

M. Dupuis, J.A. Montgomery J. Comput. Chem. 14, 1347-1363 (1993)

7. Кобычев В. Б. Квантовая химия на ПК: Компьютерное моделирование молекулярных систем: учеб.-метод. пособие / В. Б. Кобычев. – Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2006. – 87 с.

8. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие. Изд. 2-е. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 32 с.

9. Плехович С.Д., Зеленцов С.В. Расчет переходных состояний методами квантовой химии. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: НГУ, 2015. – 21 с.

10. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храповковский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: учебно-методическое пособие: - Изд-во КНИТУ, Казань, 2012. – 87 с.

УДК: 546.161.6.19.22.664.22.

## СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ $As_2S_3$ С УЧАСТИЕМ Dy И ЕГО СУЛЬФИДОВ

*Ильяслы Теймур Маммад*

*д.х.н., проф., заведующий кафедры «Общей и неорганической химии»  
Бакинский государственный университет,  
Баку, Азербайджан*

*Худиева Айнура Габил*

*магистр кафедры «Общей и неорганической химии»  
Бакинский государственный университет,  
Баку, Азербайджан*

*Исмаилов Закир Ислам*

*к.т.н. доцент, кафедры «Общей и неорганической химии»  
Бакинский государственный университет,  
Баку, Азербайджан*

[DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.62-66](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.62-66)

### АННОТАЦИЯ.

Для решения основной задачи современного материаловедения – создания материалов с технически важным комплексом свойств и эксплуатационными характеристиками позволяющих вести целенаправленный поиск и синтез необходимых материалов с заранее заданными свойствами. В настоящей работе рассматриваются результаты исследования систем на основе  $As_2S_3$  с участием диспрозия и его сульфидов. Комплексом методов физико-химического анализа нами установлено, что области стеклообразования на основе  $As_2S_3$  по различным разрезам тройной системы Dy – As – S. Исследовано некоторые макроскопические свойства полученных стекол. По разрезам  $As_2S_3$  –  $Dy_2S_3$  выявлено образование тройного соединения  $DyAsS_3$ .

### ABSTRACT.

To solve the main problem of modern materials – the creation of materials with a technically important range of properties and performance allowing to conduct a targeted search and synthesis of the required materials with predetermined properties. In this paper we consider the results of studies on  $As_2S_3$  based systems involving dysprosium and sulfides. Complex methods of physical and chemical analysis, we set the field of glass on  $As_2S_3$  based on the various sections of the system triple Dy - As - S. explore some macroscopic properties of the glass. In sections  $As_2S_3$  -  $Dy_2S_3$  revealed the formation of a triple  $DyAsS_3$  connection. **Keywords:** analysis, property, glass, purity, synthesis,

**Ключевые слова:** анализ, свойство, стекла, чистота, синтез

Среди множества материалов, изучение которых входит в задачу неорганической химии, особое место занимают халькогениды, в частности халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП).

ХСП хорошо изучены на ближнем и дальнем зарубежье [7-9], в нашей республике также имеются работы в области ХСП с участием p, d и f элементов [11-12].

Большая чувствительность полупроводниковых материалов к отклонениям от стехиометрии и примесям предъявляет высокие требования к чистоте исходных материалов, методам синтеза, режиму термической обработки, а также методам исследования. Исходными компонентами для синтеза служили: Диспрозий (А-1) мышьяк (В – 5), сера

(ОСЧ для анализа). Методы синтеза полупроводниковых веществ делится на 2 группы: прямые и косвенные.

Для синтеза полупроводниковых веществ наиболее распространены прямые ампульные методы синтеза – получение полупроводниковых веществ по реакциям соединения непосредственно из элементов в замкнутом объеме в атмосфере инертного газа, или же в проточной системе, а также синтезом в газовой фазе. В нашей работе использовали методы прямого синтеза.

При исследовании системы нами использован комплекс методов физико-химического анализа. При этом нами использованы следующая аппаратура: для ДТА и ВДТА использованы НТР-70, термоскан-2 и двух координатный самописец марки ПДС-Н307/1, ВДТА провели с помощью прибора

ВДТА-8М2. рентгенографический анализ провели на дифрактометре ДРОН-2 и X'PertMPD фирма Philips, микроструктурный анализ на микроскопах МНМ-8 и МИМ-7, микротвёрдость измеряли на приборе ПМТ-3, плотность измеряли пикнометрическим методом.

**Разрез  $As_2S_3$ – Dy.** Исследования сплавов системы было начато изучением свойств исходных компонентов. Синтез сплавов разреза было ступенчато:

I этап – Температуру печи с ампулой доводим до  $450^{\circ}C$ . При этой температуре сера взаимодействует с металлами.

II этап – Температуру печи поднимали до  $1000-1100^{\circ}C$ . При этой температуре образцы выдерживали 4 часа для гомогенизации сплавов, затем полученные расплавы закаливали на воздухе и в холодной воде. После закалки на воздухе сплавы до 5 ат% Dy получены в стеклообразном виде, при закалке в воду сплавы содержащие 10 ат% Dy получены в стеклообразном виде.

После установления области стеклообразования методами физико-химического анализа исследовали макроскопические свойства полученных стекол. Результаты исследования приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства стекол системы  $As_2S_3$ – Dy (закалка на воздухе).

№ п/п	Состав (моль %)		Термические эффекты нагревания, Т, К			Микротвёрдость, $H_{\mu}$ , кг/мм <sup>2</sup>	Плотность, d, г/см <sup>3</sup>	Результаты МСА
	$As_2S_3$	Dy	$T_{ст.}, K$	$T_{кр.}, K$	$T_{п.}, K$			
1	100	0	440	510	590	118	3,58	Одна мутная фаза
2	1	99	445	515	580	120	3,61	“-----”
3	3	97	455	520	575	125	3,65	“-----”
4	5	95	460	525	565	120	3,72	“-----”
5	7	93	465	530	560	115	3,85	Стекло кристалл

Таблица 3. Некоторые физико-химические свойства стекол системы  $As_2S_3$ – Dy (закалка в воду).

№ п/п	Состав (моль %)		Термические эффекты нагревания, Т, К			Микротвёрдость $H_{\mu}$ , кг/мм <sup>2</sup>	Плотность d, г/см <sup>3</sup>	Результаты МСА
	$As_2S_3$	Dy	$T_{ст.}, K$	$T_{кр.}, K$	$T_{п.}, K$			
1	100	0	445	515	590	120	4,05	Одна мутная фаза
2	99	1	450	520	580	128	4,10	
3	97	3	455	525	575	130	4,15	
4	95	5	463	530	565	135	4,20	
5	93	7	470	535	560	130	4,25	
6	90	10	475	543	555	120	4,35	
7	85	15	480	445	550	110	4,40	Стекло кристалл

**Разрез  $As_2S_3$ – DyS.** Сплавы синтезированы по разработанному режиму который указаны для систем  $As_2S_3$ – Dy. После определения области стеклообразования сплавы подвергались исследованию методами ДТА, РФА, МСА, а также изучены плотности и микротвёрдости сплавов до отжига.

Результаты исследования сплавов системы в стеклообразном виде приведены в таблице 4 и 5.

Таблица 4. Некоторые физико-химические свойства стекол системы  $As_2S_3$ – DyS (закалка на воздухе).

№ п/п	Состав (моль %)		Термические эффекты нагревания, Т, К			Микротвёрдость, $H_{\mu}$ , кг/мм <sup>2</sup>	Плотность d, г/см <sup>3</sup>	Результаты МСА
	$As_2S_3$	DyS	$T_{ст.}, K$	$T_{кр.}, K$	$T_{п.}, K$			
1	100	0	440	470	580	118	3,75	Одна мутная фаза
2	97	3	445	478	510	125	3,80	
3	95	5	448	480	495	130	3,85	
4	93	7	453	485	475	135	3,90	
5	90	10	455	495	470	140	3,95	
6	85	15	465		475	105	4,15	Стекло кристалл

Таблица 5. Некоторые физико-химические свойства стекол системы  $As_2S_3$ – $DyS$  (закалка в воду).

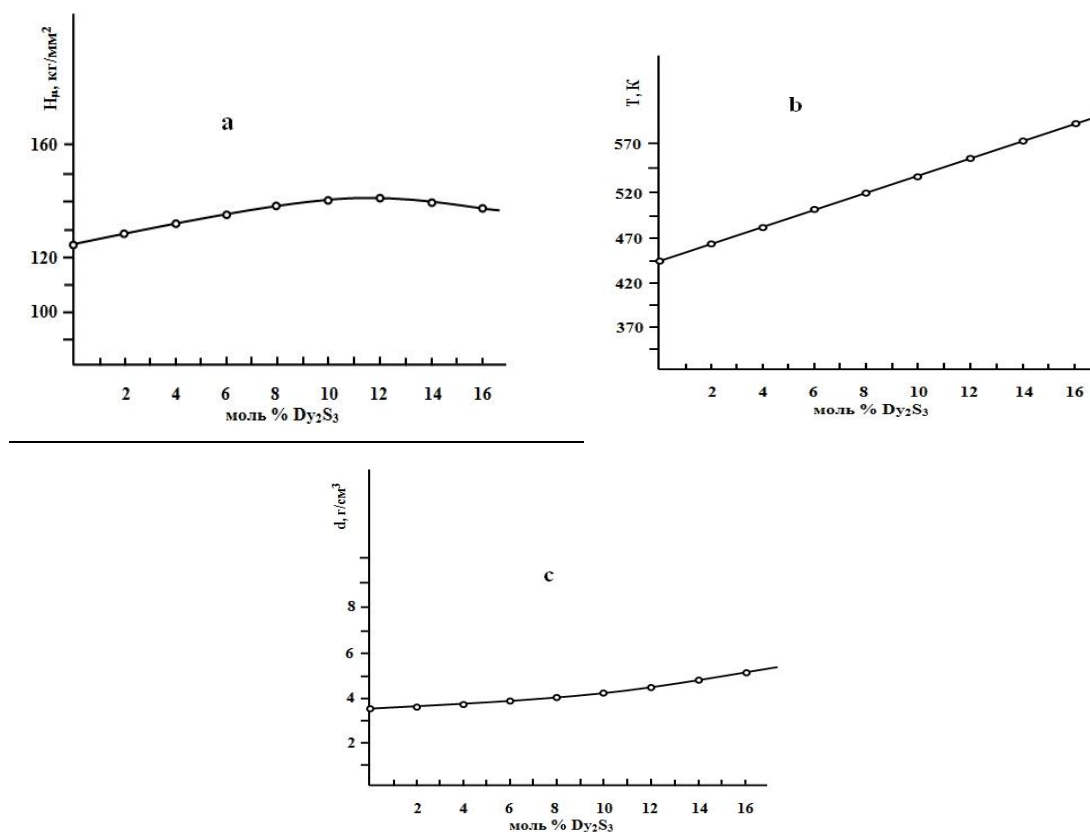
№ п/п	Состав (моль %)		Термические эффекты нагревания, Т, К			Микротвёрдость $H_\mu$ , кг/мм <sup>2</sup>	Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	Результаты МСА
	$As_2S_3$	$DyS$	$T_{ст.}$ , К	$T_{кр.}$ , К	$T_{пл.}$ , К			
1	100	0	440	470	580	118	3,75	Одна мутная фаза
2	97	3	448	475	550	123	3,79	
3	95	5	453	483	545	128	3,81	
4	93	7	457	487	555	132	3,85	
5	90	10	465	490	568	137	3,90	
6	85	15	475	495	585	140	3,95	
7	80	20	485	510	597	105	4,01	
8	75	25	490	515	605	90	4,1	Стекло кристалл

**Разрез  $As_2S_3$ – $Dy_2S_3$ .** Сплавы разрезывались синтезированы по режиму указанному для сплавов системы  $As_2S_3$ – $Dy$  и  $As_2S_3$ – $DyS$ . Закалка тоже было проведено на воздухе и в холодную воду. На внешний вид сплавы получались в стеклообразном виде. Изучены макроскопические свойства стекол который приведены на табл. 6 до отжига (закалкой на воздухе).

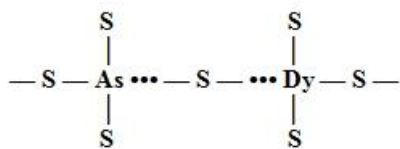
Таблица 6. Физико-химические свойства стекол системы  $As_2S_3$ – $Dy_2S_3$  (охлаждения на воздухе).

№ п/п	Состав (моль %)		Термические эффекты нагревания, Т, К			Микротвёрдость $H_\mu$ , кг/мм <sup>2</sup>	Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>
	$As_2S_3$	$Dy_2S_3$	$T_{ст.}$ , К	$T_{кр.}$ , К	$T_{пл.}$ , К		
1	100	0	440	475	580	120	3,75
2	97	3	448	480	565	125	3,83
3	95	5	455	485	510	128	3,85
4	93	7	460	495	485	135	3,94
5	90	10	465	510	470	143	4,01
6	85	15	480	515	485	140	4,25
7	80	20	495	520	490	135	4,32

Как видно из графика зависимости (рис. 1–а, б, с) значения микротвёрдости, плотности и  $T_{ст.}$  (температура стеклообразования) увеличивается с увеличением концентрации  $Dy_2S_3$  в составе стекол (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость макроскопических свойств стекол системы  $As_2S_3$ – $Dy_2S_3$  от состава.

При введении Dy в состав стекол можно ожидать образование следующих координационных валентных связей



Тригональные структурные группировки  $\text{AsS}_{3/2}$  переходят в тетрагональную структуру типа  $\text{DyAsS}_{8/2}$ . Увеличение значения макроскопических свойств указывает на образование новых структурных единиц.

Сплавы на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  получены в виде вишнево-красного цвета. Полученные стекла устойчивы на воздухе, в минеральных кислотах не растворяются.

Для выяснения характера фазового равновесия в тройной системе Dy – As – S полученные нами стеклообразные сплавы подвергались изотермическому отжигу. Температура отжига было взята из термограмм соответствующих сплавов и составляет 470 К, а время отжига 25 часов.

После кристаллизации сплавов они подвергались исследованию методами физико-химического анализа. Результаты физико-химического анализа после отжига сплавов системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ –  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  представлены в таблице 7.

Таблица 7. Некоторые физико-химические свойства сплавов разреза  $\text{As}_2\text{S}_3$ –  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (после отжига).

№ п/п	Состав, моль %		Термические эффекты нагревания, Т, К	Микротвёрдость, МПа			Плотность d, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>
	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{Dy}_2\text{S}_3$		I фаза $\text{As}_2\text{S}_3$	II фаза $\text{DyAsS}_3$	$\text{Dy}_2\text{S}_3$	
1	100	–	585	850	–	–	3,25
2	99	1	550,578	900	–	–	3,28
3	97	3	520,570	880	–	–	3,34
4	95	5	520,560	900	–	–	3,48
5	93	7	520,555	870	–	–	3,60
6	90	10	520,545	900	–	–	3,74
7	88	12	520	900	–	–	3,96
8	85	15	520,585	Эвтект.	Эвтект.	–	4,05
9	80	20	520,580	Не пром.	–	–	4,17
10	78	22	520,580	–	1900	–	4,19
11	75	25	520,685	–	1900	–	4,21
12	70	30	520,815	–	1900	–	4,32
13	65	35	520,980. 1115	–	1950	–	4,43
14	60	40	980,1100	–	1900	–	4,52
15	55	45	980,1180	–	1980	–	4,68
16	50	50	980,1360	–	1980	–	4,95
17	40	60	980,1600	–	–	–	5,18
18	30	70	980,1800	–	–	4700	5,52
19	20	80	980,1900	–	–	4800	5,82
20	10	90	980,1985	–	–	4750	–
21	–	100	2125	–	–	4800	–

На основе результатов, полученных вышеуказанными методами, построена Т–Х диаграмма разреза  $\text{As}_2\text{S}_3$ –  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (рис. 2).

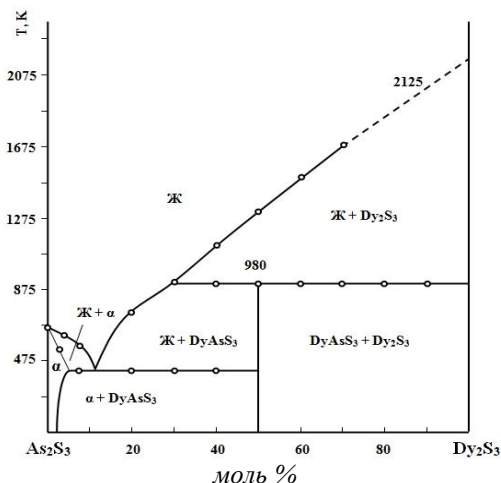
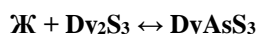
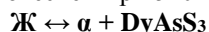


Рис. 2. Диаграмма состояния разреза  $\text{As}_2\text{S}_3$ –  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ .

Соединение  $\text{DyAsS}_3$  образуется по перитектической реакции при 980K.



Эвтектика в системе характеризуется следующим фазовым равновесием при 520K



С целью определения границы области твердых растворов на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  были синтезированы дополнительные серии сплавов с содержанием 0,5÷5 моль%  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ . Сплавы выдерживали в течение 50 часов при температурах 400, 450, 500 K. После описанной термообработки изучена их микроструктура. Установлено, что граница области твердых растворов составляет 1,5 моль %  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  при 300 K, а при эвтектической температуре 520 K расширяется и соответствует 4 моль%  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ .

Таким образом установлено, что исследованный разрез является квазибинарным сечением тройной системы  $\text{Dy} - \text{As} - \text{S}$ , в нём образуется соединения состава  $\text{DyAsS}_3$  кристаллизующейся в ромбическом сингонии типа  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $a = 13,1$ ,  $b = 12,25$ ,  $c = 4,1$ .

#### Список литературы.

1. Dreros R.E., Zallen R., Kcener K.C. Optimal properties anod electronic structure of Crystall phys.: Soc. 1969, 13, №3, 454 p.
2. Frerichs R. New optical glasses with good transparence in the infrared // J.opt. Soc.Asner, 1953, 43, №6, pp.1153-1157.
3. Ильяслы Т.М., Рустамов П.Г., Мамедова А.А. Стеклообразные и аморфные свойства стекол системы  $\text{Yb-As-Se}$  / Материалы конференции «Аморфные полупроводники-84»: Габрово, 108 с.
4. Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М. Закономерности образования в системах  $\text{A}_2\text{X}_3\text{-SmX}$ , где  $\text{A} - \text{As, Sb, Bi}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se, Te}$  // ЖНХ, 1990, т.35, №11, с. 2276-2279.
5. Дембовский С.А. Сопоставление свойств халькогенидных соединений // Изв.АН СССР, Неорган. Материалы: 1969, т.5, №3, с.463-467.
6. Дембовский С.А. Взаимосвязи диаграмм состояния с катализационной способностью и структурой халькогенидных стекол / Тезисы докл. ГУ Всесоюзный симпозиум по стеклообразным халькогенидным полупроводникам / Л.: Наука, 1967, 13 с.
7. İlyaslı T.M., Hüseyinova A.N., Xudiyeva A.Q. Eu-As-Se sistemində şüşələşmə kimyasının aktul problemləri / IV Respublika konfransı, 2004, 150 s.