

## ЗДАТНІСТЬ ДО СКЛОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ У СИСТЕМІ Sb–Se

В. М. Рубіш, П. П. Штець, В. В. Рубіш

*Ужгородський національний університет, фізичний факультет,  
вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна*

(Отримано 15 жовтня 2002 р.; в остаточному вигляді — 12 червня 2003 р.)

Досліджено умови одержання та деякі фізико-хімічні й термодинамічні параметри стекол у системі Sb–Se. Розраховано “уявні” енергії активації в’язкої течії  $E_\eta$  та кристалізації  $E_{SM}$ . Установлено, що збільшення вмісту сурми у складі стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  приводить до зростання їхньої кристалізаційної здатності. У межах теорії вільного об’єму на основі отриманих експериментальних даних розраховано енергію утворення  $E_h$  та об’єм  $V_h$  мікропорожнин у стеклах. Проаналізовано концентраційні залежності досліджених і розрахованих параметрів стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ , зроблено висновки про їхню структуру.

**Ключові слова:** склоутворення, халькогенідне скло, кристалізація, енергія активації, структура скла.

PACS number(s): 73.61.Jc

### I. ВСТУП

Халькогенідні склоподібні напівпровідники й тонкі плівки на їхній основі широко застосовують у волоконній оптиці [1,2], лазерній, голографічній та електронній літографії [3–6]. Особливо цікаві ці матеріали в ролі активних середовищ компакт-дисків (CD) та цифрових універсальних дисків (DVD) з можливістю багаторазового перезапису інформації.

На сьогодні для реверсивного фототермічного запису найширше застосовують реакції “аморфний стан I  $\leftrightarrow$  аморфний стан II” та “кристалічний стан  $\leftrightarrow$  аморфний стан”. Під час першої реакції проходить перерозподіл хімічних зв’язків зі зміною ближнього й середнього атомних порядків аморфного стану. При цьому суттєво змінюються оптичні властивості світлочутливих шарів (пропускання, відбивання, показник заломлення). У цьому плані найбільш вивченими є середовища на основі халькогенідів миш’яку, які мають високу здатність до фотостимульованих структурних перетворень [7,8].

Менш вивченими є оптичні середовища, у яких запис інформації здійснюється за реакцією “кристалічний стан  $\leftrightarrow$  аморфний стан”. У цьому плані певний інтерес становляють халькогенідні некристалічні матеріали в системі Sb–Se.

При дослідженні областей склоутворення в потрібних системах Sb–Se–Ge [9], Sb–Se–As [10], Sb–Se–I(Br) [11,12] вздовж бінарного розрізу Sb–Se у склоподібному стані були отримані сплави, що містять до 5 ат. % сурми. Використовуючи жорсткі умови загартування розплаву автори [13] отримали стекла  $Sb_xSe_{1-x}$  із вмістом сурми до 15 ат. %. Однак, судячи з результатів термографічних досліджень, сплави з  $x > 0.03$  мають фазову неоднорідність. Усі ці дані свідчать про певні труднощі одержання стекол у системі сурма–селен, що пов’язано, очевидно, з високою кристалізаційною здатністю сплавів та існуванням розшарування в ділянці  $Sb_2Se_3$ –Se діаграми стану Sb–Se [14].

У нашій статті подано результати досліджень ділянки склоутворення, деяких фізико-хімічних та термодинамічних параметрів стекол у системі сурма–селен, на основі композиційних залежностей яких зроблено висновок про структуру стекол.

### II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для того щоб спрогнозувати утворення стекол у системі Sb–Se, встановити ступінь впливу різних кінетичних і термодинамічних чинників на процес склоутворення, а також визначити умови їх отримання, розраховано критичні швидкості охолодження розплавів  $Q$ . Розрахунок проведено з урахуванням неізоtermічності процесу кристалізації за методикою, наведеною в [15].

Розрахунок показав, що для отримання стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  потрібно різні швидкості охолодження розплавів. Так, якщо  $0.01 \leq x \leq 0.05$ , то величина  $Q$  становить  $\sim 10$ – $30$  К/с. Зі збільшенням вмісту сурми у складі сплавів  $Q$  значно зростає. Так, для отримання скла  $Sb_{0.10}Se_{0.90}$  необхідна швидкість охолодження розплаву  $\sim 80$  К/с, а скла  $Sb_{0.25}Se_{0.75}$  —  $\sim 250$  К/с.

Одержання стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  проводили двома етапами. 1. Шляхом сплавлення у вакуумованих (до тиску 133 Па) кварцевих ампулах особливо чистих сурми й селену готували шихту відповідного складу. Температуру гомогенізації розплавів вибирали на 50–70 К вище від температур плавлення (визначених із діаграми стану системи Sb–Se [6]) відповідних сплавів. При цих температурах розплави витримували протягом 5–10 годин. Періодично їх перемішували. Охолоджували в режимі вимкнутої печі. 2. Синтезовану шихту подрібнювали (розмір зерен  $\sim 1$ – $3$  мм) і розфасовували в спеціальні тонкостінні кварцеві ампули, які знову вакуумували. Маса навжки становила, залежно від складу, 0.1–4.0 г. Слід відзначити, що при вмісті Sb до 5 ат. % у склоподібному вигляді можна отримати більшу масу речовини

(5–10 г). Подрібнену шихту нагрівали до температур гомогенізації відповідних сплавів. Охолоджувались розплави від температур гомогенізації в холодну воду (для сплавів з  $x \leq 0.05$ ) і переохолоджені сольові розчини (для сплавів з  $x > 0.05$ ). Цим досягали високих швидкостей охолодження розплавів.

Використання цієї методики синтезу дало змогу одержати у склоподібному вигляді сплави  $Sb_xSe_{1-x}$  із умістом сурми до 25 ат.%. Рентгенофазовий і мікроструктурний аналізи показали відсутність кристалічних включень в отриманих матеріалах.

Сполуку  $Sb_2Se_3$  у склоподібному стані описаним методом одержати не вдалося. Розрахунок  $Q$  показав, що для цього потрібні швидкості охолодження розплаву  $\sim 10^3$  К/с. Їх можна досягнути спінінгуванням розплаву або термічним напленням на холодну підкладку [16,17]. Методом термічного наплення отримано аморфні плівки  $Sb_2Se_3$ . Вивчення їхньої структури [17,18] показало, що вони мають подібний ближній порядок зі склоподібними халькогенідами миш'яку ( $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ). Структура аморфних плівок  $Sb_2Se_3$  побудована, в основному, тригональними пірамідами  $SbSe_3$ , пов'язаними між собою двічі координованими атомами селену.

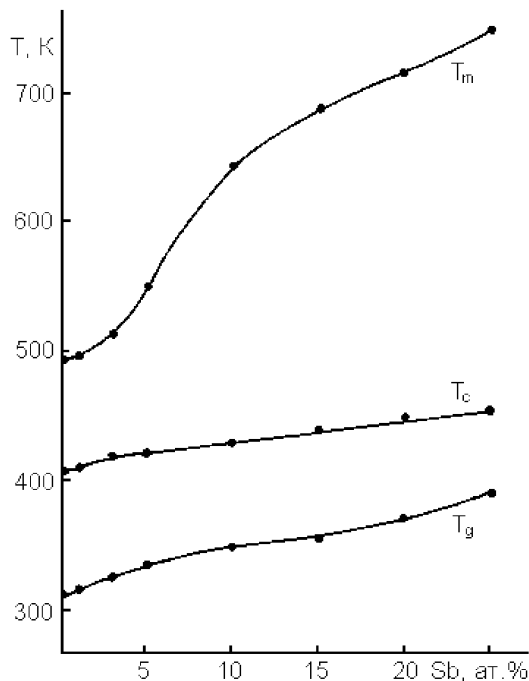


Рис. 1. Концентраційні залежності  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$  стекол системи Sb–Se

Методом диференціально-термічного аналізу (ДТА) досліджено характеристичні температури теплових ефектів  $T_g$  (температура склування),  $T_c$  (температура кристалізації),  $T_m$  (температура плавлення) стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ , попередньо відпалених при температурах на 10–20 К нижче від  $T_g$  відповідних складів. Значення  $T_g$ ,  $T_c$  і  $T_m$ , концентраційні залеж-

ності яких наведено на рис. 1, виміряні при швидкості нагрівання зразків  $q = 5$  К/хв. Точність визначення температур теплових ефектів —  $\pm 0.5$  К. Густина зразків ( $\rho$ ) визначали методом гідростатичного зважування в толуолі (похибка визначення — 3–5%), а мікротвердість ( $H$ ) — методом Вікерса (похибка — 5–10%). Результати вимірювань  $\rho$  і  $H$  наведено на рис. 2.

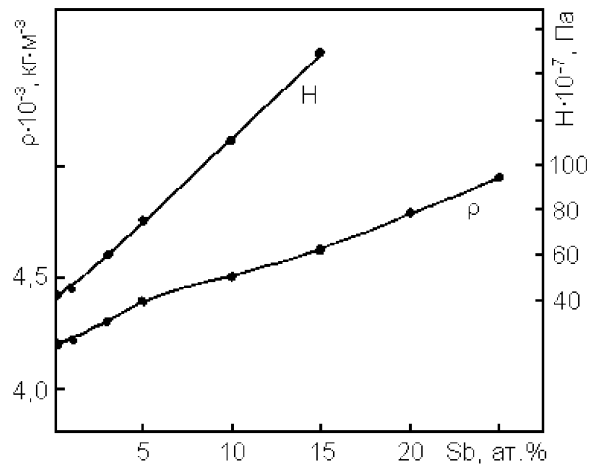


Рис. 2. Концентраційні залежності  $\rho$  і  $H$  стекол системи Sb–Se.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Тенденція розплавів до склоутворення відображає “силу інерції”, яка зберігає склоутворювальний розплав при певних порівнюваних умовах у рідкому стані, уповільнюючи процеси кристалізації. Стабілізуючу роль кінетичних чинників при незмінній структурі у процесі охолодження відіграють температури  $T_m$  і  $T_g$ . Переходу у склоподібний стан сприяє як зниження рівноважного ліквідусу, так і високі значення  $T_g$ , оскільки при цьому можливо скоротити час перебування розплаву в температурному інтервалі утворення кристалічних зародків. Схильність до склоутворення корелює з наведеною температурою склування  $T_{gr} = T_g/T_m$  [19].

Згідно з емпіричним правилом, яке сформулював Каузман [20], у склоутворювальних системах у широкому інтервалі температур і для багатьох класів сполук при швидкостях загартування 10–100 К/с параметр  $T_{gr} \sim 2/3$ . Проведений аналіз значної кількості склоутворювальних сплавів систем із різним характером хемічної взаємодії, будовою і властивостями показує, що більшість легкоотримуваних халькогенідних стекол задовольняє правило Каузмана, хоча для деяких склоутворювачів у системах  $A-B-C$  ( $A$  — As;  $B$  — S, Se, Te;  $C$  — I, Br) параметр  $T_{gr} \geq 0.67$ . Якщо  $T_{gr} < 0.57$ , то скло можна отримати тільки при досить жорстких умовах загартування ( $Q$  повинні сягати значень  $10^2$ – $10^3$  К/с).

На основі отриманих результатів розраховані значення  $T_{gr}$  стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ . Із таблиці 1 видно, що з

введенням сурми в селен параметр  $T_{gr}$  дещо зменшується, а подальше збільшення  $x$  (інтервал  $0.05 \leq x \leq 0.10$ ) приводить до його різкого зменшення. Існує ще один параметр, який увів Груби [20], що характеризує тенденцію сплавів до склування. Він зв'язує температури  $T_g$  і  $T_m$  з температурою кристалізації  $T_c$  в ділянці переохолодженого розплаву:

$$K_G = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c}$$

Чим більша різниця  $T_c - T_g$  і менший температурний інтервал  $T_m - T_c$ , тим сильніше загальмовані процеси зародкоутворення і кристалізації, а відповідно вища здатність до склоутворення. Розраховані значення параметра  $K_G$  стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  вказані в таблиці 1. Видно, що, як і  $T_{gr}$ , він зменшується зі збіль-

Параметр	$x$							
	0	0.01	0.03	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
$T_{gr}$	0.64	0.63	0.62	0.61	0.54	0.53	0.52	0.52
$K_G$	1.06	1.05	1.02	0.64	0.37	0.34	0.28	0.22

Таблиця 1. Розраховані параметри  $T_{gr}$  і  $K_G$  стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ .

Порівнянням кривих ДТА, виміряних при різних швидкостях нагрівання зразків  $q$ , встановлено, що  $T_g$  і  $T_c$  стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  суттєво залежать від  $q$ . На рис. 3 наведено типові для всієї системи Sb–Se криві ДТА скла  $Sb_{0.10}Se_{0.90}$  виміряні при  $q = 5, 10, 20$  і  $30$  К/хв. Видно, що зі збільшенням швидкості нагрівання  $T_g$  і  $T_c$  зсуваються в ділянку вищих температур. Значення  $T_m$  практично не залежать від  $q$ . Така різниця в залежностях  $T_g$ ,  $T_c$  і  $T_m$  зумовлена різною тривалістю цих процесів.

Оскільки кінетичним процесам властива залежність характеристик від швидкості нагрівання, то для певних точок кривих ДТА склоподібних сплавів можна з достатнім наближенням оцінювати “уявні” енергії активації процесів, які в них проходять [19,21]. Так, визначаючи  $T_g$  і  $T_c$  при різних  $q$ , можна розрахувати, відповідно, енергію активації в'язкої течії  $E_\eta$  при розм'якшенні та енергію активації певної стадії кристалізації  $E_c$  стекол.

Залежність  $T_g$  від  $q$  описується виразом [19]

$$q = q_0 \exp(-E_\eta/RT_g), \quad (1)$$

а температура  $T_M$ , яка відповідає максимуму ефекту кристалізації на кривій ДТА, — виразом [22]

$$\frac{1}{T_M} = C_M - \frac{R}{E_{CM}} \ln \frac{q}{T_M^2}. \quad (2)$$

Тут  $R$  — газова стала,  $C_M$  — константа, яка залежить від складу.

шенням умісту Sb у складі стекол (причому суттєві зміни  $K_G$  спостерігаються в ділянці складів  $x < 0.10$ ), що свідчить про зниження склоутворювальної або про підвищення кристалізаційної здатності сплавів.

Слід відзначити, що в інтервалі концентрацій 5–15 ат.% Sb фізико-хімічні параметри стекол системи Sb–Se значною мірою залежать від умов синтезу. Так, якщо температура гомогенізації розплаву підвищувалась до 1100–1150 К, значення параметрів  $\rho$ ,  $H$ ,  $T_g$ ,  $T_c$  і  $T_m$  отриманих склоподібних сплавів значно нижчі, ніж наведені на рис. 1 і 2. Аналогічні результати отримано в [13]. Криві ДТА таких стекол характеризуються наявністю двох-трьох ендотермічних ефектів розм'якчення, що свідчить про їхню фазову неоднорідність. Дифузійна перебудова атомів, яка передуює виділенню кристалічної фази, починається також при нижчих температурах.

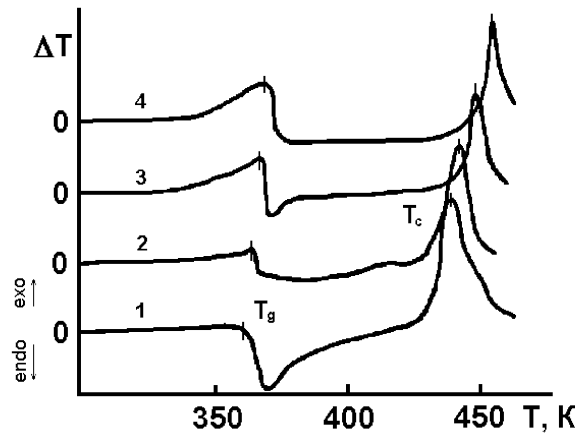


Рис. 3. Криві ДТА скла  $Sb_{0.10}Se_{0.90}$  при різних швидкостях нагрівання.

Залежності  $\ln q$  від  $1/T$  і  $1/T_M$  від  $\ln(q/T_M^2)$  являють собою прямі, з нахилу яких можна знайти значення енергій активацій  $E_\eta$  і  $E_{CM}$ . Визначене таким способом значення  $E_\eta$  для склоподібного  $As_2Se_3$ , наприклад, узгоджується з даними, отриманими іншими методами [19,23]. Значення  $E_\eta$  та  $E_{CM}$  стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ , розраховані за (1) і (2), перебувають у межах 51.2–73.6 кДж/моль і 60.1–104.1 кДж/моль відповідно. Збільшення концентрації сурми у складі стекол супроводжується зростанням енергії активацій в'язкої течії і зменшенням енергії активації кристалізації (рис. 4). У ділянці складів  $x = 0.05$  спостерігаються певні особливості на композиційних залежностях  $E_\eta$  і  $E_{CM}$ , зумовлені перебудовою структури

стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ . Збільшення  $E_\eta$  з ростом  $x$  свідчить про зміцнювальну дію сурми на склоутворювальний селеновий каркас. Це підтверджується зростанням  $\rho$  і  $H$  з підвищенням концентрації Sb у складі стекол.

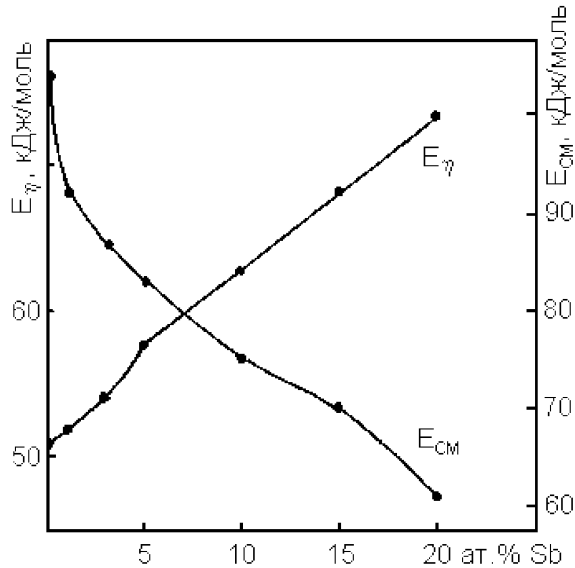


Рис. 4. Концентраційні залежності  $E_\eta$  і  $E_{CM}$  стекол системи Sb–Se.

Згідно з концепцією флуктуаційного вільного об'єму [24,25] зв'язність (жорсткість) сітки скла пов'язана з наявністю в її об'ємі значної кількості мікропорожнин (“дірок”) атомних або молекулярних розмірів, які характеризуються об'ємом  $V_h$  та енергією утворення  $E_h$ . Аналіз експериментальних даних (деформації, теплового розширення, ущільнення під тиском) для силікатних стекол показує [25], що процеси утворення й міграції мікропорожнин зв'язані, в основному, з деформацією сітки скла в результаті теплових флуктуацій. Енергію утворення й об'єм “дірок” можна оцінити з відомих співвідношень [25,26]:

$$E_h = 3kT_g, \quad (3)$$

$$V_h = 3kT_g/H, \quad (4)$$

де  $k$  — стала Больцмана,  $H$  — мікротвердість. Композиційні залежності розрахованих значень  $V_h$  і  $E_h$  стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  наведені на рис. 5. Об'єм “дірок” у досліджуваних матеріалах у декілька разів більший від об'єму мікропорожнин у силікатних стеклах ( $4-8 \text{ \AA}^3$ ) [25], що свідчить про меншу зв'язність сітки стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ . Як видно з рис. 5, значення  $V_h$  і  $E_h$  стекол системи сурма–селен змінюються зі зміною складу в ширших межах, ніж у випадку силікатних чи боратних стекол, які характеризуються тривимірною сітчастою структурою. Це свідчить, очевидно, про суттєвішу перебудову сітки стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  при введенні сурми в селен і збільшенні її кількості в їхньому складі.

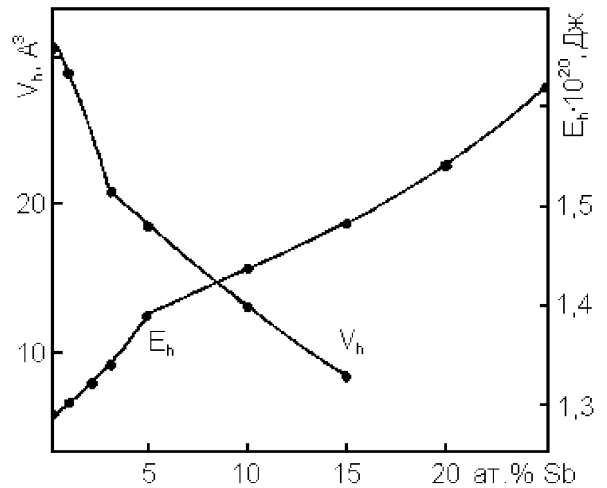


Рис. 5. Концентраційні залежності  $E_h$  і  $V_h$  стекол системи Sb–Se.

Інтерпретацію композиційних залежностей досліджених і розрахованих параметрів стекол системи Sb–Se можна дати на основі механізму входження сурми у склоподібний селеновий каркас, який базується на особливостях структури аморфного селену.

Існує декілька моделей структури склоподібного селену. Однак найбільш прийнятною є модель “розупорядкованого ланцюга” [18,27,28], згідно з якою матриця склоподібного Se характеризується нерегулярною послідовністю цис- і трансконфігурацій. Інакше кажучи, одна молекула може містити як елементи кілець ( $Se_8$ ), так і елементи спіралевидних ланцюгів ( $Se_n$ ). Суттєвим чинником, який впливає на структуру склоподібного селену, є квазімолекулярні дефекти і пари зі змінною валентністю [29], концентрація яких у Se можна порівняти з концентрацією молекул і вона може досягати величини  $10^{24}-10^{26} \text{ м}^{-3}$ . Тому утворення міжмолекулярних зв'язок  $Se_3^+$  суттєво впливає на структуру матеріалу. Крім того, у розплаві селену міститься значна кількість молекул  $Se_8$ . При охолодженні можливий розрив цих структурних одиниць з утворенням конфігурацій, які відповідають фрагментам ланцюгів.

При введенні сурми наявні в розплаві селену обривки ланцюгів і кілець зв'язуються зі сурмою, утворюючи структурні угруповання  $SbSe_{3/2}$ . Суттєва в цьому процесі і роль міжмолекулярних зв'язок  $Se_3^+$ . Зі збільшенням умісту Sb у складі стекол  $Sb_xSe_{1-x}$  відбувається перехід від переважно ланцюгової структури селену до випадкової двовимірної сітчастої структури на основі структурних угруповань  $SbSe_{3/2}$ . Цей перехід супроводжується зменшенням  $E_\eta$  і  $V_h$  і збільшенням  $E_{CM}$  і  $E_h$ . Зменшення нахилу концентраційних залежностей цих величин при вмісті Sb більше 5 ат.% пов'язане, очевидно, із укороченням довжини селенових ланцюгів, які зв'язують тригональні піраміди  $SbSe_3$ , у сітці стекол  $Sb_xSe_{1-x}$ . Хід концентраційних залежностей  $E_\eta$ ,  $E_{CM}$ ,  $V_h$ ,  $E_h$ , а та-

кож  $\rho$  і  $H$  дає змогу припустити статистичний характер розподілу структурних угруповань  $\text{SbSe}_{3/2}$  у матриці стекло.

#### IV. ВИСНОВКИ

Розрахунок показав, що для одержання стекло у системі  $\text{Sb-Se}$  потрібні швидкості охолодження розплавів  $\sim 10\text{--}300\text{ K/c}$ . Ділянка стійких стекло у вказаній системі лежить в інтервалі концентрацій 0–25 ат. %  $\text{Sb}$ . Зі збільшенням умісту сурми у складі сплавів здатність до склоутворення в системі  $\text{Sb-Se}$  зменшується.

Значення розрахованих “уявних” енергії активації в’язкої течії  $E_\eta$  та кристалізації  $E_{\text{CM}}$ , енергії утворення  $E_h$  та об’єм  $V_h$  мікропорожнин у стеклах  $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ , а також хід їх композиційних залежностей свідчать про зміцнювальну дію сурми на склоутворювальний селеновий каркас. При введенні сурми наявні в розплаві селену обривки ланцюгів і кілець зв’язуються зі сурмою, утворюючи структурні угруповання  $\text{SbSe}_{3/2}$ . Зі збільшенням умісту  $\text{Sb}$  у складі стекло  $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$  відбувається перехід від переважно ланцюгової структури селену до випадкової двовимірної сітчастої структури на основі структурних угруповань  $\text{SbSe}_{3/2}$ .

- 
- [1] J. L. Adam, *J. Non-Cryst. Solids* **287**, 401 (2001).
- [2] I. D. Aggarwal, J. S. Sangera, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **4**, 665 (2002).
- [3] С. А. Костюкевич, П. Е. Шепелявий, Н. Л. Москаленко, Е. Ф. Венгер, С. В. Свечников, В. В. Петров, А. А. Крючин, С. М. Шанойло, Реєстрація, зберігання і обробка даних **3**, 5 (2001).
- [4] A. V. Stronsky, M. Vlcek, *J. Optoelectron. & Adv. Mater.* **4**, 699 (2002).
- [5] G. F. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A* **304–306**, 73 (2001).
- [6] T. Ohta, M. Birukawa, N. Yamada, K. Hirao, *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 108 (2002).
- [7] Д. Г. Семак, В. М. Різак, І. М. Різак, *Фототермоструктурні перетворення халькогенідів* (Закарпаття, Ужгород, 1999).
- [8] В. М. Різак, І. М. Різак, Д. Г. Семак, *Функціональні халькогенідні напівпровідники* (Закарпаття, Ужгород, 2001).
- [9] R. W. Haisty, H. Krebs, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 399 (1969).
- [10] Г. М. Орлова, О. З. Расина, Н. П. Кривенкова, *Журн. прикл. хим.* **47**, 510 (1974).
- [11] О. В. Химинец, И. Д. Туряница, В. С. Герасименко, В. В. Химинец, *Физ. хим. стекла* **2**, 500 (1976).
- [12] О. В. Химинец, В. С. Герасименко, В. В. Химинец, И. Д. Туряница, *Электронная техника. Материалы.* **7**, 91 (1977).
- [13] M. M. El-Zaidia, A. El-Shafi, A. A. Ammar, M. Abo-Ghazala, *Thermochim. Acta.* **116**, 35 (1987).
- [14] Г. Г. Господинов, А. С. Пашинкин, *Изв. Акад. Наук СССР, неорг. мат.* **8**, 1848 (1972).
- [15] P. P. Shtets, V. V. Rubish, V. I. Malesh, V. M. Rubish, D. G. Semak, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **4**, 159 (2002).
- [16] L. Cervinka, A. Hruby, *J. Non-Cryst. Solids* **48**, 231 (231).
- [17] Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, *Кристаллография* **19**, 668 (1974).
- [18] В. П. Захаров, В. С. Герасименко, *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии* (Наукова думка, Київ, 1976).
- [19] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).
- [20] U. Hruby, L. Stourač, *Czech. J. Phys.* **24**, 1132 (1974).
- [21] Я. Шестак, *Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ* (Мир, Москва, 1987).
- [22] М. Б. Усвицкий, *Изв. Акад. Наук СССР, неорг. мат.* **5**, 1589 (1969).
- [23] С. В. Немилов, Г. Г. Петровский, *Журн. прикл. хим.* **36**, 977 (1963).
- [24] Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Изд. Акад. Наук СССР, Москва–Ленинград, 1945).
- [25] Д. С. Сандитов, Г. М. Бартнев, *Физические свойства неупорядоченных структур* (Наука, Новосибирск, 1982).
- [26] Д. С. Сандитов, *Журн. физ. химии* **47**, 2231 (1973).
- [27] G. Lucovsky, in *The Physics of Selenium and Tellurium*, edited by E. Gerlach, P. Grosse, (Springer-Series in Solid-State Science 13, Springer-Verlag, 1979), p. 178.
- [28] G. Lucovsky, E. L. Gallener, *J. Non-Cryst. Solids* **35–36**, 1209 (1980).
- [29] A. Popov, I. Geller, A. Karalunets, N. Ipatova, *J. Non-Cryst. Solids* **35–36**, 871 (1980).

**GLASS-FORMATION ABILITY AND PROPERTIES OF GLASSES IN Sb–Se SYSTEM**

V. M. Rubish, P. P. Shtets, V. V. Rubish  
*Uzhgorod National University, Physical Faculty,  
46 Pidgirna Str., Uzhgorod, UA-88000, Ukraine*

Preparation conditions and some physico-chemical and thermodynamic parameters of glasses in Sb–Se system have been studied. The “imaginary” activation energies of viscous flow  $E_\eta$  and crystallization  $E_{CM}$  have been calculated. The increase in the content of stibium in the composition of  $Sb_xSe_{1-x}$  glasses has been established to result in the increase of their crystallization ability. Within the free volume theory based on the experimental data obtained the void formation energy  $E_h$  and the void volume  $V_h$  in glasses have been calculated. Concentrational dependences of the studied and calculated parameters of  $Sb_xSe_{1-x}$  glasses have been analyzed. Some conclusions about their structure have been made.