

УДК 546.55/59:544.6

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И ОБЪЕМНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ As_2Se_3 И $AsSe$

Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М., Вейсова С.М.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: r.f.abbasova@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты исследований кинетики растворения и кристаллизации халькогенидных стекол на основе As_2Se_3 и $AsSe$, легированных европием. Исследована кинетика растворения стекол на основе As_2Se_3 по разрезам на основе As_2Se_3-Eu ($EuSe$, Eu_2Se_3) в растворах KOH различной концентрации и при различных температурах. Изучение кинетики растворения в растворах щелочи выявило, что увеличение концентрации Eu в стеклах, а также температуры и концентрации растворителя положительно влияет на скорость растворения. Увеличение концентрации Eu в стеклах приводит к резкому уменьшению энергии активации, увеличению доли ионной составляющей в структурных единицах. Изучение процесса кристаллизации стекла является одним из эффективных методов исследования строения стекла. Авторами был исследован переход твердого тела из стеклообразного в кристаллическое состояние, происходящий макроскопически по всему объему – объемная кристаллизация. Кристаллизацию стекол проводили изотермическим отжигом. Температуру отжига определяли из термограмм соответствующих стекол, их значения на 10–15 К превышали значения температур кристаллизации стекол. Установлено, что после кристаллизации плотность соответствующих стекол увеличивается. Исследование кристаллизации стекол также показало, что скорость кристаллизации также увеличивается с увеличением содержания Eu . Интерпретация колебательных спектров, полученных при изучении комбинационного рассеяния света исследуемых образцов, позволила проанализировать ближний порядок их структурных единиц и сделать заключение об образовании соединения $EuAs_4Se_7$, типичного для редкоземельных соединений с переменной степенью окисления.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, кинетика растворения, кристаллизация, спектроскопия

THE KINETICS OF DISSOLUTION AND CRYSTALLIZATION IN SPACE OF CHALCOGENIDE GLASSES BASED ON As_2Se_3 AND $AsSe$

Abbasova R.F., Ilyasly T.M., Veysova S.M.

Baku State University, Baku, e-mail: r.f.abbasova@gmail.com

This paper presents results of the studies of the kinetics of dissolution and crystallization of chalcogenide glasses based on As_2Se_3 and $AsSe$, doped with europium. We studied the kinetics of dissolution of glasses based on As_2Se_3 on sections As_2Se_3-Eu ($EuSe$, Eu_2Se_3) in solutions of KOH with different concentrations and at different temperatures. It was revealed that the increase in the concentration of Eu in the glasses as well as temperature and solvent concentration has a positive effect on the dissolution rate. Increasing the concentration of Eu in the glasses results in a sharp decrease of the activation energy, and increase in the fractional of ionicity in the bond of structural units. The investigation of the glass crystallization process is one of the most effective methods to study the structure of the glass. We have investigated the transition from glassy solid state to crystalline state, macroscopically occurring by crystallization in space. Crystallization of glasses was carried out by isothermal annealing. The annealing temperature was determined from thermograms of corresponding glasses, these values were higher than the values of the crystallization temperature of glasses by 10–15 K. It is found that density of corresponding glasses increases after crystallization. It was shown that glass crystallization rate also increases with increase of the content of Eu . The interpretation of Raman spectra of the samples allowed to analyze the short-range order of their structural units and conclude that $EuAs_4Se_7$ compound is formed. This type of compounds is typical for compounds of rare earth elements with a variable oxidation state.

Keywords: chalcogenide glasses, the kinetics of dissolution, crystallization, spectroscopy

Уникальные оптические, фотоэлектрические и электрические свойства халькогенидных стекол, основанные на фотоструктурных изменениях, позволяют найти им широкое применение в фотонике, оптоэлектронике и микроэлектронике в качестве приборов с оптической памятью, сред для регистрации и хранения оптической и голографической информации, в интегральной оптике, в качестве микроинтерферометров, коммутаторов, оптических усилителей в телекоммуникационных системах, оптических элементов для инфракрасной (ИК) оптики, нелинейных оптических элементов, фоторезисторов в микроэлектронике и т.п. [4, 7].

Благодаря перспективности их применения в различных областях техники по-прежнему актуальны вопросы, связанные с воздействием на образцы агрессивных сред [9]. Халькогенидные стекла обладают химической стойкостью по отношению к большинству агрессивных сред. Они не гигроскопичны, не изменяются при хранении во влажном воздухе, не взаимодействуют с водой и растворами кислот-неокислителей, медленно растворяются в растворах концентрированной азотной кислоты, при нагревании наблюдается увеличение растворимости. Халькогенидные стекла менее устойчивы по отношению к растворам щелочей.

Связь между компонентами халькогенидных стекол практически ковалентная, доля ионной составляющей химической связи не превышает 10% [1] и с введением в состав стекла РЗЭ увеличивается незначительно. Поэтому скорость растворения большинства халькогенидных стекол, как и всех веществ, связь в которых в основном ковалентная, определяется гетерогенной химической реакцией, протекающей на поверхности твердой фазы, и, как правило, не зависит от диффузии [1, 3, 9].

Кинетику растворения стекол на основе As_2Se_3 и $AsSe$ изучали по разрезам As_2Se_3-Eu ($EuSe$, Eu_2Se_3) и $AsSe-Eu$, в растворах КОН марки «х.ч.» различной концентрации (0,25; 0,5; 1; 2 н) скорость растворения определялась весовым методом. Исследуемые образцы – плоско-параллельные диски с известной площадью поверхности – подвешивались с помощью зажимов из некорродирующего материала и подвергались растворению в растворах КОН при различных температурах. Для стандартизации поверхности образцы предварительно подвергались 15-минутному травлению в 0,25 Н растворе КОН. Раствор перед каждым опытом обновлялся, температура поддерживалась с постоянной точностью $\pm 5^\circ C$ с помощью термостата UTU 5. Измерение скорости растворения проводили на отшлифованных плоскопараллельных образцах. Растворение образцов проводили при 298, 308, 318 К. Усредненное значение скорости

растворения рассчитывали по следующей формуле:

$$W = \frac{\Delta g}{SM\Delta\tau}, \text{ мол/см}^2\cdot\text{с},$$

где W – скорость растворения, $\text{мол/см}^2\cdot\text{с}$; Δg – убыль веса образца, г; S – площадь поверхности образца, см^2 ; M – молекулярный вес усредненной структурной единицы, г/моль; $\Delta\tau$ – время релаксации, с.

Значения скоростей растворения, вычисленных по экспериментальным данным, для стекол систем As_2Se_3-Eu ($EuSe$, Eu_2Se_3) приводятся в табл. 1.

Как видно из табл. 1, увеличение концентрации европия в составе стекол, а также температуры положительно влияет на скорость растворения.

Скорость растворения связана с энергией активации процесса и сильно зависит от природы и количества различных добавок:

$$W = A_0 e^{E_0/RT},$$

где W – скорость процесса растворения, $\text{моль/см}^2\cdot\text{с}$; A_0 – предэкспоненциальный множитель; E_0 – энергия активации растворения, ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Прологарифмированное соотношение имеет вид

$$\ln W = \ln A_0 - \frac{E_0}{RT}.$$

Таблица 1
Зависимость скорости растворения от температуры стекол систем As_2Se_3-EuSe и $AsSe-Eu$ (0,5 н раствор КОН)

| As_2Se_3-EuSe | | | | | | | | | | | |
|-----------------|--------|----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|------------------|---------|
| T | $1/T$ | As_2Se_3 | | 1 мол. % $EuSe$ | | 3 мол. % $EuSe$ | | 5 мол. % $EuSe$ | | 10 мол. % $EuSe$ | |
| | | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ |
| 298 | 0,0034 | 1,0 | -18,42 | 18,0 | -15,65 | 29 | -15,05 | 35 | -11,87 | 28,5 | -15,08 |
| 303 | 0,0033 | 1,6 | -17,97 | 20 | -15,43 | 32 | -14,96 | 38 | -14,78 | 35 | -14,87 |
| 323 | 0,0031 | 7,5 | -16,41 | 32 | -14,96 | 34 | -14,89 | 40 | -14,73 | 63 | -14,28 |
| $AsSe-Eu$ | | | | | | | | | | | |
| T | $1/T$ | $AsSe$ | | 1 мол. % Eu | | 2 мол. % Eu | | 3 мол. % Eu | | 4 мол. % Eu | |
| | | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ | $W \cdot 10^8$ | $\ln W$ |
| 298 | 0,0034 | 0,4 | -19,42 | 8,9 | -18,53 | 65,8 | -14,24 | 77 | -14,08 | 79 | -14,08 |
| 303 | 0,0033 | 0,6 | -18,95 | 54,5 | -14,46 | 71,2 | -14,29 | 81 | -14,09 | 85 | -13,98 |
| 323 | 0,0031 | 3,4 | -17,20 | 64,9 | -14,25 | 79,6 | -14,07 | 84 | -13,99 | 115 | -13,66 |

Таблица 2

Некоторые кинетические данные стекол

| Состав стекла | E_0 , ккал/моль | C_3 , моль/см ² с | C_T , моль/см ² с |
|---|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Система As₂Se₃-Eu | | | |
| As ₂ Se ₃ | 15 | 1,6·10 ²⁷ | 3,9·10 ²⁷ |
| [As ₂ Se ₃] _{0,99} [Eu] _{0,01} | 2,1 | 1,2·10 ²⁹ | 6,61·10 ²⁷ |
| [As ₂ Se ₃] _{0,98} [Eu] _{0,02} | 1,6 | 5·10 ¹⁸ | 6,8·10 ²⁷ |
| [As ₂ Se ₃] _{0,97} [Eu] _{0,03} | 0,9 | 1,5·10 ¹⁸ | 6,85·10 ²⁷ |
| [As ₂ Se ₃] _{0,96} [Eu] _{0,04} | 0,7 | 6,9·10 ¹⁹ | 6,81·10 ²⁷ |
| Система As₂Se₃-EuSe | | | |
| [As ₂ Se ₃] _{0,99} [EuSe] _{0,01} | 4,6 | 2,4·10 ²⁰ | 3,61·10 ²⁷ |
| [As ₂ Se ₃] _{0,97} [EuSe] _{0,03} | 1,3 | 1,6·10 ¹⁸ | 3,69·10 ²⁷ |
| [As ₂ Se ₃] _{0,95} [EuSe] _{0,05} | 1,6 | 4,4·10 ¹⁸ | 3,75·10 ²⁷ |
| [As ₂ Se ₃] _{0,90} [EuSe] _{0,10} | 5,96 | 4,1·10 ²¹ | 3,87·10 ²⁷ |
| Система AsSe-EuSe | | | |
| AsSe | 17 | 6,5·10 ²⁷ | 6,6·10 ²⁷ |
| [AsSe] _{0,99} [Eu] _{0,01} | 2,2 | 1,2·10 ²⁰ | 5,61·10 ²⁷ |
| [AsSe] _{0,98} [Eu] _{0,02} | 1,5 | 3,0·10 ¹⁸ | 6,78·10 ²⁷ |
| [AsSe] _{0,97} [Eu] _{0,03} | | 3,5·10 ¹⁸ | 6,89·10 ²⁷ |
| [AsSe] _{0,96} [Eu] _{0,04} | | 4,5·10 ¹⁸ | 6,85·10 ²⁷ |
| [AsSe] _{0,95} [Eu] _{0,05} | | 6,9·10 ¹⁸ | 6,94·10 ²⁷ |

Построили график зависимости $W = f\left(\ln \frac{1}{T}\right)$. Зависимость носит линейный характер. Используя полученные данные и известные выражения, нашли значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, выраженного эмпирически и теоретически E_0 ; C_3 ; C_T (табл. 2).

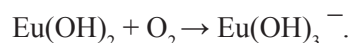
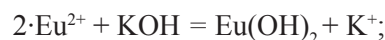
Из табл. 2 видно, что увеличение содержания европия в халькогенидных стеклах, в отличие от переходных (*d*-элементов) и постпереходных элементов [1] приводит к резкому уменьшению энергии активации и предэкспоненциального множителя. Это объясняется увеличением доли ионной составляющей в структурных единицах, что непосредственно связано с электронной конфигурацией Eu 4f⁷ и структурными особенностями и размерами атома/иона.

В области стекло кристалл наблюдается возрастание указанных параметров, что можно объяснить образованием кристаллических центров в стекле. При сравнении значений скорости растворения сплавов при различных концентрациях выявлено, что увеличение скорости растворения с увеличением концентрации щелочи, имеет следующий вид $W = [KOH]^X$.

Процессы растворения образцов можно представить следующими реакциями



Eu в образцах находится в двухвалентном состоянии, это состояние наиболее выгодно и объясняется стабильностью электронной конфигурации 4f⁷. Однако будучи самым активным лантаноидом на открытом воздухе он быстро переходит в трёхвалентное состояние и в щелочном растворе выпадает в виде беловатого осадка



Изучение процесса кристаллизации стекла является одним из эффективных методов исследования строения стекла и стеклообразного состояния. Как с теоретической, так и с практической точки зрения интерес представляет переход твердого тела из стеклообразного в кристаллическое состояние, происходящий макроскопически по всему объему – объемная кристаллизация. Кристаллизацию стекол проводили изотермическим отжигом. Температуру отжига определяли из термограмм соответствующих стекол, ее значение на 10–15 К

превышало температуру кристаллизации стекол. Установлено, что после кристаллизации плотность соответствующих стекол увеличивается. Поэтому в качестве меры объемной кристаллизации мы рассматривали относительное изменение плотности сплавов, для чего использовали экспериментальные значения плотности, полученные при каждой исследуемой температуре. Процент объемной кристаллизации был рассчитан по известной формуле:

$$Pd = \frac{d_t - d_{cr}}{d_{кр} - d_{cr}} \cdot 100 \%,$$

где $d_{кр}$; d_{cr} ; d_t – соответственно плотности образцов в стеклообразном, кристаллическом состоянии и в данный момент времени.

На рис. 1 представлены изотермы процента объемной кристаллизации Pd стекла состава $[As_2Se_3]_{0,97}[Eu]_{0,03}$ при различных температурах. Из рис. 1 видно, что увеличение температуры и времени положительно влияет на скорость кристаллизации.

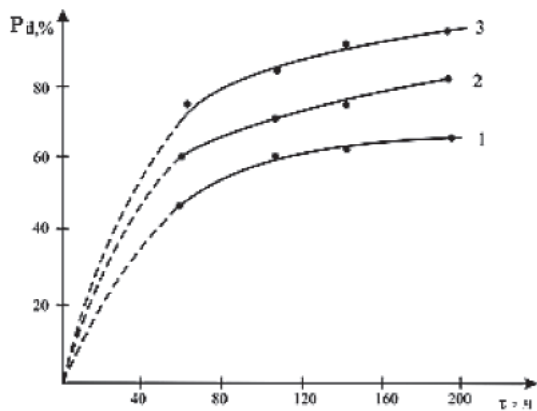


Рис. 1. Изотермы процента объемной кристаллизации Pd стекол $[As_2Se_3]_{0,97}[Eu]_{0,03}$ при температурах: 1 – 470 K; 2 – 490 K; 3 – 520 K

Увеличение содержания Eu в сплавах также способствует увеличению скорости кристаллизации. Этот факт можно объяснить возникновением новых структурных единиц и химической связью в стеклах.

Для анализа локальной структуры вещества было бы уместно обратиться к интерпретации колебательных спектров изучаемых образцов. Результаты ис-

следований комбинационного рассеяния, проведенные нами на приборе micro-Raman System RM1000 (Renishawplc, UK) при комнатной температуре для стекла As_2Se_3 в области $100-700 \text{ см}^{-1}$, хорошо согласуются с литературными данными [5, 6, 8].

Наиболее интенсивная полоса имеет место при 228 см^{-1} и относится к $\nu_1 (A)$ колебательной валентности, соответствующей пирамидальной структурной единице в стекле (рис. 2).

Локальный порядок описывается специфичными атомными кластерами, представляющими собой пирамидальные единицы $AsSe_3$. Сильные эффекты на колебательный спектр оказывает как локальный атомный кластер, так и топология. Массивные образцы стекол образованы пересекающейся случайной сетью атомных единиц.

Так как значения масс As и Se близки друг другу, колебательные частоты атомных единиц могут быть очень похожи. Слабые плечи при 230 см^{-1} могут указывать на гомополярные AsAs и SeSe связи в слитке As_2Se_3 . Интерпретация спектральных особенностей достаточно сложна.

Полоса около 495 см^{-1} указывает на нестехиометрическую структурную единицу Se_8 . Это может указывать на существование тонкого аморфного слоя у поверхности слитка. Появление и исчезновение пиков некристаллических образцов на спектре может объясняться различной молекулярной конфигурацией кластеров. К тому же на колебательную активность влияет изменение в поляризуемости, так что методы, вовлекающие взаимодействия между молекулами, могут оказывать вклад в комбинационное рассеяние света.

После кристаллизации образцов также были проведены спектроскопические исследования (рис. 3) и полученные результаты также свидетельствуют о преобладании слоистой структуры и находятся в хорошей корреляции с литературными данными [8]. В пределах узкой полосы слоя, координация каждого атома As равна 3, а Se равна 2. Это согласуется с правилом Юм-Розери и требованиями октета ковалентной связи. За слабые связи между слоями ответственны Ван дер Ваальсовы связи.

Добавление Eu изменяет вид спектра чистого As_2Se_3 , что может указывать на образование соединения $EuAs_4Se_7$ (рис. 4).

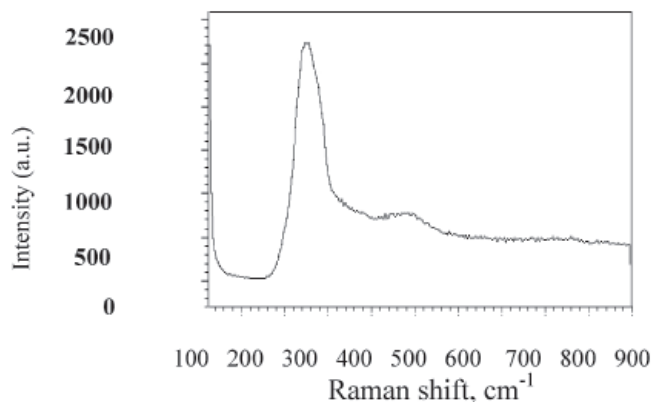


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света As_2Se_3 при комнатной температуре

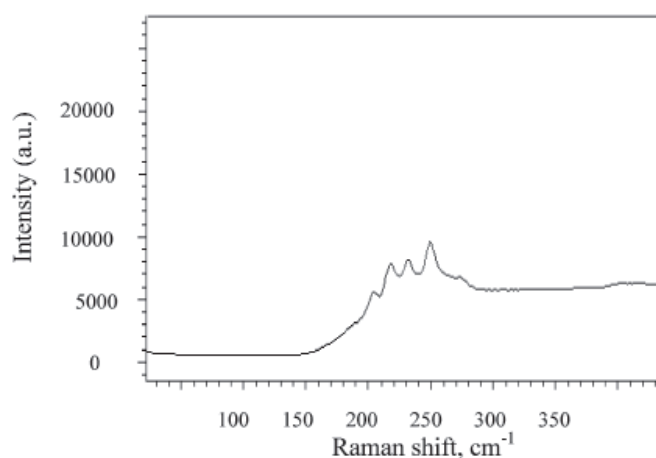


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света кристаллического As_2Se_3

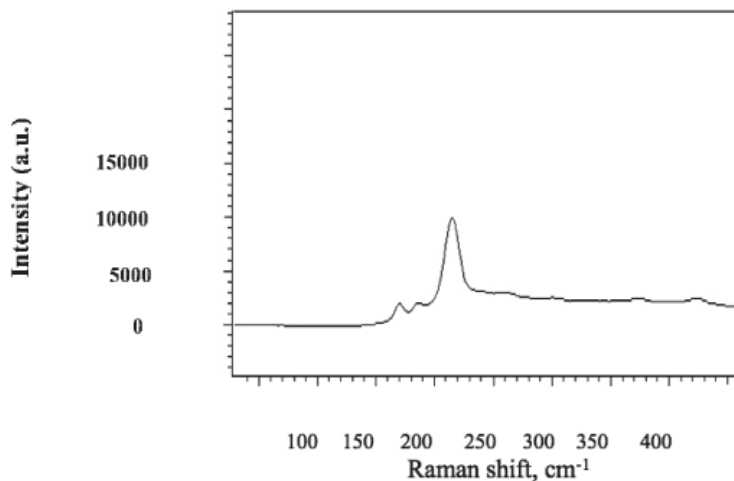


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света стеклообразного $EuAs_4Se_7$

Образование такого типа соединения типично для редкоземельных соединений с переменной степенью окисления и объясняется как присутствием электрона на d -орбитале, так и степенью заполнения f -орбитали. Кристаллохимические осо-

бенности халькогенидов As и Eu позволяют предположить присутствие стибнитоподобных блоков в структуре $EuAs_4Se_7$, в которых одна часть атомов Se вовлечена только в координацию с катионами Eu, а другая соединяется с As, образуя

анионные группы As_4Se_6 [2]. Это хорошо согласуется с составом структурных блоков стибнитов, в которых число анионов должно быть на 2 больше катионов. 2 редкоземельных катиона и 2 атома Se размещены между блоками. В отличие от других структур, наблюдается сильное уменьшение симметрии и цементирование As_4Se_6 восьмивершинниками Eu и полиэдрами последнего, эти группы, соединяясь углами, и образуют димеры.

Таким образом, при изучении кинетики растворения в растворах КОН стекол при различных температурах выявлено, что увеличение концентрации Eu в стеклах, а также температуры и концентрации растворителя положительно влияет на скорость растворения. Исследование кристаллизации стекол также показало, что скорость кристаллизации также увеличивается с увеличением содержания Eu.

Список литературы

1. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л.: Изд. ЛГУ, 1972, – 247 с.
2. Ильяслы Т.М., Чырагов М.И., Аббасова Р.Ф., Мамедова Л.А., Вейсова. С.М. Синтез, выращивание монокристаллов и некоторые электрофизические свойства соединений типа $EuAsX_3$, $EuAs_4X_7$, $EuAs_2X_4$ и $Eu_3As_4X_9$ (X- S, Se, Te) // Современная наука: исследования, технологии, проекты: сборник материалов V международной научно-практической конференции. – 2015. – С. 299–303.
3. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физ. мат. издат., 1959. – 700 с.
4. Kozyukhin S.A., Voronkov E.N., Kuz'mina N.P. Amorphous arsenic chalcogenide films modified using rare-earth complexes // Journal of Non-Crystalline Solids. – 15 June 2006. – Vol. 352; Issue 9–20. – P. 1547–1550.
5. Nemanich R.J., Connell G.A.N., Hayers T.M., and Street R.A. Thermally induced effects in evaporated chalcogenide films structure // Physical Review B. – 1978. – Issue 18. – P. 6900–6914.
6. Mateleshko N., Mitsa V., Veres M., Koos M. Investigation of nanophase separation in glassy $As_{40}Se_{60}$ using Raman scattering and AB initio calculations // Chalcogenide Letters. – 2004. – Vol. 1. – № 11. – P. 139–144.
7. Popescu. M. Disordered chalcogenide optoelectronic materials: phenomena and applications // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. – Vol. 7. – № 4. – P. 2189–2210.
8. Zallen R., Slade M.L. and Ward A.T. Lattice vibrations and interlayer interaction in crystalline As_2S_3 and As_2Se_3 // Physical Review B. – 1971. – Issue 3. – P. 4257–4273.
9. Zha Yunlai, Waldmann Maïke, and Arnold Craig B. A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components // Optical Materials Express. – 2013. – Vol. 3. – Issue 9. – P. 1259–1272.