

Untersuchung der glasartigen Phasen im System Se—S—Ag

Kalinka Tsaneva und Zorka Bontschewa-Mladenowa*

Lehrstuhl für Chemie und Technologie der Halbleitermaterialien und Elektro-
nenelemente, Hochschule für chemische Technologie, Sofia-Darwenitza 57,
Bulgarien

(Eingegangen 23. Mai 1977)

Investigation of the Vitreous Phases in the System Se—S—Ag

Glass formation range in the system Se—S—Ag has been determined on the basis of common criteria; existence of conchoidal fracture and brittleness, homogeneity when observed by an electron microscope and absence of well defined reflexes on the X-ray grams. The transformation temperature, microhardness, density and specific resistance of the vitreous phases have been determined.

Von den Elementen aus der VI. Hauptgruppe des Periodischen Systems ist für das Selen der glasartige Zustand am typischsten. Schwefel ist ebenfalls als selbständiger Glasbilder bekannt^{1, 2}. Die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Elementen verläuft wie bei den festen Lösungen³. In flüssigem Zustand sind sowohl Selen als auch Schwefel Gleichgewichtsmischungen aus linearen polymeren Ketten und cyclischen achtgliedrigen monomeren Gliedern. SSe_x sind copolymerere Systeme, in denen die copolymeren Kettenmoleküle mit einer Struktureinheit vom Typ Chalkogen—Chalkogen im dynamischen Gleichgewicht zu den monomeren Gliedern Se_8 und S_8 stehen^{4, 5}. Die Literatur enthält auch Angaben über das Vorhandensein von monomeren Ringen der Zusammensetzung Se_3S_5 ⁶.

Laut *Flaschen*, *Pearson* und *Northover*⁷ wird die Glasbildung im System Se—S durch die ungeordnete Verflechtung der copolymeren Ketten und monomeren Glieder gefördert. Neuere Ermittlungen⁸ haben gezeigt, daß auch beim amorphen Material eine bestimmte gegenseitige Anordnung möglich ist, die sich in der Bildung von supramolekularen Komplexen äußert. Die Glasbildungsgrenze im System Se—S wird von den verschiedenen Verfassern in der Nähe der Zusammensetzung 42% S und 58% Se angenommen^{7, 9}.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Untersuchung des Systems Se—S—Ag und der Glasbildung in diesem. Bisher waren in der Literatur keine Angaben für dieses System zu finden. Die Untersuchung ist eine Fortsetzung unserer Ermittlungen über den polythermischen Schnitt $\text{Ag}_2\text{Se—Ag}_2\text{S}$ des Systems¹⁰.

Experimenteller Teil

Die Synthese von 40 verschiedenen Präparaten des Systems wurde in evakuierten Quarzampullen (Restdruck 10^{-3} Torr) aus den Ausgangssubstanzen Se, S und Ag unter folgendem Temperaturregime durchgeführt: allmähliche Aufheizgeschwindigkeit von $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ bis auf 1000°C mit je einständiger Heizdauer bei 120° und 220°C — den Schmelztemperaturen von S bzw. Se. Bei 1000°C erfolgte eine 2stdg. Erhitzung unter ununterbrochenem Vibrationsrühren, das einen besseren Kontakt zwischen den Komponenten und eine vollständige Homogenisierung bewerkstelligt. Nach Abkühlung auf 500°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) und unter gleichzeitigem Vibrationsrühren wurden die Proben in einem Gemisch aus Eis, Wasser und NaCl abgeschreckt.

Bei der Wahl der Temperatur 500°C gingen wir von den folgenden Erwägungen aus: erstens wird untersuchungsgemäß über 500°C die den glasartigen Zustand bedingende Kettenstruktur zerstört und die Flüssigkeit besteht nunmehr aus den Strukturelementen, die der Dampfphase eigen sind; zweitens haben die von uns durchgeführten visuellen thermographischen Untersuchungen gezeigt, daß bei dieser Temperatur das System, trotz des Vorhandenseins einer hochschmelzenden Komponente wie Ag, sich in flüssigem Zustand befindet.

Die Abgrenzung der glasartigen Phasen von den Kristallphasen erfolgte auf Grund der folgenden üblichen Kriterien¹¹: muschelartiger Bruch und Sprödigkeit, homogene Oberfläche bei Beobachtung im Elektronenmikroskop und Fehlen von deutlich ausgeprägten Reflexen bei röntgenographischen Untersuchungen.

Der Bruch aller Proben wurde im Stereomikroskop 30 G (DDR) untersucht.

Angaben über die Mikrostruktur der Proben wurden durch Beobachtungen am Elektronenmikroskop D2-Zeiss erhalten. Zu diesem Zweck wurden zweistufige Pt—C-Gelatineabdrücke von frisch gebrochenen Oberflächen der untersuchten Zusammensetzungen hergestellt.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Diffraktometer Typ TUR-M61 (Cu-K _{α} -Strahlung) vorgenommen, das die Ergebnisse in Form von Diffraktogrammen darstellt.

Das Ziel der zweiten Untersuchungsreihe lag in der Bestimmung einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften der erhaltenen glasartigen Phasen — der thermischen Beständigkeit, der Mikrohärtigkeit und Dichte und des spezifischen Widerstandes.

Die thermographischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Derivatographs Paulik-Paulik-Erdey vorgenommen und die Aufheizkurven bei indifferenten Eichsubstanzen Al_2O_3 und Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ\text{C}/\text{min}$ geschrieben.

Die Messung der Mikrohärtigkeit der Gläser erfolgte auf eigens hergestellten Schliffen eines dem Zentralteil der Proben entnommenen Materials. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe des Mikrohärtemessers PMT-3 (UdSSR) bei optimaler Belastung von 20 g durchgeführt. Da es sich um eine statistische

Methode handelt, wurden im Hinblick auf genauere und signifikantere Ergebnisse je 50 Abdrücke einer jeden Probe hergestellt und der Mittelwert H_m bestimmt ($H_m = \frac{P}{F} = \frac{1854 P}{d^2}$, wo P die Belastung in g, F der Querschnitt des Abdruckes in mm² und d die Länge der Diagonale des Abdruckes in μm sind). Für eine jede Probe wurden die Dispersionswerte $\sigma_{H_m}^2$, die mittlere quadratische Abweichung δ_{H_m} und der Variationskoeffizient V_{H_m} ermittelt.

Tabelle 1. *Eigenschaften der glasartigen Phasen des Systems Se—S—Ag*

Nr.	Zusammensetzung			d , g/cm ³	\bar{H}_m , kg/mm ²	$\sigma_{H_m}^2$	σ_{H_m}	V_{H_m} , %	$\lg \rho$, 20°C	T_g , °C
	Atom % Se	S	Ag							
1	75	25	—	3,67	11,3	0,7	0,84	7	16,1	85
2	50	50	—	3,38	1,7	0,3	0,54	32	15,2	—
3	90	—	10	4,19	50,8	0,4	0,63	1	11,2	105
4	58	40	2	3,39	1,8	0,3	0,54	30	14,8	—
5	95	2	3	4,28	40,2	0,8	0,89	2	14,9	—
6	77	20	3	3,87	17,6	0,5	0,71	4	13,8	—
7	84	11	5	4,05	18,7	1,0	1,0	5	13,1	—
8	71	24	5	3,69	14,0	0,9	0,94	7	13,1	90
9	47,5	47,5	5	3,35	3,6	0,8	0,89	25	12,9	—
10	80	10	10	4,05	28,4	0,8	0,89	3	10,8	93
11	70	20	10	3,79	21,7	0,6	0,77	4	11,2	80
12	55	35	10	3,49	11,5	1,1	1,04	9	11,2	76
13	40	50	10	3,41	9,6	0,9	0,94	10	12,1	70
14	83	2	15	4,27	43,1	0,6	0,77	2	10,1	—
15	75	10	15	4,04	35,6	0,6	0,77	2	11,1	—
16	64	21	15	4,01	27,3	0,9	0,94	3	10,4	98
17	51	34	15	3,33	15,2	0,8	0,89	6	10,2	—
18	42	43	15	3,41	13,8	0,8	0,89	6	10,8	—
19	71	9	20	4,30	43,5	0,5	0,71	2	9,8	—
20	60	20	20	4,16	31,5	0,6	0,77	2	9,6	111
21	48	32	20	3,86	20,4	0,9	0,94	5	9,9	—

Die Bestimmung der Dichte der Proben erfolgte nach dem hydrostatischen Verfahren, unter Anwendung einer Flüssigkeit mit höherer Dichte (Dijodmethan, CH₂J₂, $d_{\text{max}} = 3,34 \text{ g/cm}^3$).

Die Messung des spezifischen Widerstandes der glasartigen Phasen erfolgte bei Zimmertemperatur nach dem Zweisonden-Verfahren; zu diesem Zweck wurden Proben mit regelmäßiger geometrischer Form (Parallelepipede) und eigens polierten Flächen hergestellt.

Die Ergebnisse aller dieser Messungen sind in Tab. 1 dargestellt.

Ergebnisse

Von den untersuchten 40 Kombinationen des Systems Se—S—Ag haben 21 einen glasartigen Charakter, 9 liegen an der Grenze des Glasbildungsbereiches und die übrigen 10 außerhalb (Abb. 1). Die

glasartigen Phasen sind undurchsichtig und ihre Färbung variiert von dunkelrot bis zu grau. Alle zeigen das typische äußere Merkmal des Glases — einen muschelartigen Bruch.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die im Glasbildungsbereich liegenden Präparate eine homogene Oberfläche haben (Abb. 2 a). Die Präparate, die an der Grenze des Glasbildungsbereiches liegen, weisen Kristalleinschlüsse auf: die selen- und silberreichen Präparate ergeben Dendritgebilde (Abb. 2 b) und die schwefelreichen Sphärolithgebilde (Abb. 2 c).

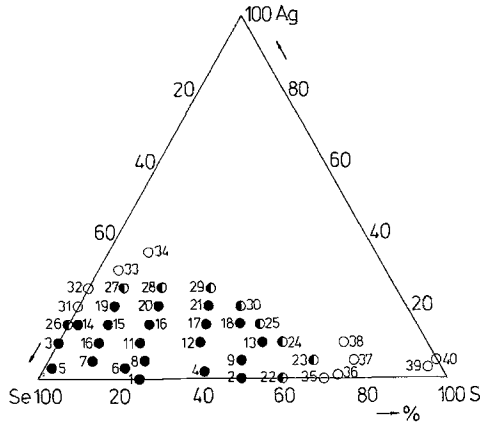


Abb. 1. Glasbildungsbereich im System Se—S—Ag. ● = glasartige Phasen; ◐ = Präparate, die an der Grenze des Glasbildungsbereiches liegen; ○ = nichtglasartige Phasen. [*Erratum*: Die Se-reichere Phase Nr. 16 sollte als Phase Nr. 10 (siehe Tab. 1) gekennzeichnet sein]

Bei den röntgenographischen Untersuchungen ergeben die glasartigen Phasen ein für die amorphen Substanzen typisches Diffraktogramm mit Untergrund und charakteristischer buckelartiger Krümmung, ohne Peaks (Abb. 3 a). Die an den Grenzstellen liegenden Zusammensetzungen weisen der Intensität nach kleine, doch deutlich ausgeprägte Peaks auf — ein Anzeichen für das Vorhandensein von Kristalleinschlüssen (Abb. 3 b).

Diese Untersuchungen haben uns gestattet, den Glasbildungsbereich im System Se—S—Ag zu beschreiben (Abb. 1). Er ist im Konzentrationsdreieck auf die Seite Se—S verschoben und hat keine Berührungspunkte mit der Seite S—Ag; aus diesem System wurden keine Gläser erhalten. Eine besondere Aufmerksamkeit schenkten wir dem System Se—S. Bei Erhöhung des Prozentsatzes an Schwefel zeigen die Proben eine Neigung zur Makroliquation. Im Unterschied zu den zitierten Arbeiten erhielten wir bei länger anhaltender Homogenisie-

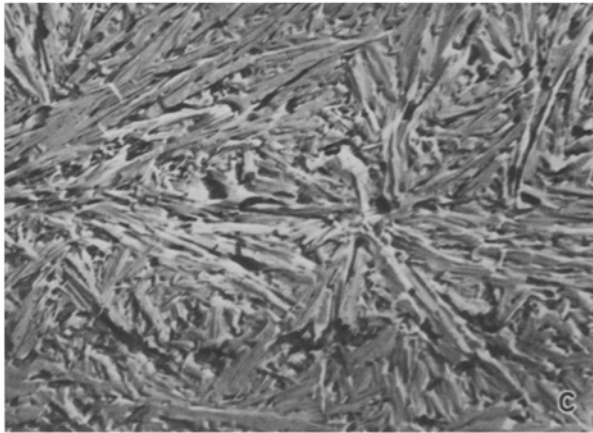
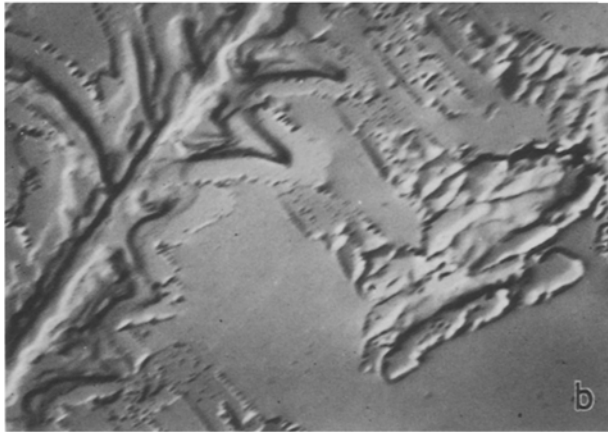
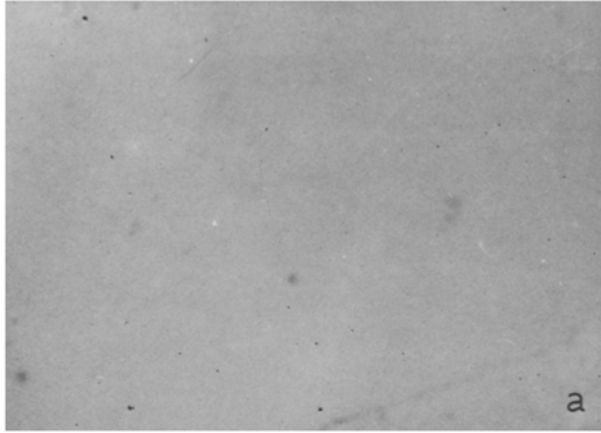


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Präparaten der Zusammensetzung: *a* $\text{Se}_{70}\text{S}_{20}\text{Ag}_{10}$; *b* $\text{Se}_{85}\text{Ag}_{15}$; *c* $\text{Se}_{35}\text{Ag}_{10}\text{S}_{55}$, Vergrößerung $25\,000\times$

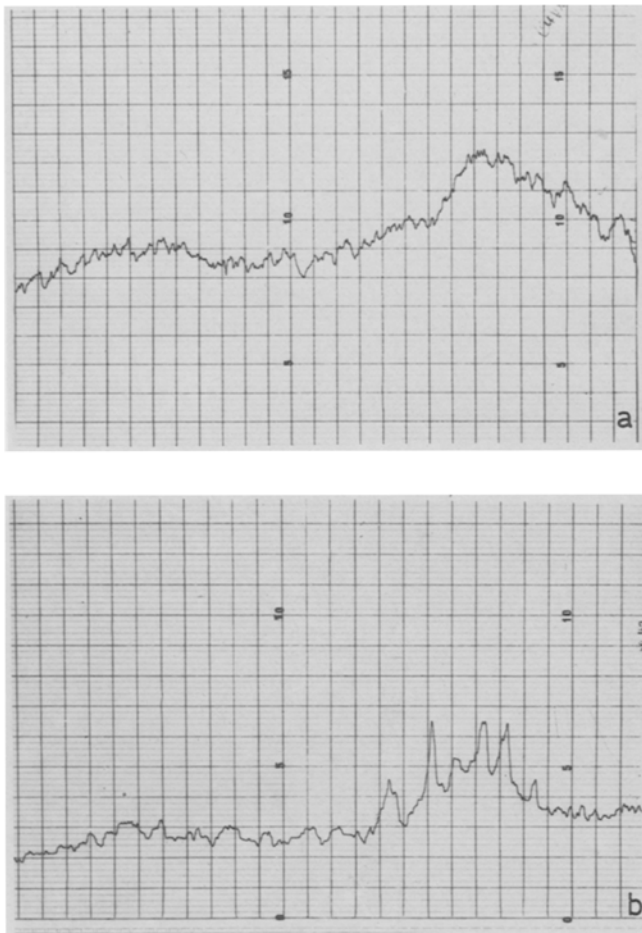


Abb. 3. Diffraktogramme von Präparaten der Zusammensetzung:
a $\text{Se}_{60}\text{S}_{20}\text{Ag}_{20}$; *b* $\text{Se}_{45}\text{S}_{30}\text{Ag}_{25}$

nung und sehr schnellem Abschrecken ein Glas der Zusammensetzung 50% Se und 50% S. Die Proben mit S-Gehalt über 50% schichten sich mit der Zeit ab, und diejenigen mit S-Gehalt über 60% sind amorph, doch mit sehr großer Plastizität und ohne den für das Glas typischen muschelartigen Bruch.

Auf der Seite des Silbers erreicht der Glasbildungsbereich 20%. Darüber hinaus weisen die Proben eine Neigung zur Makroliquation auf, wobei eine glasartige und eine polykristalline Phase entstehen.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der glasartigen Phasen des Systems Se—S—Ag hängen von dem Verhältnis der Ausgangskomponenten untereinander ab. Bei einem bestimmten Gehalt an Silber sinkt die Transformationstemperatur T_g mit Erhöhung des Gehaltes an S. Bei gleichem Verhältnis Se zu S verursacht die prozentuelle Erhöhung von Ag ein Ansteigen von T_g . Allgemein genommen, nimmt die Transformationstemperatur, infolge des hohen Gehaltes an Selen und Schwefel, relativ niedrige Werte an (Tab. 1).

Die Mikrohärtigkeit verändert sich in weiten Grenzen. Einen maximalen Mikrohärtewert weist die Zusammensetzung $\text{Se}_{71}\text{S}_9\text{Ag}_{20}$ auf — $43,5 \text{ kg/mm}^2$. Die glasartigen Phasen mit geringem Silbergehalt haben sehr niedrige Mikrohärtewerte. Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Werte mit geringerer Genauigkeit im Vergleich zu den silberreichen Proben bestimmt worden sind — der Variationskoeffizient von H_m weist die höchsten Werte auf. Die Zunahme der mechanischen Festigkeit und der Transformationstemperatur mit Erhöhung des Gehaltes an Ag können wir wahrscheinlich mit Veränderungen in der Struktur der glasartigen Phasen erklären — gegebenenfalls mit einer Verbindung der copolymeren Ketten durch Silberbrücken.

Die Daten aus der Messung der Dichte (Tab. 1) zeigen von neuem eine gesetzmäßige Zunahme von d mit Erhöhung des Gehaltes an Ag. Die Ergebnisse aus den Messungen des Widerstandes der glasartigen Phasen zeigen, daß er sich in den Grenzen 10^{16} bis $10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ verändert. Mit Veränderung der Zusammensetzung ist von neuem eine Veränderung der Eigenschaften zu beobachten — ein allmählicher Übergang von glasartigen Phasen mit dielektrischem Charakter zu solchen mit Halbleitercharakter.

Schlußfolgerungen

Mittels Abschreckens wurden im System Se—S—Ag glasartige Phasen erhalten, die bis zu 50% S und 20% Ag enthalten. Die durchgeführten Untersuchungen der Transformationstemperatur T_g , der Mikrohärtigkeit H_m , der Dichte d und des spezifischen Widerstandes ρ zeigen, daß diese Eigenschaften von der Zusammensetzung der glasartigen Phasen abhängen.

Literatur

- 1 B. T. Kolomietz, *Stekloobr. sostojanie* **1960**, 449 (russ.).
- 2 J. D. Mackenzie, *The glass ind.* **9**, 448 (1969).
- 3 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of binary alloys*. New York-Toronto-London: McGraw-Hill, 1958.
- 4 A. Eisenberg und A. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* **46**, 19 (1960).

- ⁵ *M. B. Mayers* und *E. J. Felty*, *Mat. Res. Bull.* **2**, 535 (1967).
- ⁶ *N. F. Mott* und *E. A. Davis*, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon. 1971.
- ⁷ *S. S. Flaschen*, *A. D. Pearson* und *W. R. Northover*, *J. Amer. Cer. Soc.* **42**, 450 (1959).
- ⁸ *G. B. Abdulaev*, *N. I. Ibragimov* und *G. I. Iskenderov*, *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR.* **30**, 13 (1974).
- ⁹ *L. N. Suvorova*, *Z. U. Borisova* und *G. M. Orlova*, *Neorg. Mater.* **10**, 441 (1974).
- ¹⁰ *Z. Bontschewa-Mladenowa* und *K. Tzanewa*, *Z. anorg. allg. Chem.* **437**, 253 (1977).
- ¹¹ *A. A. Appen*, *Chimia stekla*. Moskwa: Chimia. 1974 (russ.).