

УДК 529.213

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ AS-SE-SBBr₃

© 2024 г. Самигуллин М. Э.*, Белых А. В.**, Михайлов М. Д.* **, Семенча А. В.*, Тверьянович А. С.***

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
e-mail: samigullin18@yandex.ru

**АО «НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»,
192171, Россия, Санкт-Петербург, Бабушкина ул., 36, к.1

***Санкт-Петербургский государственный университет,
190034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9

Поступила в редакцию 11.07.23

После доработки 30.05.24

Принята к публикации 9.07.24

Исследовано стеклообразование в системе As-Se-SbBr₃. Стекла синтезированы плавлением шихты из As, Se и SbBr₃ при температуре 700 °С. Измерены плотность стекол и оптическое поглощение в ИК-области спектра. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) определены значения температур стеклования и кристаллизации. Структура стекол исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Высказано предположение, что бромид сурьмы входит в состав стекла в виде изолированных молекул, не обмениваясь бромом с селенидом мышьяка. Исследованные стекла перспективны для производства легкоплавких ИК-клеев, линз и окон для различных приборов ИК-оптоэлектроники методом прецизионного прессования.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, мышьяк, селен, бромид сурьмы, структура, синтез, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665124040099, **EDN:** QBMFXI

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла применяются для изготовления линз и окон в оптико-электронных системах тепловизионных приборов различного назначения [1, 2]. Главные достоинства халькогенидных стекол как материалов для инфракрасной оптики - высокая прозрачность и потенциально низкие оптические потери в ИК-области от 0.7 до 17 мкм, низкая энергия фононов, низкая склонность к кристаллизации стекол некоторых составов, высокое значение нелинейного показателя преломления, химическая стабильность. Объективы с линзами из халькогенидных стекол дают изображение по качеству, не уступающему объективам с асферическими линзами из германия и селенида цинка [3].

Интерес к получению новых и расширению использования известных составов халькогенидных стекол связан с использованием галогенов с целью понижения температуры синтеза стекла и его температуры стеклования. В ряде работ отмечено, что повышение стойкости к кристаллизации аморфных (стеклообразных)

халькогенов и халькогенидных стекол можно достичь введением в состав этих материалов галогенов (бром, йод), а также ряда галогенидов s и p-металлов, что в конечном итоге позволяет получить низкие температуры перехода в жидкое состояние при прессовании оптических элементов [4–6].

Известные способы получения галогенсодержащих халькогенидных стекол при введении в их состав простых веществ — галогенов, особенно брома и хлора, трудоемки и взрывоопасны, что осложняет получение стекол с заданными составом и свойствами [7]. Эта проблема отчасти решается введением в состав стекла галогенов в виде их соединений, преимущественно галогенидов металлов [8, 9].

Цель данной работы заключается в исследовании стеклообразования в системе As-Se-SbBr₃ и исследовании свойств полученных стекол. Введение брома в виде слаболетучего соединения с сурьмой существенно упрощало процедуру загрузки шихты и синтеза стекла. Исследованные стекла можно рассматривать как прототип более сложных стекол для применения в мультиспектральных оптико-электронных системах.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза стекол систем As₂Se₃-SbBr₃ и AsSe₄-SbBr₃ использовали мышьяк производства компании АДВ-Инжиниринг чистотой 99.999 %. Селен марки 17-4 для синтеза стекол был получен от компании НПК ЛЕНПРОМХИМ. Высоко-чистый ультрасухой бромид сурьмы чистотой 99.999 % поставлен компанией ЛАНХИТ.

Навески селена и мышьяка помещали в кварцевую ампулу вакуумировали и прогревали в вакууме при 200 °С в течение 30 мин. После этого в ампулу добавляли бромид сурьмы и дополнительно вакуумировали, перед отпайкой. Прогрев шихты в вакууме существенно влияет на содержание в стеклах примеси оксидов селена и мышьяка. Это было показано на примере стекол системы As-Se в работе [10].

Стекла синтезировались в качающейся электрической печи при максимальной температуре синтеза 700 °С в течение не менее 4 ч при перемешивании расплава, с последующей закалкой расплава на воздухе. Для выбора оптимальных условий синтеза и термической предыстории закалка расплавов производилась от 400 и 500 °С, соответственно.

Плотность стекол измеряли гидростатическим методом с контролем плотности воды по монокристаллу германия с известной плотностью. Погрешность измерения плотности не превышала 0,01 г/см³. Спектры поглощения измеряли с помощью Фурье ИК-спектрометра ФСМ – 120 на плоскопараллельных полированных образцах толщиной от 3 до 10 мм. Кривые дифференциально термического анализа (ДТА) получали с помощью установки “Термоскан-2”. Температуру начала деформации определяли методом вдавливания кварцевого индентора при нагрузке 10 г. Вязкость расплава при этой температуре равна примерно 10⁸ Пз [11]. Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 100–500 см⁻¹ снимали на спектрометре Senterra (Bruker), длина волны возбуждения 785 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы сплавы составов, принадлежащих двум разрезам As₂Se₃-SbBr₃ и AsSe₄-SbBr₃. Однородные образцы были получены до максимальной

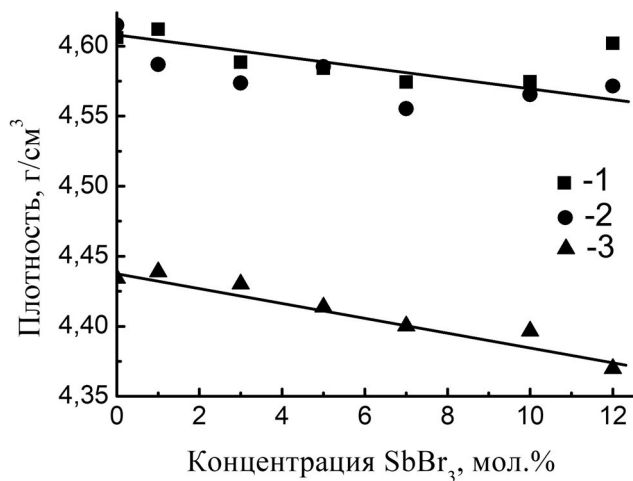


Рис. 1. Зависимость плотности стекол системы As-Se-SbBr_3 от содержания бромида сурьмы. 1 — $(\text{As}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}(\text{SbBr}_3)_x$ — закалка от 500°C ; 2 — $(\text{As}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}(\text{SbBr}_3)_x$ — закалка от 450°C ; 3 — $(\text{As}_{20}\text{Se}_{80})_{100-x}(\text{SbBr}_3)_x$ — закалка от 450°C .

концентрации SbBr_3 30 мол.%. Образцы, имеющие концентрацию SbBr_3 более 12 мол.% были частично закристаллизованными и поэтому были исключены из исследования.

На рис. 1 приведена зависимость плотности стекол от концентрации бромида сурьмы. Плотность стекол лежит в пределах $4,58\text{--}4,62\text{ г/см}^3$, имея тенденцию к уменьшению при росте содержания бромида сурьмы от 0 до 12 мол.%. Полученные значения плотности для стекол $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ и $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ согласуются с литературными данными [12]. Имеется разница между плотностью стекол, полученных закалкой от температуры 450 и 500°C , однако она несущественно превышает погрешность измерений.

Примеры спектров поглощения стекол As-Se-SbBr_3 приведены на рис. 2 в сравнении со спектрами стекол без бромида сурьмы. ИК спектры поглощения в области $2\text{--}25\text{ мкм}$ у стекол $(\text{As}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}(\text{Sb}_{25}\text{Br}_{75})_x$ и $(\text{As}_{20}\text{Se}_{80})_{100-x}(\text{Sb}_{25}\text{Br}_{75})_x$ подобны спектрам стекол $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ и $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$, соответственно. Введение бромида сурьмы в селенид мышьяка не приводит к изменению области прозрачности стекол в важном для практики интервале длин волн от 8 до 12 мкм.

С повышением содержания SbBr_3 изменяется величина поглощения в районе длин волн от 11 до 17 мкм, обусловленного примесью оксида мышьяка в форме As-O-As (15,4 мкм). Эти изменения не носят систематического характера, и появление примесных полос можно объяснить частичным гидролизом SbBr_3 ($\text{SbBr}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOBr} + 2\text{HBr}$), при работе с ним на воздухе и обменом примесным кислородом и селеном матрицы стекла между атомами сурьмы и мышьяка.

ДТА выполнялся в два этапа. Так как в ампулу для снятия термограмм первоначально вносится порошок стекла, то пики, которые могут отвечать за поверхностную кристаллизацию стекла на участке от 200 до 400°C , выражены более ярко. Второй этап ДТА заключался в использовании ампул, в которых плавлением порошков были получены монолитные образцы стекол. Это позволило оценить роль поверхностной кристаллизации. Примеры кривых ДТА приведены на рис. 3.

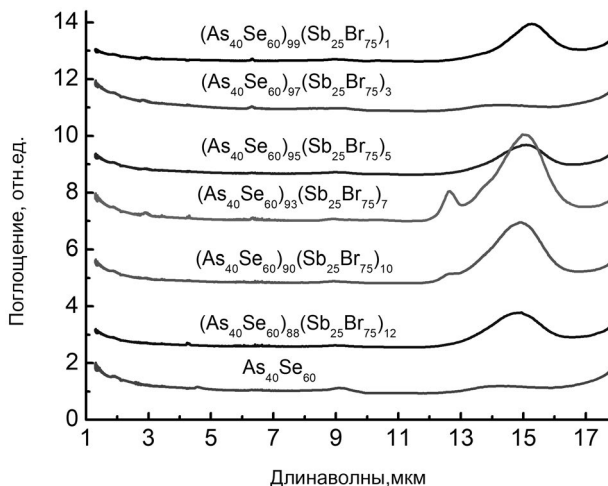


Рис. 2. ИК-спектры поглощения стекол $(As_{40}Se_{60})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$ закаленных от 450 °С.

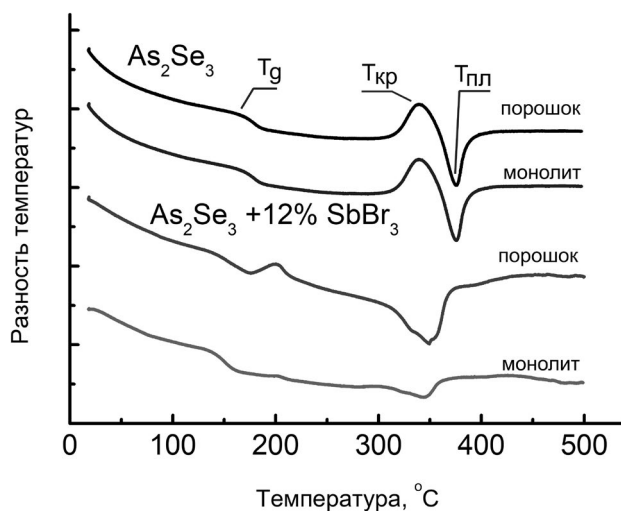


Рис. 3. Дифференциальные кривые стекол $(As_{40}Se_{60})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$ закаленных от 400 °С. а – порошок, б – литое стекло.

Кристаллизационная способность порошков значительно выше, чем монолитных, что отражается на величине эффектов кристаллизации и плавления. С увеличением содержания $SbBr_3$ пик, который отвечает за кристаллизацию стекла, смещается в низкотемпературную область. У порошков стекол появляется еще один пик кристаллизации в области температур порядка 200 °С, величина которого увеличивается с ростом концентрации $SbBr_3$.

Значения температуры стеклования порошкообразных и литых образцов практически одинаковы. На рис. 4 видна тенденция к понижению температуры стеклования (T_g) от 168 до 139 °С с ростом содержания в стеклах бромида

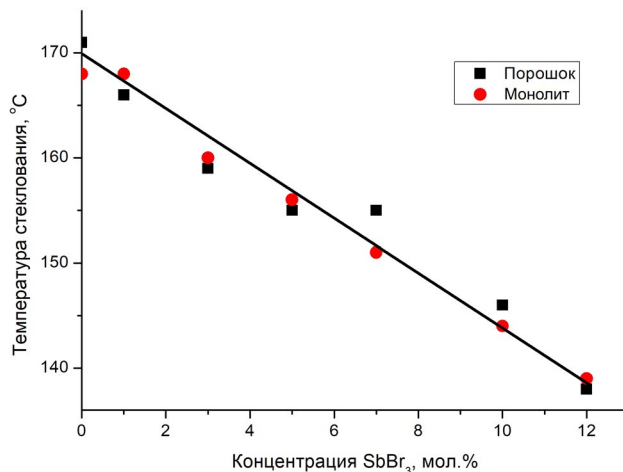


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от состава для стекол $(As_{40}Se_{60})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$.

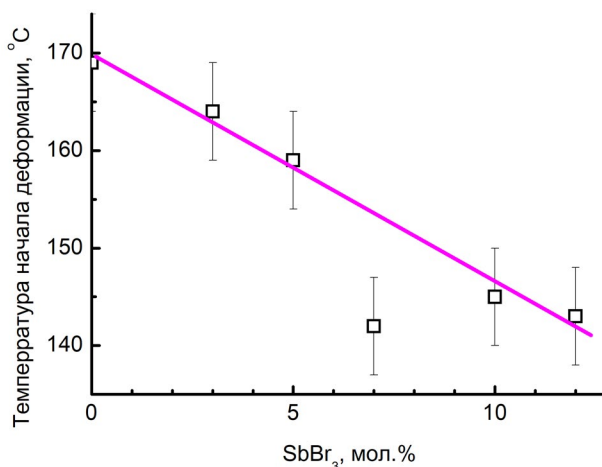


Рис. 5. Зависимость температуры деформации от состава стекол системы $(As_{20}Se_{80})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$.

сурьмы. В то же время при введении в стекло $As_{36}Se_{64}$ только сурьмы в количестве до 6 мол. %. Температура стеклования не меняется и остается в среднем равной 143 °C.

Температура начала деформации стекол As_xSe_{100-x} растет от 70 до 225 °C при увеличении концентрации мышьяка от 5 до 25 мол. %. При введении брома температура начала деформации слегка понижается от 170 до 140 °C при увеличении концентрации бромида сурьмы до 12 мол. % в стеклах $(As_{20}Se_{80})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$ (рис. 5). Стекла при этом не кристаллизуются.

Структуру стекла можно описать как раствор молекулярных группировок $SbBr_3$ в сетке стекла, построенной из тригональных структурных единиц $AsSe_{3/2}$ и цепочечных $SeSe_{2/2}$. Возможность протекания реакции обмена между As_2Se_3 и $SbBr_3$ контролировалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 6 приведены КР спектры исходного селенида мышьяка и стекла,

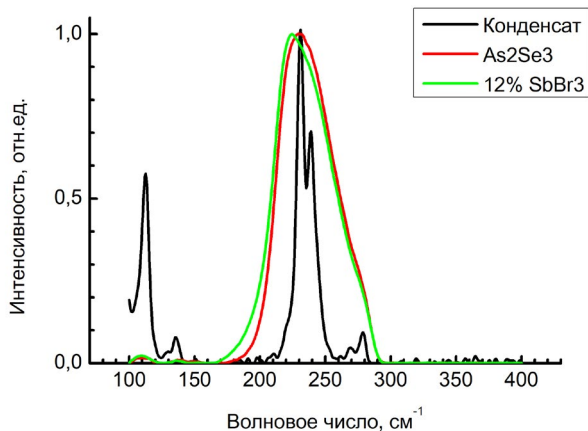


Рис. 6. КР спектры стекол и конденсата.

содержащего 12 мол. % бромида сурьмы. Видно, что при введении бромида сурьмы наблюдается лишь незначительный сдвиг максимума основной полосы селенида мышьяка с 231 до 224 см^{-1} .

При получении стеклокристаллических и кристаллических сплавов на холодных частях кварцевой ампулы конденсировалось небольшое количество белого кристаллического вещества. Его КР спектр также приведен на рис. 6. Спектр конденсата согласуется с литературными данными для бромида сурьмы [13], следовательно, данный возгон является бромидом сурьмы. Наиболее интенсивные полосы при 231 и 238 см^{-1} полностью перекрываются с широкой полосой селенида мышьяка. Положения максимумов полос при этом также совпадают между собой. В то же время максимумы основной полосы в КР спектрах бромида мышьяка в стеклах лежат при 250 и 280 см^{-1} [14], а в чистом бромиде мышьяка при 272 и 282 см^{-1} [15, 16]. Таким образом, если бы в результате реакции обмена образовывался бромид мышьяка, в отличие от бромида сурьмы полосы его колебаний не полностью бы перекрывались с полосой, отвечающей колебаниям с.е. $\text{AsSe}_{3/2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в состав халькогенидных стекол галогена в виде его нелетучего соединения гораздо более удобно с препаративной точки зрения. При этом свойства стекол системы As-Se при введении галогена в виде бромида сурьмы в стекла и при введении в виде чистого брома меняются с его концентрацией подобным образом. Исследованные стекла перспективны для производства методом прецизионного прессования заготовок, линз и окон для различных приборов ИК-оптоэлектроники.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kokorina V.F.* Glasses for Infrared Optics. Roca Raton: CRC Press Inc. 1996. 236 p.
2. *Hilton A. R.* Chalcogenide Glasses for Infrared Optics. New York et al.: The McGraw-Hill Companies Inc. 2010. 279 p.
3. *Bréhault A., Calvez L., Pain T., Ma H. L., Bigou D., Duchêne M., Adam P., Rollin J., Zhang X. H.,* Evaluation of chalcogenide glasses for multispectral imaging in the visible, SWIR and LWIR spectral regions, Proc. SPIE 9822, Advanced Optics for Defense Applications: UV through LWIR. 2016. Vol. 9822. P. 982202.
4. *Heo J., Sanghera J.S., Mackenzie J. D.,* Chalcogenide glasses for infrared fiber optics, Optical Engineering, 1991. Vol. 30. P. 470–479.
5. *Ashida T., Okada A., Wakasugi T., Kadono K.* Glass formation and properties of glasses based on Ga_2S_3 – Sb_2S_3 systems incorporated with CsX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and AgCl , Journal of the Ceramic Society of Japan, 2018. Vol. 126. P. 452–461.
6. *Krylov N.I., Blinov L.N., and Polyakova V.V.,* Halogen-Chalcogenide and Oxyhalogenide Semiconductor and Dielectric Glasses: Production and Properties, Glass Physics and Chemistry, 2021. Vol. 47. P. 544–547.
7. *Krylov N.I., Blinov L.N.* Halogen-Containing Chalcogenide Glasses: Synthesis and Properties, Glass Physics and Chemistry, 2017. Vol. 43. P. 326–329.
8. *Wang D., Cheng J., Chen W.* Formation and properties of GeSe_2 – Ga_2S_3 – KX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) glasses, Physics and chemistry of glasses, 2001. Vol. 42. P. 139–143.
9. *Yang Z., Tang G., Luo L., Chen W.* Visible transparent GeSe_2 – Ga_2Se_3 – KX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{or Cl}$) glasses for infrared optics, Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90. P. 667–669.
10. *Белых А.В., Михайлов М.Д., Самигуллин М.Э., Семенча А.В., Тверьянович А.С.* Структура и оптические свойства стекол системы As-Se, Оптический журнал. 2022. Т. 89. С. 72–79.
11. *Немилов. С.В.* Оптическое материаловедение: физическая химия стекла. Виртуальные лабораторные работы. СПб: Изд. ИТМО. 2008. 65 с.
12. *Mohan R., Panchapagesan T.S., Rao K.J.* Density, microhardness and electron microscopic studies of As-Se glasses. Bull. Mater. Sci., Vol. 3. Number 1. February. 1981. P. 29–36.]
13. *Loewenschuss A., Gerull N.I., Angermann S., Brockner W.,* Vibrational spectra of solid, molten and matrix isolated antimony tribromide, SbBr_3 , Polyhedron. 1997. Vol. 16. P. 1161–1167.
14. *Koudelka L., Horak J., Pisárčik M., & Sakal L.,* Structural interpretation of raman spectra of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{AsBr}_3)_x$ system glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 1979. Vol. 31. P. 339–345.
15. *Loehr T.M., Plane R.A.* Raman spectra of arsenic trichloride in water and alcohols and the spectrum of arsenic tribromide, Inorganic Chemistry. 1969. Vol. 8. P. 73–78.
16. *Miller F.A., Baer W.K.* The vibrational spectra of vanadium oxytribromide and arsenic tribromide, Spectrochimica Acta. 1961. Vol. 17. P. 112–120.