

УДК 54-161.6(546.49+546.19+546.22)

І. Д. Алексеюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Л. В. Піскач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Г. П. Горгут – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Т. Л. Климук – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Будова і властивості стекол системи Hg–As–S

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Шляхом накладання проекції поверхні ліквідуса системи Hg–As–S на область склоутворення в ній, виявлено вплив послідовності формування структурних одиниць на властивості та будову стекол.

Ключові слова: область склоутворення, проекція поверхні ліквідуса, властивості і будова стекол.

Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Піскач Л. В., Горгут Г. П., Климук Т. Л. Структура и свойства стекол системы Hg–As–S. Наложением проекции поверхности ликвидуса системы Hg–As–S на область стеклообразования в ней, обнаружено влияние последовательности формирования структурных единиц на свойства и строение стекол.

Ключевые слова: область стеклообразования, проекция поверхности ликвидуса, свойства и строение стекол.

Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Piskach L. V., Gorgut G. P., Klymuk T. L. Structure and Properties of the Glasses in the Hg–As–S System. The influence of the order of the formation of the structural units on the properties and the structure of the glasses of the Hg–As–S system was determined by overlaying the liquidus surface projection of the system onto its glass-formation region.

Key words: glass-formation region, liquidus surface projection, properties and structure of the glasses.

Постановка наукової проблеми. Розгляд будови системи Hg–As–S та області склоутворення в ній є корисним, оскільки підтверджує ортодоксальну тезу про відповідність і взаємозв'язок між структурою стекол і діаграмою стану. В той же час, виявлено вплив послідовності формування структурних одиниць на властивості та будову стекол, які входять у систему, що розглядається. У цьому плані кожна з ділянок області склоутворення, які визначені триангуляцією потрійної системи і відрізняються кількістю та якістю гранично можливих структурних одиниць, поділяється на підділянки моноваріантними кривими і променями кристалізації, що з'єднують компоненти, поля первинної кристалізації яких входить в область склоутворення, із неваріантними точками потрійних евтектик. Схематично це показано на рис. 1. Як видно з рисунка, доцільно розглядати частину потрійної системи HgS–As–S, оскільки область склоутворення охоплює поля первинної кристалізації тільки цих компонентів і переріз HgS–As є квазіподвійним. У свою чергу, ця частина потрійної системи триангулюється квазіподвійними перерізами HgS–As₂S₃ і HgS–As₂S₂ на три підсистеми: HgS–As₂S₃–S, HgS–As₂S₃–As₂S₂ і HgS–As₂S₂–As. Отже, область склоутворення поділяється на ряд ділянок, які відрізняються будовою структурних одиниць стекол і їхньою кількістю. При переході від однієї ділянки до іншої, властивості стекол повинні змінюватися різкіше, ніж при зміні їхнього складу в межах однієї ділянки.

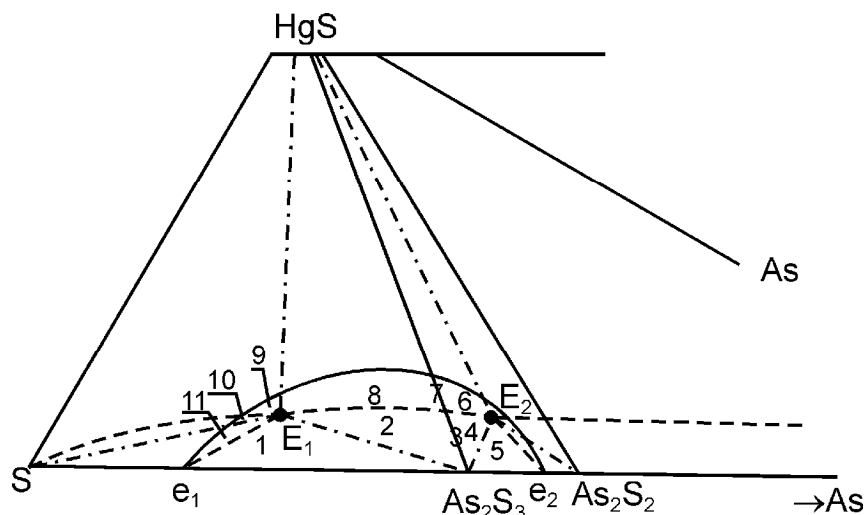


Рис. 1. Схематична діаграма областей склоутворення потрійної системи HgS-As-S (--- моноваріантні криві; — область склоутворення і квазіподвійні перерізи; - · - · - промені кристалізації)

З метою з'ясування реальної будови стекол, проведено їх дослідження, методами ІЧ-, КР-спектроскопії, рентгенівських фотоелектронних спектрів, показника заломлення та лінійного розширення.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. У роботах [1; 2] досліджено оптичні параметри і структурні характеристики стекол системи Hg-As-S поблизу складів $\text{As}_2\text{S}_{3,4}$, які знаходяться біля моноваріантної кривої, що розділяє поля первинної кристалізації As_2S_3 і S . Порівняння ІЧ- та КР-спектрів цих стекол зі спектрами кристалічної та аморфної сірки (рис. 2) дає підстави вважати, що інтенсивні смуги при 165 , 225 і 476 см^{-1} зумовлені наявністю в них структурних одиниць сірки у формі кільцевих молекул S_8 . Смуги слабкої інтенсивності 445 і 410 см^{-1} за своїм частотним розташуванням і формою наближені до тих, що спостерігаються у спектрі ланцюгової сірки. Дані, отримані з будови сірки, узгоджуються з роботами [3; 4]. Інтенсивна і з великою півшириною смуга у КР-спектрі при 345 см^{-1} і дві слабких смуги близько 318 і 375 см^{-1} відображають різницю довжин міжатомних зв'язків у пірамідах $\text{AsS}_{3/2}$ [3]. Три зазначені смуги, за своїм розташуванням, корелюють із коливальними смугами довгохвильового ІЧ-спектра склоподібного As_2S_3 [5]. Певну інформацію про будову цієї ділянки стекол отримано з довгохвильових ІЧ-спектрів (рис. 2а). Для колювання атомів у сірці характерні дві чіткі смуги поглинання при 240 і 180 см^{-1} ; для сплаву $\text{Hg}_{0,5}\text{As}_{16}\text{S}_{83,5}$ характерні, по-перше, ті ж смуги поглинання, що й для сірки з істотно меншою інтенсивністю й розмитістю, а також високочастотна, сильно розмита смуга, із мінімумом близько 315 см^{-1} , яка відповідає за поглинання атомів у тригональних пірамідах $\text{AsS}_{3/2}$. У міру віддалення від моноваріантної кривої (сплав $\text{Hg}_{0,2}\text{As}_{22,2}\text{S}_{77,6}$), смуги поглинання, характерні для сірки, проявляються у вигляді невеликих перегинів, а смуга, характерна для As_2S_3 , істотно збільшується. Інших структурних угруповань (Hg-S , Hg-As) у цій області складів методами коливальної спектроскопії не фіксується. У зв'язку з цим, користувалися дослідженням рентгенівських фотоелектронних спектрів валентних і остовних електронів компонентів і стекол даної системи [6; 7] (рис. 3). На рис. 3, крім спектра скла розглянутої вище ділянки області склоутворення (крива б), наведено спектри стекол, які перебувають в іншій ділянці області склоутворення (криві 2–5), і спектр кіноварі (крива 1), що створює наочність при аналізі структури стекол у плані формування в них структурних одиниць із участю Меркурію. Загальна характеристика спектрів стекол така: в області спектра з низькими значеннями енергій чітко бачимо два максимуми, які розташовані біля стелі валентної зони, максимум в області спектра з високим значенням енергії розташований на дні валентної зони і два максимуми – у проміжній області енергій (9–12 еВ). Зі зміною складу стекол відбувається істотна трансформація форми спектрів. Для сплавів з області склоутворення, промені кристалізації яких впираються в моноваріантну криву, що розділяє поля первинної кристалізації As_2S_3 і S , інтенсивність максимумів у стелі валентної зони велика, порівняно з інтенсивністю максимумів у сплавах, які перебувають у проміжній області енергій (ці сплави представлені склом складу $\text{Hg}_{0,2}\text{As}_{19,6}\text{S}_{80,2}$, крива б). При переході в іншу ділянку області склоутворення, яка знаходиться на квазіподвійному перерізі $\text{As}_2\text{S}_3\text{-HgS}$, відбувається значна зміна характеру спектра (ці сплави представлені склом складу $\text{Hg}_{0,5}\text{As}_{39,65}\text{S}_{59,85}$, крива 5). Порівнюючи криві 5 і 6, бачимо, що відносна інтенсивність максимумів

біля стелі валентної зони й у проміжній області енергій, а також енергетична відстань між ними помітно змінюються. Решта склоподібних зразків перерізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Hg}$ знову відрізняються і відносною інтенсивністю розглянутих максимумів, і їхнім енергетичним розташуванням, хоча останньою характеристикою досить незначно. Ці дані узгоджуються з їхнім розташуванням у певних ділянках області склоутворення. Так, сплав $\text{Hg}_2\text{As}_{39,3}\text{S}_{58,7}$ (крива 4) потрапляє в ділянку області склоутворення, обмежену квазіподвійним перерізом $\text{As}_2\text{S}_3\text{-HgS}$, моноваріантною кривою, що розділяє поля первинної кристалізації As_2S_3 і HgS , променем кристалізації, який іде від As_2S_3 до точки потрійної евтектики ($\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HgS} + \text{As}_2\text{S}_2$), причому знаходиться поблизу моноваріантної кривої. Сплав складу $\text{Hg}_5\text{As}_{38}\text{S}_{57}$ (крива 3) перебуває в ділянці, обмеженій тією ж самою моноваріантною кривою, квазіподвійним перерізом і променем кристалізації, який іде від HgS до точки потрійної евтектики ($\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HgS} + \text{As}_2\text{S}_2$). Сплав $\text{Hg}_{10}\text{As}_{36}\text{S}_{54}$ (крива 2) перебуває за межами області склоутворення, але характер процесів формування структурних одиниць у ньому аналогічний до попереднього. Отже, для всіх трьох останніх сплавів характерні одні й ті ж структурні одиниці, але порядок їхнього формування різний. У сплаві $\text{Hg}_2\text{As}_{39,3}\text{S}_{58,7}$ структурні одиниці формуються в такій послідовності: As_2S_3 , HgS , As_2S_2 ; у двох останніх – HgS , As_2S_3 , As_2S_2 . Крім того, вони відрізняються й концентрацією структурних одиниць, що досить чітко відображається на розглянутих спектрах. Для з'ясування природи максимумів, отриманих на фотоелектронних спектрах стекел, на тому ж рисунку зображені спектри кіноварі (крива 1), арсену у кристалічному (крива 9) й аморфному (крива 10) станах і рентгенівські емісійні K_β (крива 7), $L_{II, III}$ – (крива 8) спектри сірки (на рис. 3 поєднання K_β і $L_{II, III}$ – емісійних спектрів сірки в єдиній енергетичній шкалі виконане за енергією $K_{\alpha 1, 2}$ лінії сірки). Зіставляючи рентгенівські фотоелектронні спектри стекел зі спектрами кіноварі в області енергій 9–12 еВ, можна прийти до висновку, що розглянуті максимуми зумовлені спін-орбітальним розщепленням $5d$ підрівня електронів Меркурію. Звертає на себе увагу зміна відносної інтенсивності цих максимумів при переході від однієї ділянки області склоутворення в іншу, що свідчить про зміну числа заповнення електронних станів інтенсивності фотоелектронних ліній, які відповідають підрівням $5d_{3/2}$, $5d_{5/2}$ електронів Меркурію. На цій основі можна стверджувати, що характер взаємодії ртуті із матрицею скла в різних ділянках області склоутворення є різним. У сплавах, складу яких перебувають в області первинної кристалізації меркурій(II) сульфід, її структурна одиниця виявляється чітко, причому максимум в області низьких енергій є більш інтенсивним, ніж в області високих енергій, аналогічно, як у кіноварі. У сплавах із області первинної кристалізації As_2S_3 спостерігається зменшення спін-орбітального розщеплення $5d_{3/2}$ і $5d_{5/2}$ – підрівнів електронів Меркурію, максимум в області високих енергій стає більш інтенсивним, порівняно з областю низьких енергій, окрім того, обидва вони зсуваються в область спектра високих енергій, що свідчить про дестабілізацію структурних одиниць HgS . Максимуми на спектрі арсену, що перебувають у тій же області енергій, поступаються за інтенсивністю максимумам ртуті, проте якщо вони і вносять певний вклад в інтенсивність максимумів на спектрах стекел, то жодною мірою не впливають на зміну відносної інтенсивності високо- і низькоенергетичного максимумів. Відносна інтенсивність максимумів біля стелі валентної зони й енергетична відстань між ними визначається, в основному, вмістом у склі Сульфуру та Арсену, що видно з енергетичного положення максимумів парціальної густини станів p -електронів Сульфуру та Арсену (криві 7, 9, 10). Крім того, можна припускати, що для стекел найпомітніший вклад в утворення зв'язків вносять p -електрони Сульфуру та Арсену, оскільки максимуми локальної густини їхніх s -електронів перебувають в області високих енергій, тобто розташовані на дні валентної зони (криві 8, 10). Таким чином, результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджують описаний вище характер формування структурних одиниць, свідчать про наявність кількох ділянок в області склоутворення, які відрізняються і будовою структурних одиниць, і порядком їх формування, відповідно до чого змінюється хімічний стан атомів у стеклах, особливо виразно це бачимо на атомах Меркурію в області склоутворення.

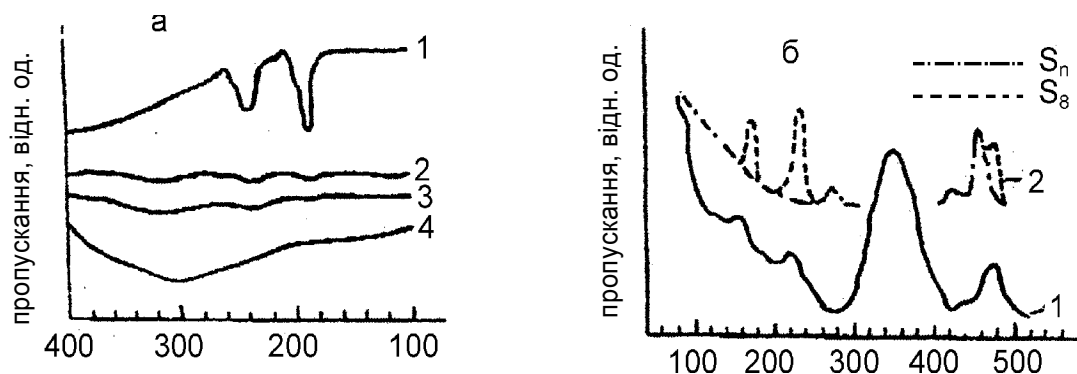


Рис. 2. ІЧ – (а) сірки (1), $Hg_{0,5}As_{16}S_{83,5}$ (2), $Hg_{0,2}As_{22,2}S_{77,6}$ (3), As_2S_3 (4) і КР – спектри (б) $Hg_{0,2}As_{22,2}S_{77,6}$ (1), сірки (2)

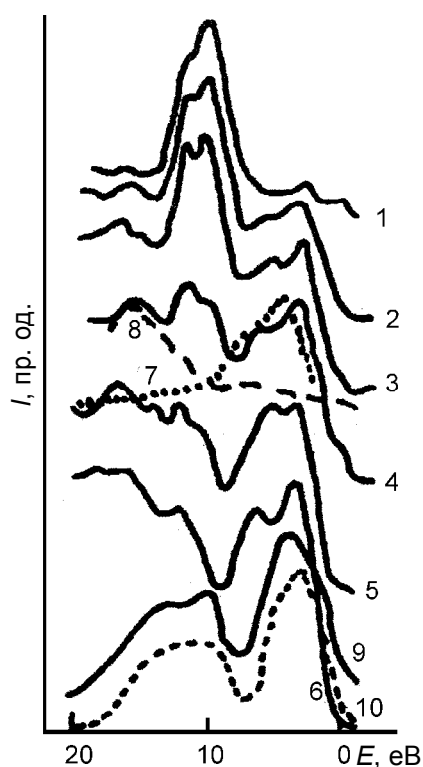


Рис. 3. Рентгенівські фотоелектронні спектри валентних електронів кінварі (α – HgS) (1), стекол $Hg_{10}As_{36}S_{54}$ (2), $Hg_5As_{38}S_{57}$ (3), $Hg_2As_{39,3}S_{58,7}$ (4), $Hg_{0,5}As_{39,65}S_{59,85}$ (5), $Hg_{0,2}As_{19,6}S_{80,2}$ (6), Арсену у кристалічному (9) й аморфному (10) станах та рентгенівські емісійні K_{β} – (7), $L_{II, III}$ – (8) спектри Сульфуру у склі $Hg_2As_{39,3}S_{58,7}$

Про будову стекол, що перебувають на ділянці області склоутворення, через склади яких промені кристалізації потрапляють на моноваріантну криву, що розділяє поля первинної кристалізації As_2S_3 , As_2S_2 , можна досить повно судити з ІЧ-спектрів цих сплавів (рис. 4). Як бачимо, при переході від As_2S_3 до сплаву $Hg_{0,5}As_{43}S_{56,5}$, в ІЧ-спектрах з'являються досить інтенсивні смуги поглинання при 345, 375 cm^{-1} і ряд дрібних смуг в області частот 160–220 cm^{-1} . Водночас інтенсивність смуги поглинання при ≈ 315 cm^{-1} зменшується. Подальше підвищення вмісту Арсену (сплав $Hg_{0,5}As_{44,5}S_{55}$) приводить до зміни відносної інтенсивності низько- й височастотних смуг, які характеризують зв'язки у структурних одиницях As_2S_2 (крива 3, рис. 4). Слід відзначити, що в область склоутворення поле первинної кристалізації As_2S_2 не входить. Отже, його структурні одиниці в розплаві є досить стійкими утвореннями.

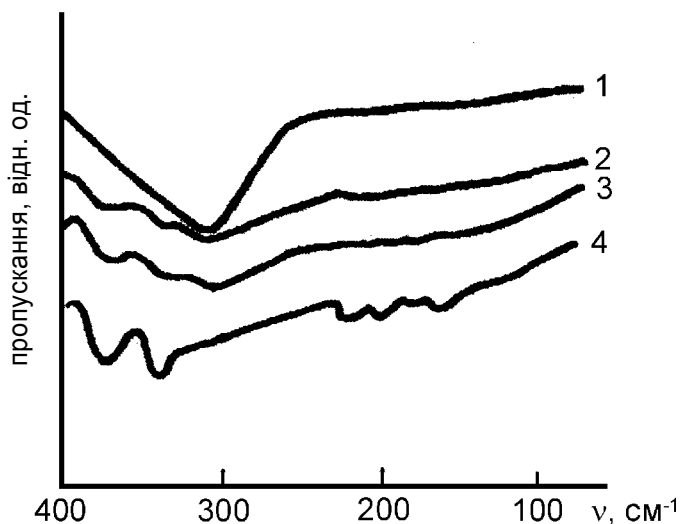


Рис. 4. ІЧ-спектри As_2S_3 (1), $Hg_{0,5}As_{43}S_{56,5}$ (2), $Hg_{0,5}As_{44,5}S_{55}$ (3), As_2S_2 (4)

Проводячи аналіз будови стекол системи Hg–As–S на основі “квазіевтектичної” моделі за даними рентгенографічних та ІЧ-спектроскопічних досліджень, авторами [5] доведено відсутність зв’язків Hg–As і Hg–Hg у склі складу $Hg_5As_{38}S_{57}$ (переріз As_2S_3 –Hg), що узгоджується з характером взаємодії. У той же час, для розрахунку площі під першим максимумом кривої радіального розподілу атомів (КРПА) вони використовують угруповання атомів HgS, As_2S_3 і As, що не відповідає дійсності. Сплав, що розглядається, перебуває в частковій потрійній підсистемі HgS– As_2S_3 – As_2S_2 , і в ньому можуть існувати тільки угруповання атомів бінарних сполук, які складають цю підсистему. У зв’язку із цією неточністю, авторами [5] отримані істотні розбіжності між розрахованою (1,72) і експериментальною (2,0) площею під першим максимумом КРПА для цієї моделі. ІЧ-спектр пропускання цього скла має смугу поглинання при 310 см^{-1} , характерну для As_2S_3 , слабкі смуги при 345 , 375 см^{-1} , характерні для As_2S_2 , і затягнутий перегин в області 210 – 250 см^{-1} , який свідчить про наявність міжатомних зв’язків Hg–S. Ці дані узгоджуються з результатами досліджень рентгенівських фотоелектронних спектрів.

Розглянемо дисперсію показника заломлення стекол системи Hg–As–S (рис. 5). У межах вивченої області склоутворення величина показника заломлення при $\nu = 5000\text{ см}^{-1}$ нелінійно змінюється від 2,3 до 2,56 зі збільшенням вмісту Меркурію [2]. Особливо наочно це бачимо для стекол 1, 2, 4, (рис. 5), які за складом суттєво не відрізняються. Цей факт підтверджує складну будову області склоутворення (рис. 1). Дійсно, скло 1 (рис. 5) за своїм складом потрапляє на ділянку 1 (рис. 1; As_2S_3 , S, HgS), скло 2 (рис. 5) за своїм складом перебуває на межі ділянок 1 (рис. 1; As_2S_3 , S, HgS) і 2 (рис. 1; As_2S_3 , HgS, S), а скло 4 (рис. 5) – у ділянці 8 (рис. 1; HgS, As_2S_3 , S). Порядок формування структурних одиниць при переході стекол 1, 2 до скла 4 різний, що й більш істотно впливає на зміну величини показника заломлення. Скло 3 (рис. 5) за своїм складом потрапляє в ділянку 7 (рис. 1; HgS, As_2S_3) і відрізняється від скла 4 (рис. 5) (рис. 1; HgS, As_2S_3 , S) за складом досить істотно, водночас показник його заломлення значно не змінюється, що свідчить про однаковий характер формування перших двох структурних одиниць.

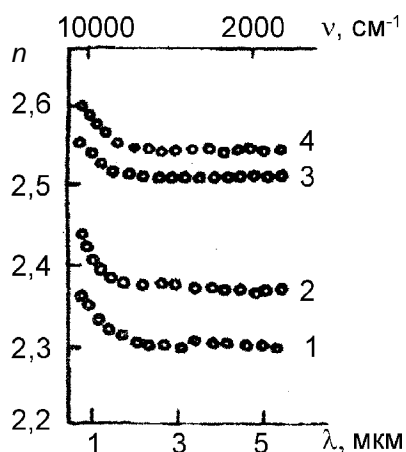


Рис. 5. Дисперсія показника заломлення стекел $Hg_{0,6}As_{21,1}S_{78,3}$ (1), $Hg_2As_{17,3}S_{80,7}$ (2), $Hg_3As_{37,5}S_{59,5}$ (3), $Hg_{5,3}As_{22,7}S_{72}$ (4)

На рисунку 6 наведено температурну залежність коефіцієнта лінійного розширення стекел системи Hg–As–S, що перебувають близько складу AsS_4 . Характер кривих для перших двох стекел (рис. 6 а, б) аналогічний, що свідчить про їх розташування на одній ділянці області склоутворення. При переході до двох інших стекел (рис. 6 в, г) характер кривих змінюється, що пов'язано з їхнім перебуванням в іншій ділянці області склоутворення.

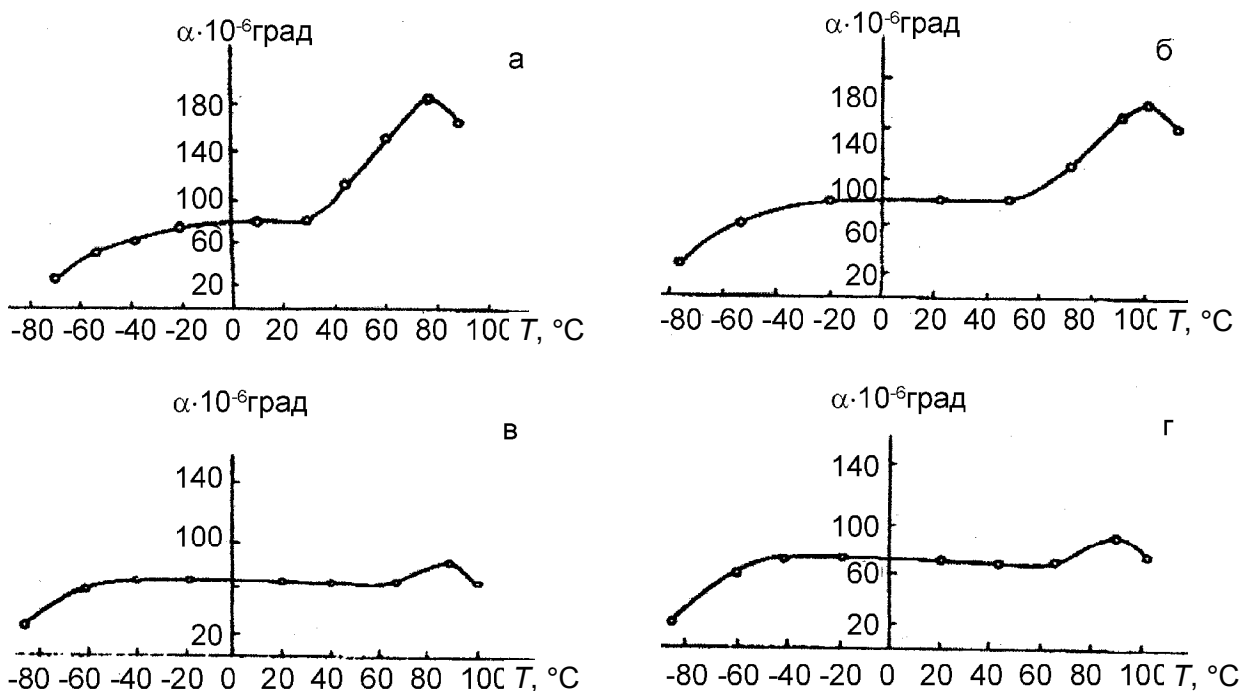


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта лінійного розширення для стекел $Hg_{0,1}As_{22}S_{77,9}$ (а), $Hg_{0,6}As_{21,1}S_{78,3}$ (б), $Hg_1As_{20,5}S_{78,5}$ (в), $Hg_2As_{17,3}S_{80,7}$ (г)

Якщо розглянути розташування цих сплавів на діаграмі стану, то послідовність формування структурних одиниць буде такою: для перших двох – As_2S_3 , S, HgS; для останніх двох – As_2S_3 , HgS, S.

Висновки. Таким чином, отримані результати досліджень склоподібних зразків системи Hg–As–S не тільки підтверджують відмінності в будові стекел, що взяті з різних ділянок області склоутворення, але й можуть бути використані для триангуляції потрійних систем.

Література

1. Олексеюк И. Д. Получение некоторых халькогенидов в виде монокристаллов, стекел и исследование их свойств / И. Д. Олексеюк // Деп. в ВИНТИ 8 июня 1979, № 77073465. – Ужгород, 1979. – 78 с.

2. Мица В. М. Оптические параметры модуляционных элементов на основе стекол системы Hg – As – S / В. М. Мица, В. С. Герасименко, И. Д. Алексеюк // Квантовая электроника. – 1977. – Вып. 13. – С. 96–99.
3. Werd A. T. Raman spectroscopy of sulphur, sulphur–selenium and sulphur–arsenic mixtures / A. T. Werd // J. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 72, № 12. – P. 4133–4139.
4. Duetz W. Onephonon density – of State from the Raman spectrum of disordered linears chains : fibrous sulphur / W. Duetz, H. D. Hochheimer, W. Muller-Lierheim // Proc. 5th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors. – London, 1974. – P. 1281–1286.
5. Полтавцев Н. Г. Структура стекол на основе As₂S₃ / Н. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. С. Герасименко // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1975. – Т. 11, № 7. – С. 1188–1191.
6. Немошкаленко В. В. Исследование стекол системы ртуть-мышьяк-сера методами рентгеновской фото-электронной спектроскопии / В. В. Немошкаленко, М. Г. Чудинов, В. Г. Алешин // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4, № 5. – С. 616–618.
7. Немошкаленко В. В. Электронная спектроскопия кристаллов / В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин. – К. : Наук. думка, 1976.– 335 с.

Статтю подано до редколегії
12.03.2010 р.