

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{BaF}_2\text{-BaS-Ga}_2\text{S}_3$ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Кертман А.В.¹, Шальнева Н.В.²

¹ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия (625003, Тюмень, ул. Семакова, 10), e-mail: akertman@utmn.ru

²ФГБОУ ВПО «Тюменский архитектурно-строительный университет» Тюмень, Россия (625001, Тюмень, ул. Луначарского, 2), e-mail: shalneva@mail.ru

Полученные экспериментальные данные по определению областей стеклования в системе $\text{BaF}_2\text{-BaS-Ga}_2\text{S}_3$ показали, что границы стеклования имеют хорошую сходимость с теоретически определенными стеклующимися составами (метод расчета стеклообразующей способности вещества на основе квантовых характеристик атомов, входящих в данное вещество, и учета природы взаимодействия между ними [1,2]). Для оценки термической стабильности полученных стекол использовали ряд критериев основанных на характеристических температурах T_g , T_x , T_c , T_l . Все стекла характеризуются достаточно высокими температурами стеклования (T_g выше 730 К), значительной способностью к кристаллизации ($T_x\text{-}T_g$ составляет 75-124 К - для сульфидных и 96-222 К – для фторсульфидных образцов) Значения критериев термической стабильности сульфидных стекол в 1,5 – 2 раза меньше, чем для фторсульфидных стекол, из чего сделан вывод, что термическая стабильность сульфидных стекол увеличивается при добавлении к ним BaF_2 . Синтезированные стекла обладают высокими значениями пороговых длин волн в инфракрасной области (до 8,0 мкм) и могут быть использованы в качестве ИК окон и нелинейных оптических материалов.

Ключевые слова: сульфид галлия, халькогенидное стекло, стеклообразующая способность.

GLASS FORMING IN THE SYSTEM $\text{BaF}_2\text{-BaS-Ga}_2\text{S}_3$ AND PROPERTIES OF GLASSES

Kertman A.V.¹, Shalneva N.V.²

¹Tyumen State University, Tyumen, Russia (625003 Tyumen, Semakova st., 10), e-mail: akertman@utmn.ru

²Tyumen State University of Architecture and Civil Engineering, Tyumen, Russia (625001 Tyumen, Lunacharsky st., 2), e-mail: shalneva@mail.ru

The experimental data to identify areas of glass in the system $\text{BaF}_2\text{-BaS-Ga}_2\text{S}_3$ shown that borders the glass has good agreement with the theoretical definition of Glass compositions (glass-forming ability of the method of calculation of matter based on quantum properties of atoms in the substance, and given the nature of the interaction between them [1,2]). To assess the thermal stability of the glasses obtained using a number of criteria based on the characteristic temperatures T_g , T_x , T_c , T_l . All glasses are characterized by relatively high glass transition temperatures (T_g above 730 K), a significant potential for crystallization ($T_x\text{-}T_g$ of 75-124 K for sulfide and 96-222 K - for ftorsulfide samples) criteria values of the thermal stability of sulfide glasses in the 1,5 - 2 times less than for ftorsulfide glass, from which it was concluded that the thermal stability of the sulfide glass increased by adding to them BaF_2 . Synthetic glasses have high values of the threshold wavelength in the infrared region (up to 8,0 mm) and can be used as an infrared window and nonlinear optical materials.

Key words: sulfide gallium, chalcogenide glass, glass forming ability.

Введение

Стекла, содержащие серу, селен, теллур и другие элементы периодической системы, являются новым классом полупроводниковых веществ. Возрастающее практическое применение халькогенидных стекол (ХГС) в волоконной оптике и полупроводниковой технике обусловлено наличием широкой области прозрачности – от видимой до ИК области спектра, причем изменением состава ХГС можно добиваться значительного смещения границ области прозрачности [7]. Также ХГС отличаются устойчивостью к агрессивным средам, обладают полупроводниковыми свойствами [3,5], сохраняют стеклообразующую способность при введении высоких концентраций редкоземельных ионов [7], что позволяет

их использовать, как лазеры, эффективные визуализаторы ИК-излучения, волоконно-оптические усилители, активные устройства интегральной оптики и т.д.

Хотя ХГС считаются хорошо, интерес исследователей к халькогенидным стеклам не уменьшается именно благодаря возможности варьирования в широких пределах их параметров при изменении состава стекол [8].

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Предметом исследования данной работы является теоретический расчет стеклообразующей способности ковалентного расплава, экспериментальное определение областей стеклования в системе $\text{BaF}_2 - \text{BaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ и определение свойств стекол.

Согласно методу расчета стеклообразующей способности вещества на основе квантовых характеристик атомов, входящих в данное вещество, и учета природы взаимодействия между ними [1,2] проведен расчет стеклообразующей способности (G_T), относительного отклонения (Δ) (табл. 1) и определены области стеклования расплавов образцов системы $\text{BaF}_2 - \text{BaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ (рис. 1). Расчетные формулы для определения областей стеклообразования в системах, содержащих бинарные соединения (оксиды, сульфиды, галогениды), и условия стеклования расплавов, приведены в [2].

Для экспериментальной проверки рассчитанных границ областей стеклования расплавов в бинарной системе $\text{BaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ получены образцы составов от 10 до 90 мол. % Ga_2S_3 с шагом 10 мол. %, а вблизи границ стеклования – 5 мол. %. Для тройной системе $\text{BaF}_2 - \text{BaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ синтезированы образцы с шагом 10 мол. %.

Получение стекол осуществляли из исходных бинарных соединений, BaF_2 , BaS и Ga_2S_3 , при нахождении исходной сульфидной или фторсульфидной шихты соответствующего стехиометрического состава в предварительно вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах (остаточное давление 0,01 – 0,001 Па). Использование кварцевых ампул, согласно термодинамическим расчетам реакций взаимодействия кварца с фторидами металлов, является допустимым для фторидов ЦЗМ. В ряде случаев синтеза фторсульфидных стекол при добавлении в исходную шихту свыше 30 мол. % BaF_2 наблюдалось незначительное помутнение ампул. Для предотвращения этого внутренние стенки ампул перед помещением в них фторсодержащей шихты покрывались слоем пиролитического углерода. Согласно данным химического анализа с использованием ионоселективного фторидного электрода, содержание фтора в синтезированных стеклах и в навеске исходной шихты для синтеза совпадало в пределах 1 ат. %. Выдержка стеклообразующей шихты в расплаве составляла 30 минут, после чего осуществлялось резкое охлаждение ампул с веществом в ледяной воде. Для проверки воспроизводимости получаемых результатов синтез стекол одинакового состава проводился трехкратно.

Таблица 1.

Атомные характеристики и стеклообразующая способность стеклющихся расплавов образцов в системе $BaF_2 - BaS - Ga_2S_3$

Состав	n	Z	K	G _T	G _{пэ}	Δ, %
0,35BaS-0,65Ga ₂ S ₃	3,595	24,481	1,028	0,151	0,167	-9,6
0,4BaS-0,6Ga ₂ S ₃	3,632	24,947	1,068	0,155	0,164	-5,5
0,5BaS-0,5Ga ₂ S ₃	3,714	26,000	1,158	0,16	0,159	4,1
0,55BaS-0,45Ga ₂ S ₃	3,761	26,597	1,209	0,171	0,156	9,7
70BaF ₂ -20BaS-10Ga ₂ S ₃	3,500	25,733	1,070	0,146	0,160	-9,2
50BaF ₂ -30BaS-20Ga ₂ S ₃	3,581	26,000	1,063	0,146	0,159	-7,9
60BaF ₂ -30BaS-10Ga ₂ S ₃	3,586	26,552	1,126	0,152	0,156	-2,6
20BaF ₂ -40BaS-40Ga ₂ S ₃	3,647	25,765	1,014	0,144	0,160	-10,3
30BaF ₂ -40BaS-30Ga ₂ S ₃	3,656	26,250	1,058	0,147	0,158	-6,5
40BaF ₂ -40BaS-20Ga ₂ S ₃	3,667	26,800	1,115	0,152	0,155	-1,5
50BaF ₂ -40BaS-10Ga ₂ S ₃	3,679	27,429	1,188	0,159	0,152	4,9
10BaF ₂ -50BaS-40Ga ₂ S ₃	3,727	26,485	1,055	0,148	0,156	-5,1
20BaF ₂ -50BaS-30Ga ₂ S ₃	3,742	27,032	1,106	0,153	0,154	-0,4
30BaF ₂ -50BaS-20Ga ₂ S ₃	3,759	27,655	1,172	0,159	0,151	5,6
10BaF ₂ -60BaS-30Ga ₂ S ₃	3,833	27,867	1,158	0,159	0,150	6,4

Полученные стекла были прозрачны на просвет и окрашены в желто-коричневые тона (окраска усиливалась с повышением содержания Ва в образцах). Наличие окраски полученных стекол косвенно свидетельствует о том, что они проявляют полупроводниковые свойства. При просмотре под микроскопом ($\times 200$) в стеклах не было обнаружено посторонних включений. Аморфность образцов и отсутствие в них кристаллической фазы контролировали рентгенофазовым методом (РФА) на дифрактометре ДРОН-7 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр).

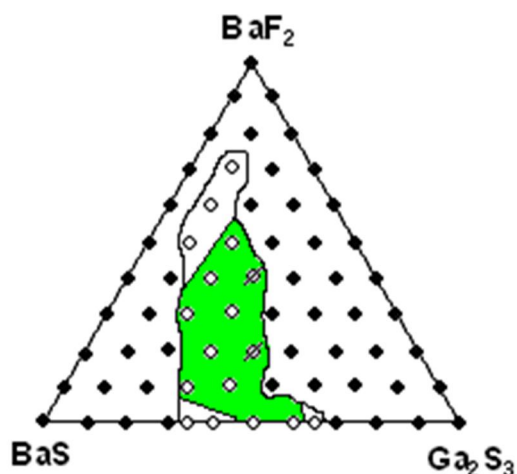


Рис. 1. Области стеклообразования в системах BaF_2 - BaS - Ga_2S_3

○ – стеклится в режиме самопроизвольного охлаждения; ∅ – стеклится при высоких скоростях охлаждения; ● – не стеклится; ■ – экспериментально определенная область стеклования расплавов

Несмотря на то, что стеклообразование сильно зависит от условий эксперимента, в частности, от скорости охлаждения стеклующегося расплава, полученные экспериментальные данные по определению областей стеклования в системе $BaF_2 - BaS - Ga_2S_3$ показали, что границы стеклования имеют хорошую сходимость с теоретически определенными стеклующимися составами (рис. 1). Области стеклования являются ограниченными и присоединяются к бинарному разрезу $BaS - Ga_2S_3$. Введение в двойную систему $BaS - Ga_2S_3$ фторида бария, который является модификатором сетки стекла, приводит к закономерному распространению области стеклующихся составов в тройной системе по направлению к BaF_2 .

Исследование термической стабильности полученных образцов стекол проводили методом дифференциально-термического анализа (ДТА) при скорости нагрева образцов 10 К/мин. Определяли температуры стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x), максимума экзотермического пика кристаллизации (T_c), ликвидуса (T_l) (в качестве эталона использовали Al_2O_3). Точность определения характеристических температур составляла ± 3 К. Составы стекол и их значения характеристических температур приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения характеристических температур стекол образующихся в системе $BaF_2 - BaS - Ga_2S_3$

Состав стекла, мол. %	T_g , К	Температура кристаллизации	Температура ликвидуса, T_l ,	T_g/T_l

		T_x, K	T_c, K	K	
40BaS-60Ga ₂ S ₃	847	971	1010	1460	0,58
50BaS-50Ga ₂ S ₃	870	945	992	1413	0,62
40BaF ₂ -30BaS-30Ga ₂ S ₃	760	950	987	1200	0,64
50BaF ₂ -30BaS-20Ga ₂ S ₃	797	935	982	1162	0,69
20BaF ₂ -40BaS-40Ga ₂ S ₃	745	953	990	1200	0,62
30BaF ₂ -40BaS-30Ga ₂ S ₃	735	957	1002	1165	0,63
40BaF ₂ -40BaS-20Ga ₂ S ₃	773	954	998	1162	0,66
10BaF ₂ -50BaS-40Ga ₂ S ₃	830	942	988	1220	0,68
20BaF ₂ -50BaS-30Ga ₂ S ₃	845	950	993	1240	0,68
30BaF ₂ -50BaS-20Ga ₂ S ₃	815	937	980	1190	0,68
10BaF ₂ -60BaS-30Ga ₂ S ₃	860	956	989	1270	0,68

Для оценки термической стабильности полученных стекол использовали ряд критериев основанных на характеристических температурах T_g , T_x , T_c , T_l . Это: 1) приведенная температура стеклования: T_g/T_l ; 2) разница между температурой начала кристаллизации и температурой стеклования $\Delta T = T_x - T_g$; 3) разница между температурой начала кристаллизации и температурой стеклования отнесенная к температуре стеклования $H' = (T_x - T_g)/T_g$; 4) критерий Груби $H_r = (T_x - T_g)/(T_l - T_x)$; 5) критерий рассчитываемый по уравнению Сааде-Пуле, учитывающий T_g и разность между температурами начала кристаллизации и максимума экзотермического эффекта $S = (T_c - T_x)(T_x - T_g)/T_g$ [6]. Возрастание этих величин свидетельствует о повышении термической стабильности стекла и более медленном процессе расстекловывания, особенно вблизи температур T_g . Значения критериев термической стабильности приведены в таблице 3.

При исследовании физико-химических параметров синтезированных стекол можно выделить ряд общих свойств. Все стекла характеризуются достаточно высокими температурами стеклования (T_g выше 735 К). Достаточно длительное хранение (годы) полученных стекол на воздухе заметно не изменяло их оптических свойств. Результаты ДТА стекол системы BaS – Ga₂S₃ свидетельствуют об их относительно высокой способности к кристаллизации (разница $T_x - T_g$ невысокая и составляет 75-124 К (табл. 3). Плавление одно- или двухстадийное. Для снижения способности к кристаллизации стекол, образующихся в системах BaS – Ga₂S₃, предложено введение в них низкоплавкого компонента, BaF₂, который имеет относительно невысокую температуру плавления и прозрачен в ИК области спектра и поэтому оптимально подходит для решения поставленной задачи. Также, при этом

сохраняется катионный состав стекла, а, следовательно, и его структура. Данные ДТА образцов фторсульфидных стекол, образующихся в системах $BaF_2 - BaS - Ga_2S_3$, свидетельствуют о более низкой способности к кристаллизации ($T_x - T_g$ составляет 96-222 К) по сравнению с аналогичными сульфидными стеклами (табл. 3). Плавление фторсульфидных стекол преимущественно двухстадийное, реже – трехстадийное.

Таблица 3

Значения критериев термической стабильности стекол образующихся в системе $BaF_2 - BaS - Ga_2S_3$

Состав	T_g , К	T_g/T_l	ΔT , К	H_r	H'	S, К
40BaS-60Ga ₂ S ₃	847	0,58	124	0,25	0,15	5,71
50BaS-50Ga ₂ S ₃	870	0,62	75	0,16	0,09	4,05
40BaF ₂ -30BaS-30Ga ₂ S ₃	760	0,64	190	0,76	0,25	9,25
50BaF ₂ -30BaS-20Ga ₂ S ₃	797	0,69	138	0,61	0,17	8,14
20BaF ₂ -40BaS-40Ga ₂ S ₃	745	0,62	208	0,84	0,28	10,33
30BaF ₂ -40BaS-30Ga ₂ S ₃	735	0,63	222	1,07	0,30	13,59
40BaF ₂ -40BaS-20Ga ₂ S ₃	773	0,66	181	0,87	0,23	10,30
10BaF ₂ -50BaS-40Ga ₂ S ₃	830	0,68	112	0,40	0,13	6,21
20BaF ₂ -50BaS-30Ga ₂ S ₃	845	0,68	105	0,36	0,12	5,34
30BaF ₂ -50BaS-20Ga ₂ S ₃	815	0,68	122	0,48	0,15	6,44
10BaF ₂ -60BaS-30Ga ₂ S ₃	860	0,68	96	0,30	0,11	3,68

Из приведенных в таблице 3 расчетов выявлены следующие закономерности. Соотношение T_g/T_l для сульфидных стекол составляет от 0,58 до 0,62, для фторсульфидных – от 0,62 до 0,69, что хорошо согласуется с правилом «двух третей» (правила Каузмана) [6], которое является одним из критериев стеклообразования оксидов. При этом увеличение отношения T_g/T_l свидетельствует о повышении тенденции расплавов к стеклообразованию, и, соответственно, об увеличении термической стабильности получаемых стекол.

Данное правило, сформулированное для оксидных стекол, удовлетворительно работает как для сульфидных, так и для фторсульфидных стекол. Значения критериев термической стабильности сульфидных стекол в 1,5 – 2 раза меньше, чем для фторсульфидных стекол (табл. 3), из чего сделан вывод, что термическая стабильность сульфидных стекол увеличивается при добавлении к ним BaF_2 . Если для сульфидных стекол H_r меньше 0,5, то есть для получения стекол необходимо подбирать специальные условия охлаждения, то для большинства фторсульфидных стекол H_r близко или больше 1,0, то есть их можно получать, охлаждая расплав на воздухе и они обладают относительно высокой

термической устойчивостью. Наибольшие значения критерия Груби (H_T) получены для образцов, обладающих минимальными значениями температур ликвидуса, то есть составы которых в системе $BaF_2 - BaS - Ga_2S_3$ лежат вблизи тройной эвтектической точки.

Таким образом, введение фтора в сульфидные стекла приводит не только к повышению стеклообразующей способности стекол, но и к увеличению их термической стабильности. Следует отметить, что термическая стабильность фторсульфидных стекол заметно снижается с увеличением содержания в них BaS .

Практически все сульфидные и фторсульфидные стекла химически устойчивы по отношению к кислотным средам. Для изучения химической устойчивости полученных стекол в различных кислотах образцы стекол массой 0,5 - 0,8 г помещались в 30% растворы кислот. Каждые 24 часа проводился визуальный просмотр образцов. Разрушение стекол в азотной кислоте наблюдалось только через 6-8 суток. Наиболее устойчивыми к кислотной среде являются стекла, содержащие в своем составе наибольшее количество фторида бария. Серная кислота разрушает стекла только в присутствии окислителя, например, при пропускании кислорода. Слабые кислоты (уксусная, щавелевая) не оказывают на полученные фторсульфидные стекла практически никакого влияния.

Прозрачность стеклообразных образцов в среднем ИК-диапазоне (2,5-25 мкм) определяли с помощью Фурье-спектрометра ФСМ-1201, в видимой области (0,4-0,8 мкм) – SPECORD-M40.

Во всех стеклах начало пропускания лежит в пределах 0,4-0,5 мкм, а пороговая длина волны в ИК области расположена в окрестности 7,0-8,0 мкм, что значительно больше, чем для стекол из такого классического стеклообразователя, как Si^{4+} (кремнезем и силикатные стекла - ~5 мкм [4]). Большие пороговые значения длин волн у полученных сульфидогаллатных и фторсульфидогаллатных стекол вероятнее всего приписываются большему значению массы катиона Ga^{3+} в сетке галлатного стекла по сравнению с массой катиона Si^{4+} в силикатных стеклах, а также меньшей силе связи $Ga - S$ по сравнению со связью $Si - O$. Следует также отметить, что оптическое пропускание фторсульфидных стекол выше, чем подобных стекол системы $BaS - Ga_2S_3$. Введение фторидов в сульфидные стекла практически не изменяет спектрального диапазона пропускания, но приводит к увеличению их прозрачности с 50-60 % до 75-80 %.

Выводы

Таким образом, проведенный расчет областей стеклования в системе $BaF_2 - BaS - Ga_2S_3$ показал хорошее совпадение с экспериментально полученными результатами. Синтезированные стекла обладают высокими значениями пороговых длин волн в

инфракрасной области (до 8,0 мкм) и могут быть использованы в качестве ИК окон и нелинейных оптических материалов.

Список литературы

1. Байдаков Л.А. Количественный критерий стеклообразующей способности вещества на основе учета природы химической связи // Физика и химия стекла. - Т. 20. 1994. № 3. - С. 341-348.
2. Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Байдаков Е.Л. Квантовые характеристики атомов и стеклообразующая способность вещества // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. - 1989. Т. 25. № 7. - С. 1578-1581.
3. Барановский С.Д., Карпов В.Г. Локализованные электронные состояния в стеклообразных полупроводниках // ФТП. - 1987. Т. 21. №1. - С. 3–17.
4. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.В. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений // М.: Высшая школа. - 1988. - 400 с.
5. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1982. Т.2. - 658 с.
6. Непомилуев А.М., Сивцова О.В., Бамбуров В.Г. Стеклообразование и термическая стабильность стекло в системах $KF - MeSO_4$ ($Me = Zn, Cd$) // Электр. журн. «Исследовано в России». Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/114.pdf>. (дата обращения 14.03.2008)
7. Тверянович Ю.С. Халькогенидные стекла – полифункциональный материал современной техники // Петербургский журнал электроники. - 1993. № 1. - С. 66–72.
8. Seddon A.B. Chalcogenides: glass-forming systems and progress in application of percolation theory // J. Non-Crystalline Solids. - 1997. V. 213/214. - P. 22–29.

Рецензенты:

Андреев Олег Валерьевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет». г. Тюмень.

Пимнева Людмила Анатольевна, д-р хим. наук, профессор, заведующая кафедрой общей и специальной химии ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет». г. Тюмень.