

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ As—Se—S—J

В. Г. ДЖАВАДЯН, А. Р. КАНДЕВОСЯН, Р. В. ШАХНАЗАРЯН
и А. Х. АВETИСЯН

Поступило 3 VI 1987

Приведены результаты исследования области стеклообразования в системе As—Se—S—J. Измерены плотность и термические характеристики синтезированных сплавов и выявлены закономерности изменения этих свойств в зависимости от состава.

Рис. 3, табл. 1, Библ. ссылки 5.

Известно, что ряд стекол систем As—Se—S—J обладает свойствами, близкими к свойствам органических полимерных материалов [1], что делает их перспективными для использования в качестве легкоплавких герметизирующих материалов различных изделий электронной техники, в частности, полупроводниковых приборов с диффузионными P-n переходами. В этом плане особый интерес могут представить многокомпонентные йодсодержащие системы, где представляется возможным широкое варьирование свойств стеклообразных сплавов путем изменения их состава.

Вышеуказанное явилось предпосылкой систематического изучения стекол системы As—Se—S—J с целью установления взаимосвязи между их составом, свойствами и структурными изменениями и выявления легкоплавких стеклообразных сплавов, обладающих свойствами, переходными между органическими и неорганическими полимерами, которые могли бы служить в качестве основы композиций с низкой температурой растекания для герметизации различных изделий электронной техники.

Были изучены границы области стеклообразования в системе As—Se—S—J и некоторые свойства стекол в сопоставлении с данными для стекол системы As—Se—S [2].

Сплавы в количестве 20 г синтезированы методом вакуумной плавки в кварцевых ампулах из элементов марки «ос. ч.» при максимальной температуре 750° в течение 8 ч. Синтез сопровождался гомогенизацией расплавов путем вращения ампул вокруг горизонтальной оси. Закалка производилась на воздухе. Критерием стеклообразного состояния являлись раковистый излом и отсутствие линий на дебаэграммах. Отсутствие расстекловывания подтверждалось визуально, а также, по мере необходимости, просмотром шлифов стекол в металлографическом микроскопе МИМ-7.

Для определения области стеклообразования в системе As—Se—S—J было синтезировано 300 сплавов. Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания в толуоле. Воспроизводимость

на образцах параллельных плавок не превышала $\pm 0,01$ г/см³. Коэффициент термического линейного расширения (КЛТР) определялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-1 конструкции ГИС в температурном интервале от 20° до температуры начала деформации ($T_{н.д.}$), т. е. до температур, при которых стекла начинали деформироваться под действием нагрузки от кварцевого стержня. Характеристические температуры T_1 , $T_{н.д.}$ определялись из dilatометрической кривой. Для серии образцов стекол был проведен термический анализ на термоанализаторе Т-6 в интервале 20—250°. Определенные по термограммам значения $T_{н.д.}$ и T_1 хорошо согласовывались со значениями, определенными из dilatометрической кривой расширения.

Определение области стеклообразования в четырехкомпонентной системе As—Se—S—J производилось по сечениям концентрационного тетраэдра, соответствующего постоянным концентрациям йода 5, 10, 15, 20, 25 30, 40 ат. % (рис. 1).

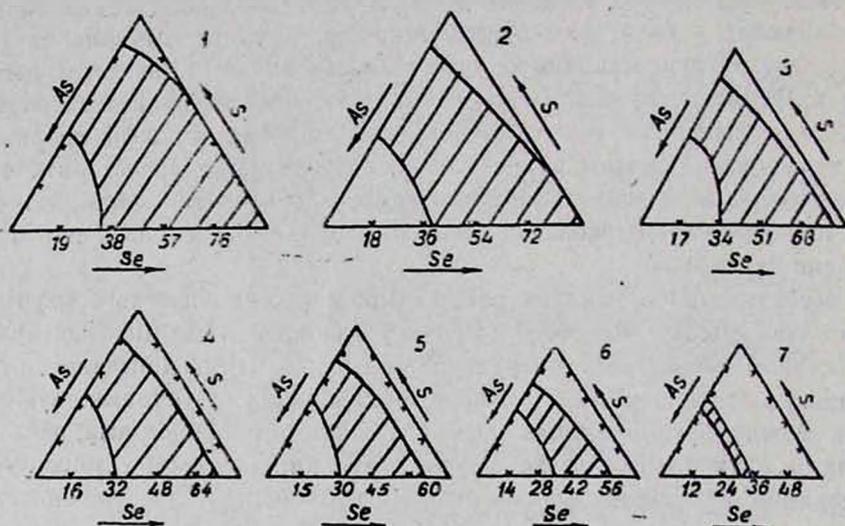


Рис. 1. Область стеклообразования в системе As—Se—S—J. 1—7 — плоскости сечения концентрационного тетраэдра с постоянным содержанием йода, ат. %: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25, 6 — 30, 7 — 40.

Содержание мышьяка в пределах каждого сечения изменялось по разрезам $S=0$; $Se/S=4$; $Se/S=1$; $S/Se=4$; $Se=0$. Максимальное содержание йода для стеклообразных сплавов четырехкомпонентной системы As—Se—S—J порядка 40 ат. %. Как видно из рисунка, введение йода в систему As—Se—S практически незначительно влияет на верхний предел содержания мышьяка, так что сокращение областей стеклообразования происходит за счет составов, наиболее близких к линии Se—S. Увеличение склонности к кристаллизации сплавов, обогащенных халькогенами (S+Se), при введении йода вызвано образованием относительно коротких цепей селена и серы, насыщенных йодом.

Стеклообразные сплавы с максимальным содержанием йода до 40 ат. % получаются лишь при соотношении в составах As/халькоген =

1 : 1, т. е. 30 ат. % As и 30 ат. % суммарного содержания селена и серы. Очевидно, это связано с образованием трехкомпонентных структурных единиц (AsS_2 или $AsSeJ$), характеризующимся меньшим нарушением структуры. Это также наглядно подтверждается расширением области стеклообразования в направлениях $As-Se \rightarrow J$ и $As-S \rightarrow J$.

Такая тенденция характерна и для тройных систем $As-Se-J$ [3] и $As-S-J$ [4]. В таблице представлены результаты измерения плотности и термических свойств стекол по разрезу $Se/S=1$. Плотность стеклообразных сплавов в зависимости от соотношения компонентов изменяется от 2,4 до 4,6 г/см³. Для стекол, не содержащих в своем составе селена, с соотношением компонентов $S/Se=4$ введение йода приводит к увеличению плотности, что обусловлено большой разницей между значениями плотности йода (4,93 г/см³) и серы (2,07 г/см³).

Для стекол, не содержащих в своем составе серы, с соотношением компонентов $Se/S=1$ и 4 введение йода до 20 ат. % существенно не изменяет плотность, а дальнейшее увеличение содержания йода приводит к некоторому снижению плотности, что свидетельствует о нарушении целостности каркаса и разрыхлении структуры этих стекол.

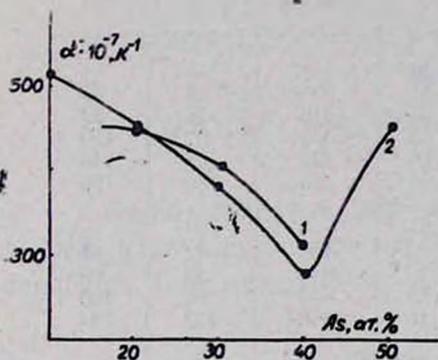


Рис. 2. Изменение КЛТР в зависимости от содержания мышьяка для стекол следующих составов: 1 — $As_xSe_yS_zJ_{10}$, 2 — $As_xSe_{4y}S_yJ_{10}$.

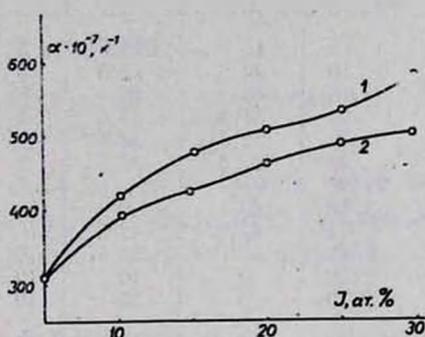


Рис. 3. Изменение КЛТР в зависимости от содержания йода для стекол следующих составов: 1 — $As_{30}Se_2S_{4x}J_y$, 2 — $As_{30}Se_xS_xJ_y$.

Характер изменения КЛТР стекол системы $As-Se-S-J$ хорошо согласуется с изменениями КЛТР для стекол систем $As-Se$ и $As-S$. Замена серы и селена на мышьяк приводит к появлению минимального значения КЛТР в области содержания $As=40$ ат. % (рис. 2). Такая закономерность изменения КЛТР обусловлена появлением в структуре стекол при содержании $As > 40$ ат. % связей $As-As$ в виде структурных единиц $AsAs_2$. Замена серы на селен при постоянном содержании мышьяка приводит к некоторому снижению КЛТР. Данная закономерность обусловлена тем, что в сульфидных стеклах структурные единицы AsS_2 имеют плоскостную конфигурацию, а в селенидных структурные единицы $AsSe_2$ — пространственно-трехмерную. Межплоскостное взаимодействие химических связей $As-S$ значительно меньше взаимодействия этих связей в плоскости структурных единиц. Для связей $As-Se$ такого резкого различия взаимодействия не наблюдается.

Введение йода в систему As—Se—S приводит к существенному увеличению КЛТР, что обусловлено разрыхлением структуры стекла вследствие нарушения целостности каркаса (рис. 3). Характер изменения температур стеклования и начала деформации стекол системы As—Se—S—J в зависимости от соотношения мышьяка, селена и серы аналогичен изменению этих параметров для стекол системы As—Se—S [2], т. е. увеличение содержания мышьяка до 40 ат. % взамен халькогенов приводит к росту этих температур. Некоторое увеличение T_g и $T_{н.д.}$ наблюдается и при замене селена на серу при постоянном содержании мышьяка, что, очевидно, связано с преобладанием значения энергии связи As—S над энергией связи As—Se, равных соответственно 61 и 52 кДж/моль [5]. Введение йода в систему As—Se—S приводит к снижению T_g и $T_{н.д.}$, т. е. стекла в системе As—Se—S—J получают довольно легкоплавкими.

Таблица

Свойства стекол системы As—Se—S—J при равном соотношении Se и S

Состав стекла, ат. %				$d, \text{г/см}^3$	КЛТР $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$
As	Se	S	J				
5	45	45	5	3,34	—	—	—
10	42,5	42,5	5	3,41	334	28	36
15	40	40	5	3,50	348	56	82
20	37,5	37,5	5	3,65	335	82	110
30	22,5	32,5	5	3,86	327	108	140
40	27,5	27,5	5	4,08	250	150	190
10	40	40	10	3,57	—	—	—
15	42,5	42,5	10	3,62	450	42	51
20	35	35	10	3,70	440	53	66
30	30	30	10	3,88	406	84	105
40	25	25	10	4,10	310	132	154
10	37,5	37,5	15	3,55	—	—	—
15	35	35	15	3,65	—	—	—
20	32,5	32,5	15	3,74	464	46	56
30	27,5	27,5	15	3,92	420	72	94
40	22,5	22,5	15	4,13	400	93	108
15	32,5	32,5	20	3,71	—	—	—
20	30	30	20	3,86	—	—	—
30	25	25	20	3,96	462	58	70
40	20	20	20	4,15	352	160	120
15	30	30	25	3,72	—	—	—
20	27,5	27,5	25	3,87	—	—	—
30	22,5	22,5	25	4,10	490	56	64
40	17,5	17,5	25	4,18	500	50	60
20	25	25	30	3,85	—	—	—
30	20	20	30	4,10	500	33	42
40	15	15	30	4,16	560	14	22
30	15	15	40	4,11	—	—	—

Температура начала размягчения стекол в зависимости от содержания йода изменяется от температур ниже 0° до 190° . Способность йода снижать характеристические температуры стекол системы As—Se—

Տ обусловлена его способностью реагировать с цепями и кольцами селена и серы с образованием относительно коротких цепей, концы которых насыщены йодом. Вследствие большого атомного объема йода прочность связи между атомами йода и халькогена меньше, чем между атомами халькогена, что приводит в конечном итоге к снижению характеристических температур (T_g и $T_{п.х.}$) стекол системы As—Se—S—J.

As—Se—S—J ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ԵՎ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Գ. ՋԱՎԱԴԻԱՆ, Ա. Ի. ԳԱՆԴԵՎՈՍՅԱՆ, Բ. Վ. ՇԱՀՆԱԶԱՐԻԱՆ և Ա. Խ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Բերված են As—Se—S—J համակարգում ապակեգոյացման տիրույթի հետազոտման արդյունքները: Զափված են սինթեզված միահալվածքի խտությունն ու թերմիկ բնութագրերը և բացահայտված այդ հատկությունների փոփոխման օրինաչափությունները կախված բաղադրությունից:

GLASS FORMATION AND SOME PROPERTIES OF GLASSES
IN As—Se—S—J SYSTEMS

V. G. JAVADIAN, A. R. GHANDEVOSSIAN, R. V. SHAHNAZARIAN
and A. Kh. AVETISSIAN

The glass formation regions in As—Se—S—J system have been studied. Regularities in density and in thermal characteristics variations depending upon compositions of the glasses have been elucidated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. — Легкоплавкие стекла, М., Энергия, 1980.
2. Flarchen S. S., Pearson A. D., Northover W. R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1959, v. 42, № 9, p. 451.
3. Дойникова Л. Г., Борисова З. У. — Сб. Химия твердого тела. Л., ЛГУ, с. 104.
4. Peters F. G. — J. of Amer. Ceram. Soc. Bull., 1966, v. 45, № 11, p. 1017.
5. Борисова З. У. — Химия стеклообразных полупроводников. Л., ЛГУ, 1972., с. 76.