

УДК 546.22/24:544.015.3

¹Філеп М.Й., к.х.н, н.с.; ²Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; ¹Малаховська Т.О., к.х.н., ст.н.с.,
¹Товт В.В., н.с.

ВЗАЄМОДІЯ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ S–Se–Te

¹НДІ Фізики і хімії твердого тіла, ²Кафедра неорганічної хімії
Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46,
e-mail: mfilep23@mail.ru

ВСТУП. Елементи Сульфур, Селен та Телур мають велике значення в технології спеціальних стекел, які використовуються у різних областях. Одним із напрямів покращення параметрів халькогенідних стекел є модифікація складу відомих сплавів шляхом легування, що дає можливість отримати зразки халькогенідних стекел з наперед заданими властивостями. Тому, актуальним є дослідження не лише бінарних, але і багатокомпонентних складів халькогенідних стекел [1, 2].

Потрійна система S–Se–Te обмежується двома перерізами евтектичного типу (S–Se [3], S–Te [3]) та системою із утворенням неперервних рядів твердих розчинів (НРТР) (Se–Te [3]). Система S–Se характеризується існуванням бінарної фази γ (~25-48 мол.% S) з інконгруентним характером плавлення ($L+Se \leftrightarrow \gamma$, 433 K) [3, 4]. Згідно наведених у [5] даних, потрійна система S–Se–Te характеризується відсутністю тернарних сполук та потрійних евтектик і характеризується проходженням моноваріантної рівноваги.

Оскільки при дослідженні системи S–Se–Te не враховувалась діаграма стану перерізу S–Se, що характеризується наявністю інконгруентної бінарної фази та перитектичної рівноваги необхідним було уточнення фізико-хімічної взаємодії у системі S–Se–Te.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Сплави системи S–Se–Te одержували із елементарних компонентів (вміст основного компоненту не менше 99.99 мас.%) у вакуумованих кварцових ампулах (10^{-3} Па). Синтез сплавів системи S–Se–Te здійснювали

прямим однотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 780 K (витримка 24 год), а відпал зразків проводився при температурі 330 K протягом 168 год.

Отримані зразки ідентифікували методами диференційного термічного аналізу (ДТА, комбінована хромель-алюмелева термопара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101), рентгенівського фазового аналізу (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07, CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр) та мікроструктурного аналізу (МСА, металографічний мікроскоп типу Ломо Метам Р-1).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. γ -фаза у системі S–Se відповідає стехіометричному складу сполуки SSe_2 , кристалічна структура якої є невідомою. Після довготривалого відпалу при 380 K (336 год) отримано полікристалічний зразок цегляного кольору сполуки SSe_2 . За допомогою програми DICVOL04 встановлено, що дифрактограма SSe_2 добре індексується у ромбічній сингонії з параметрами кристалічної ґратки: $a=17.5038 \text{ \AA}$, $b=8.4833 \text{ \AA}$, $c=4.1349 \text{ \AA}$, $V=614 \text{ \AA}^3$. При швидкому охолодженні фаза SSe_2 легко переходить у склоподібний стан.

Оскільки система S–Se–Te характеризується наявністю лише однієї бінарної фази з інконгруентним характером плавлення, то переріз за її участю буде квазібінарним у підсолідусній частині. Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі SSe_2 –Te було синтезовано 11 зразків через кожні 10 мол.%. За результатами досліджень методами ДТА, РФА та МСА

встановлено, що переріз SSe_2 -Te перетинає поля первинної кристалізації кристалів Se та Te, гілки первинних кристалізацій перетинаються у перевальній точці з координатами 24 мол.% Te, 415 K (рис. 1).

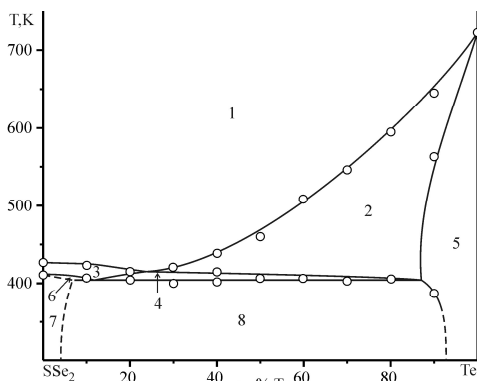


Рис. 1. Діаграма стану системи SSe_2 -Te. 1-L, 2-L+Te, 3-L+Se, 4-L+Se+Te, 5-[Te], 6-L+ SSe_2 , 7-[SSe_2], 8- SSe_2 +Te

Перитектичний нонваріантний процес $L+Se \leftrightarrow SSe_2$, який починається в системі S-Se, переходить у моноваріантний перитектичний процес всередині системи S-Se-Te і характеризується рівноважним стехіометричним співвідношенням розплаву L та кристалів Se. У сплавах концентраційного відрізка 0-12 мол.% Te даний перитектичний процес проходить із пониженням температури від 411 до 403 K, а на відрізку 12-87 мол.% Te – за сталої температури 403 K.

Солідус системи SSe_2 складається з областей граничних твердих розчинів SSe_2 , Te та області їх сумісної кристалізації. Даний переріз є квазібінарним у підсолідусній частині. Межі граничних твердих розчинів на основі SSe_2 та Te не перевищують 10 мол.% (330 K).

За результатами РФА та МСА встановлено межі фазових полів при

температурі гомогенізуючого відпалу (330 K) та побудовано ізотермічний переріз системи S-Se-Te (рис. 2).

У потрійній системі S-Se-Te існують 3 граничні тверді розчини на основі: S, SSe_2 та НРТР на основі Se і Te, що характеризується найбільшою областю гомогенності.

Всі зразки, після тривалого гомогенізуючого відпалу були кристалічними. Для отримання аморфних зразків (для встановлення області склоутворення), ампули з досліджуваними речовинами гартували на повітрі.

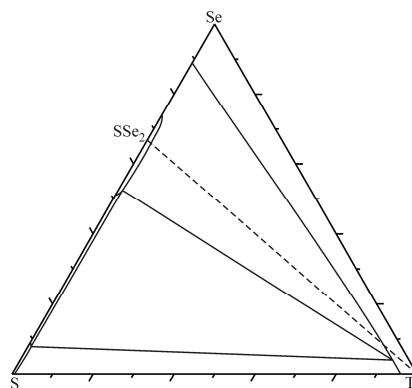


Рис. 2. Ізотермічний переріз (330 K) потрійної системи S-Se-Te

Встановлено, що переріз SSe_2 -Te характеризується областю склоутворення у межах 0-70 мол.% Te. Із збільшенням вмісту Te спостерігається перехід від склоподібних зразків (0-30 мол.% Te) через двофазні (30-50 мол.% Te) до чисто кристалічних зразків (50-100 мол.% Te) (рис. 3).

Широкі області склоутворення та легкість переходу у аморфний стан дозволяє використовувати дану систему у якості вихідної матриці для легування.

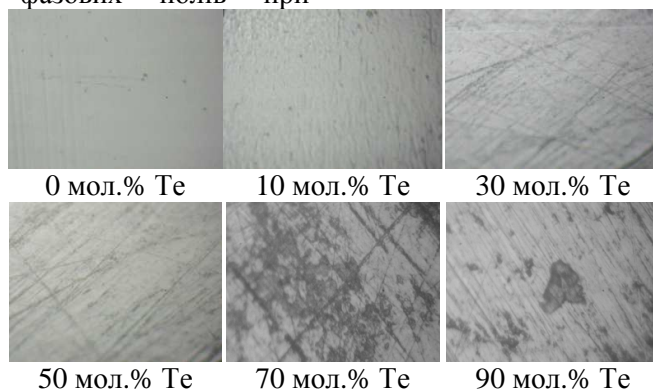


Рис. 3. Мікроструктура сплавів системи SSe_2 -Te

За температурами первинної кристалізації сплавів використовуючи математичне моделювання методом симплексних трикутників [6, 7] побудовано проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник потрійної системи S–Se–Te (рис. 4).

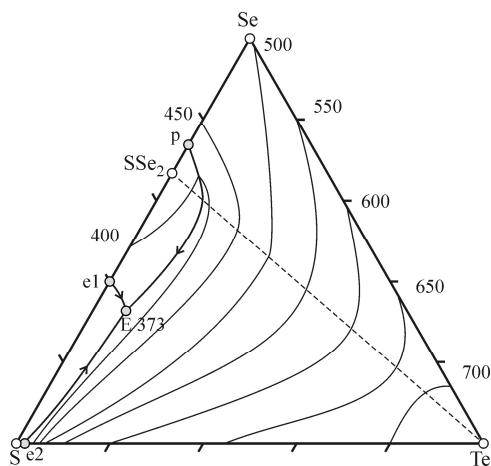


Рис. 4. Проекція поверхні ліквідусу потрійної системи S–Se–Te на концентраційний трикутник

Поверхня ліквідусу системи S–Se–Te утворюється 3 полями первинних кристалізацій кристалів на основі: S (S–e1–E–e2–S), SSe_2 (p–E–e1–p) та НРТР на основі Se і Te (Se–Te–e2–E–p–Se). Поверхні первинних виділень кристалів у системі S–Se–Te

перетинаються вздовж трьох ліній моно-варіантних евтектичних і перитектичних рівноваг і сходяться у одній нонваріантній евтектичній точці E: $\text{L} \leftrightarrow \text{S} + \text{SSe}_2 + [\text{Se} + \text{Te}]$, 60 мол.% S, 32 мол.% Se, 8 мол.% Te, 373 K.

Утворення тернарних сполук у потрійній системі S–Se–Te не зафіксовано.

Список використаних джерел

1. Singh A.K. Recent advancement in metal containing multicomponent chalcogenide glasses. *Opto-electronics review*. 2012, 20(3), 226-238.
2. Zakery A., Elliott S.R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *J. Non-Crystalline Solids*. 2003, 330, 1-12.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 2. Под. общ. ред. Лякишева Н.П. М.: *Машиностроение*, 2000. С. 448.
4. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М.: *Металлургия*, 1972. С. 304.
5. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. М.: *Наука*, 1984. С. 176.
6. Барчій І.С., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. Ужгород: *ВАТ «Видавництво «Закарпаття»*, 2003. С. 212.
7. Пинчук С.И. Организация эксперимента при моделировании и оптимизации технических систем: Днепропетровск: *Дива*, 2008. С. 248.

Стаття надійшла до редакції: 10.09.2015.

INTERACTION IN TERNARY SYSTEM S–Se–Te

Filep M.J., Sabov M.Yu., Malakhovska T.O., Tovt V.V.

The physico-chemical interaction in the ternary system S–Se–Te was investigated by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and microstructure analysis (MSA). The existence of incongruently melting compound SSe_2 was confirmed and for the first time the partially quasybinary section SSe_2 –Te was investigated. Established that system S–Se–Te refers to the eutectic type also for the first time the isothermal section (330 K) of the S–Se–Te system was investigated.