

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. Бахтиярлы<sup>1</sup> \*, Р. Д. Курбанова<sup>1</sup>, А. С. Абдуллаева<sup>1</sup> \*\*,  
А. Б. Алиев<sup>1</sup>, Ф. М. Мамедова<sup>1</sup>

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

\*E-mail: [ibbakhtiyarli@mail.ru](mailto:ibbakhtiyarli@mail.ru)

\*\*E-mail: [iradam@rambler.ru](mailto: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  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{EuS}$ .

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  $\text{EuS}$ . 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 одностепенной наклонной печи. Синтез считался завершенным 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  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$ –EuS и уточнены ее границы (рис. 2). Как видно из проекции поверхности ликвидуса, ограниченная область стеклования соединяет бинарные разрезы  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ –EuS, пересекая два вторичных подчиненных треугольника, и охватывает часть полей кристаллизации  $\text{Nd}_6\text{Ga}_4\text{S}_{14}$ ,  $\text{NdGaS}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

На рис. 2 кривые  $m_1m_2$ – $m'_1m'_2$  ограничивают область стеклообразования в тройной системе  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$ –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).

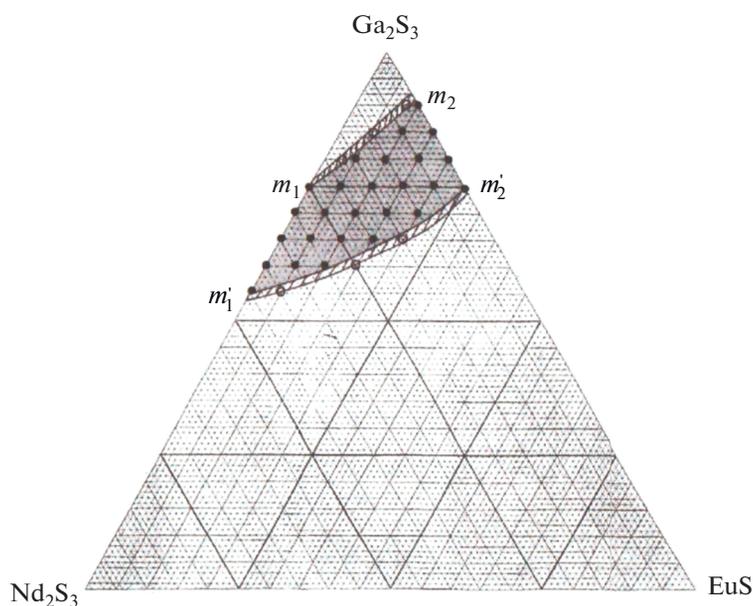


Рис. 2. Область стеклообразования в тройной системе  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{EuS}$ .

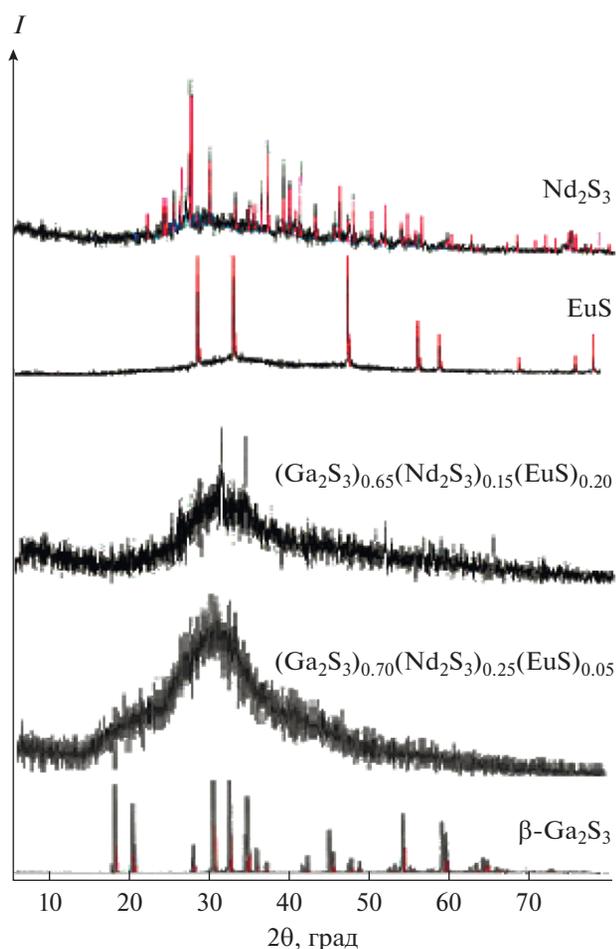


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов и исходных компонентов в системе  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{EuS}$ .

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  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , с увеличением содержания  $\text{EuS}$  темнеет, изменяясь от светло-кофейного до темно-кофейного. Эти стекла устойчивы при комнатной температу-

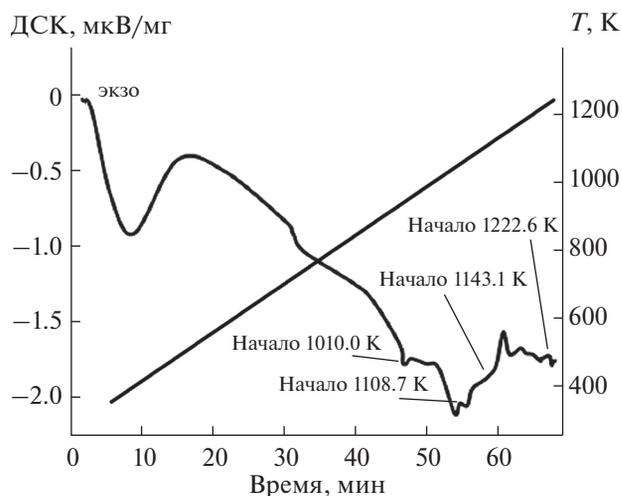
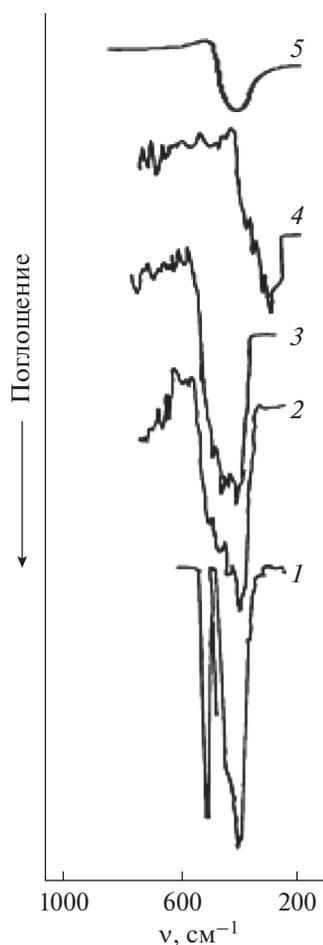


Рис. 4. Термограмма стекла состава  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ .



**Рис. 5.** ИК-спектры сплавов системы  $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$ : 1 –  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , 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 –  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , 5 –  $\text{EuS}$ .

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  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  и  $\text{EuS}$ , идентичных в области  $220\text{--}360\text{ см}^{-1}$ , присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей М–S. Однако в спектрах  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{EuS}$  эти полосы появляются в более высокочастотной области –  $260\text{--}480\text{ см}^{-1}$ . Колебания  $\text{EuS}$  фиксируются при  $178$  и  $266\text{ см}^{-1}$ . Из рис. 5 видно, что полоса при  $400\text{ см}^{-1}$  для сульфида галлия и стекла одинаковая, однако интенсивность полосы при  $500\text{ см}^{-1}$  в спектрах образца уменьшается, что, по-видимому, обусловлено ослаблением ковалентности связей М–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 М–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 М–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  $\text{MS--MF}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$  (M = Mg, Ca, Sr, 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. T. 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.