ВІСНИК ЛЬВІВ. УН-ТУ *VISNYK LVIV UNIV.*
Серія фізична. 2007. Вип.40. С.35-41 *Ser.Physic. 2007. N40. P.35-41*

УДК 544.344.013 : 544.016 : 544.022.384
PACS number(s): 81.30.-t, 81.30.Bx, 81.70.Pg

T-x ПРОСТІР ТА ПЛИННІСТЬ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ ГОМОГЕННИХ ФАЗ НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ. СИСТЕМА Ag-Sn-S

М. Мороз

Національний університет водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, 33000, Рівне, Україна
e-mail: riv018@ukr.net

Розглянемо одну з причин неконтрольованих змін фізичних властивостей (механічних, електричних, оптичних) кристалів – перебудова дефектної структури їх ґраток, що зумовлена термодинамікними вимогами досягнення рівноважного стану. Такі процеси можуть відбуватися у проміжних фазах триелементних та складніших систем, структура P-T-x простору яких має вигляд взаємних систем з перебігом при певних температурі та тиску, оборотних реакцій заміщення та витіснення. До таких систем належить система Ag–Sn–S, у структурі T-x простору якої реалізується взаємозаміна розрізів Ag_2S–SnS та Ag–Ag_8SnS_6 при 893 K у вигляді оборотної реакції $L + Ag_2S \leftrightarrow Ag + Ag_8SnS_6$.

Проаналізовано причини перебудови дефектної структури ґраток фаз, учасників обмінного процесу, і причини незавершеності таких перебудов, що проявляється в плинності фізичних властивостей сплавів в умовах експлуатації.

Ключові слова: кристали, плинність властивостей, діаграма стану, оборотні реакції.

Неконтрольовані зміни в структурі заборонених зон кристалів обмежують можливості їх практичного використання. Зміна способу вирощування кристалів, варіації режимів їх післяростового відпалу не завжди вирішують питання стабілізації фізичних параметрів сплавів в умовах експлуатації. З'ясування причин плинності властивостей гомогенних фаз є важливим завданням фізики та хімії твердого тіла.

Одна з можливих причин неконтрольованих змін фізичних властивостей триелементних та складніших фаз – термодинамічна нестабільність за певних температурі та тиску дефектної структури кристалічних ґраток, у тім числі структура ближнього порядку. Такий висновок випливає з аналітичних досліджень [1, 2], у яких було модельовано зміни структури T-x простору, зумовлені температурною поведінкою теплоємностей проміжних фаз.

У триелементних та складніших системах частини їх P-T-x простору можуть мати структуру взаємних систем, в яких, за певних температурі та тиску,

© Мороз М., 2007

відбуваються оборотні міжфазні реакції, результатом перебігу яких є зміна способу поділу системи на підсистеми, наприклад, через заміну одного квазібінарного розрізу іншим. Передують обмінному процесу якісні й кількісні зміни в дефектній структурі кристалічних ґраток індивідуальних фаз, забезпечуючи в такий спосіб вирівнювання хімічних потенціалів елементів у кожній із фаз нового за складом рівноважного їх об'єднання. Наслідком перебудовчих процесів є зміна областей існування для фаз змінного складу та зміна рівня легування для фаз "постійного" складу. Через термодинамічні причини зміна способу поділу системи на підсистеми може здійснюватись при таких температурі та тиску, коли значними будуть кінетичні перепони перебігу реакції в гетерогенній області. Для конкретної фази, учасника обмінного процесу, за таких умов існує значна ймовірність незавершеності перебудови дефектної структури ґратки навіть у разі довготривалих відпалів сплаву. Отже, P-T-x простір потрійних та складніших систем, структура яких характеризується оборотними реакціями заміщення або витіснення, не пов'язаними безпосередньо з утворенням чи розпадом нових проміжних фаз, є важливим джерелом інформації про причини неконтрольованих змін фізичних властивостей сполук систем. У [1, 2] окреслено коло неорганічних систем, зокрема оксидні, силікатні, металічні, де можливі зазначені реакції, а в [3, 4, 5, 6] наведені приклади перебігу таких процесів в металічних системах Zn–As–Te, Ag–Ge–Se, Ag–Sn– Se, відповідно.

Оцінні розрахунки для системи Ag–Sn–S значень енергії Гібса ΔG для процесу утворення, за стандартних умов, рівноважної суміші фаз із елементів та сполук правої і лівої частин реакцій (1) та (2)

$$Ag + 5SnS_2 \leftrightarrow Ag_8SnS_6 + 4SnS \tag{1}$$

$$5Ag_2S + SnS \leftrightarrow 2Ag + Ag_8SnS_6 \tag{2}$$

свідчать про можливість їх перебігу як оборотних. Експериментальне дослідження температурної поведінки сплавів в частині Ag–Sn–SnS–Ag_8SnS_6–Ag_2S–Ag проведено з метою оцінки ймовірності перебігу реакцій (1) та (2).

Концентраційний трикутник системи Ag–Sn–S формують три подвійні системи: Ag–Sn, Ag–S та Sn–S.

У системі Ag–Sn [7] твердий розчин олова в сріблі (α-фаза) становить близько 10 ат.% для інтервалу температур 300–1 000 К. ζ-фаза утворюється за перитектичною схемою взаємодії розплаву з α-фазою при 997 К, є фазою змінного складу з областю існування ~12–18 ат.% Sn при 500 К та ~12–23 ат.% Sn при 750 К. ε-фаза з середнім складом Ag_3Sn утворюється при 753 К по перитектичній реакції розплаву з ζ-фазою.

У системі Ag–S [7] сплав складу Ag_2S є гомогенним, плавиться з відкритим максимумом при температурі 1 111 К. Кристалічна ґратка сульфіду срібла зазнає двох структурних змін, які в гранично насичених сріблом сплавах фази відбуваються при 450 та 860 К. Евтектичний сплав на ділянці Ag–Ag_2S з вмістом сірки ~32 ат.% плавиться при 1 077 К. Плавлення при 1 179 К сплавів з інтервалу 6–31 ат.% S супроводжується розділенням рідини на дві незмішувані.

В системі Sn–S [8] утворюються дві сполуки складів SnS та SnS_2 з конгруентним видом плавлення при 1 154 та 1 143 К, відповідно. Сплави на ділянці Sn–SnS з вмістом 9–48 ат.% S при 1 133 К мають структуру двох незмішуваних рідин.

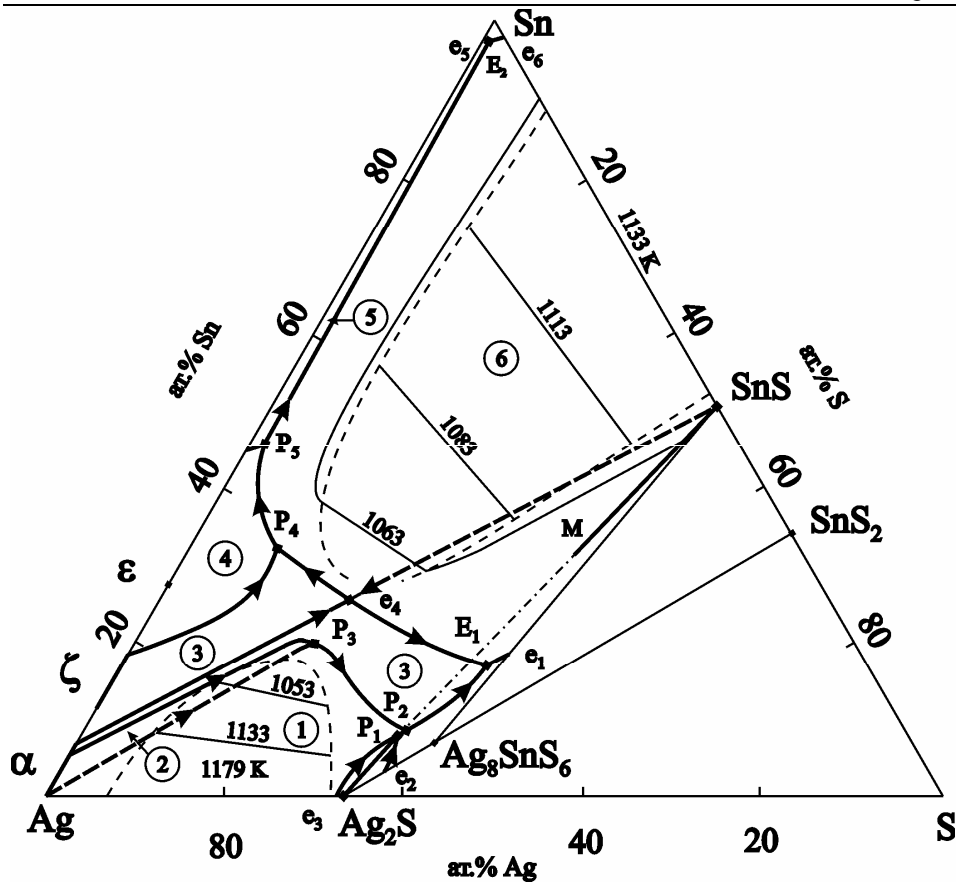
Триелементні сплави системи вивчались по розрізу Ag_2S–SnS_2 [9, 10]. Виявлено проміжні фази складу Ag_8SnS_6 та Ag_2SnS_3 з конгруентним плавленням при 1 121 та 936 К, відповідно, та фазу $Ag_2Sn_2S_5$ з інконгруентним видом плавлення при 955 К. Евтектичний сплав між Ag_2S та Ag_8SnS_6 містить ~63 ат.% Ag і плавиться при 1 081 К.

У підготовці сплавів до експериментальних робіт використовували порошкоподібні елементи, сумарний вміст домішок в яких не перевищував 10^{-3}%. Рівноважний стан більшості наважок досягався синтезом при ~750 К протягом 2–5 год, попередньо перемішаних та вакуумованих до залишкового тиску ~1 Па елементів. Матеріали для досліджень в ділянках з відносно великим вмістом олова синтезували при ~500 К з 2–3-кратним проміжним перетиранням. Виготовлені 83 сплави за складом охоплювали всю означену ділянку концентраційного трикутника. Дослідження виконані диференціально-термічним, рентгенофазовим та мікроструктурним аналізами. Для більшості сплавів термічні дослідження не обмежувалися одним циклом “нагрів-охолодження”. Широко використовували термоциклювання в околі температур структурних змін у сплавах, уникаючи в такий спосіб їх переохолодження. Похибки значень температур структурних змін у сплавах не виходять за межі ±5 К.

Нові сполуки в досліджуваній частині Т-х простору не утворюються. Поверхня ліквідуса у вигляді проекції на площину концентраційного трикутника, наведена на рисунку, містить поля виділення елементів, відомих проміжних фаз, лінії їх сумісного виділення, місця безваріантних процесів в рідинно-кристалічних сумішах, сенс яких відтворює таблиця. Поля виділення α-фази та моносульфіду олова займають основну частину поверхні ліквідуса і характеризуються великими ділянками незмішування в рідкій фазі, започаткованими на розрізах Ag–Ag_2S та Sn–SnS. Поле виділення α–фази розпадається на три частини: місця виділення чистого срібла, місця виділення гранично насиченої оловом частини α-фази (α’’–фаза) та поле виділення проміжної частини твердого розчину (α’–фаза), відображаючи в такий спосіб структуру підліквідусної частини Т-х простору.

Розріз α’’–фаза–SnS не є квазібінарним, оскільки в полі виділення кристалів моносульфіду олова перетинає область незмішування в рідкій фазі, коноди якої не мають напряму розрізу.

Розріз Ag_8SnS_6–SnS є квазібінарним, простого евтектичного вигляду. Евтектичний сплав містить ~ 38 ат.% Ag та плавиться при 855 К. Така взаємодія сплавів розрізу вказує на необоротний перебіг реакції (1). Проте, мала величина теплових ефектів при температурах ліквідуса, незначна відмінність складу його евтектики зі складом точки перетину з розрізом Ag–SnS_2, як і зі складом потрійної евтектики E_1, свідчать про незначне енергетичне зміщення реакції (1) вправо.



Проекція поверхні ліквідуса системи Ag–Sn–S в частині Ag–Sn–SnS–Ag_8SnS_6–Ag_2S–Ag на площину концентраційного трикутника ①,②,…,⑥ - поля виділення: чистого срібла, α’ –, α’’ –, ζ –, ε – фаз та моносульфіду олова відповідно; e_1, e_2,…, e_6 – двофазні евтектики; - - - - області розшарування в рідкій фазі

Таблиця

Безваріантні процеси в системі

Позначення	Склад ат.% Ag, Sn, S ± 3 ат.%	Зміст процесу	Температура, К
P_1	59, 6, 35	$L + Ag_2S \leftrightarrow Ag + Ag_8SnS_6$	893
P_2	56, 7, 37	$L + Ag \leftrightarrow \alpha'' + Ag_8SnS_6$	868
P_3	59, 20, 21	$L + \alpha'' \leftrightarrow L + Ag$	1 030
P_4	55, 35, 10	$L + \alpha'' \leftrightarrow \zeta + SnS$	983
P_5	53, 45, 2	$L + \zeta \leftrightarrow \varepsilon + SnS$	958
E_1	41, 41, 18	$L \rightarrow \alpha'' + SnS + Ag_8SnS_6$	814
E_2	–	$L \rightarrow \varepsilon + SnS + Sn$	493
e_4	53, 25, 22	$L \rightarrow \alpha'' + SnS$	1 023

В області кімнатних температур частина α–фази від складу чистого срібла до складу ~ $Ag_{0,93}Sn_{0,07}$ (в подальшому α'–фаза) утворює з фазою Ag_8SnS_6 широку область двофазних сплавів. За цих умов решта α–фази, тобто сплави з околу граничного вмісту олова в ній (в подальшому α''–фаза), виявляє властивість індивідуальної фази, утворюючи із SnS рівноважну двофазну суміш. Сплави трикутника Ag_8SnS_6–α''–фаза–SnS, рівноважні за кімнатних температур, складаються із суміші зазначених фаз. Рідка фаза у сплавах цього трикутника з'являється при 815 К і є евтектичною частиною (E_1) їх складу. Розріз Ag–SnS перетинає цю трифазну область і тому не є квазібінарним. Така картина зберігається у всьому T-x просторі, проявляючись появою на поверхні ліквідуса поля виділення α''–фази, евтектики розрізу α''–фаза–SnS та точки перитектичного процесу розчинення α'–фази P_3.

Рідка фаза у сплавах розрізу α'–фаза – Ag_8SnS_6 з'являється при 893 К. За такої температури матеріали околу точки перетину з розрізом Ag_2S–SnS є повністю рідкофазними і характеризуються найбільшим тепловим ефектом плавлення. Поява рідкої фази при 893 К має місце в усіх сплавах трикутника Ag–Ag_8SnS_6–Ag_2S. За цими результатами около точки перетину розрізів має ознаки виродженої потрійної евтектики. Проте, мікроструктурні дослідження цих сплавів виявляють неевтектичний зміст теплових процесів. Прецезійні термічні та мікроструктрурні дослідження сплавів розрізу Ag_2S–SnS та сплавів з його околу свідчать про квазібінарний характер первинного виділення сульфіду срібла (до точки P_1) та моносульфіду олова (до точки M) по лінії розрізу до температури 893 К. У точці P_1 кристали сульфіду срібла взаємодіють з розплавом, утворюючи кристали фази Ag_8SnS_6 та срібла. Цей процес є оборотним і не пов'язаний з формуванням нових проміжних фаз в системі. У структурі T-x простору він має вигляд заміни одного двофазного розрізу, що поділяє систему на підсистеми, іншим двофазним розрізом, який також ділить систему на підсистеми, проте, в інший спосіб. За цих умов сплави фаз Ag_2S, SnS, Ag_8SnS_6 та твердого розчину на основі срібла по розрізу Ag–Ag_8SnS_6 стрибкоподібно, з усіма ознаками фазового переходу першого роду зазнають змін у дефектній структурі ґраток (аналог фазового поліморфного перетворення першого роду). З огляду на відносно високу температуру безваріантного процесу (893 К) можна очікувати незначних кінетичних перешкод перебудовчому процесу, принаймні для певного, обмеженого набору дефектів у структурі ближнього порядку. На поверхні ліквідуса, поряд з точкою P_1 є точка P_2 – місце безваріантного перитектичного процесу взаємодії розплаву зі сріблом з утворенням кристалів потрійної фази Ag_8SnS_6 та α''–фази. Зникає рідка фаза в цій ділянці концентраційного трикутника в точці E_1, шляхом одночасного виділення кристалів трьох фаз складів Ag_8SnS_6, SnS та α''–фази. Частина поля виділення α''–фази знаходиться з іншого боку розрізу α''–фаза–SnS, де вміст олова в розплавах суттєвіший. Тут же розташовані поля виділення ζ– та ε–фаз, точки P_3, P_4 найнижчих температур полів виділення α''– та ζ–фаз. Закінчуються кристалізаційні процеси в цій ділянці концентраційного трикутника у потрійній евтектичній точці E_2 одночасним виділенням олова, моносульфіду олова та ε-фази.

Експериментально вивчено T-x простір системи Ag–Sn–S в частині Ag–Sn–SnS–Ag_8SnS_6–Ag_2S–Ag. У структурі простору, при 893 К, з'ясовано безваріантний процес зміни способу поділу системи на підсистеми шляхом взаємозаміни розрізів Ag_2S–SnS та Ag–Ag_8SnS_6. Передують цьому процесу зміни в дефектній структурі

ґраток індивідуальних фаз, учасників обмінного процесу, які мають ознаки структурного фазового переходу першого роду. Очікується відмінність в структурі енергетичного спектру заборонених зон кристалів напівпровідникових фаз Ag_8SnS_6, Ag_2S та SnS по обидва боки температури 893 К.

---

1. *Воскресенская Н.К.* Термодинамическое обоснование правила Каблукова // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. №.5. С.1190–1995.
2. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А.* Основы физико-химического анализа. М., 1976.
3. *Мильвидский М.Г., Пелевин О.В., Сахаров Б.А.* Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. М., 1974.
4. *Мороз В.М.* Фазові рівноваги та склоутворення в сплавах системи Ag-Ge-Se: Автореф. дис. … канд. фіз.-мат. наук. Львів, 1992.
5. *Мороз В.М., Олексин Д.І., Щурок А.І., Миколайчук О.Г.* Рівновага фаз та особливості структури Т-х простору системи Ag-Sn-Se // Фундаментальні та прикладні проблеми сучасної фізики. Матеріали II Міжнародного Смакулового симпозіуму, Тернопіль, 2000.
6. *Мороз В.М., Щурок А.І., Миколайчук О.Г., Бялик М.В.* та ін. Система Ag-Sn-Se. Особливості структури Т-х простору // Фізика і хімія твердого тіла. 2003. №. 3. С. 532–535.
7. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. М., 1962.
8. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6. М., 1965.
9. *Gorochov O.* Les composes Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // Bull. Soc. Chim. France. 1968. N. 6. P. 2263–2275.
10. *Кохан О.П.* Взаємодія в системах Ag_2X – B^4X_2 (B^4 – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук: Автореф. дис. … канд. хім. наук. Ужгород, 1996.

T-x SPACE AND CONTINUITY OF PHYSICAL PROPERTIES OF HOMOGENEOUS PHASES CRYSTALS FROM NON-ORGANIC SYSTEMS. Ag – Sn – S SYSTEM

M. Moroz

National University of Water Management and Natural Resources Use
Soborna,11, 33000 Rivne, Ukraine
e-mail: riv018@ukr.net

One of the reasons of uncontrolled changes of crystals' physical properties is being considered, namely – the reconstruction of crystals' lattice defective structure caused by thermodynamic requirements for reaching the equilibrium state. These processes can happen in intermediate phases of 3-element and more complex systems, whose P-T-x space structure looks like a reciprocal system where, under certain temperature and pressure values, reversible reactions of replacement and displacement take place. One of these systems is the Ag–Sn–S system, where, in the T-x space structure at the temperature of 893 K, interchange of Ag_2S–SnS and Ag–Ag_8SnS_6 sections takes place in the form of reversible reaction L + $Ag_2S \leftrightarrow$ Ag + Ag_8SnS_6. The reasons of defective structure of lattice phases which are the participants of the interchange process are being analyzed as well as the reasons of incompleteness of these reconstructions which is realized in the continuity of physical properties of alloys during their exploitation.

Key words: crystals, continuity of properties, diagram of state, reversible reactions.

Стаття надійшла до редколегії 17.10.2005
Прийнята до друку 26.02.2007