

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546(657+681+661).22

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$

© 2019 г. И. Б. Бахтиярлы¹ *, Р. Д. Курбанова¹, А. С. Абдуллаева¹ **,
А. Б. Алиев¹, Ф. М. Мамедова¹

¹Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана,
Азербайджан, Аз1143 Баку, пр-т Г. Джавида, 113

*E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

**E-mail: iradam@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.06.2018 г.

После доработки 29.11.2018 г.

Принята к публикации 17.12.2018 г.

Методами физико-химического анализа исследована тройная система $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$. Построена проекция поверхности ликвидуса и определены границы области стеклообразования. Установлено, что тройная система состоит из десяти полей первичной кристаллизации отдельных фаз и области стеклообразования. Изучен термолиз синтезированных стекол и сняты их ИК-спектры. Установлено, что во время термолиза в инертной атмосфере при температуре 1010 К стекло $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ размягчается и далее при 1110 К кристаллизуется. Убыль массы доказывает, что наблюдаемые в интервале температур 1145–1225 К экзотермические эффекты связаны со стадийным разложением стекла.

Ключевые слова: стеклообразование, халькогениды, тройная система, фазообразование, компоненты, ИК-спектры, лантаноиды

DOI: 10.1134/S0044457X19070031

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время халькогенидные стеклообразные полупроводники находят все более широкое применение в технике и представляют большой научный и практический интерес, так как обладают уникальными оптическими, фотоэлектрическими и электрическими свойствами, такими как высокая инфракрасная прозрачность, высокий показатель преломления, светочувствительность, возможность их легирования. Это позволяет широко применять их в фотонике, приборах с оптической памятью, средах для регистрации и хранения оптической голографической информации, в интегральной оптике в качестве микроинтерферометров, коммутаторах, оптических усилителях в телекоммуникационных системах, оптических элементах для инфракрасной (ИК) оптики, нелинейных оптических элементах фоторезисторов в микроэлектронике и т.п. [1–9].

Цель настоящей работы – установление области стеклообразования в тройной системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$ и изучение некоторых физико-химических свойств полученных полупроводниковых халькогенидных стекол.

Халькогенидные стекла, активированные ионами лантаноидов, по своим свойствам опережают многие аналоги, используемые при создании оптических приборов. В настоящее время активно ведется поиск материалов с большой твердостью, малой хрупкостью, высокой термостойкостью и более широкой областью прозрачности. К ним в первую очередь относятся полторные сульфиды лантаноидов.

В данной работе, которая продолжает наши исследования по изучению тройной системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$, изложены результаты химического взаимодействия между халькогенидами Nd_2S_3 , Ga_2S_3 и EuS .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бинарные системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$ и $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{—EuS}$, составляющие тройную систему, изучены в работах [10–12]. В результате проведенных нами исследований по внутренним разрезам, а также данных по бинарным системам была построена проекция поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$ [13–16].

В качестве исходных компонентов использовали $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и EuS . Синтез $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ про-



Рис. 1. Фотография стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$.

водили сплавлением Ga марки Q1-00 и серы особой чистоты (В-6) в эвакуированных кварцевых ампулах при 1425 К в однетемпературной наклонной печи. Синтез считался завершённым только при отсутствии возгона серы. После синтеза применяли отжиг для приведения полученного $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ в равновесное состояние. $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 11.140$, $b = 6.41$, $c = 7.038$ Å, $\beta = 121.22^\circ$, пр. гр. *Cc*, $Z = 4$ [17–20]. $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ и EuS представляют собой коммерческие реактивы. $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 7.442$, $b = 15.519$, $c = 4.029$ Å, пр. гр. *Pnma*, $Z = 4$; EuS – в кубической сингонии с параметрами: $a = 5.970$ Å, пр. гр. *Fm3m* [21, 22].

Синтез стекла проходил при давлении, приближенном к атмосферному. Поскольку проводили открытый синтез, давление паров помещенной в реактор серы приблизительно равнялось атмосферному. Избыточная сера выпаривалась через открывающуюся крышку реактора. Поэтому мы имеем основание говорить, что давление паров серы приблизительно близко к атмосферному.

Синтез образцов из области стеклообразования, состоящих из компонентов Nd_2S_3 , Ga_2S_3 и EuS, проводили под давлением паров серы при 1425 К в стеклографитовом тигле, помещенном в кварцевый реактор, в течение 2.5 ч. Последующую закалку осуществляли при температуре от 1425 К посредством погружения в воду комнатной температуры [19]. Один из полученных образцов показан на рис. 1.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на приборе синхронного термического анализа Юпитер STA 449 F3 (Netzsch,

Германия), позволяющем определять термические эффекты с точностью 0.10–0.15 К/град.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре D2Phase (Bruker, Германия); микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3, оптимальная нагрузка образца – 20 г.

Микроструктурный анализ проводили на микроскопе МИМ-7. Пикнометрическим методом определяли плотность образцов при температуре 300 К (наполнитель – толуол).

ИК-спектры поглощения исходных компонентов и образцов стекол сняты на спектрометре Spekord M в области 200–3000 cm^{-1} при 295 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что проекция поверхности ликвидуса тройной системы состоит из 10 полей первичной кристаллизации отдельных фаз и 16 кривых многовариантного равновесия, по которым происходит совместная кристаллизация двух фаз. Установлен характер химического взаимодействия, протекающего по кривым многовариантного равновесия и в неинвариантных точках. Система характеризуется семью неинвариантными равновесиями, где точки E_1 – E_6 являются тройными эвтектиками, а точка P – тройной перитектикой [16].

На основании экспериментальных данных, полученных методами физико-химического анализа, определена область стеклообразования в тройной системе Nd_2S_3 – Ga_2S_3 –EuS и уточнены ее границы (рис. 2). Как видно из проекции поверхности ликвидуса, ограниченная область стеклования соединяет бинарные разрезы Nd_2S_3 – Ga_2S_3 и Ga_2S_3 –EuS, пересекая два вторичных подчиненных треугольника, и охватывает часть полей кристаллизации $\text{Nd}_6\text{Ga}_4\text{S}_{14}$, NdGaS_3 и Ga_2S_3 .

На рис. 2 кривые m_1m_2 – $m'_1m'_2$ ограничивают область стеклообразования в тройной системе Nd_2S_3 – Ga_2S_3 –EuS. Темный фон соответствует прозрачным устойчивым стеклам, а заштрихованный – непрозрачным устойчивым стеклам. На дифрактограмме непрозрачных стекол, в отличие от прозрачных, наблюдаются неупорядоченные интенсивные дифракционные полосы, что подтверждает наличие центров кристаллизации в данном образце (рис. 3).

На дифрактограмме (рис. 3) сплавов в области прозрачного стекла, например сплава состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$, дифракционные эффекты не наблюдаются, а в области непрозрачного стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{EuS})_{0.20}$ дифракционная картина подтверждает наличие в нем центров кристаллизации (степень кристалличности 41.7% по данным прибора).

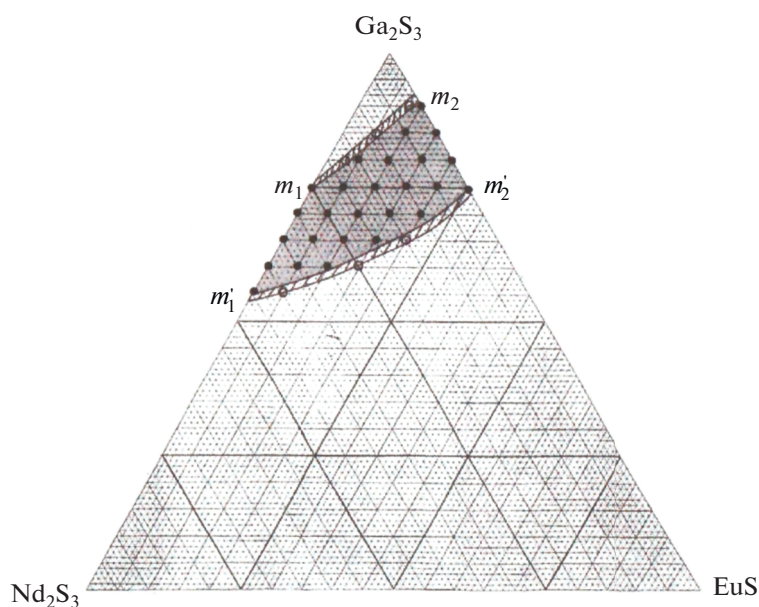


Рис. 2. Область стеклообразования в тройной системе Nd_2S_3 – Ga_2S_3 – EuS .

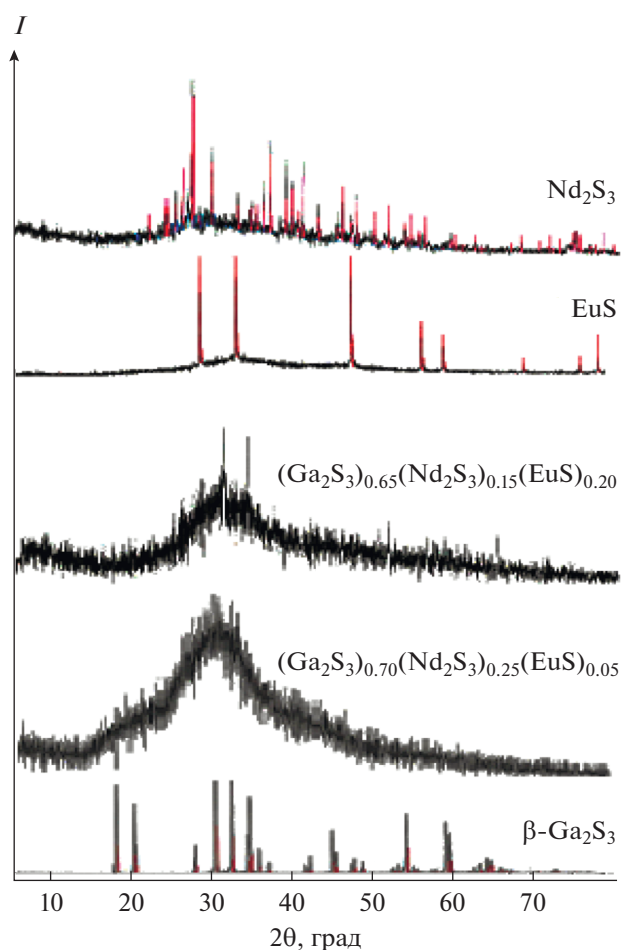


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов и исходных компонентов в системе Nd_2S_3 – Ga_2S_3 – EuS .

Исследование термической стабильности полученных образцов стекол проводили методом ДТА.

На рис. 4 представлена термограмма стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$. При нагревании в инертной атмосфере размягчение стекла происходит при 1010 К, а кристаллизация – при 1110 К. Экзоэффекты в интервале температур 1145–1225 К указывают на стадийное разложение стекла.

Цвет тройных стекол в области, богатой Nd_2S_3 , с увеличением содержания EuS темнеет, изменяясь от светло-кофейного до темно-кофейного. Эти стекла устойчивы при комнатной температу-

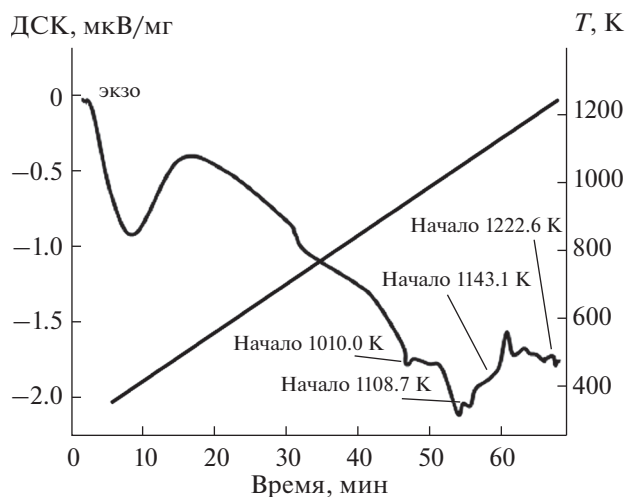


Рис. 4. Термограмма стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$.

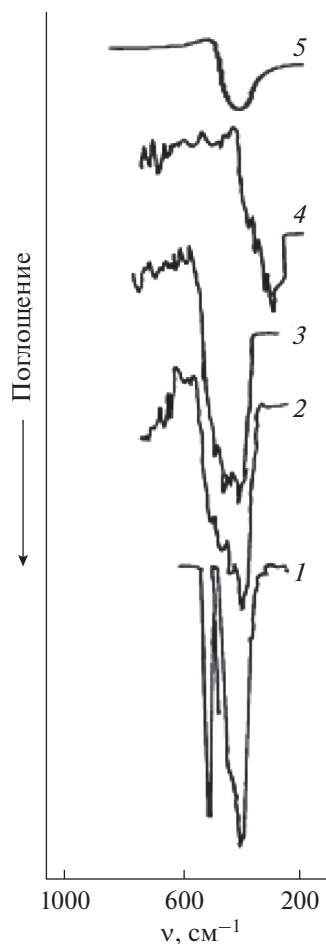


Рис. 5. ИК-спектры сплавов системы $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$: 1 – Ga_2S_3 , 2 – $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{EuS})_{0.20}$ (непрозрачный), 3 – $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ (прозрачный), 4 – Nd_2S_3 , 5 – EuS .

ре к кислороду воздуха, воде и органическим растворителям. Они частично разлагаются под действием щелочей и кислот.

На рис. 5 показаны ИК-спектры поглощения исходных компонентов и образцов стекол. В ИК-спектрах Ga_2S_3 , Nd_2S_3 и EuS , идентичных в области $220\text{--}360\text{ см}^{-1}$, присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей M--S . Однако в спектрах Ga_2S_3 и EuS эти полосы появляются в более высокочастотной области – $260\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Колебания EuS фиксируются при 178 и 266 см^{-1} . Из рис. 5 видно, что полоса при 400 см^{-1} для сульфида галлия и стекла одинаковая, однако интенсивность полосы при 500 см^{-1} в спектрах образца уменьшается, что, по-видимому, обусловлено ослаблением ковалентности связей M--S .

Кроме того, в спектрах указанных сульфидов присутствуют слабые полосы в области $540\text{--}750\text{ см}^{-1}$, которые, по-видимому, также относятся к валент-

ным колебаниям M--S . Отметим, что в спектре стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ наблюдается рост интенсивности этих полос и смещение в высокочастотную область по сравнению с таковыми в спектрах индивидуальных сульфидов. Это, по-видимому, также связано с увеличением ковалентности связей и появлением новых связей M--S в стекле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам экспериментальных данных, полученных методами физико-химического анализа, определено фазообразование в тройной системе. Построена проекция поверхности ликвидуса. Уточнены поля кристаллизации отдельных фаз, определена область стеклообразования и установлена ее граница. Изучено термическое разложение синтезированных стекол и зарегистрированы их ИК-спектры поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кертман А.В.* // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 2. С. 93.
2. *Tveryanovich Yu.S.* // Glass Phys. Chem. 2003. V. 29. № 2. P. 166.
3. *Borisov E.N., Smirnov V.B., Tveryanovich A.S. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2003. P. 326.
4. *Кычкова Н.В.* Фазовые равновесия и стеклообразование в системах $\text{MS--MF}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2006.
5. *Козюхин С.А.* Модифицирование халькогенидных стеклообразных полупроводников. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
6. *Ivanova T.Yu., Man'shina A.A., Kurochkin A.V. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 298. P. 7.
7. *Tsendin K.D., Bogolovskiy N.A.* // Semiconductors. 2012. V. 46. № 5. P. 559.
8. *Vasilyeva A.S., Borisov E.N., Klotchenkoet S.A. et al.* // Glass Phys. Chem. 2014. V. 40. № 4. P. 467.
9. *Man'shina A.A., Kurochkin A.V., Degtyarev S.V. et al.* // SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 2001. V. 4429. P. 80.
10. *Алиев О.М., Алиев О.А., Рустамов П.Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. № 1. С. 22.
11. *Barnier S., Guittard M.* // C. R. Acad. Sci. C. 1976. V. 282. № 10. P. 461.
12. *Русейкина А.В., Андреев О.В.* Физико-химический анализ природных и технических систем. Тюмень: Тюменск. гос. ун-т, 2008. С. 127.
13. *Bakhtiyarly I.B., Kerimov R.I., Kurbanova R.D., Akhmedova N.R.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Т. 59. № 5. P. 524. [*Бахтиярлы И.Б., Керимов Р.И., Курбанова Р.Д., Ахмедова Н.Р.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 694.]
14. *Бахтиярлы И.Б., Курбанова Р.Д., Керимов Р.И. и др.* // XIX Междунар. конф. "Физика прочности и пластичности материалов". 8–11 июня 2015. Самара, 2015. С. 224.

15. *Bakhtiyarly I.B., Abdullayeva A.S., Kurbanova R.J. et al.* // Azerbaijan Chem. J. 2016. № 3. P. 113.
16. *Керимов Р.И.* Фазовые равновесия в тройных системах $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$ (La–La, Nd) и физико-химические свойства новых фаз. Дис. ... д-ра хим. наук. Баку: ИХП НАНА, 2011. 165 с.
17. *Goodyear I., Steigmann G.A.* // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. № 10. P. 946.
18. *Drewitt J.W.E., Salmon P.S., Zeidler A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. № 22. P. 225703. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa68c0>
19. *Sagadevan S., Chandraseelan E.* // Int. J. ChemTech. Res. 2014. V. 6. № 11. P. 4682.
20. *Guoshun Q., Changgui L., Zhuobin L. et al.* // Infrared Phys. Technol. 2014. V. 63. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2014.01.003>
21. *Ярембаш Е.И., Елисеев А.А.* Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 257 с.
22. *Бахтиярлы И.Б., Абдуллаева А.С., Мирзоева А.М. и др.* // Азерб. хим. журн. 2012. № 3. С. 82.