

CHEMICAL SCIENCES

CHEMICAL INTERACTIONS IN THE SYSTEM $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ AND PROPERTIES OF THE PHASES FORMED

Aliyev I.,

Doctor of Chemistry, prof., head. lab.

Magammadragimova R.,

Scientific collaborator

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M. F. Nagiyev
of the Ministry Science and Education of the Azerbaijan Republic.*

Ahmedova C.

Ph.D., associate professor.

Adiyaman University, Faculty Arts and Sciences

Department of Chemistry, Türkiye.

ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ И СВОЙСТВА ОБРАЗОВАННЫХ ФАЗ

Алиев И.

д.х.н., проф. рук.лаб.

Магаммедрагимова Р.

Научный сотр.

*Институт катализа и неорганической химии имени М. Ф. Нагиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики.*

Ахмедова Дж.

К.х.н., доцент,

*Адьяманский университет, факультет
искусств и наук, кафедра химия, Турция.*

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10378409>

Abstract

To clarify the nature of the chemical interaction between $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ and $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, alloys of various compositions were synthesized. The chemical interaction in the $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ system was studied using complex methods of physicochemical analysis: differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction analysis (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as determination of density and microhardness, and a Tx phase diagram was constructed. It has been established that the state diagram of the $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ system is quasi-binary, of the eutectic type. In the system at room temperature, solid solutions based on $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ reach up to 3 mol %, and based on $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ up to 10 mol %. The compounds $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ and $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ form a eutectic with a composition of 25 mol % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, temperature 265°C.

Аннотация

Для выяснения природы химического взаимодействия $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ и $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ были синтезированы сплавы различного состава. Химическое взаимодействие в системе $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ изучали с использованием комплексных методов физико-химического анализа: дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгеноструктурного анализа (РФА), микроструктурного анализа (МСА), а также определения плотности и микротвердости и построена Тх фазовая диаграмма. Установлено, диаграмма состояния системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ является квазибинарная, эвтектического типа. В системе при комнатной температуре твердые растворы на основе $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ достигают до 3 мол. %, а на основе $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ до-10 мол. %. Соединения $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ и $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ образуют эвтектика, состава 25 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, температура 265°C.

Keywords: phase, systems, semiconductor, microhardness, density

Ключевые слова: фаза, системы, полупроводник, микротвердость, плотность

Введение

Исходные компоненты системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ синтезированы из соединений As_2S_3 и InSe . Халькогениды мышьяка As_2X_3 (S, Se, Te) представляют собой полупроводниковые соединения, получаемые в виде стекла при нормальном охлаждении. Халькогениды мышьяка и полученные из

них стекловидные и кристаллические фазы являются материалами с фотоэлектрическими [1-9] и люминесцентными [10,11] свойствами и широко используются в фотоэлектронике.

Халькогенидное волокно, изготовленное на основе халькогенидов мышьяка As_2S_3 и As_2Se_3 , нашло применение в качестве компактной нелинейной

среды, обеспечивающей эффективное романовское усиление и генерацию, сжатие импульсов, оптическую регенерацию и преобразование длины волны [12-16]. Известно, что халькогениды индия и а также твердые растворы на их основе используются в полупроводниковой промышленности [17-21].

Экспериментальная часть

Синтез проводился из $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ и $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$, ранее полученных из элементов высокой чистоты, в вакуумированных ($\approx 10^{-3}$ Па) кварцевых ампулах в однотемпературной печи. Максимальная температура синтеза составила 850°C . Получаемые сплавы плотные, черные, устойчивы на воздухе, разлагаются под действием концентрированных минеральных кислот. Образцы для исследования отжигались при температуре 220°C в течение 720 часов. Достижение равновесного состояния контролировали микроструктурным анализом, измерениями микротвердости и рентгенофазовым анализом.

Дифференциальный термический анализ образцов проводился на низкочастотном пирометре НТР-73. В качестве термпары использовали хромель-алюмель. Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин. Рентгенографический анализ сплавов проводили на рентгеновском дифрактометре Д-2 PHASER. В данном случае использовалось $\text{Cu K}\alpha$ -излучение и Ni-фильтр. Анализ микроструктуры проводили с помощью микроскопа МИМ-8. Для определения фазовых границ в качестве осветлителя использовали раствор 5 мл. $\text{HNO}_3 + 5$ мл. H_2O_2 .

Микротвердость измеряли с помощью микроскопа ПМТ-3. Плотность образцов определяли пикнометрическим методом; В качестве наполняющего раствора использовался толуол.

Результаты и их обсуждения

Сплавы системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ получают в компактном виде темно-серого цвета. Полученные сплавы устойчивы к воде, кислороду воздуха и органическим растворителям. Хорошо растворяются в сильных минеральных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4). Равновесные сплавы системы исследованы методами ДТА, рентгеновской дифракции, МСА, а также путем измерения микротвердости и плотности.

Результаты термического анализа показывают, что на всех термограммах, за исключением сплава, содержащего 25 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ возникают два эндотермических эффекта, связанные с солидусом и ликвидусом системы.

Микроструктурный анализ сплавов системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ показал, что, за исключением сплавов, содержащих 0-3 и 90-100 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, все остальные двухфазные. Эти данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа. По данным РФА в интервале концентрации 3-90 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ совместно кристаллизуются две фазы ($\alpha + \beta$), а рентгенограмма сплавов, содержащего 90-100 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, с некоторым смещением дифракционных линий, полностью совпадает с рентгенограммами исходного соединения $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, подтверждающий образование на его основе твердого раствора.

Как видно из рис. 1, дифракционные максимумы, присутствующие на дифрактограмме сплава 90 мол. %, $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ идентичны дифрактограммам соединения $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$. Лишь дифракционные линии незначительно различаются межплоскостными расстояниями. Этот образец представляет собой твердый раствор на основе $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

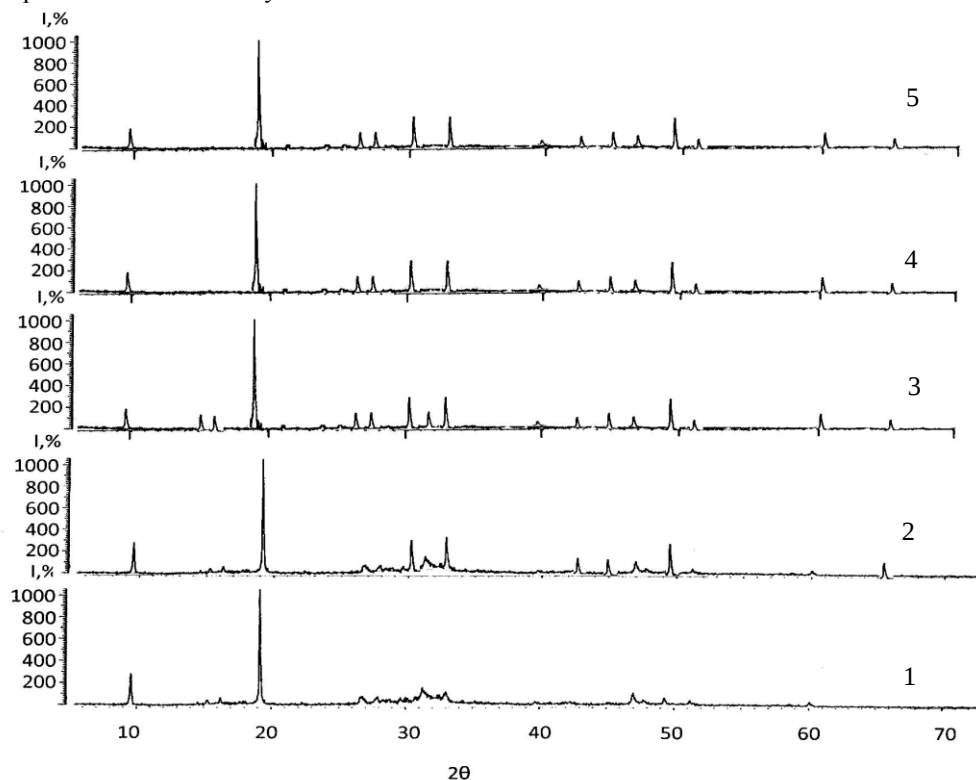


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

1- $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$, 2-20, 3-50, 4-90, 5-100 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

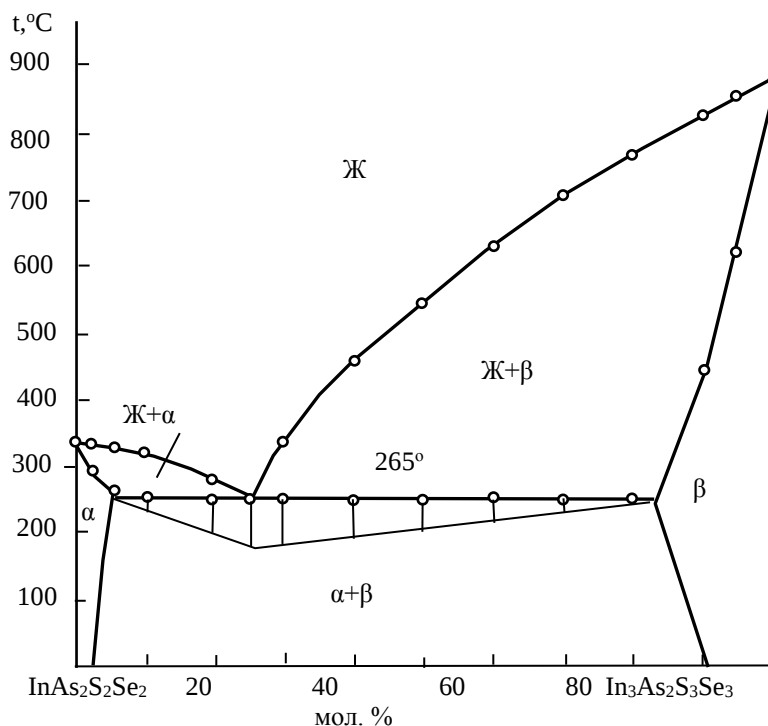


Рис. 2. Т-х фазовая диаграмма системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

В двух других образцах дифракционные линии 20 и 50 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ состоит из дифракционных линий исходных компонентов, т.е. является двухфазным.

Учитывая результаты вышеуказанных методов построена Т-х фазовая диаграмма состояния системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ (рис. 2). Как видно, система $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ является квазибинарным и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 25 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ и $t=265^\circ\text{C}$.

Ликвидус системы состоит из кривых ветвей первичной кристаллизации α (твердый раствор на основе $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$) и β (твердый раствор на основе $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$) фаз.

При комнатной температуре растворимость на основе исходных компонентов $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ и

$\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ ограниченная и составляет 3 и 10 мол. %, соответственно.

При измерении микротвердости сплавов системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ получены два разных значения. Величина микротвердости (1300-1400) МПа соответствует микротвердости α -твердого раствора на основе $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$, а величина (850-970) МПа соответствует микротвердости β -твердого раствора на основе $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ (табл.1).

Ликвидус системы $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ состоит из моновариантными кривыми равновесия α - и β -твердых растворов, полученных на основе соединений $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ и $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$. В диапазоне концентраций 0-25 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ происходит отделение первичных кристаллов α -твердого раствора от жидкости.

Таблица 1.

Результаты ДТА, МСА и металлографических анализов системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$

Состав, мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$	Термические эффекты нагревания, $^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	Фазовый состав
0,0	342	4,70	1300 -	α (однофазный)
3,0	300,342	4,70	1400 -	α
5,0	270,340	4,71	1400 -	$\alpha + \beta$
10	265,320	4,72	1400 -	$\alpha + \beta$
20	265,280	4,75	1400 -	$\alpha + \beta$
25	265	4,76	Эвтектика	$\alpha + \beta$
30	265,340	4,78	- -	$\alpha + \beta$
40	265,460	4,80	- 870	$\alpha + \beta$
50	265,550	4,80	- 870	$\alpha + \beta$
60	265,630	4,82	- 870	-
70	265,720	4,84	- 870	$\alpha + \beta$
80	265,770	4,85	- 870	$\alpha + \beta$
90	450,830	4,86	- 870	β
95	625,860	4,89	- 860	β
100	875	4,90	- 850	β (однофазный)

В интервале 25-100 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ происходит кристаллизация β -твердых растворов из жидкости. Совместная кристаллизация α - и β -фаз завершается в двойной эвтектики, содержащей 25 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, при температуре 265°C. Двухфазные сплавы, состоящие из α + β , кристаллизуются ниже линии солидуса в интервале концентраций 3–90 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

Заключение

Таким образом, изучена взаимодействие между $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ и $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ и построена Т-х фазовая диаграмма системы $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ - $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$. Диаграмма состояния системы является квазибинарным сечением квазитройной системы As_2S_3 - InSe - As_2Se_3 . В системе обнаружена эвтектика состава 25 мол. % $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ и температура 265°C. При комнатной температуре на основе исходных компонентов $\text{InAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ и $\text{In}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ получена ограниченная области твердых растворов и составляет 3 и 10 мол. %, соответственно.

Список литературы:

1. Dinesh Chandra SATI1, 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. Kim B.Y., Blake J.N., Engan H.E., Shaw H.J. All-fiber acousto-optic frequency shifter // Opt. Lett. 1986. V. 11. P. 389-391.
3. Lee S.S., Kim H.S., Hwang I.K., Yun S.H. Highly-efficient broadband acoustic transducer for all-fiber acousto-optic devices // Electron. Lett. 2003. V. 39. P. 1309-1310.
4. Engan H.E. Acousto-optic coupling in optical Fibers // IEEE Ultrasonics Symposium. 2000. V.1. P. 625- 629.
5. Diez A., Birks T.A., Reeves W.H., Mangan B.J., St P. Russell J. Excitation of cladding modes in photonic crystal fibers by flexural acoustic waves // Optics Lett. 2000. V. 25. P. 1499-1501.
6. Claytor T.N., Sladek R.J. Ultrasonic velocities in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 between 1.5 and 296 K. // Phys. Rev. 1978. B. 18. P. 5842-5850.
7. Lovu M., Shutov S., Rebeja S., Colomeyco E., Popescu M. Effect of metal additives on photodarkening kinetics in amorphous As_2Se_3 films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2000. V. 2. Issue: 1. P 53-58.
8. 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.
9. 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.
10. Littler I. C. M., Fu L. B., Mägi E. C., Pudo D., Eggleton B. J.. Widely tunable, acoustooptic resonances in Chalcogenide As_2Se_3 fiber // Optics Express. 2006.V. 14. Issue 18. P. 8088- 8095.
11. Бабаев А. А., Мурадов Р., Султанов С. Б., Асхабов А. М. Влияние условий получения на оптические и Фотолюминесцентные свойства стеклообразных As_2S_3 // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1187-1201.
12. Kim B.Y., Blake J.N., Engan H.E., Shaw H.J. All-fiber acousto-optic frequency shifter // Opt. Lett. 1986. V. 11. P. 389-391.
13. Lee S.S., Kim H.S., Hwang I.K., Yun S.H. Highly-efficient broadband acoustic transducer for all-fiber acousto-optic devices // Electron. Lett. 2003. V. 39. P. 1309-1310.
14. Engan H.E. Acousto-optic coupling in optical Fibers // IEEE Ultrasonics Symposium. 2000. V.1. P. 625- 629.
15. Diez A., Birks T.A., Reeves W.H., Mangan B.J., St P. Russell J. Excitation of cladding modes in photonic crystal fibers by flexural acoustic waves // Optics Lett. 2000. V. 25. P. 1499-1501.
16. Claytor T.N., Sladek R.J. Ultrasonic velocities in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 between 1.5 and 296 K. // Phys. Rev. 1978. B. 18. P. 5842-5850.
17. Бакуменко В.Л., Ковалюк З.Д., Курбатов Л.Н., Чишко В.Ф. Фотоэлектрические свойства моноселенида индия // ФТП, Т.12, №11, 1971, с.2248 – 2249.
18. Мушинский В.П., Караман М.И.. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия. Кишинев. 1975. 79 с.
19. Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари В.М. Детекторы оптического излучения на основе слоистых кристаллов и InSe // ЖТФ. 2007. Т.7, вып.4. С. 80-82.
20. Tagiev B.G., Niftiev G.M., Abushov S.A., and Khalilov A.O. Optical properties of $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$ single crystals // Phys.stat. sol.(b),1983. V.119. P.143 –148.
21. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б., Фотоэлектрические свойства монокристаллов $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Fizika. 2008. XIV. № 3. С. 159-161.