

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕНЕРГІЇ УТВОРЕННЯ І ОБ'ЄМУ МІКРОПОРОЖНИН ВІД СТРУКТУРИ СКЛА В ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ $As-S(Se)-I$

Т.М.Мельниченко, В.І.Феделеш, І.М.Юркін, В.М.Рубіш

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Обчислені енергії утворення E_h і об'єм мікропорожнин V_h в потрійних системах $As-S(Se)-I$. Показано, що ці параметри істотно залежать від структури досліджуваних стекол, а величина H/T_g може служити характеристикою жорсткості сітки халькогенідних і халькогалогенідних стекол разом з величинами E_h , V_h .

Застосування халькогенідних кристалічних і скловидних напівпровідників для створення носіїв оптичного запису зумовлюється їх високою фоточутливістю і можливістю управління параметрами середовища зміною її складу або структури [1]. З цією метою нами досліджувались закономірності зміни фізико-хімічних властивостей матеріалів в системах $As-S(Se)-I$ при варіації складу.

Швидке охолодження розплаву приводить до його склування. Міняючи швидкість охолодження або тиск можна фіксувати різні структури рідини. Таке скло, як і рідина, характеризується значним числом мікропорожнин атомних або молекулярних розмірів в вигляді "дірок" (мікропорожнин) [2,3]. Об'єм таких мікропорожнин V_h , та енергія їх утворення E_h характеризують жорсткість сітки скла. З ростом жорсткості (зв'язності) сітки скла енергія утворення мікропорожнини E_h збільшується, а об'єм її V_h зменшується [2-4].

Аналіз експериментальних даних, переважно для силікатних стекол (деформації, теплове розширення, ущільнення під тиском), в рамках концепції вільного об'єму [4] показує, що процеси утворення і міграції флуктуаційних мікропорожнин зв'язані головним чином з деформаціями сітки скла в результаті теплових флуктуацій. Такі локальні флуктуаційні деформації сітки скла відбуваються без розривів валентних зв'язків, тобто це може бути деформація валентних зв'язків, зміщення місткових атомів з рівноважного положення, які можуть бути зумовлені коливально-обертовими рухами місткових атомів.

Енергію утворення і об'єм мікропорожнини можна оцінити із відомих формул [3,4]:

$$E_h = 3kT_g, \quad (1)$$

$$V_h = 3kT_g/H, \quad (2)$$

де k - постійна Больцмана, H - мікротвердість скла, T_g - температура склування. Залежність мікротвердості H від температури склування лінійна [4], і тоді величина $3k/V_h$ є сталою для даного класу стекол (для силікатних стекол з сітчастою структурою $3k/V_h = 0.5 \div 0.7 \cdot 10^7$ Па/К [2]).

Вивчення явища ущільнення і мікровдавлювання стекол [4-7] свідчить, що мікротвердість залежить від структурної густини скла і, що довжини хімічного зв'язку $Si-O$, $As-S$, а також валентні кути типу $Si-O-Si$, не міняються при ущільненні [2,4]. З чого слідує, що зміна об'єму при стиску відбувається головним чином за рахунок зменшення пухкості структури скла, тобто за рахунок знищення в ньому мікропорожнин в вигляді "дірок" з розмірами атомів, а не перебудова структури. Якщо тиск ущільнення скла p_k , то можна записати співвідношення:

$$p_k = E_h/V_h, \quad (3)$$

що рівне максимальному внутрішньому тискові p_{im} , проти якого виконується робота утворення мікропорожнини.

Обчислені, з використанням експериментальних даних для мікротвердості H та температур склування T_g [8,9], величини

E_h, V_h, p_k і $3k/V_h = H/T_g$ для стекел систем $As-S(Se)-I$ приведені в таблиці. Об'єм "дірки" в халькогенідних і халькогалогенідних стеклах досліджуваних систем в декілька раз більший від об'єму мікропорожнини в силікатних склах [2, 11], величина якої складає $2 \div 8 A^3$, а енергія утворення (ліквідації) її в одних і других стеклах близька і становить $(1.3 \div 1.9) 10^{-20}$ Дж. Більші значення V_h зумовлюють більшу пухкість цих стекел. Як видно з таблиці, із зміною складу скла обчислені параметри змінюються в більш широких межах, ніж це має місце для силікатних чи боратних стекел. В області концентрацій, де утворюються подвійні сполуки, значення досліджуваних величин "аномальні". Щоб пояснити таку залежність, розглянемо структуру стекел, що утворюються в системах $As-S(Se)-I$. Области склоутворення в цих потрійних системах обширні. Вони прилягають до ліній подвійних систем $As-S(Se)$ і витягнуті вздовж розрізу $As_2S_3(Se_3) - AsI_3$. Хімічна будова сплавів вздовж розрізу $As_2S_3(Se_3) - AsI_3$ змінюється від тригонально-упакованих пірамід $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$, характерних для подвійних сполук, що утворюються в системах $As-S(Se)$ до структури побудованої із угруповань $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$ та AsI_3 , що реалізуються в сполуках $AsS(Se)I$.

Згідно "псевдомолекулярного" підходу структура аморфного As_2S_3 будується із тригонально - пірамідальних "молекул" $AsS_{3/2}$, зв'язаних в випадкову

двомірну сітку через двічі координовані атоми сірки [10]. Така ж структура передбачається і в As_2Se_3 . Введення в подвійну систему галогена приводить до утворення "квазіевтектичної" структури стекел, тобто матриця такого скла складається із структурних угруповань $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$ та $AsI_{6/2}$.

Область склування в потрійних системах $As-S(Se)-I$ ділиться на декілька частин [9], в яких хімічна будова і структура стекел різні.

До ліній подвійних систем $As-S(Se)$ прилягають три напівовальні концентраційні області з характерними структурними одиницями. В області халькогенідного кута концентраційного трикутника скла побудовані із ланцюжків S_n, Se_n та кілець S_8, Se_8 , серед яких статистично рівномірно розподілені піраміди $AsI_{6/2}$. Структура стекел в області близькій до стехіометричного складу подвійної сполуки визначається характерними пірамідами $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$, які зв'язані між собою атомами миш'яку, з дещо спотвореними кутами і зміненими довжинами зв'язків в порівнянні з аналогічними у відповідних подвійних сполуках [10]. В збагаченій миш'яком області структура скла визначається структурною одиницею $AsS_{4/2}(Se_{4/2})$. А в центрі концентраційного трикутника знаходиться область, скла якої мають "квазіевтектичну" структуру.

Очевидно така різноманітність структури скла в досліджуваних системах відбивається на величині параметрів теорії вільного об'єму (Табл.).

Таблиця 1. Вихідні дані та обчислені параметри теорії вільного об'єму для стекел потрійних систем $As-S(Se)-I$.

Склад	T, K	$H 10^{-8}, Pa$	V_h, A^3	$E_h 10^{20}, Дж$	$H/T_g 10^{-7}, Па/К$	$p_0 = p_k 10^{-8}, Па$
$As_{10} S_{90}$	372	1.0	154.1	1.54	0.02	1.02
$As_{20} S_{80}$	378	5.0	30.7	1.57	0.14	5.20
$As_{25} S_{75}$	388	9.0	17.9	1.75	0.23	9.18
$As_{40} S_{60}$	458	11.2	16.9	1.90	0.24	11.41
$As_{37} S_{48} I_{15}$	408	9.1	18.8	1.59	0.14	9.18

$As_{34} S_{36} I_{30}$	363	5.0	30.1	1.69	0.22	5.10
$As_5 Se_{95}$	342	6.2	22.8	1.25	0.18	6.32
$As_{10} Se_{90}$	357	6.5	22.6	1.48	0.18	6.63
$As_{20} Se_{80}$	368	8.7	17.5	1.52	0.24	8.87
$As_{40} Se_{60}$	445	15.0	12.3	1.84	0.34	15.30
$As_{50} Se_{50}$	437	9.7	18.8	1.81	0.22	9.89
Se	313	4.2	30.8	1.30	0.13	4.28
$As_{36} Se_{54} I_{10}$	386	12.1	13.2	1.71	0.31	12.34
$As_{33} Se_{27} I_{40}$	313	2.9	44.7	1.30	0.09	2.96
$As_{33.3} Se_{33.3} I$	333	4.8	28.7	1.38	0.14	4.89
$^{33.3}$	329	6.3	21.6	1.32	0.19	6.43
$As_{29} Se_{43} I_{28}$	337	5.8	24.0	1.41	0.17	5.92
$As_{19} Se_{75} I_6$	331	5.5	24.9	1.34	0.17	5.61
$As_{10} Se_{85} I_5$						

Дійсно, для стекол, що побудовані з простих ланцюжків і кілець халькогена, а також в області утворення потрійної сполуки з "квазіевтектичною" структурою величина $3k/V_h = H/T_g < (0.24 \cdot 10^7 \text{ Па/К})$ і тільки поблизу подвійної сполуки значно виростає і стає максимальною для As_2S_3 ($0.24 \cdot 10^7 \text{ Па/К}$) і As_2Se_3 ($0.34 \cdot 10^7 \text{ Па/К}$) з структурою, що складається з тригонально-пірамідальних "молекул", зв'язаних в випадкову двомірну сітку через двічі координовані атоми халькогену [10]. Отримані нами значення відношення H/T_g значно менші за значення цієї величини для стекол з сітчастою тримірною структурою ($0.5 \div 0.7 \cdot 10^7 \text{ Па/К}$), і корелюють з отрима-

ними значеннями для лінійних стекол ($0.2 \div 0.4 \cdot 10^7 \text{ Па/К}$) [2,11].

Таким чином, параметри теорії вільного об'єму E_h , V_h і відношення H/T_g істотно залежать від характеру структури стекол: величина цього відношення зростає при збільшенні в сітці скла вмісту структурних одиниць з більшим ступенем зв'язності створеної ними матриці. Величина об'єму мікропорожнин в склах халькогенідів і халькогалогенідів миш'яку в декілька раз більше за об'єм мікропорожнин в силікатних склах ($4 \div 6 A^3$), а енергія утворення (ліквідації) мікропорожнин і відношення H/T_g - дещо менші.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Несеребрянные фотографические процессы. Под ред А.Л.Картужанского. Изд. "Химия", Ленинград, (1984) 375 с.
2. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев, Физические свойства неупорядоченных структур, Наука, Новосибирск, (1982) 255 с.
3. Я.И.Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.-Л., (1945) 424 с.
4. Д.С.Сандитов, ЖФХ. 47, 9, 2231 (1973).
5. Д.С.Сандитов, Изв. ВУЗов, Физика. 2, 17 (1971).
6. Д.С.Сандитов, ЖФХ. 47, 5, 1127 (1973).
7. Г.М.Бартенев, Д.С.Сандитов, Докл.АН СССР. 209, 6, 1322 (1973).
8. И.Д.Турияница, И.М.Юркин, В.И.Феделеш, Изв. АН СССР с.Неорган. материалы. 25, 7, 1199 (1989).
9. З.У.Борисова, Химия стеклообразных полупроводников, Из-во МГУ, Москва, (1972) 140 с.
10. M.Malyj, J.E.Griffiths, Sol. St. Communs. 62, 10, 667 (1987)
11. Д.С.Сандитов, ФХС. 3, 6, 580 (1977).

THE RELATION OF THE VOID FORMATION ENERGY AND OF VOID VOLUME FROM THE STRUCTURE OF THE GLASS IN TERNARY SYSTEMS As-S(Se)-I

T.M.Mel'nichenko, V.I.Fedelesh, I.M.Jurkin, V.M.Rubish

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin, 54

Void formation (collapse) energies E_h and void volume V_h was calculated in ternary systems As-S(Se)-I. It was shown that those parameters essentially depend on structure of considered glasses, and quantity H/T_g may be characteristic of rigidity of halcogenide and halcogalogenide glasses as good as quantities E_h, V_h .