

Получена: 02.10.2017 г.

Приета: 09.10.2017 г.

## МУЛТИКОМПОНЕНТНИ ХАЛКОГЕНИДНИ СЪТЪКЛА ОТ СИСТЕМИТЕ $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$ ( $SnTe$ ): ОБЛАСТИ НА СЪТЪКЛООБРАЗУВАНЕ И ВЛИЯНИЕ НА МОДИФИКАТОРИТЕ ВЪРХУ НЯКОИ ОТ ТЕХНИТЕ ОСНОВНИ ФИЗИКОХИМИЧНИ СВОЙСТВА

А. Амова<sup>1</sup>, Л. Алжихмани<sup>2</sup>, Т. Христова-Василева<sup>3</sup>, В. Василев<sup>4</sup>,  
Г. Алексиева<sup>5</sup>

*Ключови думи:* халкогенидни стъкла, области на стъклообразуване, физикохимични свойства, микроструктура

### РЕЗЮМЕ

Съпоставени са областите на стъклообразуване в трикомпонентните халкогенидни системи  $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(PbTe)_z$  (А) и  $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(SnTe)_z$  (В) и са анализирани техните особености ( $x$ ,  $y$  и  $z$  – mol %:  $x+y+z = 100$ ).

Халкогенидните стъкла в системите А и В са характеризирани по отношение на следните основни физикохимични свойства: **термични** – температури на фазовите превръщания (трансформация,  $T_g$ , кристализация,  $T_c$  и топене,  $T_m$ ); **физични** – плътност ( $d$ ), микротвърдост (HV) и компактност (С); **термомеханични** – минимален обем на микропразнините ( $V_h$ ), енергията за тяхното образуване ( $E_h$ ) и модулът на еластичност (Е) и др.

<sup>1</sup> Анна Амова, гл. ас. д-р, кат. „Физика“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail:anna.amova@gmail.com

<sup>2</sup> Лилия Алжихмани, д-р инж., Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. “Климент Охридски” 8, 1756 София, e-mail: l\_aljihmani@abv.bg

<sup>3</sup> Теменуга Христова-Василева, д-р инж., Българска академия на науките, Институт по физика на твърдото тяло, бул. “Цариградско шосе” 72, 1784 София, e-mail: teddie@issp.bas.bg

<sup>4</sup> Венцеслав Василев, д-р инж., Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. “Климент Охридски” 8, 1756 София, e-mail: venci\_vassilev@abv.bg

<sup>5</sup> Гергана Алексиева, д-р, Софийски университет “Св. Кл. Охридски”, Физически факултет, Катедра по физика на твърдото тяло и микроелектроника, бул. “Дж. Баучер” 5, 1164 София, e-mail: gerry@phys.uni-sofia.bg

Анализът на концентрационните зависимости на представените основни физико-химични свойства от концентрацията на  $PbTe(z)$  или  $SnTe(z)$  при постоянно съотношение  $m=y/(y+x)$  или от изменението на „ $m$ “ при  $z=const$ , позволява получаването на халкогенидно стъкло с предварително зададени свойства, с оглед на неговото практическо приложение

## 1. Въведение

Последните десетилетия се характеризират с изключително висок темп на разработване и внедряване на нови материали, които отговарят на изискванията на съвременните технологии. Поради тази причина материалите се превръщат в ключово звено, от което зависи успехът на инженерните решения в различни области на съвременните технологии. Това води до по-ефективно използване на вече познатите класически материали и разширяване на знанията относно техните свойства, както и до целенасочено търсене на нови материали с предварително зададени свойства.

Разработването на нови високоефективни материали се провежда в две направления: а) подобряване на свойствата на конвенционалните материали чрез усложняване на техния състав, пречистване, подобряване на тяхната структура и др. и б) разработване на съвършено нови материали, чрез използване на върховите постижения на съвременните технологии.

Получаването на нови халкогенидни материали, както в стъкловидно, така и в кристално състояние, е задача, която е важна не само за развитието на общото материалознание, но и за самата практика. Халкогенидните стъкла (ХС) отдавна намират широко приложение в сензориката и електрониката като активни мембрани за различни видове сензори [1 – 3], среда за съхранение и предаване на информация [4 – 9], прагови превключватели [10], евтими слънчеви клетки [11] и много други електронни елементи.

Колкото по-неподредена в структурно отношение е една система, толкова по-голяма е вероятността за получаване на материали в стъклообразно състояние. От друга страна е установено, че при внасяне на модификатори и свойство-определящи допълнителни компоненти към основния стъклообразовател на ХС в сложни мултикомпонентни халкогенидни системи, се получават по-широки области на стъклообразуване (ОС) и стъкла с по-висока стабилност.

В конкретния случай, при формирането на ХС от три коренно различни в структурно отношение компонента, каквито са  $As_2Se_3$  (стъклообразовател),  $PbTe$  или  $SnTe$  (модификатор) и  $Ag_4SSe$  (свойство-определящ компонент), ще се получи по-широка област на стъклообразуване в концентрационния триъгълник на Гибс.

В петте бинарни системи, изграждащи триъгълниците на Гибс в системите  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$  и  $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$ :  $As_2Se_3-Ag_4SSe$  [12],  $Ag_4SSe-PbTe$  [13],  $PbTe-As_2Se_3$  [14],  $As_2Se_3-SnTe$  [15] и  $SnTe-Ag_4SSe$  [16] е установено съществуване на сложни съединения, съответно  $3Ag_4SSe.As_2Se_3$  и  $Ag_4SSe.2As_2Se_3$ ,  $Ag_4SSe.2PbTe$ ,  $As_2Se_3.(2-\delta)PbTe$  ( $0,0 \leq \delta \leq 0,5$ ),  $As_2Se_3.3SnTe$ ,  $3Ag_4SSe.SnTe$  и  $Ag_4SSe.SnTe$ , които са допълнителна предпоставка за получаването на една по-сложна и по-неподредена структура на ХС.

Съединението  $As_2Se_3$  съществува както в кристално, така и в стъклообразно състояние. При нормални условия на синтез и бавно охлаждане на стопилката до стайна температура,  $As_2Se_3$  се получава в стъклообразно състояние. В кристално състояние се получава след продължителна термична обработка при температура по-висока от температурата му на кристализация ( $T_{cr}$ ) и рязко закаляване.  $As_2Se_3$  е високоомен полупроводник и е един от най-добрите стъклообразователи. При  $T = 300$  К кристалният  $As_2Se_3$

има електропроводност  $\sigma \approx 10^{-13}$  S/cm, а стъклообразният –  $\sigma \approx 10^{-12}$  S/cm. Термичната ширина на забранената зона е 1,84 и 1,90 eV, съответно за кристален и стъклообразен  $As_2Se_3$  [17].

Съединението  $Ag_4SSe$  съществува в природата под формата на минерала Aquilarite [18, 19]. За първи път е синтезирано от Earley [20]. Съществуването му е потвърдено също и при изследване на фазовите равновесия в системата  $Ag_2S-Ag_2Se$  [21]. Термичната ширина на забранената зона на  $Ag_4SSe$  е 0,24 eV, а електропроводността му при 300 K е 500 S/cm [22].  $Ag_4SSe$  проявява добри термоелектрични свойства [22, 23].

$PbTe$ ,  $SnTe$ , както и  $Ag_4SSe$  са теснозонни полупроводници. Термичната ширина на забранената зона на  $PbTe$  при 300 K е 0,32 eV [24], а на  $SnTe$  – 0,18 eV [17].  $PbTe$  и  $SnTe$  имат линейни структурни единици (с.е.), лесно се вграждат в структурата на  $(As_2Se_3)$ -стъкло и в качеството си на модификатори би следвало да засилват стъклообразувателната способност на двойката  $(As_2Se_3 + Ag_4SSe)$ .

$(As_2Se_3)$ -стъкло е стабилно във времето. Добавката на тежки метали, в случая на Ag, Pb и/или Sn към него, води до повишаване на оптичните параметри на изходното ХС, като: показател на пречупване, коефициент на отражение и др., което би го направило перспективен материал за изработване на оптични вълноводи, дифракционни решетки, лещи за  $CO_2$ -лазери и др.

От друга страна, As-съдържащите ХС притежават свойството да променят оптичните си параметри под въздействие на оптично облъчване, което разширява възможността им за приложение като среди за запис на информация, както и за създаване на многофункционални елементи в интегралната оптика, в това число световодни линии за предаване на оптична информация, включващи устройства за въвеждане, обработка, пренасяне и извеждане на информацията.

Много вероятно е разработването на ХС на базата на  $As_2Se_3$  (стъклообразувател), модификатор  $PbTe$  [25, 26] или  $SnTe$  [27, 28] и химично съединение с висока йонна проводимост, в конкретния случай  $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$  или  $Ag_4SSe$  [29], да доведе до промени в електричните свойства на стъклата, което ще разшири възможностите за приложение, например като високоефективни материали за флашпаметри, съпротивителни сензори, както и химични сензори за потенциометрични, амперометрични, термични и др. измервания.

Като изходни компоненти за синтеза на ХС от системите  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe(PbTe)$  се използват стабилните халкогениди  $As_2Se_3$ ,  $Ag_4SSe$ ,  $PbTe$  и  $SnTe$  (I-вариант) или химическите елементи As, Ag, Sn, Pb, S, Se и Te (II-вариант), влизачи в състава на тези стъкла. При синтез на сложни многокомпонентни ХС в повечето случаи се използва I-вариант, който води до: получаване на много по-хомогенни стъкла със състав, практически съответстващ на зададения, по-широка област на стъклообразуване, както и до подобряване на качествата на получените ХС по отношение на състав, структура, хомогенност и свойства. В случая това се дължи на факта, че изходните компоненти  $As_2Se_3$ ,  $Ag_4SSe$ ,  $PbTe$  и  $SnTe$  са от една група – тази на халкогенидите, което до голяма степен облекчава методиката на синтеза на ХС, поради влиянието на класическото правило „подобно се разтваря в подобни“. При II-я вариант за синтез използваните изходни компоненти се отнасят най-често към три, различни по структура и свойства, групи – метали, полупроводници и/или диелектрици, което до голяма степен затруднява синтеза на ХС в изброените по-горе посоки.

Обект на настоящото изследване са халкогенидни стъкла от трикомпонентните системи  $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(SnTe)_z$  (A) и  $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(PbTe)_z$  (B).

Целите на настоящото научно съобщение са:

а) анализ на особеностите в процеса на стъклообразуване в трикомпонентните системи  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$  [30] и  $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$  [31], както и на влиянието на

всеки един от изходните компоненти (стъклообразувател, модификатор и свойствоопределящ компонент) върху областите на стъклообразуване в тях;

**б)** сравнителен анализ между концентрационните зависимости на изследваните физикохимични свойства (**термични, физични и термомеханични**) от състава на ХС в системите А и В, при отчитане на влиянието на концентрацията на SnTe (z), респективно на PbTe (z) при постоянно съотношение (m) на компонентите  $As_2Se_3$  и  $Ag_4SSe$  ( $m=y/(x+y)$ ), както и влиянието на това съотношение (m) при постоянни стойности на модификаторите (z);

**в)** обвързване на сравнителния анализ на концентрационните зависимости състав↔свойство с междинното звено (**структура↔свойства**) като основен елемент от технологичната схема: синтез↔(структура↔свойства)↔приложение, гарантираща получаването на стъкла с предварително зададени свойства, съобразени с тяхното практическо приложение.

## 2. Материали и методи

### 2.1. Синтез на изходните съединения $As_2Se_3$ , $Ag_4SSe$ , SnTe и PbTe и сплави от системите $As_2Se_3$ - $Ag_4SSe$ -SnTe(PbTe)

Сплавите от трикомпонентните системи  $As_2Se_3$ - $Ag_4SSe$ -SnTe(PbTe), както и изграждащите ги съединения, са синтезирани чрез пряк еднотемпературен синтез в евакуирани (до остатъчно налягане 0,133 Pa) и запоеани в пламъка на кислородна пропан-бутанова горелка кварцови ампули. За синтеза на изходните съединения  $As_2Se_3$ ,  $GeSe_2$ , SnTe, PbTe и  $Ag_4SSe$  са използвани елементи с висока чистота (S, Se, Te, As и Ag – 5N; Sn, Pb – 4N). Синтезите са проведени при условия, съобразени с физикохимичните особености както на изходните елементи и съединения, така и на междинните и крайни продукти. В края на синтезите стопилките са охлаждадени в зависимост от целите на изследванията – за изходните компоненти е прилагано бавно охлаждане в режим „изключена пещ“, а за сплавите от двете системи – рязка закалка в смес вода+лед.

Режимите на синтез са разписани детайлно в съответните наши статии, описващи областите на стъклообразуване в системите  $As_2Se_3$ - $Ag_4SSe$ -SnTe [30] и  $As_2Se_3$ - $Ag_4SSe$ -PbTe [31].

Състоянието на получените образци (стъкловидно, кристално, стълокристално) е определено с помощта на визуален анализ (наличие на раковист лом), рентгенфазов анализ РФА (отсъствие на пикове и наличие на рентгеноаморфно хало върху рентгенограмите) и микроскопски анализ МА (гладка и хомогенна повърхност при наблюдение с микроскоп с висока резолюция (сканираща електронна микроскопия (СЕМ), трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) или атомносилова микроскопия (АСМ)). Резултатите от тези изследвания са отразени в [30, 31].

### 2.2. Термични характеристики

#### 2.2.1. Характеристични температури на ХС

Термичните характеристики (температури на: трансформация ( $T_g$ ), кристализация ( $T_{cr}$ ) и пълно стапяне ( $T_m$ )) на ХС от изследваните системи са определени чрез ДТА в температурния интервал 20 – 1000 °C с помощта на дериватограф от системата F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey при точност на измерването  $\pm 5^\circ C$ .

## 2.2.2. Критерий на Хруби

Критерият на Хруби ( $K_G$ ) дава информация за стъклообразуващата способност на сплавите. Колкото по-голяма е разликата ( $T_{cr} - T_g$ ) и колкото по-малък е температурният интервал  $T_m - T_{cr}$ , толкова по-силно са възпрепятствани процесите на зародишообразуване и кристализация и, следователно, толкова по-голяма е стъклообразуващата способност на дадения състав. Стойностите на критерия на Хруби са определени по формулата:

$$K_G = (T_{cr} - T_g)/(T_m - T_{cr}). \quad (1)$$

## 2.3. Физични характеристики

### 2.3.1. Плътност

Плътността на ХС от изследваните системи е определена по хидростатичен метод с работна течност толуен. От всеки състав на ХС са измервани по пет образеца, като за всеки един от тях са провеждани по 5 измервания по методика, описана в [30, 31]. Точността на измерванията е  $\pm 5\%$ .

### 2.3.2. Компактност

Компактността ( $C$ ) на стъклата е структурно чувствителна характеристика, реагираща на настъпващите промени в структурата. Изчислена е с помощта на у-ние (2):

$$C = d \left\{ \sum_i \frac{M_i x_i}{d_i} - \sum_i \frac{M_i x_i}{d} \right\} \left[ \sum_i M_i x_i \right]^{-1}, \quad (2)$$

където  $M_i$ ,  $x_i$  и  $d_i$  са съответно молекулната маса, молната част и плътността на  $i$ -тия компонент;  $d$  – експериментално получената плътност на ХС.

### 2.3.3. Микротвърдост по Викерс

За измерване на микротвърдостта ( $HV$ ) на ХС е използван методът на Викерс и специализиран микроскоп МИМ-7 с вграден микротвърдомер ПМТ-3. Същността на метода и особеностите, свързани с прилагането му, са описани в [32]. Стойностите на  $HV$  са определени на база на 50 измервания за всеки състав. Точността на измерванията е  $\pm 5\%$ .

### 2.3.4. Термомеханични характеристики

Термомеханичните характеристики на изследваните ХС са изчислени на базата на концепцията на Сандитов [33] за наличието на свободен обем в стъклата. Той предлага формула за връзката между микротвърдостта  $HV$  на ХС от една страна и обема на микропразнините  $V_h$  и енергията за тяхното образуване  $E_h$  – от друга:  $HV = E_h/V_h$ .

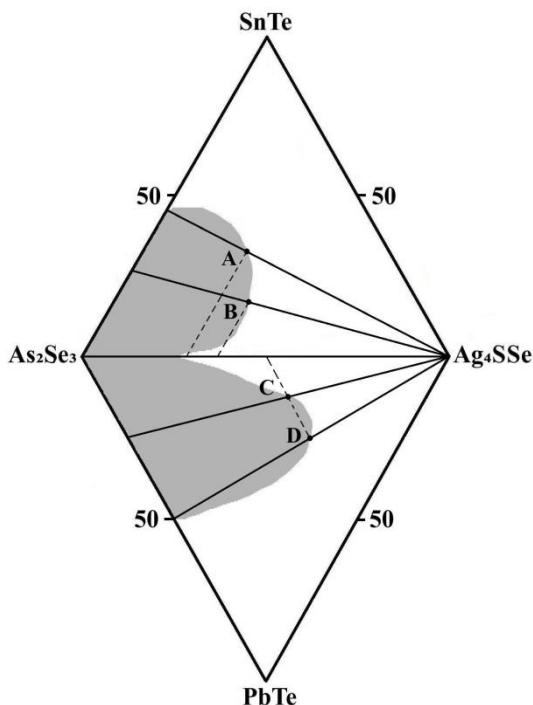
Термомеханичните характеристики на ХС (модул на еластичност  $E$ , обем на микропразнините  $V_h$  и енергия  $E_h$  за тяхното образуване) са определени по у-ния (3):

$$E = 15.HV; \quad V_h = 5,04.T_g/HV; \quad E_h = 30,729.T_g. \quad (3)$$

### 3. Резултати и дискусии

#### 3.1. Сравнителен анализ на областите на стъклообразуване в системите $As_2Se_3 - Ag_4SSe - SnTe(PbTe)$

Областите на стъклообразуване в трикомпонентните системи  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$  [30] и  $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$  [31] – фиг. 1, са определени на базата на проведените синтети и резултатите, получени от визуалния анализ и инструменталните методи (рентгенофазов анализ (РФА), сканираща електронна микроскопия (СЕМ), трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) и атомносилова микроскопия (АСМ)).



Фиг. 1. Области на стъклообразуване в халкогенидните системи  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$  [30] и  $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$  [31]

В бинарните системи  $Ag_4SSe-SnTe(PbTe)$  не са получени стъклообразни фази поради отсъствието на стъклообразувател. Концентрационните граници на стъклообразуване в бинарните системи  $As_2Se_3-SnTe$  и  $As_2Se_3-PbTe$  са практически съизмерими, съответно в границите  $0 \div 45 \text{ mol \% SnTe}$  и  $0 \div 50 \text{ mol \% PbTe}$ . Този експериментален факт е логичен, тъй като елементите Sn и Pb са съседни в IVA подгрупа в Менделевата таблица, имат сходна електронна конфигурация и еднакви степени на окисление, което означава, че структурните единици (с.е.) на техните телуриди са еднакви:  $-Sn-Te-$  ( $:SnTe_{1/2}$ ), съответно  $-Pb-Te-$  ( $:PbTe_{1/2}$ ).

Структурните единици на  $SnTe(PbTe)$  са линейни ( $-Sn-Te-$ , респективно  $-Pb-Te-$ ). Те се вграждат в структурата на  $(As_2Se_3)$ -стъкло по един и същи начин – разкъсват Se-мостове ( $-Se-Se-$ ), включват се между Se-атоми, образувайки по-дълъг линеен фрагмент ( $-Se-Sn-Te-Se-$ , съответно:  $-Se-Pb-Te-Se-$ ). Тези разсъждения водят до следния

извод: добавката на модификатор SnTe или PbTe към (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-стъкло не води до значима промяна в размера на областта на стъклообразуване в бинарните системи, посочени по-горе.

Внасянето на третия компонент (Ag<sub>4</sub>SSe), обаче, води до съществени промени в структурата на стъклото, в резултат на което се променят и неговите свойства. Модификаторите, в своята същност, подобряват стъклообразуващата способност на стъклообразователя, разширяват неговите възможности за ефективно вграждане на структурните единици на новите компоненти и основно тези на свойствоопределящите компонент(и). Тези промени в структурата на базовото стъкло са свързани с формата и функционалните характеристики на с.е., които се вграждат в базовата матрица на стъклообразователя и в крайна сметка водят до получаването на стъкла с предварително зададени свойства. Внасянето на модификаторите SnTe и PbTe и свойствоопределящото съединение Ag<sub>4</sub>SSe променя характеристиките на областта на стъклообразуване в трикомпонентните системи (А и Б) – фиг. 1.

Модификаторите SnTe и PbTe засилват чувствително стъклообразуващата способност на двойките As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+SnTe и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+PbTe, в резултат на което нараства количеството на Ag<sub>4</sub>SSe, което може да се вгради в базовата структура на (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-стъкло. Тази характерна особеност се проследява и в самите области на стъклообразуване (ОС) чрез 4-те сечения, свързващи двете точки в системите А и Б, съответстващи на 100 % Ag<sub>4</sub>SSe с 4 характерни състава на халкогенидни стъкла, лежащи на бинарните системи As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SnTe и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-PbTe. Сеченията пресичат част от контурите на ОС на двете системи в точките А, В, С и D – фиг. 1. Двете сечения свързват ХС с еднакъв състав от системите А и Б с точката, съответстваща на 100 % Ag<sub>4</sub>SSe: {(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>75</sub>(SnTe)<sub>25</sub>} – (Ag<sub>4</sub>SSe)<sub>100</sub>} и {(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>75</sub>(PbTe)<sub>25</sub>} – (Ag<sub>4</sub>SSe)<sub>100</sub>}. Съставът на тези точки е:



Тези резултати показват, че PbTe е много по-добър модификатор от SnTe, тъй като при еднакви други параметри подпомага стъклообразователя As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, стимулирайки включването на 50 mol % Ag<sub>4</sub>SSe срещу 36 mol % в случая на SnTe, и по този начин разширява и ОС в трикомпонентната система Б.

Промяната на състава на базовото стъкло в посока към доближаване до кристалната подобласт в система А (т. В → т. А) води до отслабване на стъклообразуващата способност, въпреки че се увеличава концентрацията на модификатора SnTe, тъй като индиректно се засилва склонността към кристализация.



При аналогично придвижване към кристалната подобласт в система Б (т. С → т. D) се наблюдава интересен ефект: концентрацията на модификатора намалява и би следвало да намалява и склонността към стъклообразуване на двойката As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+PbTe, но увеличаването на концентрацията на стъклообразователя компенсира тази тенденция и запазва постоянна концентрацията на вграждащите се с.е. на Ag<sub>4</sub>SSe (2Ag-, Ag-S- и Ag-Se-). Тези къси с.е. затвърдят разкъсани структурни фрагменти или разкъсват структурни Se-мостове в матрицата на (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-стъклата и оказват важна роля при уплътняване или разрежаване на ХС, което пряко влияе върху тяхната компактност/плътност.



г. D → със състав:  $(As_2Se_3)_{37,5}(PbTe)_{12,5}(Ag_4SSe)_{50}$ .

Тези закономерности предлагат нови възможности за управление на свойствата на ХС чрез промяна на тяхната структура чрез подбор на подходящи модификатори и/или с промяна на съотношението между стъклообразувателя и модификатора с едновременно отчитане на особеностите на свойствоопределящия компонент(и).

### 3.2. Термични характеристики на стъкла от системите $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe(PbTe)$

#### 3.2.1. Термични характеристики на стъкла от системата $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$

Характеристичните температури ( $T_g$ ,  $T_{cr}$  и  $T_m$ ), критерият на Хруби ( $K_G$ ), плътността ( $d$ ) и микротвърдостта ( $HV$ ) на ХС от системата  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$  са обобщени в табл. 1.

Таблица 1. Термични характеристики ( $T_g$ ,  $T_{cr}$  и  $T_m$ ,  $K_G$ ), плътност ( $d$ ) и микротвърдост ( $HV$ ) на ХС от системата  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$

$As_2Se_3$ , mol %	$Ag_4SSe$ , mol %	$SnTe$ , mol %	$m$	$T_g$ , °C	$T_{cr}$ , °C	$T_m$ , °C	$K_G$	$d$ , g/cm <sup>3</sup>	$HV$ , kgf/mm <sup>2</sup>
100	0	0	0,00	173	355	360	36,4	4,48	91
90	10	0	0,10	118	275	355	1,96	4,60	85
80	20	0	0,20	113	230	350	0,97	4,71	80
90	0	10	0,00	140	320	350	6,00	4,55	88
81	9	10	0,10	115	255	345	1,50	4,75	83
68	22	10	0,25	111	198	350	0,57	4,96	78
59	31	10	0,35	120	173	340	0,32	5,12	77
80	0	20	0,00	134	280	345	2,24	4,67	86
64	16	20	0,20	107	203	345	0,67	5,02	79
52	28	20	0,35	102	158	345	0,30	5,40	78
70	0	30	0,00	111	240	345	1,23	-	-
60	10	30	0,15	108	210	340	0,78	-	-
52	18	30	0,26	102	178	330	0,50	-	-
60	0	40	0,00	106	225	345	0,99	-	-
48	12	40	0,20	104	172	340	0,40	-	-

$T_g$  е в границите  $102 \div 173$  °C и се повишава при увеличаване на  $m$  (при  $z = \text{const}$ ) и при намаляване на  $z$  (при  $m = \text{const}$ ).  $T_{cr}$  е в границите  $172 \div 355$  °C, като се повишава при увеличаване на  $m$  (при  $z = \text{const}$ ), както и при намаляване на  $z$  (при  $m = \text{const}$ ).  $T_m$  се колебае между 345 и 360 °C за всички състави.

#### 3.2.2. Термични характеристики на стъкла от системата $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$

Характеристичните температури на ХС от системата  $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$  са представени в табл. 2.

$T_g$  намалява както с нарастване на съдържанието на  $PbTe$  (при  $m = \text{const}$ ), така и на  $Ag_4SSe$  (при  $z = \text{const}$ ), като втората зависимост е по-слабо изразена. Този ход на зависимостите  $T_g(m)_{z = \text{const}}$  и  $T_g(z)_{m = \text{const}}$  е свързан с факта, че и в двата случая (при увеличаване



на m, респективно на z) съставите на халкогенидните стъкла се приближават към края на областта на стъклообразуване.

Температурата на кристализация също се влияе от състава – по-силно от количеството на PbTe и по-слабо от количеството на Ag<sub>4</sub>SSe. Стъклата, съдържащи до около 20 mol % PbTe, кристализират при температури, близки до 200 °C като с увеличаване на съдържанието на Ag<sub>4</sub>SSe температурата на кристализация T<sub>cr</sub> слабо се понижава.

**Таблица 2. Термични характеристики (T<sub>g</sub>, T<sub>cr</sub> и T<sub>m</sub>, K<sub>G</sub>), плътност (d) и микротвърдост (HV) на ХС от системата As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Ag<sub>4</sub>SSe-PbTe**

Състав, mol %			m	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>cr</sub> , °C	T <sub>m</sub> , °C	K <sub>G</sub>	d, g/cm <sup>3</sup>	HV, kgf/mm <sup>2</sup>
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Ag <sub>4</sub> SSe	PbTe							
90	0	10	0	140	209	304	0,726	4,47	67
81	9	10	0,1	137	203	337	0,493	4,83	65
72	18	10	0,2	135	198	361	0,386	5,44	63
58.5	31,5	10	0,35	131	196	368	0,378	5,49	60
72	8	20	0,1	129	198	320	0,566	4,98	64
64	16	20	0,2	124	193	328	0,511	5,58	62
56	24	20	0,3	124	192	329	0,496	5,65	59
36	44	20	0,55	122	190	337	0,462	5,92	58
70	0	30	0	119	189	299	0,636	4,62	63
63	7	30	0,1	119	175	309	0,418	5,14	62
56	14	30	0,2	117	174	312	0,413	5,73	60
49	21	30	0,3	117	174	323	0,382	5,75	57
35	35	30	0,5	116	179	328	0,423	5,97	56
54	6	40	0,1	118	172	302	0,415	5,37	60
48	12	40	0,2	113	170	308	0,413	5,93	58

Температурите на топене на тези стъкла следва да се разглеждат в паралел с диаграмите на състояние (ДС) на системите Ag<sub>4</sub>SSe-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и PbTe-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Температурата на ликвидус-кривата на ДС на втората система за състав (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>90</sub>(PbTe)<sub>10</sub> е ≈ 300 °C. При внасяне на Ag<sub>4</sub>SSe към този състав в концентрации 10, 20, 30 и 40 mol % Ag<sub>4</sub>SSe, респективно, и отчитайки факта, че T<sub>m</sub>(Ag<sub>4</sub>SSe) > T<sub>m</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), то напълно логично е T<sub>m</sub> на стъклата при z = 10 да се повишава при увеличаване на m.

По-интересно е поведението на T<sub>m</sub> в случаите, когато z ≥ 20 mol % PbTe. Би следвало да се очаква повишаване на T<sub>m</sub>, тъй като T<sub>m</sub>(PbTe) > T<sub>m</sub>(Ag<sub>4</sub>SSe) > T<sub>m</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>). В действителност T<sub>m</sub> се понижава. В диаграмата на състояние на системата PbTe-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в концентрационния интервал 40 ÷ 100 mol % As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> има евтектично равновесие при температура 250 °C. При бързото охлаждане на съставите в тези концентрационни граници системата излиза от равновесие, времето не е достатъчно, за да протекат поредица от реакции, при които последователно се отделят съединенията PbTe и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.2PbTe и по този начин се втвърдява стъкло, съдържащо освен евтектичния състав, още и PbTe, и Ag<sub>4</sub>SSe (при стъклата, за които m ≥ 0,1). Тъй като за евтектичния състав T<sub>евт</sub> = 250 °C, след добавяне към него на PbTe и Ag<sub>4</sub>SSe, чиито температури на топене са по-високи от T<sub>евт</sub>, температурата на топене на стъклата T<sub>m</sub>, съдържащи респективно z = 20, 30 и 40 mol % PbTe, ще нараства, макар и бавно.

### 3.2.3. Критерии на Хруби ( $K_G$ ) за халкогенидни стъкла от системите $As_2Se_3-As_4SSe-SnTe(PbTe)$

а) Система  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$  (А). При увеличаване на съдържанието на SnTe (при  $m=const$ ) и намаляване на  $As_2Se_3$  (при  $z=const$ ),  $K_G$  намалява (табл. 1). Тази тенденция е особено силно изразена в границите  $0,8 \leq m \leq 0,9$  и  $0 \leq z \leq 10$ .

б) Система  $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$  (Б). Стойностите на критерия на Хруби ( $K_G$ ) са представени в табл. 2. Поведението на  $K_G$  за стъклата от система Б е аналогично – при съставите, за които  $z=const$  (т.е. при намаляване на концентрацията на  $As_2Se_3$ )  $K_G$  намалява, но не така рязко, както при системата  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$ . В случая, когато  $m=const$  (концентрацията на PbTe расте) –  $K_G$  намалява. Това поведение в хода на  $K_G$  при ограничителните условия  $m=const$  или  $z=const$  показва, че PbTe губи по-бавно модифициращите си свойства над стъклообразувателя и не стимулира така рязко кристализационните процеси в ХС, т.е. PbTe се държи като по-добър модификатор от SnTe.

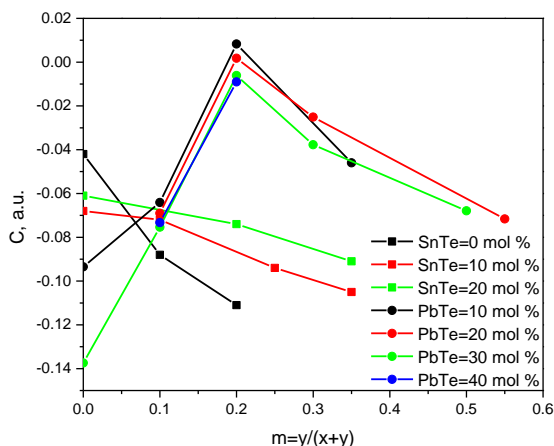
### 3.3. Плътност на ХС от системите $As_2Se_3-As_4SSe-SnTe(PbTe)$

а) Система  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$ . Плътността на ХС от тази система е в границите  $4,48 - 5,40 \text{ g cm}^{-3}$ , като при увеличаване на съдържанието на  $Ag_4SSe$  (при  $z = const$ ), както и на съдържанието на SnTe (при  $m = const$  в границите  $0,00 \leq x < 0,65$ ) плътността на ХС нараства, тъй като  $d(Ag_4SSe) > d(SnTe)$  – табл. 1.

б) Система  $As_2Se_3-As_4SSe-PbTe$ . Стойностите на плътността  $d$  на стъклата от система Б (табл. 2) нарастват в зависимост от състава както при увеличаване на  $m$ , така и при увеличаване на  $z$ . Характерна особеност в тези зависимости се наблюдава в концентрационния интервал  $0,2 \leq m \leq 0,3$  ( $d = 0,35$ ) – стойностите на  $d$  практически не се изменят в този интервал. Тази особеност най-вероятно е свързана с наличието на фаза в бинарната система  $As_2Se_3-Ag_4SSe$  със състав  $Ag_4SSe.2As_2Se_3$ .

При  $m > 0,3$  плътността в зависимостта  $d(m)_{z=const}$  нараства, което най-вероятно се дължи на това, че  $d(Ag_4SSe) > d(PbTe)$ . По същата причина семейството зависимости  $d(z)_{m=const}$  също нарастват, т.к.  $d(PbTe) > d(As_2Se_3)$ .

### 3.4. Компактност на ХС от системите $As_2Se_3-As_4SSe-SnTe(PbTe)$



Фиг. 2. Зависимост на компактността на ХС от системите  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$  [30] и  $As_2Se_3-Ag_4SSe-PbTe$  в зависимост от техния състав [31]

**а) Система  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$ .** При намаляване на  $As_2Se_3$  (при  $z = const$ ) компактността  $C$  намалява (фиг. 2).

**б) Системите  $As_2Se_3-As_4SSe-PbTe$ .** Резултатите от измерването на компактността на ХС от тази система също са представени на фиг. 2.

Концентрационните зависимости на компактността при ХС от двете системи са сложни за интерпретация (фиг. 2), тъй като в изграждането на структурата участват различни с.е.: тригонални пирамиди  $AsSe_{3/2}$ , линейни фрагменти съответно  $SnTe_{1/2}$  (за система А) и  $PbTe_{1/2}$  (за система Б), линейно-затварящи фрагменти  $AgS_{1/2}$  и  $AgSe_{1/2}$ . И докато с.е.  $PbTe_{1/2}$ , респективно  $SnTe_{1/2}$ , разкъсват Se-мостове в изходната структура на ХС, формирана само от  $As_2Se_3$ , и се вграждат в линейната верига, то с.е., с участието на Ag-атоми, разкъсват Se-мостове от линейните вериги и ги затварят.

Количеството на с.е. и съотношенията между тях влияят директно върху компактността, съответно върху плътността на стъклата.

### 3.5. Микротвърдост на ХС от системите $As_2Se_3-As_4SSe-SnTe(PbTe)$

**а) Система  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$ .** Микротвърдостта (HV) на изследваните ХС е в границите  $77 \div 91 \text{ kgf mm}^{-2}$  (табл. 1), като при намаляване на съдържанието на  $As_2Se_3$  (при  $z = const$ ) и нарастване на  $SnTe$  (при  $m = const$ ), HV на образците намалява, тъй като  $HV(As_2Se_3) > HV(SnTe) > HV(Ag_4SSe)$ .

**б) Система  $As_2Se_3-As_4SSe-PbTe$ .** Резултатите от измерването на микротвърдостта (HV) на ХС от тази система са включени в табл. 2. HV зависи от състава на стъклата, но се изменя в относително тесни граници. При повишаване на концентрацията на  $Ag_4SSe$  при  $z = const$ , респективно при увеличаване на съдържанието на  $PbTe$  при  $m = const$ , HV плавно намалява. Този ход е логичен, т.к.  $HV(PbTe)$  и  $HV(Ag_4SSe)$  имат по-малки стойности от  $HV(As_2Se_3)$ .

Наличието на  $Ag_4SSe$  усложнява разсъжденията относно механизма, по който той се вгражда в структурата на  $(As_2Se_3)$ -стъклата, в които с.е. е  $AsSe_{3/2}$ . Структурната единица на  $PbTe$  е линейна ( $-Pb-Te-$ ) и се вгражда в структурата на  $(As_2Se_3)$ -стъкло, разкъсвайки Se-мостове ( $-Se-Se-$ ), в резултат на което се получава нов, значително по-дълъг линеен фрагмент ( $-Se-Pb-Te-Se-$ ).

Ако разглеждаме стъклата по сечението  $As_2Se_3-Ag_4SSe$ , би следвало да се очаква разкъсване на веригите и затварянето им с Ag-атоми, което логично да води до по-рехавя структура и намаляване на HV. Внасянето на  $PbTe$  при наличието на стъкла от системата  $As_2Se_3-Ag_4SSe$  би следвало да доведе до още по-значимо разрехавяване, което видимо е причина за наблюдаваното концентрационно изменение на микротвърдостта.

### 3.6. Термомеханични характеристики на халкогенидни стъкла от системите $As_2Se_3-As_4SSe-SnTe(PbTe)$

Модулът на еластичност (E) и термомеханичните характеристики (обем на микропразнините  $V_h$  и енергия за тяхното образуване  $E_h$ ) на ХС са изчислени с помощта на стойностите на  $T_g$  и HV и уравнения (3), предложени в раздел 2.3.4.

**а) Система  $As_2Se_3-Ag_4SSe-SnTe$ .** Термомеханичните свойства на стъклата от тази система са обобщени и представени в табл. 3.

В зависимостите  $V_h(m)$  и  $E_h(m)$  при  $m = 0,1 \div 0,2$  се наблюдава характерно изменение.  $V_h$  и  $E_h$  намаляват значително по-бавно при нарастване на  $m$  в интервала  $0,1 \leq m \leq 0,2$ ,

отколкото в интервала  $0,0 \leq m \leq 0,1$  (при  $z = \text{const}$ ), а при  $z=10$  се наблюдава дори минимум в двете зависимости  $V_h(m)$  и  $E_h(m)$ .

Най-вероятно, при внасянето на  $\text{Ag}_4\text{SSe}$  от 10 до 20 mol % ( $m = 0,1 - 0,2$ ) Ag-атоми запълват празнините в структурата на  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -стъкло, което води до нейното уплътняване ( $V_h$  намалява). Над тази концентрация едновалентните Ag-атоми започват да изместват As-атоми, разкъсвайки основната мрежа на стъклото, при което структурата става рехава, т.е. нарастват микропразнините ( $V_h$  нараства). За протичането на този процес е необходимо допълнително количество енергия, поради което и  $E_h$  нараства. Внасянето на SnTe до 10 mol % не влияе на този процес. При концентрации над 10 mol % SnTe оказва определящо влияние върху хода на  $V_h$ , респ. на  $E_h$ . Атомите на Sn и Te заместват в основната мрежа на стъклото атомите на As и Se и тъй като техните атомни (и йонни) радиуси са значително по-големи от тези на As и Se, структурата на стъклото се уплътнява, респ.  $V_h$  намалява, независимо от нарастването на  $m$ . Уплътняването на структурата следва да се отрази на плътността на стъклата, т.е.  $d$  следва да нараства.

**Таблица 3. Модул на еластичност (E) и термомеханични характеристики на халкогенидни стъкла от системата  $\text{As}_2\text{Se}_3$ - $\text{Ag}_4\text{SSe}$ -SnTe**

$\text{As}_2\text{Se}_3$ , mol %	$\text{Ag}_4\text{SSe}$ , mol %	SnTe, mol %	m	$V_h$ , $\text{\AA}^3$	$E_h$ , kJ/mol	E, kgf/mm <sup>2</sup>
100	0	0	0	9,58	5,32	1365
90	10	0	0,1	7,00	3,63	1275
80	20	0	0,2	7,12	3,47	1200
90	0	10	0	8,02	4,30	1320
81	9	10	0,1	6,98	3,53	1245
68	22	10	0,25	7,17	3,41	1170
59	31	10	0,35	7,86	3,68	1155
80	0	20	0	7,85	4,12	1290
64	16	20	0,2	6,83	3,29	1185
52	28	20	0,35	6,59	3,13	1170

Модулът на еластичност  $E(m)$  повтаря хода на микротвърдостта  $HV(m)$  – табл. 4. В зависимостите  $E(m)$  и  $HV(m)$  при  $m \approx 0,2$  се наблюдава тенденция на насищане, което според нас е свързано с дискутираните по-горе промени.

**б) Система  $\text{As}_2\text{Se}_3$ - $\text{Ag}_4\text{SSe}$ -PbTe.** Резултатите от изследването на термомеханичните свойства на ХС от тази система са представени в табл. 4.

Обемът на микропразнините  $V_h$  се изменя в границите  $(31,07 \div 35,01) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ . Ходът на зависимостите  $V_h(m)_{z = \text{const}}$  и  $V_h(z)_{m = \text{const}}$  е доста сложен, което се дължи на влиянието на много фактори, едни от които влизат в явен вид в уравненията за изчисляване на  $V_h$ ,  $E_h$  и  $E$ , а други – участват в неявен вид и влияят индиректно върху стойностите на  $T_g$  и  $HV$ . Това основно са: видът, количеството и съотношенията между с.е.; плътността и компактността на ХС, здравината на изграждащите ги химични връзки и др.).

Интерпретирането на тези зависимости (табл. 4) изисква задълбочено анализиране на концентрационните зависимости на всички споменати по-горе фактори, тъй като в изграждането на структурата на стъклото участват четири типа структурни единици (с.е), носители на които са трите изходни компонента  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_4\text{SSe}$  и  $\text{PbTe}$ , а именно: тригонални пирамиди ( $\text{AsSe}_{3/2}$ ), линейно-затварящи фрагменти ( $\text{Ag-S-} + \text{Ag-}$  и  $\text{Ag-Se-} + \text{Ag-}$ ) и чисто линейни фрагменти ( $-\text{Pb-Te-}$ ), които разкъсват Se-мостове

(–Se–Se–) и се вграждат между двата Se-атоми. Това води до удължаване на линейните участъци в структурата на стъклото (–Se–Pb–Te–Se–).

**Таблица 4. Модул на еластичност (E) и термомеханични характеристики на халкогенидни стъкла от системата As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Ag<sub>4</sub>SSe-PbTe**

Състав			m	E, GPa	V <sub>h</sub> ·10 <sup>-3</sup> , nm <sup>3</sup>	E <sub>h</sub> , kJ/mol
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Ag <sub>4</sub> SSe	PbTe				
90	0	10	0	9,85	31,07	12,29
81	9	10	0,1	9,56	31,79	12,20
72	18	10	0,2	9,26	32,64	12,14
58,5	31,5	10	0,35	8,82	33,94	12,02
72	8	20	0,1	9,41	31,66	11,96
64	16	20	0,2	9,11	32,27	11,81
56	24	20	0,3	8,67	33,91	11,81
36	44	20	0,55	8,53	34,32	11,75
70	0	30	0	9,26	31,36	11,66
63	7	30	0,1	9,11	31,87	11,66
56	14	30	0,2	8,82	32,76	11,60
49	21	30	0,3	8,38	34,48	11,60
35	35	30	0,5	8,23	35,01	11,57
54	6	40	0,1	8,82	32,68	11,57
48	12	40	0,2	8,53	33,54	11,48

При това семейство от зависимости  $V_h(m)_{z = \text{const}}$  и  $V_h(z)_{m = \text{const}}$ , при  $m = 0,2$  се наблюдава сингуларна точка, в случая промяна на ъгловия коефициент, така, както и при други, упоменати по-горе зависимости. Тази особеност свързваме с промяна на лимитиращото поведение на едни структурни единици (:PbTe<sub>1/2</sub>) над други (AgS<sub>1/2</sub> + AgSe<sub>1/2</sub>).

Ходът на зависимостите  $E_h(m)_{z=\text{const}}$  и  $E_h(z)_{m=\text{const}}$  за ХС от системата As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Ag<sub>4</sub>SSe-PbTe (табл. 4), е аналогичен на зависимостите  $T_g(m)_{z=\text{const}}$  и  $T_g(z)_{m=\text{const}}$ , т.к. те са свързани с линейната зависимост  $E_h = 29,75 \cdot T_g$ . Например,  $E_h(m)_{z=10}$  се изменя от 12,29 до 12,02 kJ/mol (табл. 4), а  $T_g(m)_{z=10}$  – от 140 до 131 °C (табл. 2).

Тъй като модулът на еластичност E и микротвърдостта са свързани с линейно уравнение  $E = 0,147 \cdot HV$ , то ходът на зависимостите  $E(m)_{z = \text{const}}$  и  $E(z)_{m = \text{const}}$  (табл. 4) е аналогичен и може да се каже, че причините, определящи хода на зависимостите  $E(m,z)$  и  $HV(m,z)$  са едни и същи. Модулът на еластичност се изменя в границите  $8,23 \div 9,85$  GPa в зависимост от състава на ХС.

#### 4. Заключение

Разгледано е в паралел стъклообразуването в трикомпонентните халкогенидни системи As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Ag<sub>4</sub>SSe-SnTe(PbTe), анализирани са техните особености и влиянието на модификаторите SnTe и PbTe върху размерите на областите на стъклообразуване и стъклообразуващата способност на двойката стъклообразовател-модификатор. Доказани са по-добрите модифициращи свойства на PbTe, спрямо тези на SnTe.

На базата на проведените комплексни изследвания на ХС са определени основните им физикохимични свойства (термични, физични и термомеханични). Предложени са структурни схеми за обясняване на наблюдаваните особености в изследваните характеристики на ХС, които са в добра корелация както с техния състав, така и с контролирано предизвиканите структурни промени. Този анализ потвърждава реалното присъствие и значимостта на фрагмента „структура↔свойство“ в класическата схема на съвременното материалознание:

„синтез↔структура↔свойство↔приложение“.

Това позволява получаването на нови халкогенидни стъкла с предварително зададени свойства, с оглед на тяхното практическо приложение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Vassilev, V., Tomova, K., Boycheva, S. J. Non-Cryst. Solids **353** (2007) 2779.
2. Pradel, A., Walls, O., Cali, C., Taillades, G., Bratov, A., Dominguez, C., Ribes, M. J. Optoelectr. Adv. Mater., **3** (2001) 641.
3. Marian, S., Tsiulyanu, D., Liess, H.-D. Sens. Actuators B **78** (2001) 191.
4. Moharram, A. H., Abu-Shely, A. A., Abu El-Oyoun, M., Soltan, A. S. Physica B **324**, 1-4 (2002) 344.
5. Sun, Z., Kyrsta, S., Music, D., Ahuja, R., Schneider, J. M. Sol. State Comm. **143**, 4-5 (2007) 240.
6. Kyrsta, S., Cremer, R., Neuschütz, D., Laurenzis, M., Bolivar, P. H., Kurz, H. Appl. Surface Sci. **179**, 1-4 (2001) 55.
7. Rivera-Rodríguez, C., Prokhorov, E., Kovalenko, Yu., Morales-Sánchez, E., González-Hernández, J. Appl. Surface Sci. **247**, 1-4 (2005) 545.
8. Sanghera, J. S., Florea, C. M., Shaw, L. B., Pureza, P., Nguyen, V. Q., Bashkansky, M., Dutton, Z., Aggarwal, I. D. J. Non-Cryst. Solids **354**, 2-9 (2008) 462.
9. Aggarwal, I. D., Sandhera, J. S. J. Optoelect. Adv. Mat. **4**, 3 (2002) 665.
10. Murugavel, S., Asokan, S. Phys. Rev. B **58** (1998) 3022.
11. Turmezi, P. Acta Polytechnica Hungarica **1**, 2 (2004) 13.
12. Vassilev, V., Aljihmani, L., Parvanova, V. J. Therm. Anal. Cal., **85**, 2 (2006) 309.
13. Amova, A., Hristova-Vasileva, T., Vassilev, V. Thermochim. Acta, **531** (2012) 42.
14. Vassilev, V., Amova, A., Aljihmani, L., Mihaylova, I. Phase equilibria in the PbTe-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system, Intern. Sci. Conf. Unitech'08, 21-22.11.2008, Gabrovo, Bulgaria, Vol. **III** (2008) 459.
15. Алжихмани, Л., Василев, В., Христова-Василева, Т. Фазови равновесия в системата As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SnTe. Международна научна конференция УНИТЕХ'09, 20-21.11.2009 г., Габрово, Сб. Доклади, Том **III** (2009) 580.
16. Vassilev, V., Aljihmani, L., Parvanova, V. J. Therm. Anal. Cal. **75** (2004), 63.

17. *Бончева-Младенова, З., Василев, В.* Химия и физикохимия на полупроводниковите материали. София, Изд. МНП (1991).
18. American Society of Testing Materials, Philadelphia 1969, ASTM 06-0550.
19. American Society of Testing Materials, Philadelphia 1969, ASTM 27-0620.
20. *Earley, J. W.* Am. Mineral. **35** (1950) 337.
21. *Boncheva-Mladenova, Z., Zaneva, K. J.* Anorg. Allg. Chem., **437** (1977) 253.
22. *Vassilev, V., Boncheva-Mladenova, Z. J.* Univ. Chem. Technol. Metal. **27** (1984) 143.
23. *Vassilev, V., Ivanova, Z. G.* Bull. Chem. Technol. Macedonia, **22** (2003) 21.
24. *Streetman, B. G., Banerjee, S.* Solid state electronic devices, 6th Ed., Prentice Hall, 2005.
25. *Vassilev, V., Radonova, M., Boycheva, S., Fidancevska, E.* Optoelect. Adv. Mater. – Rapid Commun. **3**, 8 (2009) 751.
26. *Aljihmani, L., Petkov, K., Vassilev, V. J.* Non-Cryst. Solids **358** (2012) 364.
27. *Vassilev, V. S., Ivanova, Z. G., Aljihmani, L., Cernockova, E., Cernosek, Z.* Mater. Lett. **59** (2005) 85.
28. *Vassilev, V., Parvanov, S., Hristova-Vasileva, T., Aljihmani, L., Vachkov, V., Vassileva-Evtimova, T.* Mater. Lett. **61** (2007) 3676.
29. *Горбачев, В. В.* Полупроводниковы соединения  $A_{1/2}B^{VI}$ . Москва, Металлургия (1980).
30. *Vassilev, V., Popov, C., Boycheva, S., Aljihmani, L., Petkov, P., Kolev, K., Monchev, B.* Mater. Lett. **58** (2004) 3802-3806.
31. *Amova, A., Hristova-Vasileva, T., Aljihmani, L., Bineva, I., Vassilev, V. J.* Alloys Comp., **573** (2013) 32-36.
32. *Бончева-Младенова, З., Василев, В., Муткова, М.* Ръководство за лабораторни упражнения по „Химия и физикохимия на полупроводниковите материали“, Изд. МНП, С., 1986.
33. *Сандитов, Д. С.* // Сп. “Новое в области испытаний на микротвердость“, 236, Изд. Наука, Москва (1974).

# MULTICOMPONENT CHALCOGENIDE GLASSES FROM THE $\text{As}_2\text{Se}_3$ - $\text{Ag}_4\text{SSe}$ - $\text{PbTe}$ ( $\text{SnTe}$ ) SYSTEMS: GLASS-FORMATION REGIONS AND INFLUENCE OF THE MODIFIERS ON SOME OF THEIR MAIN PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

A. Amova<sup>1</sup>, L. Aljihmani<sup>2</sup>, T. Hristova-Vasileva<sup>3</sup>, V. Vassilev<sup>4</sup>, G. Alexieva<sup>5</sup>

*Keywords:* chalcogenide glasses, glass-forming regions, physicochemical properties, microstructure

## ABSTRACT

The regions of glass-formation in the ternary chalcogenide systems  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{Ag}_4\text{SSe})_y(\text{PbTe})_z$  (A) and  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{Ag}_4\text{SSe})_y(\text{SnTe})_z$  (B) were compared and their peculiarities were analyzed (x, y and z – mol %:  $x+y+z = 100$ ).

The chalcogenide glasses in the A and B systems were characterized with the following basic **physicochemical properties**: **thermal** – by the temperatures of phase transformations (glass transition,  $T_g$ , crystallization,  $T_c$  and melting,  $T_m$ ); **physical** – density ( $d$ ), micro-hardness (HV) and compactness (C); **thermomechanical** – minimal volume of the micro-voids ( $V_h$ ), micro-voids formation energy ( $E_h$ ), elasticity modulus (E), etc.

The analysis of the concentration dependencies of the presented main physicochemical properties on the  $\text{PbTe}(z)$  or  $\text{SnTe}(z)$  concentrations at constant ratio  $y/(y+x) = m$  or variation of „m” at  $z = \text{const}$  allows preparation of chalcogenide glass with preliminary given property, considering its practical application.

---

<sup>1</sup> Anna Amova, Dr., Dept. “Physics”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: anna.amova@gmail.com

<sup>2</sup> Lilia Aljihmani, Dr. Eng., University of Chemical Technology and Metallurgy, 8 Kl. Ohridski Blvd., Sofia 1756, e-mail: l\_aljihmani@abv.bg

<sup>3</sup> Temenuga Hristova-Vasileva, Dr. Eng., Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tzarigradsko Chaussee Blvd., Sofia 1784, e-mail: teddie@issp.bas.bg

<sup>4</sup> Venceslav Vassilev, DSc Eng., University of Chemical Technology and Metallurgy, 8 Kl. Ohridski Blvd., Sofia 1756, e-mail: venci\_vassilev@abv.bg

<sup>5</sup> Gergana Alexieva, Dr., Dept. “Solid State Physics and Microelectronics”, Sofia University, 5 J. Bourchier Blvd., Sofia 1164, e-mail: gerry@phys.uni-sofia.bg