

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ

Магаммадрагимова Рузгара Севим

*Диссертант Институт Катализа и Неорганической Химии
им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку*

Аннотация. Методами ДТА, РФА, МСА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности сплавов исследован характер взаимодействия в системе InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ является квазибинарным сечением четверной системы In-As-S-Se. Твердые растворы на основе InAs_2Se_4 при комнатной температуре достигают до 10 мол. % $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$, а на основе $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ простирается до 15 мол. % InAs_2Se_4 . Вычислены параметры решетки из области твердых растворов на основе InAs_2Se_4 и $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$.

Abstract. The character of the interaction in the InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ system was investigated and its phase diagram was constructed by DTA, XRD, MSA, as well as by measuring the microhardness and determining the density of the alloys. It was found that the InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ section is a quasi-binary section of the In-As-S-Se quaternary system. Solid solutions based on InAs_2Se_4 at room temperature reach 10 mol % $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$, and on the basis of $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ it extends to 15 mol % InAs_2Se_4 . The lattice parameters are calculated from the region of solid solutions based on InAs_2Se_4 and $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$.

Ключевые слова: система, разрез, твердый раствор, микротвердость, солидус.

Key words: system, section, solid solution, microhardness, solidus.

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы тройные и более сложные системы с участием халькогенидов мышьяка и других металлов как полупроводниковый материал широко применяются в электронной технике [1-10].

В литературе о взаимодействии халькогенидов мышьяка и индия имеются много сведений по тройным и четверным системам [11-14]. Система InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ исследуется впервые.

Целью настоящей работы является изучение характера химического взаимодействия и стеклообразования в системе InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$, а также выявление полупроводниковых фаз.

Соединения InAs_2Se_4 плавится конгруэнтно при 775°C и кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 9,44$; $c = 8,73 \text{ \AA}$, $z = 4$, $V = 779,62 \text{ \AA}^3$, $d = 4,85 \text{ г/см}^3$ [15]. Соединения $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ плавится конгруэнтно при 845°C , также кристаллизуется аналогично в тетрагональной сингонии с элементарной ячейки: $a = 9,335$; $c = 8,677 \text{ \AA}$, $z = 4$, $V = 755,26 \text{ \AA}^3$, $d = 4,67 \text{ г/см}^3$ [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы системы InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ синтезировали из лигатур исходных соединений, дополнительно полученных из особо чистых элементов в вакуированных и отпаянных кварцевых ампулах при температуре 800 - 900°C в зависимости от состава. Для достижения равновесного состояния сплавов и кристаллизации стеклообразных сплавов на основе InAs_2Se_4 и $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ проводили отжиг при 400°C в течение 500 ч .

Исследование проводили методами дифференциального термического (ДТА), рентгенографического (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА сплавов системы был осуществлен на приборе НТР -73 со скоростью 10 град/мин . РФА проводили на рентгеновском приборе модели ДРОН- 3 с CuK_α - излучением с Ni-фильтром. МСА сплавов системы исследовали на микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой ГОИ. Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве наполнителя применяли толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что на термограммах не отожженных сплавов почти во всем интервале концентрации имеются температуры размягчения $T_g = 180$ - 220°C , указывающий образование стекол. С увеличением концентрации $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ температура размягчения стекол увеличивается. С целью кристаллизации стеклообразных сплавов на основе InAs_2Se_4 и $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ проводили отжиг при 400°C в течение 500 ч . Термическое исследования показало, что после длительного отжига на термограммах температура размягчения исчезает. Следует отметить, что с увеличением содержания тройного селенида InAs_2Se_4 кристаллизационная способность стеклообразных сплавов улучшается, а соединение $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ является стеклообразующим компонентом.

На основании данных физико-химического анализа построена фазовая диаграмма системы InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ (рис.1).

Установлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы $As_2S_3 - InSe - As_2Se_3$ и относится к эвтектическому типу. Ликвидус системы состоит из моновариантных кривых первичной кристаллизации α - твердых растворов на основе $InAs_2Se_4$ и β - твердых растворов на основе $InAs_2SSe_3$. Совместная кристаллизация α - и β -фаз заканчивается в двойной эвтектической точке: $Ж \leftrightarrow \alpha + \beta$. Состав эвтектики, уточненный методом Таммана соответствует 40 мол. % $InAs_2Se_4$ и плавится при $595^\circ C$. Растворимость при температуре эвтектики со стороны $InAs_2Se_4$ составляет 18 мол. % $InAs_2SSe_3$, со стороны $InAs_2SSe_3 - 20$ мол. % $InAs_2Se_4$, а при комнатной температуре 10 и 15 мол. %, соответственно. Резкое расширение области гомогенности $InAs_2Se_4$ и $InAs_2SSe_3$ с увеличением температуры связано со склонностью соединения $InAs_2Se_4$ к диссоциации.

Поскольку в соединении $InAs_2Se_4$ селен частично замещается серой, оба соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии соответственно $InAs_2SSe_3$.

Таким образом, соединения $InAs_2SSe_3$ можно рассматривать как производные от соединения $InAs_2Se_4$. Если мы посмотрим на рисунок 3, то увидим, что большинство линий одинаковы. Эти результаты показывают, что оба соединения кристаллизуются в тетрагональной системе.

Для определения границ областей гомогенности соответствующие сплавы после плавления охлаждали со скоростью $20-25^\circ C$ в 1 час и при достижении $700^\circ C$ (500 и $200^\circ C$) отжигали в течение трех дней. После этого сплавы закаляли и определили количество фаз методами микроструктурного и рентгенофазового анализа (рис.2).

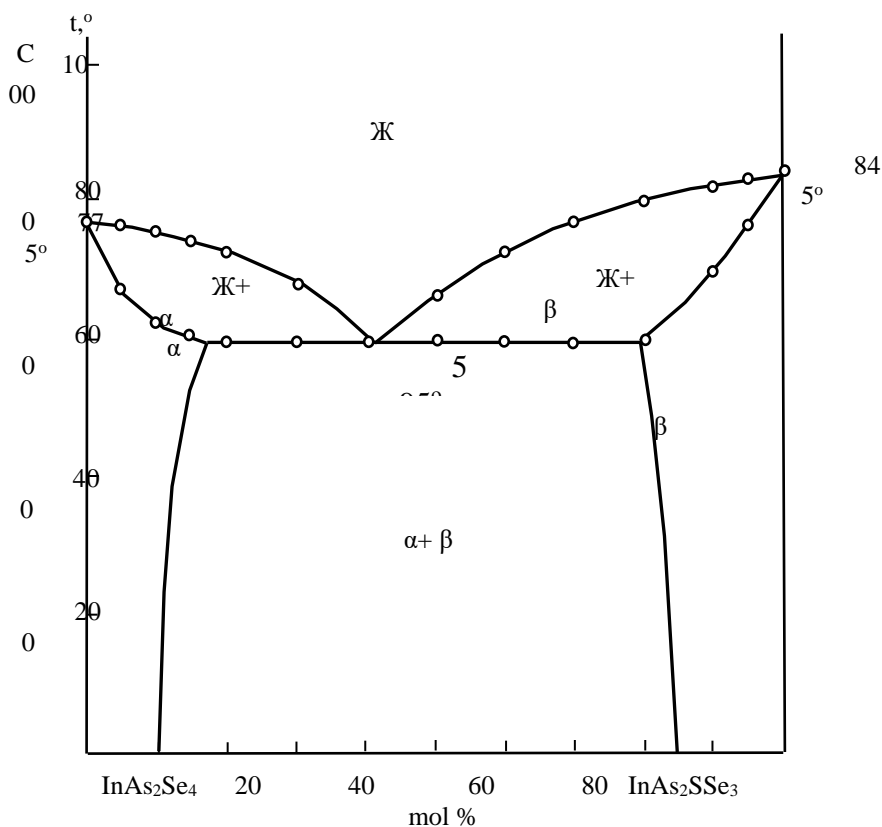


Рис. 1. T-x фазовая диаграмм системы $InAs_2Se_4 - InAs_2SSe_3$.

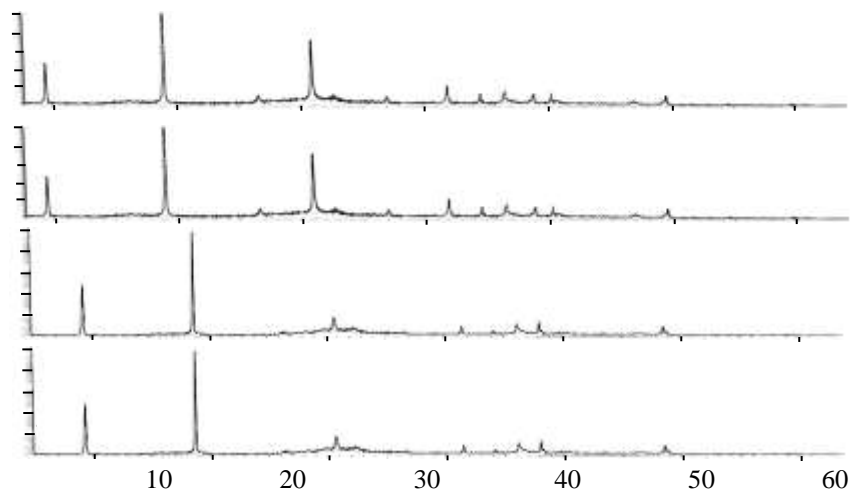
Установлено, что твердые растворы на основе соединения $InAs_2Se_4$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии (Табл.1).

Табл. 1.

Рентгенографические данные твердых растворов $(InAs_2Se_4)_{1-x}(InAs_2SSe_3)_x$

Состав, мол. % $(InAs_2Se_4)_{1-x}(InAs_2SSe_3)_x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z	Плотность, г/см ³	
				$d_{\text{экс.}}$	$d_{\text{выч.}}$
x=0,0	9,440	8,73	4	4,85	4,94
x=0,2	9,440	8,70	4	4,84	4,92
x=0,4	9,436	8,69	4	4,82	4,90
x=0,5	9,430	8,67	4	4,80	4,88

x=0,7	9,424	8,66	4	4,76	4,86
x=0,9	9,420	8,6	4	4,72	4,80



70
 Рис. 2. Рентгенограмма сплавов системы $InAs_2Se_4 - InAs_2SSe_3$:
 1- $InAs_2Se_4$; 2- 10 мол. % $InAs_2SSe_3$; 3- 85 мол. % $InAs_2SSe_3$; 4- $InAs_2SSe_3$.

Как видно, с увеличением содержания второго компонента, параметры кристаллической решетки очень слабо уменьшаются, при сохранении числа компонента в элементарной ячейке. В пределах значения $x=0,0\pm 0,09$ пикнометрические и рентгенографические плотности уменьшаются.

Ниже приведены параметры кристаллической решетки и некоторые физико-химические данные β - твердых растворов на основе соединения $InAs_2SSe_3$.

β -твердые растворы на основе $InAs_2SSe_3$ также относятся к тетрагональной сингонии и являются твердыми растворами типа замещения (табл. 2).

Табл. 2.

Рентгенографические данные твердых растворов $(InAs_2SSe_3)_{1-x}(InAs_2Se_4)_x$

Состав, мол. % $(InAs_2SSe_3)_{1-x}(InAs_2Se_4)_x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z	Плотность, $г/см^3$	
				$d_{\text{экс.}}$	$d_{\text{выч.}}$
x=0,0	9,335	8,667	4	4,67	4,60
x=0,5	9,340	8,670	4	4,69	4,72
x=0,7	9,344	8,674	4	4,70	4,74
x=0,10	9,360	8,680	4	4,76	4,80
x=0,15	9,368	8,695	4	4,80	4,84

Таблица 3.

Составы, результаты ДТА, измерение микротвердости и плотности сплавов системы $InAs_2Se_4-InAs_2SSe_3$

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность, $г/см^3$	Микротвердость, МПа	
$InAs_2Se_4$	$InAs_2SSe_3$			α P=0,15 N	β P=0,20 N
100	0,0	775	4,85	1200	—
95	5,0	670,770	4,87	1230	—
90	10	620,750	4,84	1270	—
85	15	600,740	4,84	1270	—
80	20	595,725	4,84	1270	—
70	30	595,675	4,84	1270	—
60	40	595	4,83	Эвтект.	Эвтект.
50	50	595,660	4,83	—	—
40	60	595,720	4,83	—	1200
30	70	595,760	4,83	—	1200
20	80	595,800	4,84	—	1200

10	90	700,820	4,84	–	1200
5,0	95	760,830	4,85	–	1190
0,0	100	845	4,82	–	1170

Некоторые физико-химические свойства сплавов системы InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ приведены в таблице 3.

При измерении микротвердости сплавов системы InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ были получены два близких друг к другу значения. Значение микротвердости (1200-1270) МПа соответствует микротвердости α -твердого раствора на основе соединения InAs_2Se_4 , а значение микротвердости (1170-1200) МПа соответствует микротвердости β -твердого раствора на основе соединения $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия и построена Т-х фазовой диаграммы состояния системы InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$. Установлено, что она квазибинарная и относится к простому эвтектическому типу с образованием ограниченной областью растворимости на основе исходных компонентов. Установлено, что в системе при комнатной температуре твердые растворы на основе InAs_2Se_4 доходят до 10 мол. %, а на основе $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ до 15 мол. %. Для системы InAs_2Se_4 - $\text{InAs}_2\text{SSe}_3$ изучены зависимость микротвердости и плотности сплавов от состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dinesh Chandra SATI, Rajendra KUMAR, Ram Mohan MEHRA Influence of Thickness Oil Optical Properties of a: As_2Se_3 Thin Films // Turk J Phys. 2006. V. 30. P. 519- 527.
2. Hineva T., Petkova T., Popov C., Pektov P., Reithmaier J. P., Funrmann-Lieker T., Axente E., Sima F., Mihailescu C. N., Socol G., Mihailescu I. N. Optical study of thin $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{AgI})_x$ films // Journal of optoelectronics and Advanced Materials. 2007. V.9. No. 2. February. P. 326-329.
3. Seema Kandpal, Kushwaha R. P. S. Photoacoustic spectroscopy of thin films of As_2S_3 , As_2Se_3 and GeSe_2 // Indian Academy of Sciences. PRAM ANA journal of physics. 2007. V. 69. No. 3. P. 481-484.
4. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С., Пушкин А.А., Герасименко В.В., Сучков А.И., Поляков В.С., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. Микроликвация стекол системы As-S-Se // Неорган. материалы. 2007.Т. 43. № 4. С. 501-505.
5. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С., Сучков А.И., Пушкин А.А., Герасименко В.В., Шапошников Р.М., Дианов Е.М., Плотниченко В.Г., Колташев В.В., Пырклов Ю.Н., Люка Ж., Адам Ж.Л. Высокочистые стекла систем As-S-Se, As-Se-Te // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 506-512.
6. Kassem M., Le Coqa D., Fourmentina M., Hindlea F., Bokovaa M., Cuisseta A., Masselina P., Bychkova E. Synthesis and properties of new $\text{CdSe-AgI-As}_2\text{Se}_3$ chalcogenide glasses // Materials Research Bulletin. 2011. V. 46. Issue 2. February. P. 210-215.
7. Алиев И.И., Исмаилова С.Ш., Шахбазов М, Г. Исследование взаимодействия в системе $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ // Евразийский Союз Ученых. 2019.№6(63). Часть 1. С.46-49.
8. Алиев И.И., Исмаилова С. Ш., Ахмедова Дж.А., Мехтиева С.Т. Фазовое равновесие и стеклообразования в системе $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ // Евразийский Союз Ученых 2020. №2(71). Часть 3. С.47-50.
9. Aliev I.I., Shakhbazov M.H., Ismailova S. Sh. Chemical interaction and glass formation in the system $\text{As}_2\text{S}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ // Chemical Problems. 2020. №3. P. 376-381.
10. Ильяслы Т.М., Гасанова Д.Т., Алиев И.И. Синтез и исследование стеклообразования в системе $\text{As}_2\text{S}_3\text{-ErS}$ // Научные журнал Архивариус. 2021. Т.7. 5(59). С. 28-31.
11. Mahammadrahimova R.S., Aliyev I.I., Aliyev O.M., Babanly K.N. Phase equilibrium in quasi-ternary system $\text{InAs}_2\text{SSe}_3\text{-InAs}_2\text{S}_3\text{Se-In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ // Chemical journal of Azerbaijan 2018. № 4. P.48-53.
12. Алиев И.И., Магаммедрагимова Р.С., Фарзалиев А.А., Велиев Дж.А. Фазовая диаграмма состояния системы $\text{In}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ // Журн. неорган. химии. 2009.т.54. № 4. с.691-694.
13. Mahammadrahimova R.S., Aliyev I.I., Aliyev O.M., Babanly K.N. Phase equilibrium in quasi-ternary system $\text{InAs}_2\text{SSe}_3\text{-InAs}_2\text{S}_3\text{Se-In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ // Chemical journal of Azerbaijan 2018. № 4. P.48-53.
14. Алиев И.И., Бабанлы К.Н., Агамирзоева Г.М., Асадова С.Ю. Фазовые равновесие и стеклообразования в системе $\text{As}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ // Муждународный научно-исследовательский журнал успехи совемной науки и образования. 2016. № 7. Т.2. С.15-19.
15. Алиев И. И., Магаммедрагимова Р. С., Алиев О. М., Бабанлы К. Н. Синтез и рентгенографическое исследование сплавов системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-InSe}$ // Журн. неорган. химии. 2019. Т.64. № 4. С.421-424.
16. Aliyev I.I., Aliyev O.M., Magomedragimova R.S. Phase formation in the $\text{InAs}_2\text{S}_3\text{Se-InAs}_2\text{Se}_3\text{S}$ system and properties of the resulting phases Chemical journal of Azerbaijan. 2018. No. 4. P. 48-53.