

## ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $As_2Se_3-In_2Te_3$

*Алиев Имир Ильяс*

*Д.х.н., проф.рук. лаб., Институт Катализа и Неорганической  
Химии имени М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана.*

*Баку, пр. Г.Джавида.113.*

*Ахмедова Джейран Али*

*К.х.н, доцент. Адьяманский Государственный университет,  
факультет искусств и наук, кафедра химия,*

*Турция*

*Кахраманов Эльшан Теййуб*

*Преподаватель химии, Гянджинский*

*Государственный Университет*

**Аннотация.** Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерения микротвердости и плотности, исследована система  $As_2Se_3-In_2Te_3$  и построена Т-х фазовая диаграмма. Система  $As_2Se_3-In_2Te_3$  является квазибинарным сечением тройной взаимной системы As, In//Se, Te. Соединение  $In_2As_2Se_3Te_3$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки:  $a=9,40$ ;  $c=6,36$  Å, плотность  $\rho_{\text{пикн.}}=5,36$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент.}}=5,85$  г/см<sup>3</sup>. В системе образуется одно инконгруэнтное соединение  $In_2As_2Se_3Te_3$ , плавящееся при 620°C. Выявлено, что в системе твердые растворы на основе  $In_2Te_3$  доходят до 3 мол. %, а на основе  $As_2Se_3$  практически не обнаружены. В системе при медленном охлаждении область стеклообразования на основе  $As_2Se_3$  доходит до 7 мол. %  $In_2Te_3$ , а в режиме закалки в ледяной воде около 12 мол. %  $In_2Te_3$ .

**Abstract.** By the methods of differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural (MSA) analysis, as well as measurements of microhardness and density, the  $As_2Se_3-In_2Te_3$  system was investigated and the T-x phase diagram was constructed. The  $As_2Se_3-In_2Te_3$  system is a quasi-binary section of the ternary reciprocal system As, In // Se, Te. One incongruent compound  $In_2As_2Se_3Te_3$  is formed in the system, melting at 620°C. Compound  $In_2As_2Se_3Te_3$  crystallizes in the tetragonal system with lattice parameters:  $a = 9.40$ ;  $c = 6.36$  Å, density  $\rho_{\text{pycn.}} = 5.36$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{X-ray.}} = 5.85$  g/cm<sup>3</sup>. It was found that in the system, solid solutions based on  $In_2Te_3$  reach 3 mol. %, and practically not found on the basis of  $As_2Se_3$ . In the system, upon slow cooling, the glass formation region based on  $As_2Se_3$  reaches 7 mol. %  $In_2Te_3$ , and in the mode of quenching in ice water about 12 mol. %  $In_2Te_3$ .

**Ключевые слова:** система, эвтектика, стеклообразования, микротвердость, плотность.

**Key words:** system, eutectic, glass formation, microhardness, density.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди изученных халькогенидных стеклообразных полупроводников особое место занимают халькогениды мышьяка. Известно, что халькогениды мышьяка сплавы на их основе являются фоточувствительными люминесцентными материалами и используются в ИК-области спектра и фотоэлектронике [1-6]. Стеклообразные халькогенидные волокна изготовленные, на основе  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  нашли применение как компактно нелинейная среда, позволяющая, комбинационному усилению и оптической генерации [7-9].

В тройной системе As-In-S(Se) образуются тройные полупроводниковые фазы и твердые растворы обладающие фоточувствительными и люминесцентными полупроводниковыми свойствами. Получения новых многокомпонентных стеклообразных и кристаллических полупроводниковых материалов на основе халькогенидов мышьяка и индия с заданными свойствами представляет актуальную задачу, как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Ранее нами [10-13] исследовано некоторые квазибинарные разрезы с участием халькогенидов мышьяка.

Целью данной работы является изучение характера химического взаимодействия в системе  $As_2Se_3-In_2Te_3$ , а также выявление новых полупроводниковых фаз.

Соединение  $As_2Se_3$  плавится конгруэнтно при 380°C и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 12,053$ ;  $b = 9,890$ ;  $c = 4,277$  Å,  $\beta = 95^\circ 28'$  (пр. гр.  $P2_1 / n$ ) [14]. Плотность и микротвердость кристаллического  $As_2Se_3$  составляют  $\rho = 5,10 \cdot 10^3$  кг / м<sup>3</sup> и  $H_m = 760$  МПа.

Соединение  $In_2Te_3$  имеет две модификации, высокотемпературные  $\beta$ -модификация плавится при 667°C (плотность 5,79 г/см<sup>3</sup>), и низкотемпературные  $\alpha$ - модификация плавится конгруэнтно при 617°C (плотность  $\rho = 5,73$  г/см<sup>3</sup>) и кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки:  $a = 18,50$  Å [15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов системы  $As_2Se_3-In_2Te_3$  проводили из бинарных соединений  $As_2Se_3$  и  $In_2Te_3$ , по известным методикам, прямым одно температурным методом сплавления в откачанных до 0,133 Па кварцевых ампулах в интервале температур 800-1100°C. Для получения равновесного состояния отжиг сплавов в интервале концентраций 0-45 мол. %  $In_2Te_3$  проводился при 370°C в течение 520 ч., а остальные при 620°C и 350 ч.

Взаимодействие в системе  $As_2Se_3-In_2Te_3$  исследовали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА сплавов системы проводили на приборе «ТЕРМОСКАН-2» со скоростью нагревания 10 град/мин. Использовали калиброванные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил  $Al_2O_3$ .

РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения, Ni-фильтра. МСА сплавов системы исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой ГОИ. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава 10 мл NaOH: 5 мл  $C_2H_5OH$  = 1:1 время травления 15-20 с.

Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0,10 и 0,15 Н. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы компактные, черного цвета. Сплавы, богатые  $As_2Se_3$  устойчивы по отношению к воздуху, воде и к органическим растворителям. Концентрированные минеральные кислоты ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) и щелочи (NaOH KOH) разлагают их. В системе  $As_2Se_3-In_2Te_3$  на основе  $As_2Se_3$  получены ограниченные области стеклообразования.

Состав и некоторые физико-химические данные сплавов из области стекол до отжига и после отжига приведены в табл. 1,2.

Таблица 1.

**Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов из области стекол системы  $As_2Se_3-In_2Te_3$  до отжига**

Состав, мол. %		Термические, эффекты, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость, фаз		
$As_2Se_3$	$In_2Te_3$			$As_2Se_3$	$In_2As_2Se_3Te_3$	$\alpha$
100	0,0	185,380	4,62	1300	-	-
99	1,0	185,380	4,63	1300	-	-
95	5,0	185,370,78	4,66	1280	-	-
90	10	185,370	4,70	1280	-	-
80	20	185,370,465	4,78	1280	730	-
70	30	375,620	4,83	1280	730	-

Таблица 2.

**Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов из области стекол системы  $As_2Se_3-In_2Te_3$  после отжига**

Состав, мол. %		Термические, эффекты, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость, фаз		
$As_2Se_3$	$In_2Te_3$			$As_2Se_3$	$In_2As_2Se_3Te_3$	$\alpha$
100	0,0	380	5,10	760	-	-
99	1,0	380	5,10	760	-	-
95	5,0	370,378	5,12	-	-	-
90	10	370	5,15	Эвтек.	Эвтек.	-
80	20	370,465	5,20	760	730	-
70	30	370,620	5,25	760	730	-

ДТА сплавов системы  $As_2Se_3-In_2Te_3$  из области стекол до отжига показал, что на термограммах сплавов в интервале концентраций 7-20 мол. %  $In_2Te_3$  имеются эффекты температуры размягчения  $T_g = 185^\circ C$ .

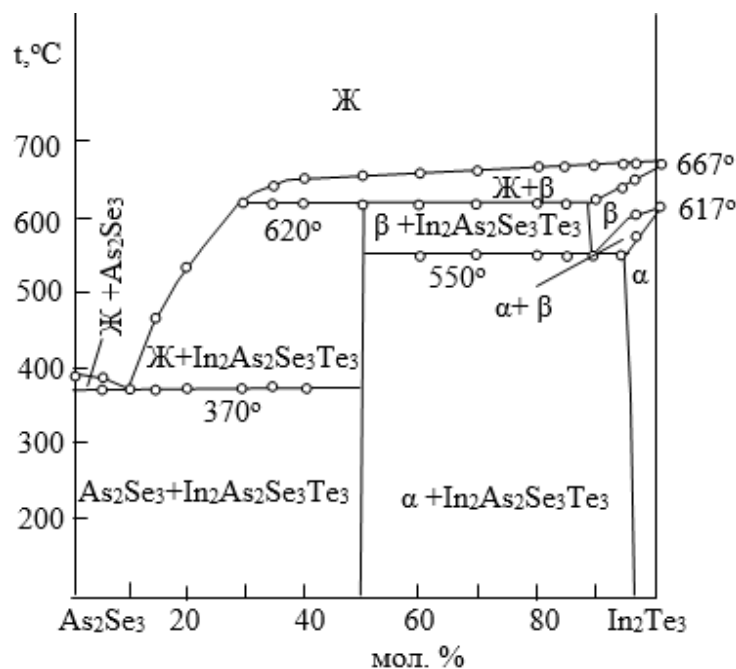


Рис. 2. Диаграмм состояния системы As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

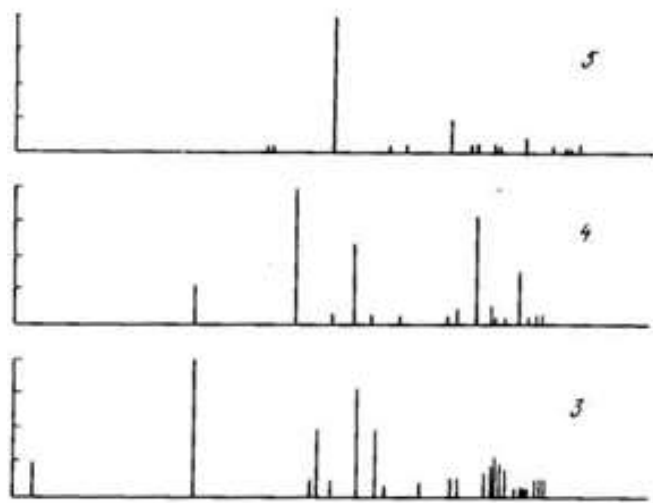


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов системы As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. 1- As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 2-30; 3-50 (In<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>); 4-70; 5- 100 мол. % In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

С целью кристаллизации стеклообразных сплавов на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> проводили длительный отжиг при 220° С в течение 550 ч. Затем проводили ДТА. Результаты ДТА, показали, что после отжига на термограммах этих сплавов температура размягчения исчезает (табл.2). С увеличением концентраций In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> кристаллизационная способность стекол увеличивается.

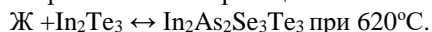
РФА сплавов системы проводили до и после отжига. РФА сплавов до отжига показал, что в интервале концентраций 0-12 мол. % In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на дифрактограммах этих сплавов дифракционные максимумы не получаются, далее дифракционные максимумы заметно увеличиваются. РФА сплавов после отжига, установлено, что на дифрактограммах сплавов относящихся к области стекол получают интенсивные дифракционные максимумы. Результаты РФА подтверждают данные ДТА.

Микроскопическое исследование показало, что кроме сплавов, содержащих 50 мол. % In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и вблизи In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, остальные сплавы системы двухфазные.

При измерении микротвердости обнаружены три ряда значений, которые соответствуют микротвердости As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, новой фазе In<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te<sub>3</sub> и α-фазы на основе In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Микротвердость стекол на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> до отжига составляет 1250–1300 МПа, а после отжига – 760 МПа (табл.1,2). Значение (700–750) МПа соответствует микротвердости новой фазы In<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>, а значение микротвердости α-твердых

растворов на основе  $\text{In}_2\text{Te}_3$  изменяется в пределах 1660–1700 МПа. Значения микротвердости сплавов из области стекол после отжига уменьшились от 1300 до 760 МПа, а плотности наоборот уменьшаются.

Диаграмма состояния системы  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ , построенная по данным физико-химических методов, после отжига представлена на рис.2. В системе обнаружено химическое соединение состава  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$ , образующееся по перитектической реакции:



Чтобы установить состав эвтектики, методом Таммана были построен треугольник. Состав эвтектика составляет 10 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$  и при  $370^\circ\text{C}$ .

С целью подтверждения существования соединения  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$  снимали дифрактограммы сплавов содержащих 30, 50, 70 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}$  и исходные компоненты. На дифрактограмме 50 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}$ , расположение межплоскостных расстояний и величина интенсивностей дифракционных максимумов новой фазы отличается от таковых исходных компонентов (рис.3).

В литературе отсутствуют данные о кристаллической структуре соединения  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$ . Применяя аналитический метод, индирования рентгенограммы  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$  установлено, что соединения  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки:  $a=9,40$ ,  $c=6,36 \text{ \AA}$ , плотность  $\rho_{\text{пикн.}}=5,36 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,85 \text{ г/см}^3$ .

Ликвидус системы  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$  состоит из трех ветвей первичной кристаллизации:  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$  и  $\alpha$ -фазы на основе  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . В системе основе  $\text{As}_2\text{Se}_3$  твердые растворы практически не обнаружены.

В системе при медленном охлаждении на основе  $\text{As}_2\text{Se}_3$  область стеклообразования доходит до 7, а в режиме закалки в ледяной воде до 12 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . Стеклокристаллическая область простирается в интервале 7-20  $\text{In}_2\text{Te}_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами физико-химического анализа изучена природа химического взаимодействия и стеклообразования в системе  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$  и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что фазовая диаграмма системы  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$  является квазибинарной и эвтектической. В системе при соотношении компонентов 1:1 образуется четверное соединение, содержащее  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$ . По результатам рентгенофазового анализа установлено, что соединение  $\text{In}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_3$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки:  $a = 9,40$ ;  $c = 6,36 \text{ \AA}$ , плотность  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,36 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 5,85 \text{ г/см}^3$ . В системе при комнатной температуре твердые растворы на основе  $\text{In}_2\text{Te}_3$  достигают 3 мол. %, а твердые растворы на основе  $\text{As}_2\text{Se}_3$  практически не установлены. В системе  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$  при нормальных условиях на основе  $\text{As}_2\text{Se}_3$  область стеклования простирается до 7 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ .

### Список литературы

1. Dinesh Chandra SATII, Rajendra KUMAR, Ram Mohan MEHRA Influence of Thickness Oil Optical Properties of a:  $\text{As}_2\text{Se}_3$  Thin Films // Turk J Phys. 2006. V.30. P.519- 527.
2. Lovu M., Shutov S., Rebeja S., Colomeyco E., Popescu M. Effect of metal additives on photodarkening kinetics in amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2000. V. 2. Issue: 1. P 53-58/
3. Jun J. Li Drabold. D. A. Atomistic comparison between stoichiometric and nonstoichiometric glasses: The cases of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{As}_4\text{Se}_4$  // Phys. Rev. 2001. V. 64. P. 104206-104213.
4. 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 optoelektronics and Advanced Materials. 2007.Vol.9. No. 2. February. P. 326-329.
5. Seema Kandpal, Kushwaha R. P. S. Photoacoustic spectroscopy of thin films of  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{GeSe}_2$  // Indian Academy of Sciences. PRAM ANA journal of physics. 2007. Vol. 69. No. 3 P. 481-484.
6. Бабаев А. А., Мурадов Р., Султанов С. Б., Асхабов А. М.. Влияние условий получения на оптические и фотолюминесцентные свойства стеклообразных  $\text{As}_2\text{S}_3$  // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. №11. С. 1187-1201.
7. Littler I. C. M., Fu L. B., Mägi E. C., Pudó D., Eggleton B. J.. Widely tunable, acoustooptic resonances in Chalcogenide  $\text{As}_2\text{Se}_3$  fiber // Optics Express. 2006.V. 14. Issue 18. P. 8088- 8095.
8. 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., Пырков Ю.Н., Люка Ж., Адам Ж.Л. Высокочистые As-S-Se и As-Se-Te оптических волокон // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 506-512.
9. Fu L.B., Fuerbach A., Littler I.C.M., Eggleton B.J. Efficient optical pulse compression using Chalcogenide single-mode fibers // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 081116.
10. Алиев И.И., Бабанлы К.Н., Агамирзоева Г.М., Асадова С.Ю. Фазовые равновесие и стеклообразования в системе  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  // Международный научно-исследовательский журнал успехи современной науки и образования. 2016. № 7.Т.2. С. 15-19.
11. Ахмедова С.А., Алиев И.И.Физико-химические исследование сплавов системы  $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  // Евразийский Союз Ученых 2019.№10(67) 2 част. С.52-55.

12. Ильяслы Т.М., Гасанова Д.Т., Алиев И.И. Синтез и исследование стеклообразования в системе  $As_2S_3$ - $ErS$  // Научный журнал Архивариус. 2021. Т.7. № 5(59). С. 28-31.
13. Алиев И.И., Бабанлы К.Н., Ахмедова Дж.А., Мурсакулов Н.Н., Шахбазов М.Г., Гашимов Х.М. Исследование фазообразования в системе  $As_2S_3$ - $In_2Te_3$  и свойства полученных фаз // Евразийский Союз Ученых. 2021.Т.1. № 9(90) С.25-29.
14. Хворестанко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии "Физические и химические свойства твердого тела". - М., 1972.-92 с.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3т: Т.3 // Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2001. 872 с.