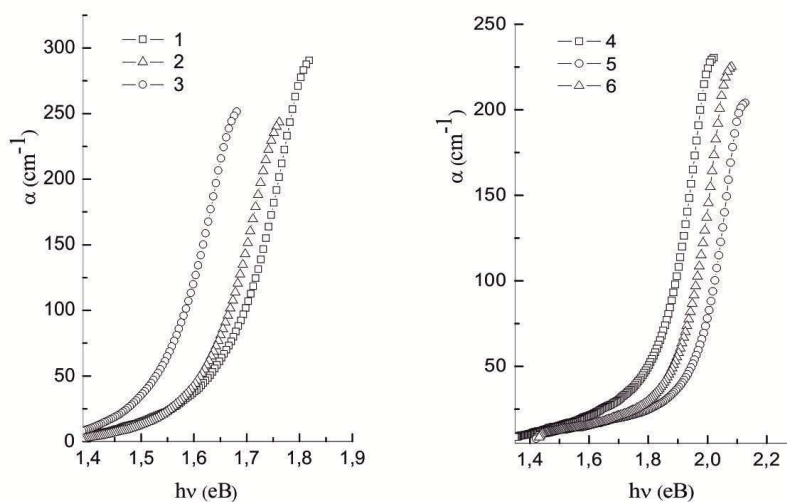
Рис. 7 Зміна ширини енергетичної щільності від вмісту  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

**Таблиця 3.** Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ 

№ зразка	Склади зразків, мол. %			$E_g$ , eV	$\Delta$ , eV
	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{GeS}_2$	$\text{As}_2\text{S}_3$		
1	10	20	70	2,03	0,066
2	20	20	60	1,95	0,070
3	40	20	40	1,93	0,071
4	60	20	20	1,89	0,072
5	10	40	50	2,11	0,073
6	20	50	30	2,19	0,074
7	30	50	20	2,13	0,076
8	10	60	30	2,44	0,079

**Таблиця 4.** Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 

№ зразка	Склади зразків, мол. %			$E_g$ , eV	$\Delta$ , eV
	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{GeS}_2$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$		
1	10	20	70	1,84	0,067
2	30	20	50	1,76	0,071
3	40	20	40	1,68	0,073
4	10	40	50	2,02	0,072
5	20	50	30	2,12	0,074
6	30	50	20	2,08	0,076

**Рис. 8.** Спектральні залежності краю поглинання для стекел системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$  при  $T \approx 293$  К.

Як бачимо з рис. 8, по ізоконцентраті 20 мол.%  $\text{GeS}_2$  значення енергетичного положення краю поглинання  $E_g$ , при збільшенні концентрації аргентум (I) сульфїду, зменшується від 1,84 до 1,68 eV.

За сталої концентрації  $\text{GeS}_2$  (50 мол. %) край поглинання зсувається у довгохвильову область при збільшенні вмісту  $\text{Ag}_2\text{S}$  у складі стекел, при цьому ширина енергетичної

щілини зменшується і знаходиться в інтервалі 2,12-2,08 eV.

На краю смуги власного пропускання, яка починається в області більших енергій, частотна залежність коефіцієнта поглинання добре описується правилом Урбаха, характерного для неупорядкованих напівпровідників [12]. Виконання правила Урбаха означає, що оптичні переходи в області



власного поглинання світла формуються з участю «хвостів» щільності станів, які примикають до країв дозволених зон [14].

Характеристична енергія  $\Delta = d(h\nu) / d(\ln \alpha)$ , що визначає ступінь розмиття краю поглинання, визначалась оберненою величиною крутизни лінійних ділянок. Параметр  $\Delta$  для всіх досліджуваних склозразків зі збільшенням вмісту  $\text{GeS}_2$  зростає (табл. 3, 4) і узгоджується з [15, 16], де стверджується, що нахил краю Урбаха для різноманітних скловидних систем знаходиться в межах від 0,05 до 0,25 еВ.

### Висновки

Методом диференційно-термічного аналізу визначено характеристичні температури стекел, які мають тенденцію до зростання зі збільшенням вмісту германій (IV) сульфиду. В області краю поглинання спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекел обох квазіпотрійних систем описуються правилом Урбаха. При збільшення вмісту у складі стекел  $\text{GeS}_2$  край поглинання зміщується в область більших енергій, при цьому ширина енергетичної щільності зростає. Таким чином можна резюмувати, що стекла квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  завдяки хімічній стабільності, біологічній сумісності, термічним та оптичним властивостям є важливими матеріалами в галузі оптики.

### Список використаних джерел

1. Міца В., Голомб Р., Ловас Г., Кондрат О., Вереш М., Цитровський А., Хіміч Л., Чік А., Атмосферна корозія телекомунікаційних оптичних середовищ для халькогенідної фотоніки: кристалічний і склоподібний дисульфід германію. Ужгород: *Бреза*, 2017. С. 126.
2. Толмачев И.Д., Стронский А.В. Оптические нелинейности в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (обзор). *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2010, 45, 27–48.
3. Риган М.Ю., Штець П.П., Рубіш В.В., Гера Е.В., Тарнай А.А., Кириленко В.К., Гасинець С.М., Перевузин В.П., Мар'ян В.М., Шпирко Г.М., Степанович В.О., Рубіш В.М. Особливості одержання та структура халькогенідних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації. *Регстрація, зберігання і обробка даних*. 2007, 9(3), 145–156.
4. Yanying L., Changgui L., Zhuobin L., Feili W. Large tailorable range in optical properties of  $\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses. *J. Optoelectron. Adv. M.* 2012, 14(9-10), 717–721.
5. Миколайчук О.Г., Мороз М.В., Орленко В.Ф., Олексин Д.І., Мороз В.М. Т-х діаграма стану в областях формування скла системи  $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}$ . *Фізика і хімія тв. тіла*. 2008, 9(4), 804–808.
6. Березнюк О.П., Петрусь І.І., Смітюх О.В. Склоутворення в квазіпотрійних системах  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$  ( $\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge}, \text{Sn}, \text{C}^{\text{V}}-\text{As}, \text{Sb}$ ). *Пробл. хімії та сталого розвитку*. 2021, 4, 3–10. Doi: 10.32782/pcsd-2021-4-1.
7. Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low Temperatures. *Chem. Rev.* 1948, 43, 219–256.
8. Klymuk T.L., Olekseyuk I.D., Mazurets I.I. The  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$  system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015, 8, 22–26.
9. Кохан О.П. Взаємодія у системах  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}-\text{S}, \text{Se}$ ) і властивості сполук: Автореф. дис. ...канд. хім. наук: 02.00.01, УжДУ. Ужгород, 1996.
10. Стронський О.В., Тельбіз Г.М., Олексенко П.Ф. Властивості і застосування халькогенідних стекел. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2013, 48, 30–53.
11. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Москва: *Мир*, 1986. С. 556.
12. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*. 1953, 92, 1324. Doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
13. Петросян П.Г., Григорян Л.Н. Исследование поведения структурных дефектов в нанокристаллах  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ . *Журн. техн. физики*. 2017, 87(3), 443–447. Doi: 10.21883/JTF.2017.03.44252.1858.
14. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кайпер Р., Миронова А.Г., Эндерлайн Р., Эсер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. Москва: *Наука*, 1981. С. 672.
15. Tsisar O.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Marushko L.P., Olekseyuk I.D., Zamuruyeva O.V., Czaja P., Karasiński P., El Nagggar A.M., Albassam A.A., Lakshminarayana G.  $\text{Ti}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  glasses for optically operated laser thirdharmonic generation. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2017, 28, 19003–19009. Doi: 10.1007/s10854-017-7854-x.
16. Parasyuk O.V., Reshak A.H., Klymuk T.L., Mazurets I.I., Zamuruyeva O.V., Myronchuk G.L., Owsik J. Photothermal poling of glass complexes  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ . *Optics Communications*. 2013, 307, 1–4. Doi: 10.1016/j.optcom.2013.05.012.

Стаття надійшла до редакції: 22.10.2022.

## PROPERTIES OF GLASSES IN THE $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ SYSTEMS

Berezniuk O.P., Petrus' I.I., Zamuruyeva O.V., Piskach L.V.

*Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli Ave., Lutsk, 43025, Ukraine;  
berezniuk.orysia@vnu.edu.ua*

The characteristic temperatures for individual glass samples of quasi-ternary systems  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  were determined by differential thermal analysis method. Obtained data show that the glass transition temperature of the alloys is in the range typical of chalcogenide glasses. It was established that the glass transition temperature increases with the modifier content in the range of 402–421 K and 373–438 K for the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  systems, respectively. For the constant  $\text{Ag}_2\text{S}$  concentration, the value of the glass transition and crystallization temperatures increases with the content of germanium (IV) sulfide. The reduced glass transition temperature  $T_{gr}$  was calculated from obtained results which lies in the range of 0.62–0.73 and 0.59–0.70 for the glasses of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  systems, respectively, which indicates the high capacity of the samples to glass formation. Optical absorption spectra were measured at 297 K. The band gap energy  $E_g$  of the glasses of the  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$  systems was estimated from the data on the spectral distribution of the absorption coefficient in the region of the absorption edge. It was determined that the absorption edge shifts to longer wavelengths with the increase of the  $\text{GeS}_2$  content in glasses, while the energy position of the absorption edge increases. A decrease in the band gap energy is observed for all glass samples when a modifier is introduced into the glass-forming matrix. The characteristic energy of the degree of tailing of the absorption edge is in the range from 0.066 to 0.079 eV for all studied glass samples.

**Keywords:** chalcogenide glasses; quasi-ternary systems; glass-formation; characteristic temperatures; band gap energy.

### References

1. Mitsa V., Holomb R., Lovas H., Kondrat O., Veresh M., Tsytyrovskiy A., Khimich L., Chik A., Atmosferna koroziiia telekomunikatsiinykh optychnykh seredovyshch dlia khalkohenidnoi fotoniky: krystalichni i sklopodibnyi dysulfid hermaniiu. Uzhhorod: *Бреза*, 2017. С. 126 (in Ukr.).
2. Tolmachev I.D., Stronskii A.V. Opticheskie nelineinosti v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh (obzor). *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*. 2010, 45, 27–48 (in Russ.).
3. Ryhan M.Iu., Shtets P.P., Rubish V.V., Hera E.V., Tarnai A.A., Kyrlyenko V.K., Hasynets S.M., Perevuznyk V.P., Marian V.M., Shpyrko H.M., Stepanovych V.O., Rubish V.M. Osoblyvosti oderzhannia ta struktura khalkohenidnykh sklopodibnykh materialiv dlia optychnoho zapysu informatsii. *Reiestratsiia, zberihannia i obrobka danykh*. 2007, 9(3), 145–156 (in Ukr.).
4. Yanying L., Changgui L., Zhuobin L., Feili W. Large tailorable range in optical properties of  $\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses. *J. Optoelectron. Adv. M.* 2012, 14(9–10), 717–721.
5. Mykolaichuk O.H., Moroz M.V., Orlenko V.F., Oleksyn D.I., Moroz V.M. T-kh diahrama stanu v oblastiakh formuvannia skla systemy  $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}$ . *Fizyka i khimiiia tv. tila*. 2008, 9(4), 804–808 (in Ukr.).
6. Berezniuk O.P., Petrus I.I., Smitiukh O.V. Skloutvorennia v kvazipotriinykh systemakh  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$  ( $\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$ ;  $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$ ). *Probl. khimii ta staloho rozvytku*. 2021, 4, 3–10 (in Ukr.). Doi: 10.32782/pcsd-2021-4-1.
7. Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low Temperatures. *Chem. Rev.* 1948, 43, 219–256.
8. Klymuk T.L., Olekseyuk I.D., Mazurets I.I. The  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$  system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015, 8, 22–26.
9. Kokhan O.P. Vzaiemodiia u systemakh  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X}-\text{S, Se}$ ) i vlastyvosti spolk : *Avtoref. dys. ...kand. khim. nauk: 02.00.01, UzhDU. Uzhhorod*, 1996 (in Ukr.).
10. Stronskyi O.V., Telbiz H.M., Oleksenko P.F. Vlastyvosti i zastosuvannia khalkohenidnykh stekol. *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*. 2013, 48, 30–53 (in Ukr.).



11. Felts A. Amorfnie i stekloobraznie neorganicheskie tverdie tela. Moskva: *Mir*, 1986. C. 556 (in Russ.).
12. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*. 1953, 92, 1324. Doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
13. Petrosyan P.G., Grigoryan L.N. Issledovanie povedeniya strukturnikh defektov v nanokristallakh  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ . *Zhurn. tekhn. fiziki*. 2017, 87(3), 443–447 (in Russ.). Doi: 10.21883/JTF.2017.03.44252.1858.
14. Bonch-Bruevich V.L., Zvyagin I.P., Kaiper R., Mironova A.G., Enderlain R., Eser B. Elektronnaya teoriya neuporyadochennikh poluprovodnikov. Moskva: *Nauka*, 1981. C. 672 (in Russ.).
15. Tsisar O.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Marushko L.P., Olekseyuk I.D., Zamuruyeva O.V., Czaja P., Karasiński P., El Naggat A.M., Albassam A.A., Lakshminarayana G.  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  glasses for optically operated laser thirdharmonic generation. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2017, 28, 19003–19009. Doi: 10.1007/s10854-017-7854-x.
16. Parasyuk O.V., Reshak A.H., Klymuk T.L., Mazurets I.I., Zamuruyeva O.V., Myronchuk G.L., Owsik J. Photothermal poling of glass complexes  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ . *Optics Communications*. 2013, 307, 1–4. Doi: 10.1016/j.optcom.2013.05.012.