

О.П. Березнюк, І.І. Петрусь, І.Д. Олексеюк, О.В. Замуруєва, М.І. Скіпальський

Фазові рівноваги, склоутворення та оптичні властивості стекол у системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$)

Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна, post@vnu.edu.ua

У цій роботі з метою встановлення фазового стану відповідних систем було проведено фазовий аналіз, використовуючи метод X-променевої дифракції, і на основі отриманих результатів побудовано ізотермічні перерізи та визначено області склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$) при 500 К. Важливо зазначити, що по квазібінарних перерізах $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ та $\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ досліджених систем спостерігається склоутворення в повному концентраційному інтервалі. Також існують значні області склоутворення по перерізах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ (в межах 0–70 мол.% Ag_2S) та $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ (в межах 0–75 мол.% Ag_2S). Оскільки вихідні фази As_2S_3 , GeS_2 та Sb_2S_3 перебувають у склоподібному стані, вони виступають склоутворювачами. В станумовмісних системах області склоутворення значно менші порівняно з аналогічними германійвмісними, що пов'язано з природою металу, як наслідок, зміна тетраедричного оточення на октаедричне. Склоподібні матеріали можуть володіти цікавими оптичними властивостями. Тому нами проведено вимірювання спектрів оптичного поглинання за температури 300 К. За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено ширину енергетичної щільності E_g стекол квазіподвійної системи $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$. Встановлено, що при введенні до германій (IV) сульфиду сполуки As_2S_3 спостерігається зміщення краю поглинання в високоенергетичну область спектра.

Ключові слова: квазіпотрійна система, фазові рівноваги, склоутворення, оптична ширина енергетичної щільності.

Подано до редакції 17.11. 2021; прийнято до друку 24.12. 2021.

Вступ

Халькогенідні напівпровідникові стекла, отримані шляхом різкого загартування розплаву, широко застосовують у сучасній фотоніці та оптоелектроніці, зокрема, для численних цивільних, медичних та військових застосувань, включаючи волоконні ІЧ джерела, високопотужну лазерну техніку, оптичні підсилювачі, перемикачі, скануючу мікроскопію, хімічну сенсоріку, запис інформації тощо. Унікальність таких стекол пояснюється відмінними оптичними властивостями [1,2] і високою чутливістю до дії зовнішніх факторів (світлового випромінювання, температури, іонізуючої радіації, електромагнітних полів і т.п.) [3–5], що в сукупності з відносною дешевизною технологічного процесу отримання створює

привабливі умови для розробників різноманітних пристроїв.

В літературі приведено результати по дослідженню фазових рівноваг в системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ [6,7]. Зокрема, у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при 520 К встановлено існування тетраарної сполуки – $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ ($R-3m$, $a=0.38118$ нм, $c=3.9724$ нм). Виходячи з вище наведеної інформації, мета роботи – вивчення фазових рівноваг у аналогічних сульфуровмісних системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$) при 500 К, а також встановлення областей склоутворення та дослідження спектрів оптичного поглинання стекол.

I. Експериментальна частина

1.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу

Для вивчення фазових рівноваг квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$, де $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$ синтезовано 140 зразків. В ролі вихідних компонентів для синтезу сплавів досліджуваних систем нами використовувалися попередньо синтезована бінарна сполука As_2S_3 та елементарні срібло (99,99 мас.%), германій (99,9999 мас.%), олово (99,999 мас.%), сурма (99,998 мас.%) і сірка (99,997 мас.%), розраховані у стехіометричних кількостях. Компонувку вихідних речовин здійснювали з точністю до $5 \cdot 10^{-5}$ г на аналітичних терезах ВЛА-200. Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів поміщали у кварцові ампули (довжиною 60-80 мм, діаметром 8-10 мм), вакуумували до $1,33 \cdot 10^{-2}$ і запаювали. Щоб уникнути сублімації летких компонентів, що утворюються в процесі реакції синтезу, верхній кінець ампули нагрівали на 70 К вище температури зони синтезу.

Перша температурна витримка на протязі доби при 670 К забезпечувала взаємодію вільної сірки з утворенням відповідних сульфідів, наступна добова витримка при 700 К проводилась для забезпечення повного зв'язування сірки. Остаточна взаємодія вихідних компонентів досягалася при повільному нагріванні (~ 20 К/год) до 1170 К з витримкою при цій температурі протягом 48 год. Охолодження до температури гомогенізуючого відпалу при 500 К здійснювали зі швидкістю 10-20 К/год. При цій температурі проводили відпал протягом 500 годин, після чого ампули гартували у 25 %-ий розчин натрій хлориду. Одержані сплави мали темно-сірий колір з металевим блиском.

Синтез склоподібних зразків проводили подібно до синтезу полікристалічних сплавів. Максимальна температура синтезу становила 1170 К. При даній температурі зразки витримували 10 год, після чого ампули зі сплавами гартували 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.

1.2. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків проводили на основі результатів, отриманих на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK α -випромінювання, діапазон кутів 2θ в межах 10-90°, крок 0,05°, експозиція – 5 с). Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм здійснили з використанням програми Full-Prof [8]. На дифрактограмах склоподібних зразків спостерігалася характерна для аморфних речовин широка дифузона смуга – «аморфне галло», що свідчить про відсутність дальнього порядку в структурі сплаву [9].

1.3. Дослідження оптичних властивостей

Вимірювання спектрів поглинання проводилось за кімнатної температури 297 К на стандартній

заводській установці, яка складалася з монохроматора МДР-208 та датчиків сигналу (фотоприймачі на основі кремнію). При цьому виготовлялись плоско-паралельні зразки товщиною $\sim 0,1$ мм з відполірованими поверхнями оптичної якості. Для оцінки ширини забороненої зони проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання сполук. Розрахунок коефіцієнта поглинання проводився за спектрами пропускання в області краю смуги власного поглинання (КП) [10].

II. Результати та їх обговорення

2.1. Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ при 500 К

У результаті експериментальних досліджень систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$) не встановлено існування нових тернарних та тетрарних фаз, а протяжність твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук при температурі дослідження є мінімальною. Попередній аналіз зразків показав, що при 500 К усі зразки перебувають у твердому стані, оскільки, переріз проходить нижче потрійної евтектики.

Використовуючи літературні відомості щодо систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, $\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$, де $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$, та власні дослідження 140 зразка методом рентгенофазового аналізу, побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 1).

На перерізах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ відбувається кристалізація сполук з різним складом $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, що в результаті пояснює зміну термодинамічних рівноваг в квазіпотрійних системах.

2.2. Склоутворення в системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$

Використовуючи описані вище умови, проведено дослідження зі встановлення області склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$) (рис.2).

Нами встановлено, що у системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ на перерізах $\text{GeS}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ всі зразки – стекла. Склоподібними виявилися також зразки: у квазіподвійних системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ до 75 мол. % та 55 мол. % Ag_2S відповідно. Досліджено, що в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ при вибраному режимі гарту стекла не утворюються. Одержані результати добре корелюють із літературними даними [11].

В системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ спостерігаємо дві області склоутворення: одна простягається від 15 до 25 мол.% Sb_2S_3 , включаючи при цьому менше 8 мол.% Ag_2S , інша – при вмісті Sb_2S_3 65–85 мол.%, максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла, становить 3 мол. %. На перерізі $\text{SnS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ область склоутворення простягається від 78 до 100 мол.% As_2S_3 .

Величини областей склоутворення в станумовмісних системах менші порівняно з

аналогічними германійвмісними, що пов'язано з природою металу.

2.3. Оптичні властивості

На рис. 3 представлені спектральні залежності коефіцієнта поглинання світла стекол системи GeS_2-

As_2S_3 від енергії фотонів в області $h\nu \approx 1,6-2,4$ еВ. Оцінюючи коефіцієнт оптичного поглинання використано значення коефіцієнта відбивання (R) при кімнатній температурі. Зміна температури від 100 до 300 К призводить до незначних змін у R, що узгоджується з даними роботи [12].

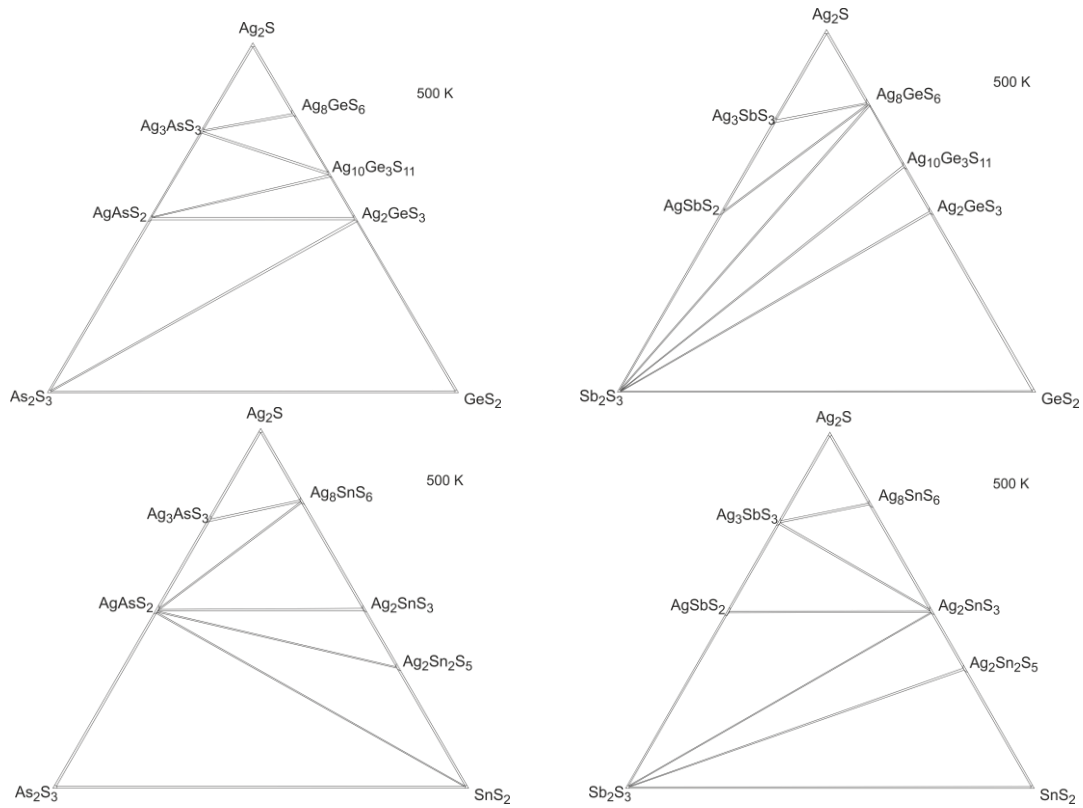


Рис. 1. Фазові рівноваги в системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ при 500 К.

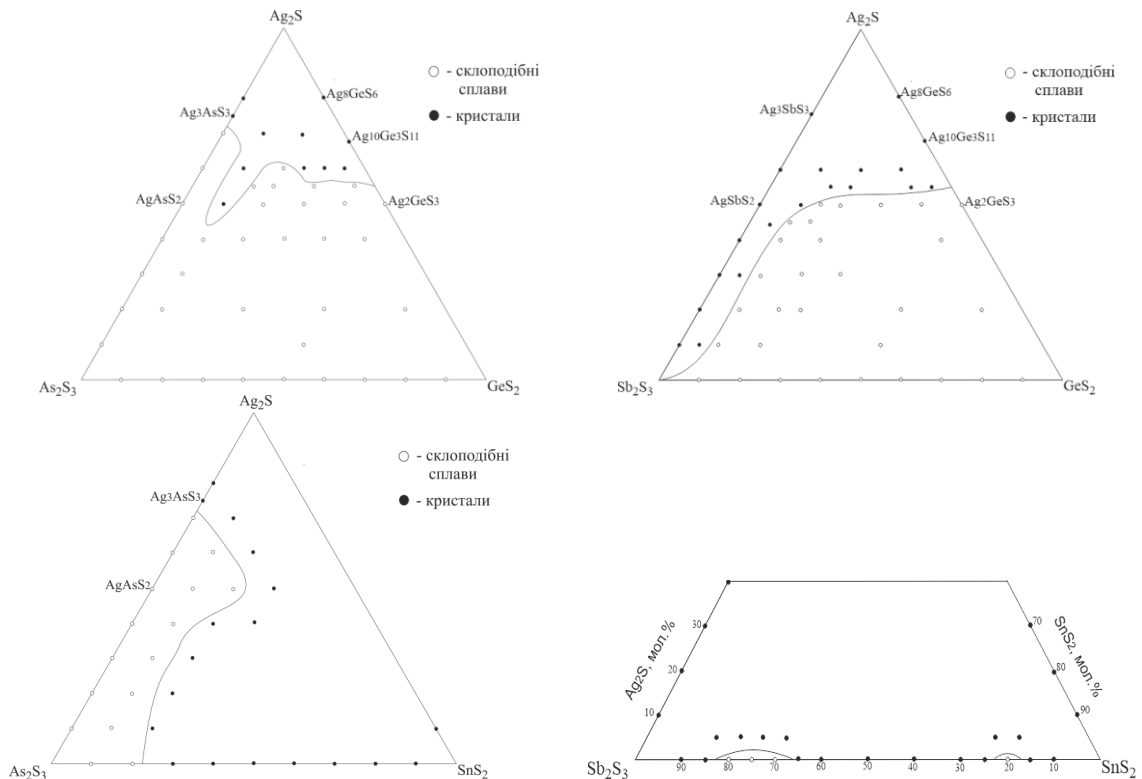


Рис. 2. Области склотворення в системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$.

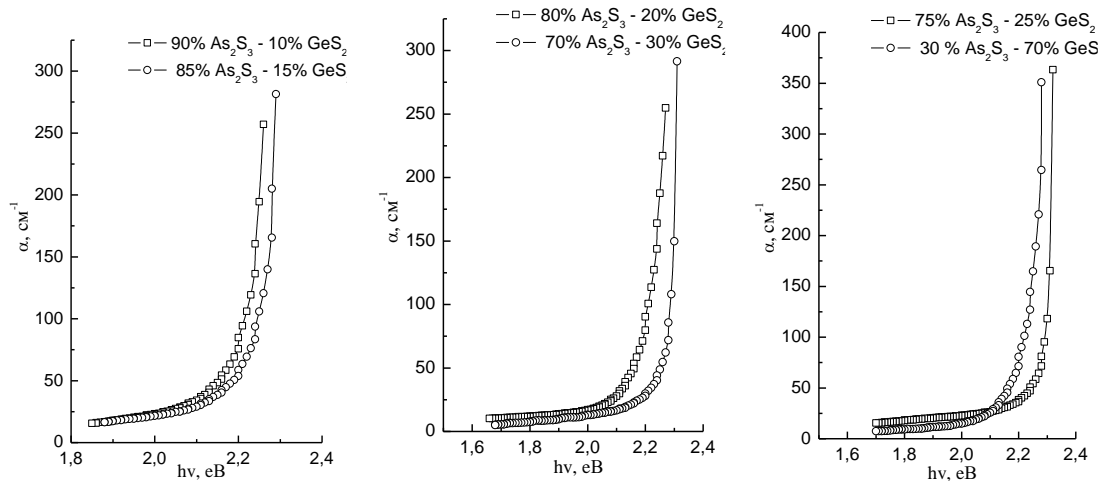


Рис. 3. Край смуги власного поглинання для стекел системи $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$, отриманий при 300 К.

За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено ширину енергетичної щілини E_g (за енергією квантів світла для яких $\alpha \approx 300 \text{ см}^{-1}$). В табл. 1 подано залежність E_g від складу склоподібних сплавів.

Таблиця 1.

Оптична ширина енергетичної щілини стекел системи $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ при $T \sim 300 \text{ К}$.

| Склад зразка, мол. % | | E_g , eV | Δ , eV |
|----------------------|-------------------------|------------|---------------|
| GeS_2 | As_2S_3 | | |
| 10 | 90 | 2,27 | 0,17 |
| 15 | 85 | 2,30 | 0,18 |
| 20 | 80 | 2,28 | 0,21 |
| 25 | 75 | 2,32 | 0,17 |
| 30 | 70 | 2,31 | 0,15 |
| 70 | 30 | 2,29 | 0,15 |

Як бачимо, значення ширини енергетичної щілини E_g для досліджуваних стекел істотно не змінюється і лежить в межах 2,27-2,32 eV. На нашу думку це пов'язано з тим, що обидві бінарні сполуки GeS_2 та As_2S_3 виступають склоутворювачами. Крім того, іони Ge^{4+} та As^{3+} мають близькі значення іонних радіусів 0,53 та 0,47 Å відповідно. Наслідком позиційного розупорядкування положення атомів некристалічних матеріалів є утворення хвостів щільності станів на краю дозволених енергетичних зон, що веде до появи експоненційної залежності коефіцієнта поглинання. Така експоненційна залежність $\alpha(h\nu)$ спостерігається зі сторони високоенергетичної ділянки спектра, що свідчить про

виконання правила Урбаха, який описує край смуги власного поглинання неупорядкованих систем. З енергетичної залежності коефіцієнта поглинання та правила Урбаха визначена характеристична енергія (Δ), що визначає ступінь розмиття краю поглинання. Параметр Δ для досліджуваних зразків 0,10-0,20 eV і узгоджується з даними робіт [13, 14].

Висновок

Таким чином, в результаті проведеного дослідження встановлено фазові рівноваги в системах $\text{Ag}_2\text{S-B}^{\text{IV}}\text{S}_2\text{-C}^{\text{V}}\text{S}_3$, де B^{IV} -Ge, Sn; C^{V} -As, Sb) при 500 К, які представлено у вигляді ізотермічних перерізів діаграм стану систем при вказаній температурі. Методом РФА встановлено області склоутворення у відповідних квазіпотрійних системах. Варто зазначити, що у системах $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2\text{-As(Sb)}_2\text{S}_3$ на перерізах $\text{GeS}_2\text{-As(Sb)}_2\text{S}_3$ всі зразки – стекла. Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів. Встановлено, що оптична ширина забороненої зони змінюється від 2,27 до 2,32 eV, що вказує на перспективність таких матеріалів, як склоподібних напівпровідників.

Березнюк О.П. – аспірантка;

Петрусь І. І. – к.х.н., ст. лаборант;

Олексеюк І. Д. – д.х.н., професор

Замуруєва О. В. – к.фіз.-мат.н., доцент;

Скіпальський М. І. – аспірант.

- [1] R. Frerichs, J. Opt. Soc. Am. 43(12), 1153 (1953), <https://doi.org/10.1364/JOSA.43.001153>.
- [2] A.V. Seddon, J. Non-Cryst. Solids 184, 44 (1995), [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00686-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00686-5).
- [3] A. Popov, J. Optoelectron. Adv. Mater. 4, 481 (2002).
- [4] K. Tanaka, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1(4), 567 (1996).
- [5] G. Parthasarathy, E.S.R. Gopal, Bull. Mater. Sci. 7(3-4), 271 (1985).
- [6] O.F. Zmiy, L.D. Gulay, T.A. Ostapyuk, O.S. Klymovych, Chem. Met. Alloys. 1, 115 (2008), <https://doi.org/10.30970/cma1.0040>.
- [7] I. D. Olekseyuk, T. A. Ostapyuk, T. V. Yuhimuk, O. F. Zmiy, Lesya Ukrainka Volyn National Univ. Sci. Bull. Chemistry Series. 29, 35 (2009).

- [8] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 2000).
- [9] V.A. Funtikov, J. Physics and Chemistry of Glass 22(3), 279 (1996).
- [10] J.I. Pankove, Dover: New York, NY, USA 35, 448 (1975).
- [11] G.Z. Vinogradova, Glass formation and phase equilibria in chalcogenide systems. Double and triple systems (Science, Moscow, 1984)
- [12] O.V. Tsisar, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, L.P. Marushko, I.D. Olekseyuk, O. V. Zamuruyeva, P. Czaja, P. Karasiński, M. El-Naggar, A.A. Albassam, G. Lakshminarayana, J. Mater Sci: Mater Electron 28, 19003 (2017), <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7854-x>.
- [13] Ya.G. Klyava, Journal of Physics of Solid 27(5), 1350 (1985).
- [14] I.A. Vaynshteyn, A.F. Zatselin, V.S. Kortov, Yu.V. Shchapova, Journal of Physics of Solid 42(2), 224 (2000).

O.P. Bereznyuk, I.I. Petrus, I.D. Olekseyuk, O.V. Zamuruieva, M.I. Skipalskyi

Phase equilibria, glass formation and optical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ systems ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$)

Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli Ave., Lutsk, 43025, Ukraine, post@vnu.edu.ua

Phase equilibria of the quasi-ternary systems $\text{Ag}_2\text{S}-\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2-\text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}}-\text{As, Sb}$) were investigated using phase analysis based on XRD. Isothermal sections at 500 K and glass formation regions in the respective systems were determined. The quasi-binary sections $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ and $\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ of the studied systems exhibit glass formation in the entire concentration range. Large glass formation regions were also found at the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ (0–55 mol.% Ag_2S) and $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ (0–75 mol.% Ag_2S) sections. As the starting compounds As_2S_3 , GeS_2 and Sb_2S_3 are in the glassy state, they act as the glass-forming agents in the quasi-ternary systems. Glass formation regions in the tin-containing systems are significantly smaller than the analogous germanium-containing ones which is due to metal nature resulting in the change from tetrahedral to octahedral surrounding. Glassy materials may possess interesting optical properties, therefore optical absorption spectra at 300 K were measured. Bandgap energy E_g of the glasses of the quasi-binary system $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ was estimated from the data on the spectral distribution of the absorption coefficient at the fundamental absorption edge. It was found that the addition of As_2S_3 to germanium (IV) sulfide results in shifting the absorption edge to higher energies.

Keywords: quasi-ternary system, phase equilibria, glass formation, optical bandgap energy.