

УДК 546 + 54-161.6

Березнюк О.П., асп.; Петрусь І.І., к.х.н.

СКЛОУТВОРЕННЯ В КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ $A^I_2S-B^{IV}S_2-P_2S_5$ ($A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Ge, Sn$)

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки**43025, Луцьк, пр. Волі, 13**e-mail: petraska2409@gmail.com*

Розвиток науки і техніки досяг тієї межі, коли класичні матеріали не задовільняють потреби сучасного ринку. Тому закономірно виникає проблема пошуку матеріалів з якісно новими властивостями. Серед складних напівпровідникових систем важливе місце займають тернарні та тетрарні халькогенідні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, компонентами яких виступають р- та d-елементи I, II груп, р- елементи IV групи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва та халькогени [1].

Халькогеніди за рахунок високого показника заломлення, високої відносної щільності плівок на їх основі, можливості використання в видимій і інфрачервоній областях, роблять їх незамінними матеріалами для вирішення цілого ряду матеріалознавчих питань. Халькогенід олова SnS_2 – матеріал для фоторезисторів, перемикачів у запам'ятовуючих пристроях; сульфід GeS_2 використовується для оптичних елементів технологічних CO_2 -лазерів [2]. Тому, дослідження областей склоутворення систем $A^I_2S-B^{IV}S_2-P_2S_5$ є актуальним.

Численні дослідження склоутворення у квазібінарній системі Ag_2S-GeS_2 [3, 4] наводять близькі результати про те, що область існування скла простягається від 45–50 до 100 мол.% GeS_2 . Автори [5] стверджують, що по даному перерізу, серед існуючих сполук, у склоподібному стані можна одержати GeS_2 і Ag_2GeS_3 , проте одержання $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ в аморфному стані значно утруднене. Одна з причин – відсутність структурно-хімічної основи у вигляді сітки різним чином з'єднаних тетраєдрів $[GeS_4]$. Натомість, розчленування структурної сітки при збільшенні вмісту срібла сприяє значному зростанню іонної

провідності, як це є у випадку Ag_8GeS_6 . Літературних даних щодо склоутворення в системі $Cu_2S-P_2S_5$ немає, а в системі $Ag_2S-P_2S_5$ відомо, що при загартуванні від 1173 К існує область склоутворення в межах 45–65 мол.% Ag_2S [6]

В системі $Ge-P-S$ згідно [7] при загартуванні від 1273 К в системі стекла існують в повному концентраційному інтервалі, а згідно [8] вдалося отримати стекла в межах 100–25 мол.% германій дисульфиду. Відомості про склоутворення в даній системі – суперечливі, що призводить до повторного дослідження області існування скла.

Стекла з великим вмістом фосфору легко гідролізують під дією вологи повітря.

Експериментальна частина

Для встановлення областей склоутворення у системах $A^I_2S-B^{IV}S_2-P_2S_5$ ($A^I-Cu, Ag; B^{IV}-Ge, Sn$) зразки виготовляли сплавленням із розрахованої кількості елементарних компонентів: міді (99,99 мас.%), срібла (99,99 мас.%), германію (99,9999 мас.%), олова (99,999 мас.%), червоного фосфору (99,998 мас.%) та сірки (99,997 мас.%) у вакуумованих до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па кварцових контейнерах.

Синтез проводили одотемпературним методом в печах типу МП-52. Запаяні ампули із загальною кількістю вихідної речовини – 1 г поступово нагрівали зі швидкістю 30 К/год до температури 673 К, витримувалися 48 год, для зв'язування вільної сірки. Після дводобової витримки проводився нагрів до 1173 К зі швидкістю 10 К/год і витримувалися при максимальній температурі 10 годин, після чого ампули зі сплавами гартувалися у 25 %-ий розчин натрій хлориду з подрібненим льодом. Для

запобігання розбризкування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками ампул використовували термостатування їх шнуровим азбестом.

Аморфність отриманого злитку контролювали візуально по характерному для скла зломі та за допомогою даних рентгендифрактометричних досліджень (ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання, діапазон кутів $2\theta=10\div 50^\circ$, крок $0,05^\circ$, експозиція – 2 с).

Результати та їх обговорення

В досліджуваних германійвмісних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ існують неперервні смуги склоутворення на сторонах $\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$. Досліджено, що 9 зразків системи $\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ – склоподібні. На всіх дифрактограмах спостерігалися «галло» характерні для склоподібного стану, а відсутність піків свідчить про невпорядкованість атомів на відстані нанометричного характеру. Отримані стекла були прозорими жовто-червоного кольору зі зломом характерним для скла.

Для дослідження області склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ було синтезовано 8 сплавів. Всі зразки носять яскраво виражений полікристалічний характер, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу.

Результати дослідження області склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$

представлені на рис. 1. При загартуванні сплавів від 1173 К максимальний вміст Cu_2S становить 10 мол. %.

Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ встановлено за результатами дослідження 37 зразків (рис. 2). Максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла у даній системі, становить 70 мол. %. Головним чинником є схильність GeS_2 та P_2S_5 до склоутворення. Це приводить до значних областей склоутворення, що розширює можливості зміни фізико-хімічних властивостей із різним вмістом модифікатора.

Області склоутворення в станумвмісних системах значно менші порівняно з аналогічними германійвмісними, що пов'язано з посиленням металічного складника хімічного зв'язку при зміні GeS_2 на SnS_2 . Станум дисульфід можна вважати, склоутворювачем, хоча безпосередньо SnS_2 у склоподібному стані не отримано. В квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ спостерігаємо дві області склоутворення, які знаходяться на стороні $\text{SnS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$: одна в області 5–15 мол. % P_2S_5 , включаючи при цьому приблизно 5 мол. % Cu_2S , інша – 35–65 мол. % P_2S_5 , максимальний вміст Cu_2S становить 10 мол. %. Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ характеризується також двома областями склоутворення на перерізі $\text{SnS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$: одна в області 5–15 мол. % P_2S_5 , інша – 35–65 мол. % P_2S_5 .

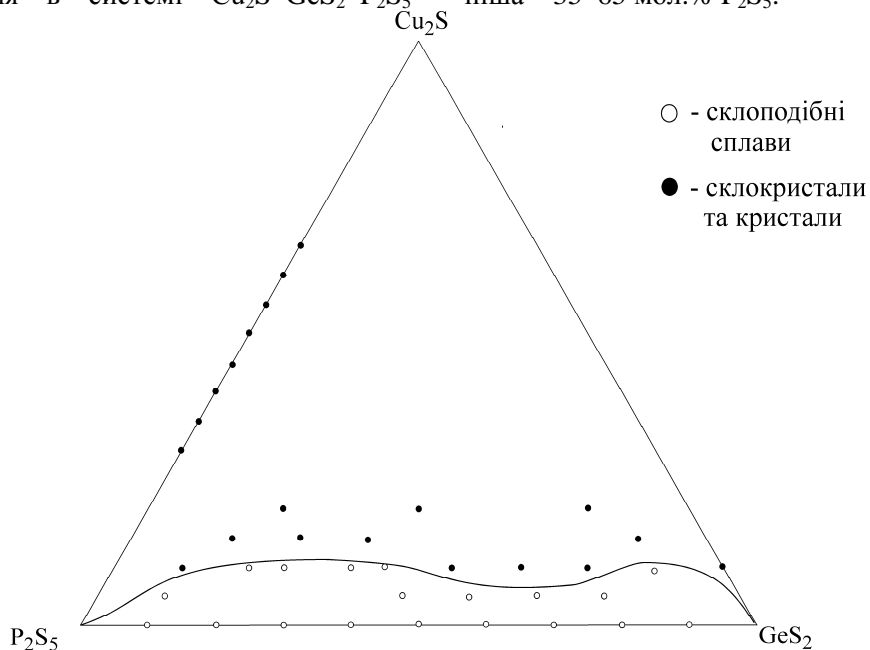
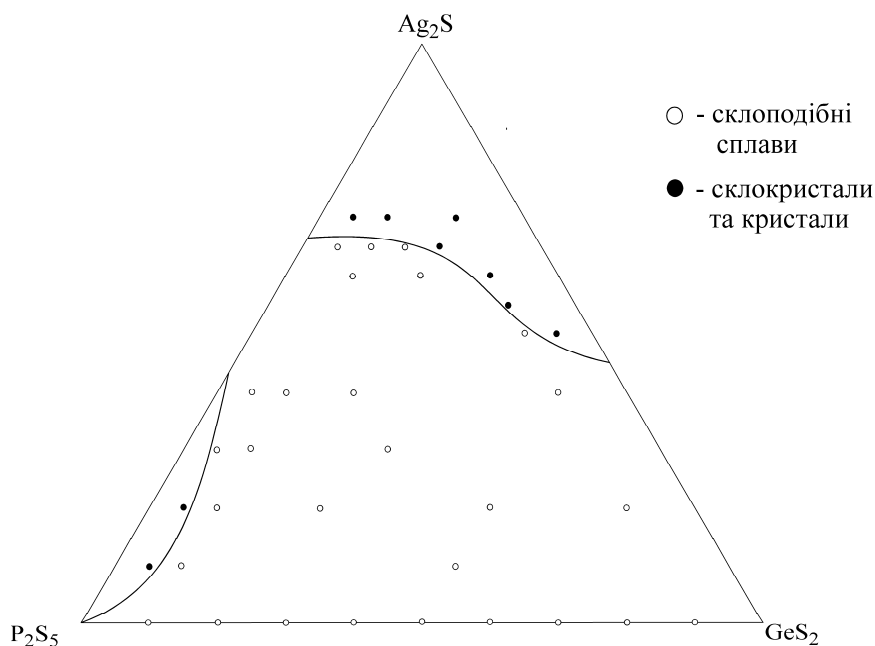


Рис. 1. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$.

Рис. 2. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$.

Список використаних джерел

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва: Наука, 1975. С. 219.
2. Шемет В.Я., Садовська Ю.В. Халькогеніди у сучасному матеріалознавстві. Наукові нотатки. 2014, 44, 291–295.
3. Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Chryssikos G.D., Taillades G., Pradel A., Ribes M. Structure and Optical Conductivity of Silver Thiogermanate Glasses. *J. Solid State Chem.* 1994, 112(2), 255–261. Doi: 10.1006/jssc.1994.1301.
4. El Mkami H., Deroide B., Zanchetta J.V., Rumori P., Abidi N. Electron paramagnetic resonance study of Mn^{2+} and Cu^{2+} spin probes in $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$

glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 1996, 208(1–2), 21–28. Doi: 10.1016/S0022-3093(96)00509-1.

5. Ковач С.К., Кохан А.П., Ворошилов Ю.В. Электрохимическое поведение Ag_8GeS_6 и Ag_8GeSe_6 . *Укр. хим. журн.* 1993, 59(4), 395–398.

6. Климук Т.Л., Мазурець І.І., Олексеюк І.Д. Область склоутворення в системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$. VII international conference «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties». Lutsk-Lake, “Svityaz”. 2014.

7. Виноградова Г.З., Майсавили Н.Г. Исследование областей стеклообразования в фосфоросодержащих халькогенидных системах. *Журн. неорган. химии.* 1979, 24(4), 1116–1117.

8. Hilton A. R., Jones C. E., Brau M. Nonoxide IVA–VA–VIA chalcogenide glasses. Part I. Glass-forming regions and variations in physical properties. *Phys. and Chem. Glasses.* 1966, 7(4), 105–112.

Стаття надійшла до редакції: 14.10.2020.

GLAS FORMATION IN QUASI-TERNARY SYSTEMS $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$)

Bereznyuk O.P., Petrus I.I.

Lesya Ukrainka Volyn National University, 43025 Lutsk, Volyn Avenue, 13
e-mail: petruska2409@gmail.com

The boundaries of the glass formation areas of quasiternary systems $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$) have been established by the method of X-ray phase analysis. The compound GeS_2 can exist in a glass state, so that germanium disulphide acts as a glass former in quasi-triple systems.

The glass semiconductor alloys have been synthesized by the single-temperature method from the elementary substances of copper (99.99 wt.%), silver (99.99 wt.%), germanium (99.9999 wt.%), tin (99.999 wt.%), red phosphorus (99.998 wt.%) and sulfur (purity 99.997 wt.%). Maximum synthesis temperature was 1173 K, followed by quenching of the ampoules in a saturated solution of sodium chloride with crushed ice. Glasses with a high content of phosphorus are easily hydrolyzed under the influence of moisture of the air.

Diffraction patterns have been recorded on a diffractometer DRON 4-13, $\text{CuK}\alpha$ -radiation, range of angles $2\theta=10\div 50^\circ$, stepped scan $0,05^\circ$, exposure time 2 seconds. Amorphousness of the obtained alloys has been controlled visually by the fracture characteristic of the glass and with the help of X-ray diffraction studies. «Gallo» has been observed on all diffraction patterns of glass samples, presence of which indicates the absence of long-range order in the alloy structure.

There are continuous bands of glass formation on the sides $\text{GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ in the studied germanium-containing systems $\text{A}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$. The obtained glasses have been transparent, yellow-red color with the fracture characteristic of the glass. The main factor is the tendency of GeS_2 and P_2S_5 to the glass formation. There has been found that all samples have polycrystalline nature in the system $\text{Cu}_2\text{S-GeS}_2$. Only GeS_2 and Ag_2GeS_3 have been obtained in the vitreous state from the cross section $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$. The maximum content of Cu_2S and Ag_2S , which are a part of the glass in systems $\text{Cu(Ag)}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, is 10 and 70 mol.% accordingly.

The areas of glass formation have been much smaller compared to similar germanium-containing in the state-containing systems of the glass formation area, which is associated with the strengthening of the metal component of the chemical bond by changing GeS_2 to SnS_2 .

We observe only two areas of glass formation in quasi-triple systems $\text{Cu(Ag)}_2\text{S-SnS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ which are on the side $\text{SnS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$: one in the area 5–15 mol.% P_2S_5 , including approximately 5 mol.% Cu_2S та Ag_2S , the other – 35–65 mol.% P_2S_5 , the maximum content of Cu_2S and Ag_2S is 13 and 4 mol.%.

Keywords: glassformation; chalcogenides; X-ray phase analysis.

References

1. Abrikosov N.H., Bankina V.F., Poretskaya L.V., Skudnova E.V., Chizhevskaya S.N. Poluprovodnikovye halkogenidy i splavy [Semiconductor Chalcogenides and Their Alloys]. Moscow: Nauka Publ., 1975. S. 219 (in Russ.).
2. Shemet V.Ya., Sadovska Yu.V. Chalcogenides in modern Material Science. *Science Notes*. 2014, 44, 291–295 (in Russ.).
3. Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Chryssikos G.D., Taillades G., Pradel A., Ribes M. Structure and Optical Conductivity of Silver Thiogermanate Glasses. *J. Solid State Chem.* 1994, 112(2), 255–261. Doi: 10.1006/jssc.1994.1301.
4. El Mkami H., Deroide B., Zanchetta J.V., Rumori P., Abidi N. Electron paramagnetic resonance study of Mn^{2+} and Cu^{2+} spin probes in $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1996, 208(1-2), 21–28. Doi: 10.1016/S0022-3093(96)00509-1.
5. Kovach S.K., Kohan A.P., Voroshilov Yu.V. Elektrohimijskoe povedenie Ag_8GeS_6 и Ag_8GeSe_6 . *Ukr. him. zhurn.* 1993, 59(4), 395–398 (in Russ.).
6. Klymuk T.L., Mazurets I.I., Olekseiuk I.D. Oblast skloutvorennia v systemakh $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ and $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$. VII international conference «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties». Lutsk–Lake, “Svityaz”. 2014 (in Ukr.).
7. Vinogradova G.Z., Maysashvili N.G. Study of areas of glass formation in phosphorus-containing chalcogenide systems. *Journal of Inorgan. Chemistry*. 1979, 24(4), 1116–1117 (in Russ.).
8. Hilton A. R., Jones C. E., Brau M. Nonoxide IVA–VA–VIA chalcogenide glasses. I Glass-forming regions and variations in physical properties. *Phys. and Chem. Glasses*. 1996, 7(4), 105–112.