

06

Стеклообразный сульфид мышьяка, допированный бромидом висмута

© А.В. Семенча, М.В. Курушкин, В.А. Марков, А.Л. Шахмин

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: asemencha@spbstu.ru, mkurushkin@spbstu.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2014 г.

Синтезированы халькогенидные стекла системы As–S–Bi–Br, определен ряд физико-химических свойств (плотность, микротвердость, температура стеклования, диапазон пропускания), рассчитан показатель преломления по принципу аддитивности ковалентных рефракций. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружены термоактивируемая подвижность катионов висмута в сетке стекла и частичный переход висмута в субвалентное состояние.

Стеклообразный сульфид мышьяка является одним из наиболее востребованных материалов в ИК-оптике за счет высокого показателя преломления (2.4 при $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$) [1], широкого диапазона пропускания (0.6–13 μm) [2] и устойчивости основных характеристик во времени. Кроме того, As_2S_3 является хорошей матрицей для катионов редкоземельных и переходных металлов, придающих стеклообразному материалу особые электрические, теплофизические, механические и магнитные свойства [3]. Введение постпереходных металлов в состав As_2S_3 , в частности висмута [4], позволяет получать стекла с еще более практически значимыми свойствами [5]. Целью данной работы являлось введение висмута в ионном состоянии как альтернативы введению его в элементарном виде и изучение физико-химических свойств полученных стекол.

В ходе работы был реализован метод синтеза, описанный в работе [6], и в результате синтезированы стекла системы $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{BiBr}_3)_x$ ($x = 0.6, 1.25, 2.5$). Синтез проводился в вакуумированных кварцевых ампулах в качающейся печи из предварительно подготовленных сульфида мышьяка и бромида висмута при $T = 500^\circ\text{C}$ с последующим медленным остыванием до комнатной температуры. Полученные стекла оптически однородны, устойчивы к кристаллизации при комнатной температуре и во влажном воздухе, нерастворимы в воде

и слабых растворах минеральных кислот. Химический состав образцов контролировался рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС).

Полученным образцам посредством моллирования при температуре 350°C была придана форма плоскопараллельных пластин.

Плотность образцов d (g/cm³) определена методом гидростатического взвешивания в CCl₄ в качестве рабочей жидкости, плотность тетрахлорметана контролировалась по образцу монокристаллического германия, использовались высокоточные механические весы ВЛР-200g-М с погрешностью измерения 0.0001 g. Молярный объем V_M (cm³/mol) рассчитан по формуле

$$V_M = \frac{M}{d},$$

где M — средняя молярная масса стекла (g/mol), рассчитанная по формуле

$$M = \sum n_i M_i,$$

где n_i — мольные доли компонентов стекла, M_i — молярные массы компонентов.

Микротвердость образцов по Виккерсу HV определена на приборе ПМТ-3М с нагрузкой 30 г в пересчете на гигапаскали (GPa) по формуле

$$HV = \frac{1.854P}{10^6 D^2},$$

где P — вес нагрузки (N), D — диагональ отпечатка (mm).

Температура стеклования T_g (°C) определена методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе Термоскан-2 в режиме нагрева (до 300°C) со скоростью 7.5 °C/min, в качестве образца сравнения использовался порошок Al₂O₃, погрешность измерения 5°C.

Диапазон пропускания (μm) определен по спектрам пропускания, записанным на приборах ФСМ-1201 и LEKI SS2109UV.

Анализ образцов стекол с Bi проводили в рентгеновском фотоэлектронном спектрометре фирмы SECS (Германия). Работа выхода анализатора спектрометра была откалибрована по линии $\text{Au } 4f_{7/2}$, $E_b = 84.00 \text{ eV}$. Использовали излучение $\text{Mg } K_\alpha$. Образцы для исследований готовились в виде свежих сколов. Время между приготовлением скола и установкой в вакуумную камеру не превышало 1 min. Эффект зарядки поверхности при фотоэмиссии учитывался по линии углерода

Таблица 1. Состав, механические, термические и оптические свойства стекол

As	S	Bi	Br	d ,	V_M ,	HV ,	T_g ,	Диапазон пропускания, μm
mol.%				g/cm^3	cm^3/mol	GPa	$^\circ\text{C}$	
40.00	60.00	–	–	3.170	15.523	1.337	184	0.596–13
39.81	59.71	0.12	0.36	3.196	15.491	1.566	181	0.626–13
39.60	59.40	0.25	0.75	3.213	15.511	1.649	179	0.645–13
39.20	58.79	0.50	1.51	3.241	15.573	1.757	175	0.663–13

$\text{C } 1s$, $E_b = 285.0 \text{ eV}$, соответствующей адсорбированным из атмосферы углеводородам. Адекватность учета зарядки подтверждается близким совпадением положений линий для серы $\text{S } 2p$, $E_b = 162.8 \text{ eV}$ и мышьяка $\text{As } 3p$, $E_b = 142.8\text{--}142.9$ для поверхности отожженного стекла, объема отожженного стекла и объема неотожженного стекла. Это же свидетельствовало о том, что химическое состояние этих элементов в приповерхностной области стекла не изменилось вследствие отжига.

Состав стекол, их механические, термические и оптические свойства приведены в табл. 1.

Надежность измерений микротвердости подтверждена хорошим совпадением с литературными данными [7]. Зависимости плотности, молярного объема, микротвердости и температуры стеклования от содержания висмута приведены на рис. 1.

Улучшение механических свойств стекол (плотность, микротвердость) с увеличением содержания висмута, по всей видимости, связана с термоактивируемой подвижностью катионов висмута, являющихся модификаторами сетки стекла [8]. При отжиге катионы висмута, обладающие значительным радиусом, мигрируют к поверхности, что вызывает появление механических напряжений в приповерхностном слое стекла, при этом в объеме стекла возникает эффект компенсирующего напряжения и, как следствие, механические свойства стекла улучшаются [9].

Незначительное снижение температуры стеклования объясняется увеличением содержания брома, нарушающего структуру стекла [10]. С возрастанием содержания висмута коротковолновый край поглощения смещается в сторону больших длин волн, и диапазон пропускания сужается.

Прямые измерения показателя преломления n_D не проводились. Показатель преломления в объеме и в приповерхностном слое ото-

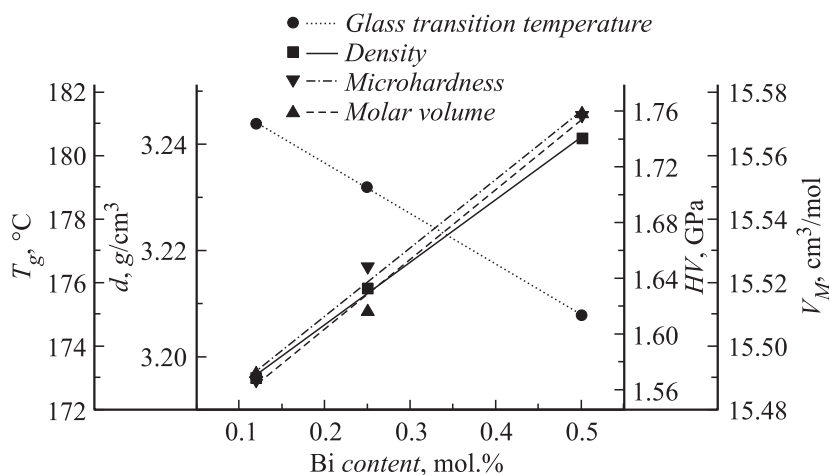


Рис. 1. Зависимости физико-химических свойств стекол от содержания висмута.

жженного стекла состава $As_{39.6}S_{59.4}Bi_{0.25}Br_{0.75}$ рассчитан по принципу аддитивности ковалентных рефракций, молярных масс и плотности компонентов [11,12] по формуле Лорентца–Лоренца для длины волны $\lambda = 589 \text{ nm}$

$$R = \frac{M}{d} \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 1},$$

где R — молярная рефракция стекла.

Молярная рефракция стекла и плотность рассчитаны соответственно по формулам

$$R = \sum n_i R_i \quad \text{и} \quad d = \sum n_i d_i,$$

где R_i — аддитивные значения ковалентной рефракции компонентов стекла, d_i — плотности компонентов.

Химический состав по данным РФЭС и расчетные значения показателя преломления приведены в табл. 2.

Анализ РФЭС проводился на поверхности отожженного стекла, на сколе из объема отожженного стекла и на сколе из объема неотожженного стекла состава $As_{39.6}S_{59.4}Bi_{0.25}Br_{0.75}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры стекла до и после отжига приведены на рис. 2.

Таблица 2. Химический состав в объеме и в приповерхностном слое отожженного стекла и расчетные значения показателя преломления

Стекло	Содержание в объеме, mol. fr.	Содержание в приповерхностном слое, mol. fr.	Аддитивное значение ковалентной рефракции [11, с. 31]	Молярная масса, g/mol	Плотность, g/cm ³ [13]
As	0.24	0.22	11.6	74.9216	5.75
S	0.65	0.46	7.6	32.065	2.07
Bi	0.01	0.20	25.5	79.904	9.79
Br	0.10	0.12	8.4	208.9804	3.12
n_D	1.90	2.25			

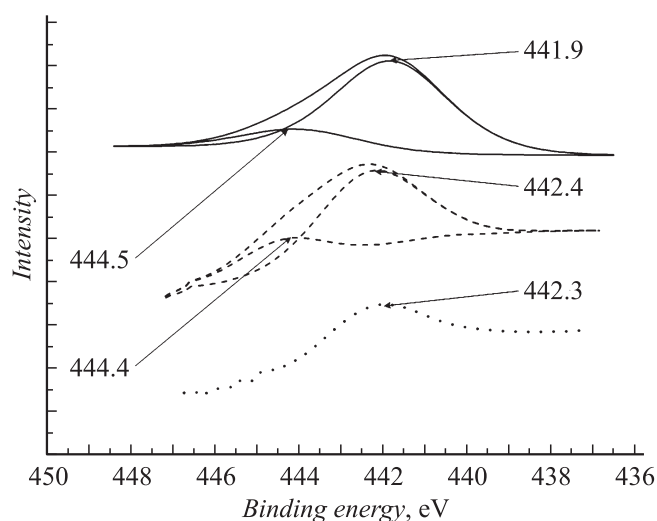


Рис. 2. Сравнение интенсивностей и положения компонент $4d_{5/2}$ линии висмута для поверхности отожженного стекла (сплошная линия), объема отожженного стекла (пунктирная линия) и объема неотожженного стекла (линия точками), масштаб по оси ординат 1:1, 1:10 и 1:20 соответственно.

Так как энергии связи для основной линии висмута $Bi\ 4f_{7/2}$ и линии серы $S\ 2p$ практически совпадают, при малой концентрации висмута в объеме стекла его основная линия полностью перекрывается линией

Таблица 3. Энергии связи компонент линии $\text{Bi}4d_{5/2}$

Образец	Энергия связи, eV	Литературные данные [14]	Предположительное хим. состояние
Поверхность после отжига	441.9	—	Bi^{x+} , $x < 3$ Bi_2O_3
	444.5	444.8	
Объем после отжига	442.4	442.7	Bi_2S_3 Катион-модификатор Bi^{3+}
	444.4	444.8	
Объем до отжига	442.3	442.7	Bi_2S_3

серы и не является информативной. Анализ другой, менее интенсивной линии висмута $4d_{5/2}$ позволяет при длительном накоплении сигнала оценить химическое состояние висмута.

После отжига интенсивность линии висмута $4d_{5/2}$ на поверхности стекла существенно возрастает, что свидетельствует о миграции катионов висмута к поверхности. Высокая интенсивность позволяет провести надежное разложение линии на две компоненты (441.9 и 444.4 eV) и соответственно оценить полуширину отдельной компоненты. Для отожженной поверхности полуширина компонент линии висмута $4d_{5/2}$ составляет 3.1–3.2 eV. Сравнивая эти данные с полушириной линии висмута $4d_{5/2}$, полученной в объеме неотожженного стекла, можно заключить, что линия $4d_{5/2}$ висмута состоит только из одной компоненты (полуширина линии ~ 2.9 eV), тогда как в объеме отожженного стекла полуширина составляет ~ 4 eV, что свидетельствует о наличии, по крайней мере, двух компонент, одна из которых по энергии соответствует положению линии на спектре до отжига (442.3), а вторая имеет на 2 eV большую энергию связи.

В табл. 3 приведены энергии связи компонент линии $\text{Bi}4d_{5/2}$.

До отжига линия висмута $4d_{5/2}$ имеет энергию связи 442.3 eV (близкое значение имеет линия висмута в соединении Bi_2S_3 — 442.7 eV), т. е. в объеме стекла висмут, вероятно, связан с серой.

После отжига в объеме стекла одна из компонент с меньшей энергией связи (442.4 eV) и большей интенсивностью также соответствует сульфиду висмута. Компонента с меньшей интенсивностью имеет энергию связи (444.4 eV), несколько меньшую, чем литературные данные для висмута в Bi_2O_3 (444.8 eV) и, по всей видимости, относится

к висмуту Bi^{3+} , выступающему в роли катиона–модификатора сетки стекла.

После отжига на поверхности образуются две компоненты в разложении линий висмута. При этом компонента с большей энергией связи (444.5 eV) близка к литературным данным по энергии связи для Bi_2O_3 . Компонента большей интенсивности при меньшей энергии связи (441.9 eV) имеет промежуточную энергию и, скорее всего, относится к субвалентному состоянию висмута [15], образующемуся при частичном восстановлении металла на поверхности после его миграции из объема стекла при отжиге. Содержание восстановленной формы висмута составляет 83% исходя из соотношения площадей компонент разложения.

В отожженных образцах стекол методом РФЭС обнаружена миграция катионов висмута к поверхности, подтверждающая роль висмута в качестве катиона–модификатора сетки стекла. Вследствие того, что наиболее интенсивная линия висмута $4f_{7/2}$ полностью перекрывается линией серы $2p$ при малом содержании висмута, проведен анализ менее характерной линии $4d_{5/2}$. Установлено, что на поверхности отожженного стекла наряду с Bi^{3+} присутствует висмут в субвалентном состоянии в количестве 83%.

Миграция катионов висмута к поверхности, по всей видимости, является причиной улучшения механических свойств стекол. С увеличением содержания бромида висмута линейно возрастают плотность стекол в диапазоне 3.196–3.241 g/cm^3 и микротвердость в диапазоне 1.566–1.757 GPa. Увеличение показателя преломления в приповерхностном слое (2.25) по отношению к объему (1.9) за счет самостоятельной миграции катионов висмута непосредственно при изготовлении изделия при температуре плавления обуславливает возможность использования стекла As_2S_3 , легированного Bi, для создания эффективных упрочненных оптоволокон.

Таким образом, введение висмута в виде его бромида позволило получить стекла с градиентом показателя преломления.

Список литературы

- [1] Skuban S.J. // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2002. V. 4. N 3. P. 737–742.
- [2] Verger F. // Sensors and Actuators. B: Chemical. 2012. V. 175. P. 142–148.
- [3] Paiuk A.P. // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. 2012. V. 15. N 2. P. 152–156.

- [4] *Siljegovic M.V.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. V. 10. N 1. P. 379–384.
- [5] *Siljegovic M.V.* // Materials and Manufacturing Processes. 2013. V. 28. P. 96–100.
- [6] *Семенча А.В., Ананичев В.А., Блинов Л.Н., Александров С.Е.* Способ получения нитрида галлия: Патент РФ № 2341460.
- [7] *Kavetskyu T.* // Visnyk Iviv University. Ser. Physics. 2009. N 43. P. 179–184.
- [8] *Tilocca A.* // The J. Chemical Physics. 2010. V. 133. P. 145–155.
- [9] *Calvez L.* // J. Non-oxide and Photonic Glasses. 2009. V. 1. N 1. P. 30–37.
- [10] *Seddon A.B.* // J. Non-crystalline Solids. 1995. V. 184. P. 44–50.
- [11] *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высш. школа, 1976. 543 с.
- [12] *Христофоров А.И., Христофорова И.А.* // Расчет физико-химических свойств стекол. Владимир: Владим. гос. ун-т, 2004. 80 с.
- [13] *David R. Lide* (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th Ed. (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [14] *Ismail F.M., Hanafi Z.M.* // Z. Phys. Chemie (Leipzig). 1986. V. 267. P. 667.
- [15] *Усович О.В.* Синтез и оптические свойства висмутсодержащих оксидных и хлоридных материалов, люминесцирующих в ИК области: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук: 02.00.21. М., 2013. 25 с.