

УДК 546(581.22:65.22)

ОБЛАСТЬ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$

© 2019 г. И. Б. Бахтиярлы^{1, *}, А. С. Абдуллаева¹, О. Ш. Керимли¹,
А. А. Мирзоева¹, Н. Б. Фархатова¹

¹Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана,
Азербайджан, AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 113

*e-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2018 г.

После доработки 13.11.2018 г.

Принята к публикации 17.12.2018 г.

Методами синхронного термического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов определены границы областей стеклообразования в системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$. Изучены ИК-спектры и устойчивость к инертной атмосфере полученного стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$. Установлено, что это стекло при 985 К (T_g) размягчается, что сопровождается эндоэффектом, и кристаллизуется при 1112 К ($T_{кр}$). Наблюдаемые при 1203–1222 К экзоэффекты указывают на тенденцию стадийного разложения стекла. Полосы, характеризующие связь М–S (М – Sm, Ga, Eu) в ИК-спектрах стекол, имеют более высокую интенсивность и смещены в более высокочастотную область по сравнению с таковыми в спектрах исходных кристаллических компонентов, что, вероятно, обусловлено усилением ковалентности связи М–S.

Ключевые слова: стекло, халькогениды, лантаноиды, ИК-спектр, эндоэффект, экзоэффект

DOI: 10.1134/S0002337X19060022

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что материал со стеклообразной основой должен обладать минимальным коэффициентом поглощения в пределах представляющего интерес диапазона длин волн. Халькогенидные стекла, активированные ионами лантаноидов, являются серьезными соперниками многочисленных альтернатив, используемых при создании оптических приборов. В настоящее время активно ведется поиск материалов с высокой твердостью, менее хрупких, с высокой термостойкостью и более широкой областью прозрачности. К таковым, в первую очередь, относятся полуторные сульфиды лантаноидов [1–8]. Известно, что присутствие в составе стекла сульфидов галлия улучшает растворимость лантаноидов. Механизм этого эффекта следующий. Ион галлия является сильной кислотой Льюиса. Поэтому за счет дополнительной (четвертой) связи он формирует устойчивые сложные структурные единицы с участием лантаноидов, способствуя тем самым однородному распределению последних по сетке стекла [9–16]. Этот эффект действует в случае как халькогенидных, так и оксихалькогенидных стекол.

Целью настоящей работы являлось определение вероятной границы области стеклообразования, а также изучение некоторых физико-хими-

ческих свойств новых синтезированных фаз в системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—EuS}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах в качестве одного из исходных компонентов использовали соединение $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, синтезированное из элементов. Установлено, что $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, что соответствует данным [17]. EuS и $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ представляли собой коммерческие реактивы с параметрами решетки, соответствующими данным [18].

Синтез образцов проводили в области стеклообразования под давлением паров серы при 1425 К в стеклографитовом тигле, помещенном в кварцевый реактор. Синтез продолжался в течение 2.5 ч с последующей закалкой от 1425 К в воду при комнатной температуре [19, 20]. Один из полученных образцов представлен на рис. 1.

Синхронный термический анализ (СТА), включающий дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ), был проведен в динамическом режиме в инертной атмосфере на термоанализаторе марки STA 449 F3 Yupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 15°C/мин.



Рис. 1. Фотография стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}\text{--}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли на автоматическом дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 2 град/мин). Для проведения РФА исходные компоненты и промежуточные сплавы измельчали в порошок.

Количественный микрорентгеноспектральный анализ образцов проводился на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Electron Scan Microscop Sigma VP фирмы Carl Zeiss (Германия).

ИК-спектры поглощения исходных компонентов и образцов стекол снимали на спектрометре Spekord M80 в области $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ при 295 К. Для записи спектров образцы готовились в виде пасты на вазелиновом масле; применялось окно из полиэтилена и КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методами СТА, РФА и микрорентгеноспектрального анализа определены границы области стеклообразования в системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$:

m_1m_2 и $m'_1m'_2$ (рис. 2). Затемненная область соответствует прозрачным устойчивым стеклам. Образцы, составы которых находятся в заштрихованной области (рис. 2), соответствуют непрозрачным стеклам.

На дифрактограмме стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$ не наблюдаются сигналы отражения от кристаллографических плоскостей. Дифракционная картина непрозрачного стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.30}(\text{EuS})_{0.10}$ подтверждает наличие центров кристаллизации (степень кристалличности 36.7%) (рис. 3).

РЭМ-изображение прозрачного стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$ и результаты хими-

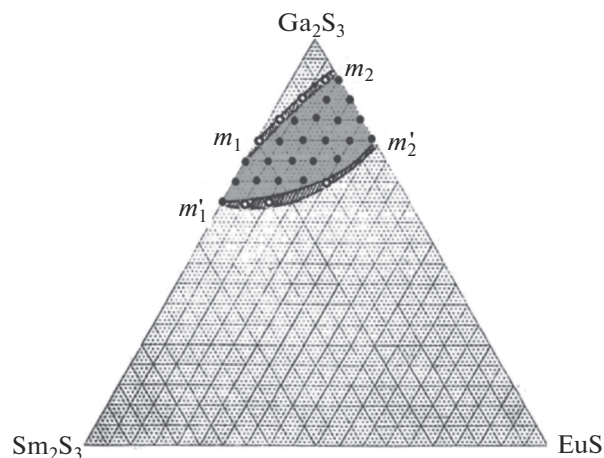


Рис. 2. Область стеклообразования в системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$.

ческого количественного анализа методом EDX (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) приведены на рис. 4.

Окраска тройных стекол в области, богатой Sm_2S_3 , меняется с увеличением содержания EuS

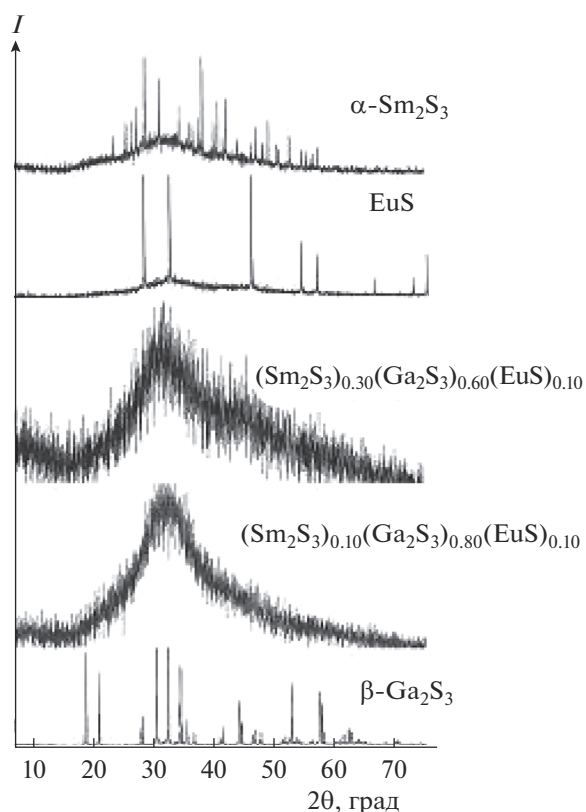


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов и исходных компонентов системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$.

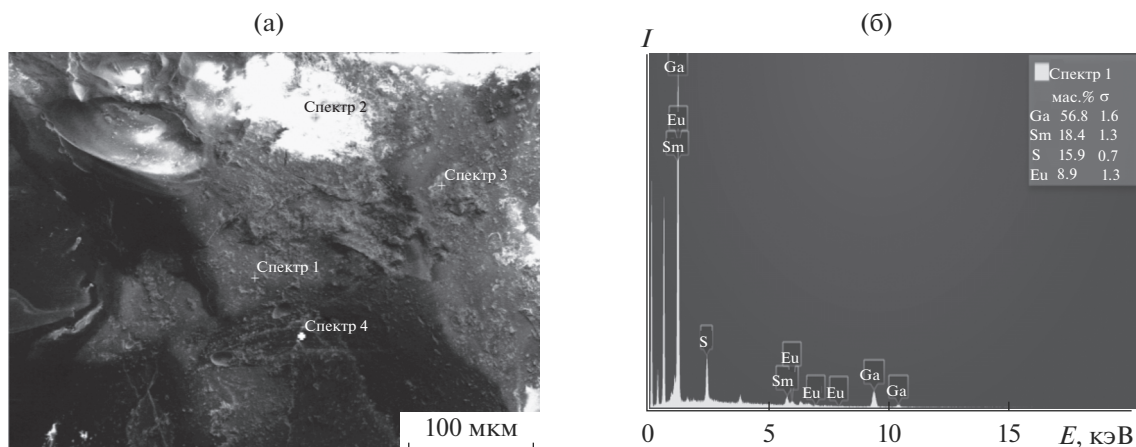


Рис. 4. РЭМ-изображение стекла и результат химического анализа методом EDX.

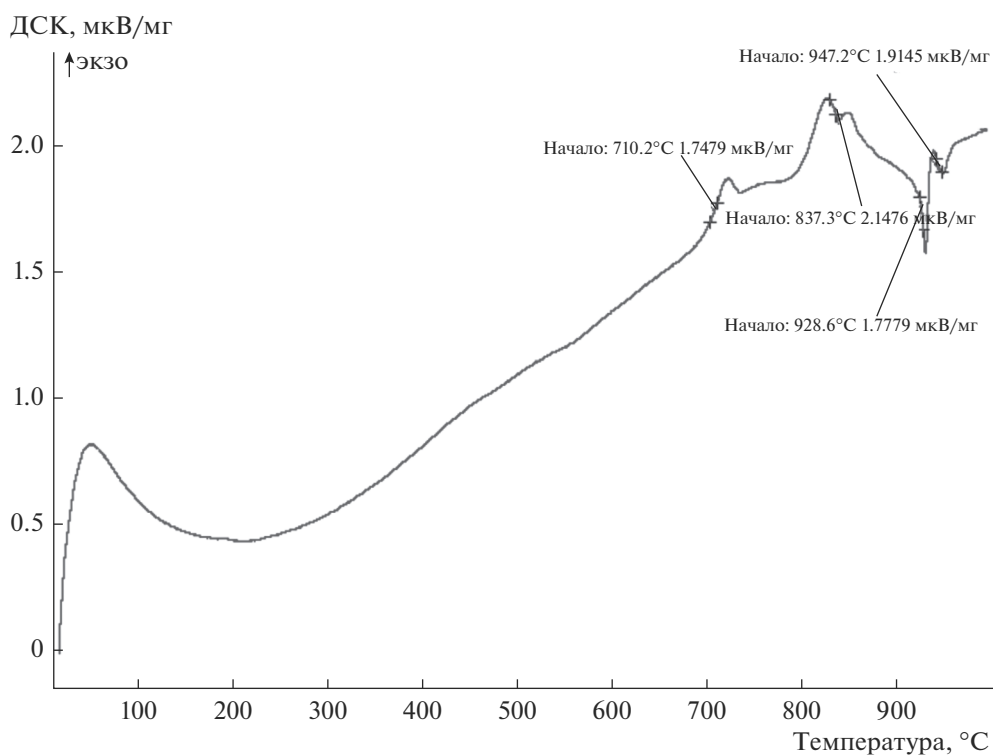


Рис. 5. ДСК-кривая нагрева стекла состава $(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.10}$.

от рубинового до темно-оранжевого цвета. Полученные стекла устойчивы при комнатной температуре на воздухе, в воде и в органических растворителях; щелочи и кислоты их частично разлагают. При небольшом нагревании они полностью растворяются в хромовой смеси.

При исследовании методом СТА установлено, что при нагревании стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$ происходит его размягчение, отраженное эндоэффектом при 985 К

(T_g). Это стекло кристаллизуется при 1112 К ($T_{кр}$). Наблюдаемые при 1203–1222 К экзоэффекты (рис. 5) указывают на тенденцию стадийного разложения стекла.

Как видно из рис. 6, в ИК-спектрах Ga_2S_3 , Sm_2S_3 и EuS в области 220–360 см^{-1} присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи М–S (М – Sm, Ga, Eu). Однако в спектре Ga_2S_3 эти полосы появляются в более высокочастотной области 260–480 см^{-1} (в обла-

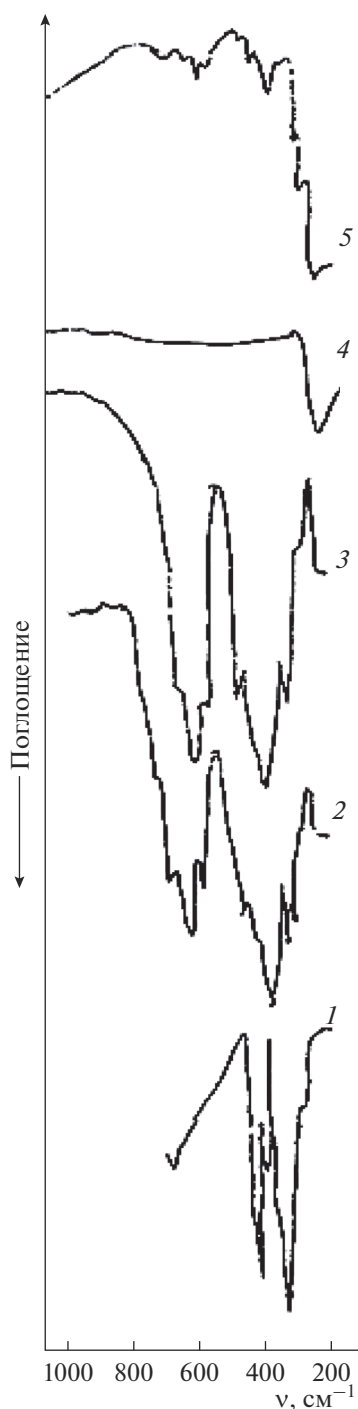


Рис. 6. ИК-спектры сплавов системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$: 1 – Ga_2S_3 , 2 – $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.40}$ (стекло), 3 – $(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.10}$ (стекло), 4 – EuS , 5 – Sm_2S_3 .

сти спектра EuS частота колебаний составляет 178 и 266 см^{-1}). Кроме того, в спектрах указанных сульфидов имеется ряд слабых полос в области 540–750 см^{-1} , которые, по-видимому, также относятся к валентным колебаниям M--S . Отме-

тим, что в спектрах стекол $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.40}$ и $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$ наблюдается рост интенсивности полос, которые смещены в высокочастотную область по сравнению с таковыми в спектрах индивидуальных сульфидов. Это, вероятно, также связано с увеличением ковалентности связи M--S и появлением новых связей в стеклах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами физико-химического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, рентгенофазового и микро-рентгеноспектрального анализов – определена область стеклообразования в тройной системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$ и уточнены ее границы.

На дифрактограмме стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$ не наблюдаются сигналы отражения от кристаллографических плоскостей. Дифракционная картина непрозрачного стекла $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.30}(\text{EuS})_{0.10}$ подтверждает наличие центров кристаллизации (степень кристалличности 36.7%).

При нагревании стекла состава $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.10}$ в инертной атмосфере до 985 К (T_g) происходит его размягчение. Стекло кристаллизуется при 1112 К ($T_{кр}$), в интервале 1203–1222 К наблюдается тенденция его стадийного разложения.

В ИК-спектрах наблюдается рост интенсивностей полос, характеризующих связь M--S ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Ga}, \text{Eu}$), их сдвиг в сторону больших энергий относительно спектров исходных компонентов. Это, вероятно, связано с увеличением ковалентности связи M--S и появлением новых связей в стеклах.

Полученные стекла устойчивы при комнатной температуре на воздухе, в воде и органических растворителях; щелочи и кислоты их частично разлагают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кертман А.В.* Оптическая сульфидная керамика // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 2. С. 93–98.
2. *Минаев В.С.* Стеклообразные полупроводниковые сплавы. М.: Металлургия, 1991. 407 с.
3. *Gregor R.E.* Optical Micro-Resonators in Chalcogenide Glass. University of Southampton Faculty of Science, Engineering and Mathematics, 2009. 191 p. <http://eprints.soton.ac.uk>.
4. *Ivanova T.Yu., Man'shina A.A., Kurochkin A.V. et al.* Er^{3+} to Glass Matrix Energy Transfer in Ga-Ge-S:Er^{3+} System // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 298. P. 7–14. doi.org/10.1016/S0022-3093(01)01044-4
5. *Bishop S.G., Turnbull D.A., Aitken B.G.* Excitation of Rare-Earth Emission in Chalcogenide Glasses by

- Broadband Urbach Edge Absorption // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. V. 266–269. P. 876–883. doi. org/10.1016/S0022-3093(99)00859-5
6. Harada H., Tanaka K. Photoluminescence from Pr^{3+} Doped Chalcogenide Glasses Excited by Band Gap Light // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 246. P. 189–196. doi. org/10.1016/S0022-3093(99)00095-2
 7. Nemes P., Frumar M., Frumarova M. et al. Pulsed Laser Deposition of Pure and Praseodymium-doped Ge–Ga–Se Amorphous Chalcogenide Films // *Opt. Mater.* 2000. V. 15. P. 191. doi. org/10.1016/S0925-3467(00)00035-5
 8. Kadono K., Higuchib H., Takahashib M. et al. Upconversion Luminescence of Ga_2S_3 -Based Sulfide Glasses Containing Er^{3+} Ions // *J. Non-Cryst. Solids*. 1995. V. 184. P. 309–313. doi. org/10.1016/0022-3093(94)00635-0
 9. Barthou Ch., Benalloul P., Tagiyev B.G. et al. Energy Transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 8075–8084. doi. org/10.1088/0953-8984/16/45/029
 10. Tveryanovich Yu.S. Concentration Quenching of Luminescence of Rare-Earth Ions in Chalcogenide Glasses // *Glass Phys. Chem.* 2003. V. 29. № 2. P. 166–168. doi. 10.1023/A:1023407125519
 11. Borisov E.N., Smirnov V.B., Tveryanovich A.S. et al. Deposition of Er^{3+} Doped Chalcogenide Glass Films by Excimer Laser Ablation // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 326–327. P. 316–319. doi. org/10.1016/S0022-3093(03)00421-6
 12. Bakhtiyarlı I.B., Abdullayeva A.S., Mirzoyeva A.A. et al. Физико-химические свойства стекол составов $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.20}$ и $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.55}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.30}$ // 1st Int. Chem. and Chem. Eng. Conf. Abstracts and Proceedings. Baku: Qafqaz University, 2003. P. 345–351.
 13. Бахтиярлы И.Б., Абдуллаева А.С., Мирзоева А.М. и др. Физико-химические свойства стекол в системе $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Nd}_2\text{S}$ // *Азерб. хим. журн.* 2012. № 3. С. 82–84.
 14. Tsendin K.D., Bogoslovskiy N.A. Physics of Switching and Memory Effects in Chalcogenide Glassy Semiconductors // *Semiconductors*. 2012. V. 46(5). P. 559–590. doi. 10.1134/S1063782612050065
 15. Turnbull D.A., Aitken B.G., Bishop S.G. Broad-band Excitation Mechanism for Photoluminescence in Er-Doped $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{1.7}\text{As}_{8.3}\text{S}_{65}$ Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 244. P. 260–266. doi. org/10.1016/S0022-3093(99)00006-X
 16. Vasil'eva A.S., Borisov E.N., Klotchenko S.A. et al. Vitreous Films of $\text{Ga}_{40}\text{Ge}_{17}\text{S}_{43}$ Composition as a Biochip Substrate // *Glass Phys. Chem.* 2014. V. 40. № 4. P. 467–469. doi 10.1134/S1087659614040129
 17. Goodyear I., Steygman G.A. The Crystal Structure of $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ // *Acta Cryst.* 1963. V. 16. № 10. P. 946–949. doi. org/10.1107/S0365110X63002565
 18. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983. 272 с.
 19. Бахтиярлы И.Б., Абдуллаева А.С., Фатуллаева Г.М. и др. Физико-химические свойства стеклообразующих расплавов $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--As}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ / Полифункциональные химические материалы и технологии. Материалы научной конференции / Под ред. Слизова Ю.Г. Томск: Издат. дом ТГУ, 2015. Т. 1. С. 20–22.
 20. Вәхтиярлы I.B., Кәримов O.Ş. Lantanoidlərin qalliumla oksisulfid şüşələri // *Kimya Problemləri J.* 2003. № 3. P. 27–29.