

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ASS-ERS

Гасанова Дуния Талех

¹Бакинский Государственный Университет

Аннотация. С целью определения области стеклообразования между соединениями AsS и ErS исследованы методами физико-химического анализа: дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА), а также путем измерения микротвердости и плотности. Эвтектический состав между соединениями AsS и ErS составляет 10 мол. % ErS и температура 280°C. При скорости охлаждения $v=102$ град/мин область стеклования на основе AsS достигает 10 мол. % ErS. Исследованы некоторые физико-химические свойства сплавов из области стеклообразования. Область гомогенности на основе AsS достигает до 1,5 мол. % ErS.

Abstract. In order to determine the region of glass formation between the AsS and ErS compounds, we studied the methods of physicochemical analysis: differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural (MCA), as well as by measuring microhardness and density. The eutectic composition between the AsS and ErS compounds is 10 mol. % ErS and temperature 280°C. At a cooling rate $v = 102$ K / min, the glass transition region based on AsS reaches 10 mol. % ErS. Some physicochemical properties of alloys from the region of glass formation have been investigated. The area of homogeneity based on AsS reaches up to 1.5 mol. % ErS.

Key words: phase, glass, microhardness, liquidus, crystal system.

Ключевые слова: фаза, стекло, микротвердость, ликвидус, сингония.

Введение

Стеклообразные полупроводники, халькогениды мышьяка и сплавы на их основе в качестве светочувствительных материалов широко используются в электронной технике, радиотехнике, ИК-оптике, цветном телевидении [1-8]. В настоящее время светочувствительные волокна на основе халькогенидов мышьяка As_2S_3 , As_2Se_3 используются в микроэлектронике [9-14].

Данная работа посвящена исследованию системы AsS-ErS, с целью получения новых стеклообразных полупроводниковых фаз сложного состава заданными свойствами.

По данным соединение AsS плавится конгруэнтно при 318°C и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a=9,32$; $b=13,546$; $c=6,585$ Å [22].

Соединение ErS плавится конгруэнтно при 2180°C и кристаллизуется типа NaCl в кубической сингонии с параметрами решетки: $a=5,424$ Å, пр.гр. Fm3m, плотность $d_{\text{пикн.}}=6,75$ г/см³, $d_{\text{рент.}}=7,10$ г/см³ [23].

Экспериментальная часть

Для определения области стеклообразования в системе AsS-ErS синтезированы сплавы в интервале концентраций 0-30 мол. % ErS. Сплавы синтезированы из компонентов AsS и ErS в вакуированных кварцевых ампулах в интервале температур 500-900°C. Сплавы системы в области концентраций 0-30 мол. % ErS при охлаждении со скоростью $v=102$ град/мин получают в стеклообразном и стеклокристаллическом виде. Для кристаллизации стеклообразных сплавов проводили длительный изотермический отжиг при 230°C в течение 750 ч.

Далее сплавы AsS-ErS были исследованы методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности.

Дифференциально-термический анализ сплавов системы проводили на приборе «ТЕРМОСКАН-2» со скоростью нагревания 5 град/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском приборе модели D2 PELASER с использованием SiK_{α} -излучения, с Ni-фильтром. МСА сплавов системы исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 и МИН-8. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава 10 мл NaOH+5 мл H₂O₂=1:1 время травления 15-20 с. Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,10 Н. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Результаты и их обсуждение

ДТА литых образцов системы AsS-ErS в интервале концентраций 0-30 мол. % ErS показал, что на термограммах этих сплавов присутствуют эффекты температуры стеклования T_g . После отжига на термограммах тех же сплавов системы исчезают температура размягчения. МСА сплавов системы показало, что в области концентраций 0-10 мол. % ErS образцы стеклообразные. Сплавы в пределах 10-25 мол. % ErS представляет собой стеклокристаллическими. Физико-химическое исследование сплавов системы проводили до и после отжига. В результате микродиаграмма системы AsS-ErS построена в диапазоне 0-30 мол. % ErS (рис.1).

Микроструктуры сплавов системы AsS-ErS показывают, что сплавы вблизи AsS существуют однофазные сплавы, остальные двухфазные. В системе на основе AsS твердые растворы достигают до 1,5 мол. % ErS.

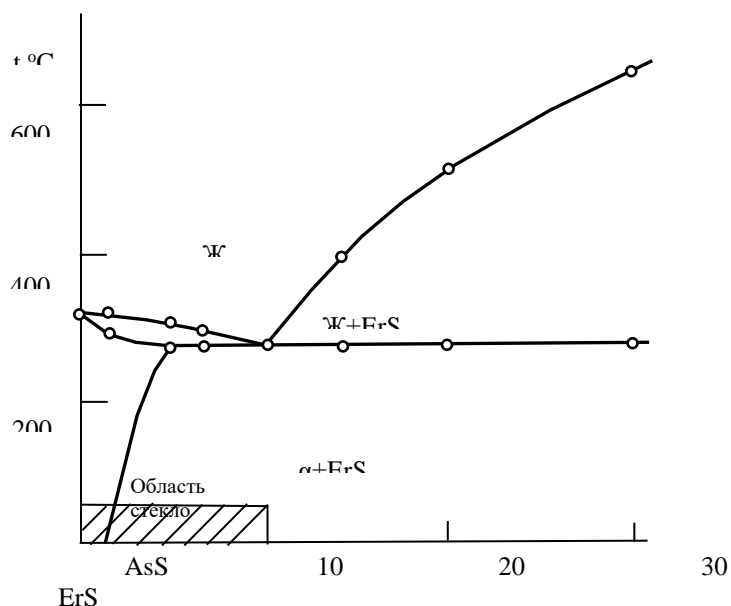


Рис.1. Микродиаграмма системы AsS-ErS.

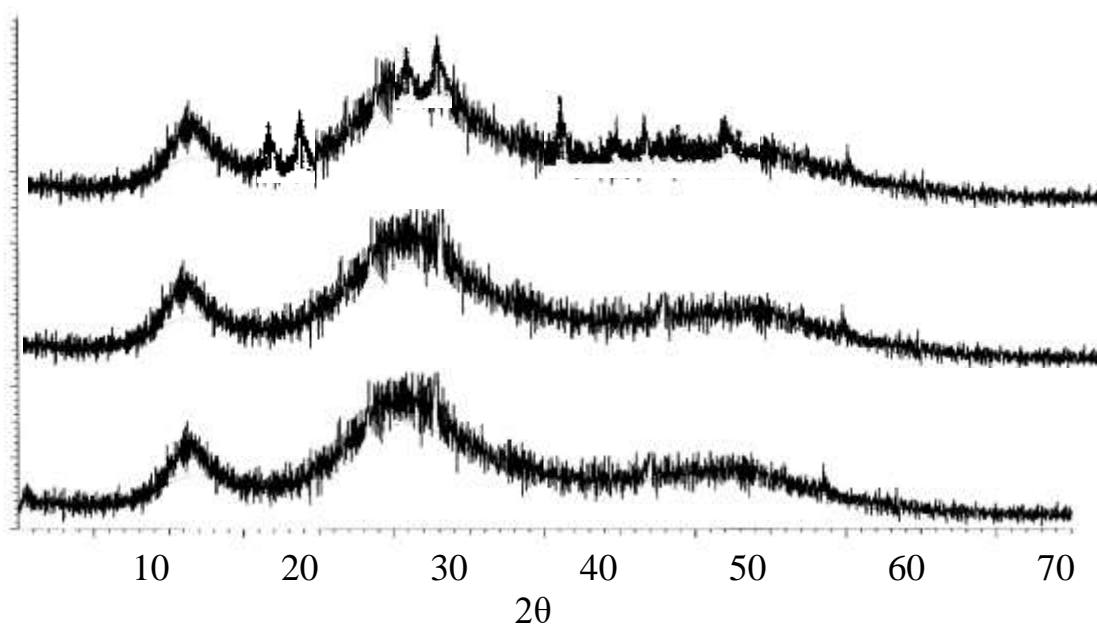


Рис.2. Дифрактограммы сплавов системы AsS-ErS.
1-5, 2-10, 3-25, 4- 50, 5-70, 6-100 мол. % ErS.

С целью уточнения области стеклообразования в системе AsS-ErS проводили РФА до и после отжига. Установлено, что до отжига на дифрактограммах сплавов в области концентраций 0-30 мол. % ErS не обнаружены сильные дифракционные максимумы, а после отжига появляются интенсивные дифракционные максимумы (рис.2). Учитывая раковистый излом, присутствие термических эффектов температур размягчения на термограммах, отсутствие дифракционных максимумов на дифрактограммах, можно судить о стеклах.

Проведен рентгеноструктурный анализ сплавов, содержащих 5, 10 и 25 мол. % ErS (рис. 2). Сплавы, содержащие 5, 10 мол. % ErS, получены в стекловидном виде. На дифрактограмме сплава 25 мол. % ErS наблюдается существенно дифракционные линии (рис.2).

Табл. 1.

Некоторые физико-химические свойства сплавов системы AsS-ErS

Состав, мол. %		Термические эффекты, t, °C			Микротвердость, МПа	Плотность, q/sm ³	Результаты МСА
AsS	ErS	T _{гст.}	T _{кр.}	T _{пл.}			
100	0	170	230	315	1350	3,35	Стекло
97	3	175	235	310	1380	3,40	—
95	5	175	245	305	1390	3,50	—
90	10	180	250	280	1440	3,68	—
85	15	185	260	400	1440	3,86	—
80	20	185	277	500	1440	4,04	—
70	30	190	280	740	1440	4,36	Стекло-кристалл

Некоторые макроскопические параметры сплавов системы AsS-ErS до и после отжига приведены в тавл.1 и 2. В табл.1 приведены данные температуры размягчения (T_г), температуры кристаллизаций (T_{кр.}) и плавления (T_{пл.}) стеклообразных сплавов. При определении микротвердости и плотности до отжига микротвердость составила (1350-1440) МПа, а плотность изменяется в пределах (2,35-4,28) (табл.1).

Некоторые физико-химические данные после отжига сплавов системы AsS-ErS в пределах 0-30 мол. % ErS приведены в табл.2. Полученные данные показывают, что значение микротвердости стекол выше, чем микротвердость соответствующих им кристаллов. Значение плотности для стекол, наоборот, меньше чем для соответствующих им кристаллов (табл.1,2).

Табл. 2.

Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы AsS-ErS после отжига (кристаллические)

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Микротвердость фаз, МПа	
AsS	ErS			α	II фаза
				P=0,1 Н	
100	0,0	315	3,52	660	-
97	3,0	310	3,57	770	-
95	5,0	280,305	3,68	810	-
90	10	280	3,84	Эвтект.	-
85	15	280,400	3,99	-	-
80	20	280,500	4,17	-	2000
70	30	280,740	4,48	-	2000

Заключение

Методами физико-химического анализа изучено взаимодействие между соединениями AsS и ErS, была построена Т-х фазовая диаграмма AsS-ErS. Соединения AsS и ErS образует эвтектику, состоящую из 10 мол. % ErS и температура 280°C. В системе области стеклообразование на основе AsS достигает 10 мол. % ErS. Для сплавов из области стекла были изучены некоторые физико-химические свойства. Растворимость на основе AsS достигает до 1,5 мол. % ErS, а на основе ErS растворимость практически не установлены.

Список литературы

1. Lovu M., Shutov S., Rebeja S., Colomeyco E., Popescu M. Effect of metal additives on photodarkening kinetics in amorphous As₂Se₃ films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2000. V. 2, Issue: 1. P. 53-58.
2. Andriesh A.M., Verlan V. I. Donor- and acceptor-like center revealing by Photoconductivity of amorphous thin As₂Se₃ films // Journal of Optoelectronic and Advanced Materials. 2001. Vol. 3. No. 2, June. P. 455-458.
3. Dinesh Chandra SATII, Rajendra KUMAR, Ram Mohan MEHRA Influence of Thickness Oil Optical Properties of a: As₂Se₃ Thin Films // Turk. J. Phys, 2006. V.30. P.519- 527.
4. Hari P., Cheneya C., Luepkea G., Singha S., Tolka N., Sanghera J.S., Aggarwal D.. Wavelength selective materials modification of bulk As₂S₃ and As₂Se₃ by free electron laser irradiation // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. V. 270. P. 265-268.
5. Jun J. Li Drabold. D. A.. Atomistic comparison between stoichiometric and nonstoichiometric glasses: The cases of As₂Se₃ and As₄Se₄ // Phys. Rev. 2001. V. 64. P. 104206-104213.
6. Seema Kandpal, Kushwaha R. P. S.. Photoacoustic spectroscopy of thin films of As₂S₃, As₂Se₃ and GeSe₂ // Indian Academy of Sciences. PRAM ANA journal of physics. 2007. V. 69. No. 3. P. 481-484.
7. Бабаев А. А., Мурадов Р., Султанов С. Б., Асхабов А. М.. Влияние условий получения на оптические и фотолуминесцентные свойства стеклообразных As₂S₃ // Неорганические материалы. 2008. № 11. Т. 44. С. 1187-1201.
8. Любин В.М., Коломиец В.Т. Электрические и фотоэлектрические свойства слоев селенида мышьяка //

ФТТ. 1962. Т. 4. № 2. С. 401-406.

9. Kim B.Y., Blake J.N., Engan H.E., Shaw H.J. All-fiber acousto-optic frequency shifter // Opt. Lett. 1986. V. 11. P. 389-391.

10. Lee S.S., Kim H.S., Hwang I.K., Yun S.H. Highly-efficient broadband acoustic transducer for all-fiber acousto-optic devices // Electron. Lett. 2003. V. 39. P. 1309-1310.

11. Engan H.E. Acousto-optic coupling in optical Fibers // IEEE Ultrasonics Symposium. 2000. V.1. P. 625-629.

12. Diez A., Birks T.A., Reeves W.H., Mangan B.J., St P. Russell J. Excitation of cladding modes in photonic crystal fibers by flexural acoustic waves // Optics Lett. 2000. V. 25. P. 1499-1501.

13. Claytor T.N., Sladek R.J. Ultrasonic velocities in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 between 1.5 and 296 K. // Phys. Rev. 1978. B. 18. P. 5842-5850.

14. Pudo D., Mägi E.C., Eggleton B.J., Long-period gratings in Chalcogenide fibers // Opt. Express 2006 V.14. P. 3763-3766.

15. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // Physical review. 1962. V. 127. P. 750-761.

16. Никифоров В. Н., Морозкин А. В., Ирхин В. Ю. Термоэлектрические свойства редкоземельных сплавов // Физика металлов и материаловедение 2013. Т. 114. № 8. С.711-720.

17. Кудреватых Н. В., Волегов А. С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений -Екатеринбург Издательство Уральского университета 2015. 196 с.

18. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. Т. 7. С. 555-571.

19. Вонсовский С. В. Магнетизм. М. : Наука, 1971. 1032 с.

20. Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М. : Наука. 1980. 240 с.

21. Карапетян Г.О., Лунтер С.Г. Люминесценция стекол, активированных тербием // Журнал прикладной спектроскопии. 1966. Т. V. Вып. 3. С. 310-315.

22. Хворостенко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии, Физические и химические свойства твердого тела”. 1972. 93 с.

23. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3т: Т.3 // Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 439 с.