

УДК 546.682.24+56.47.682.24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{INSE-CALN}_2\text{SE}_4$

¹Ягубов Н.И., ²Алиев И.И., ²Бабанли К.Н., ¹Алиев О.А., ²Рагимова В.М.

¹Бакинский Государственный Университет, Баку, e-mail: nagiyagubov@rambler.ru;

²Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, e-mail: aliyevimir@rambler.ru

Методами ДТА, РФА, МСА исследована, а также измерением микротвердости и определением плотности и физическими свойствами система $\text{InSe-CaIn}_2\text{Se}_4$ и построена ее Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что система $\text{InSe-CaIn}_2\text{Se}_4$ является квазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Se . Выявлено, что в системе твердые растворы образуются на основе InSe до 2 мол. % CaIn_2Se_4 а на основе CaGa_2Se_4 до 5,5 мол. % InSe . Изучена температурная зависимость электропроводности и термо-э.д.с. монокристаллов соединения CaIn_2Se_4 .

Ключевые слова: квазибинарная, солидус, ликвидус, эвтектика, сингония

PHYSICO-CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE ALLOYS OF $\text{INSE-CALN}_2\text{SE}_4$ SYSTEM

¹Yagubov N.I., ²Aliiev I.I., ²Babanly K.N., ¹Aliyev O.A., ²Ragimova V.M.

¹Baku State University, Baku, e-mail: nagiyagubov@rambler.ru;

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagieva National Academy of Sciences of Azerbaijan, e-mail: aliyevimir@rambler.ru

T-x phase diagram of the $\text{InSe-CaIn}_2\text{Se}_4$ system was studied by using differential-thermal analysis, X-ray diffraction, microhardness and density measurements. It has been established that the join $\text{InSe-CaIn}_2\text{Se}_4$ is a quasi-binary section of the ternary systems Ca-In-Se . It was revealed that the system based on solid InSe extends to 2 mol. % CaIn_2Se_4 and based CaGa_2Se_4 – 5,5 mol. % InSe . The temperature dependence of the electrical conductivity and thermal emf. of single crystals of compound CaIn_2Se_4 has been investigated.

Keywords: quasi-binary, solidus, liquidus, eutectic, syngony

Халькогениды кальция, а также полученные тройные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки люминесцентных и фотоэлектрических материалов [1, 2].

Сплавы системы с участием халькогенидов индия обладают термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами [3, 4]. В последнее время наблюдается повышенный интерес к халькогенидным соединениям сложного состава, поэтому получение материалов на их основе является актуальной задачей и требует фундаментальных поисков.

Создание физико-химических основ получения многокомпонентных фаз с заданными свойствами представляет собой научное и практическое значение.

В настоящей работе приводится диаграмма состояния системы $\text{InSe-CaIn}_2\text{Se}_4$ и результаты исследования некоторых физико-химических свойств соединения CaIn_2Se_4 .

По данным [5], InSe плавится при 660°C и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 4.04$, $c = 16.92 \text{ \AA}$, (пр. гр. D_{6h}^4) [6]. Плотность и микротвердость гексагонального InSe составляют 5.56 г/см^3 и 600 МПа соответственно [7].

Соединение CaIn_2Se_4 плавится конгруэнтно при 900°C и кристаллизуется в робической сингонии с параметрами элементарной решетки: $a = 12,86$; $b = 13,04$; $c = 3,90 \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр.гр. $P21212$ и плотность $\rho = 5,09 \text{ г/см}^3$ [8].

Материалы и методы исследования

Сплавы синтезировали непосредственным сплавлением компонентов CaIn_2Se_4 и InSe ампульным методом в температурном интервале температур $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ с последующим медленным охлаждением при режиме выключенной печи. С целью достижения равновесного состояния образцы отжигали при 550°C в течение 300 ч.

Исследование данной системы проводили методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также определением плотности и измерением микротвердости.

Термограммы записывали на низкочастотном терморегистре НТР-73 со скоростью нагревания 9 град/мин . Дифрактограммы снимали на установке D2 PHASER (Cu K_α -излучение). Микротвердость измеряли на микротвердомере Thixomet SmartDrive при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-8. Для травления шлифов сплавов использовали раствор состава $10 \text{ мл HNO}_3 \text{ конц.} + \text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ – время травления составляло $15\text{--}20 \text{ сек}$. Плотность определяли пикнометрическим методом. В качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Измерение электропроводности проводили обычным компенсационным методом. Используемые образцы имели форму параллелепипеда. Погрешность эксперимента составляла 2,7–3,0 %.

Результаты исследования и их обсуждение

Синтезированные сплавы системы InSe-CaIn₂Se₄ – компактные черного цвета. Сплавы устойчивы по отношению к воздуху и воде. Концентрированные минеральные кислоты (HNO₃, H₂SO₄) и щелочи разлагают их.

Методами физико-химического анализа исследована система InSe-CaIn₂Se₄. Результаты ДТА показали, что все фиксированные термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения, обратимые. На термограммах сплавов системы обнаружены по два эндотермических эффекта соответствующие ликвидусу и солидусу системы.

Микроструктуру сплавов системы InSe – CaIn₂Se₄ изучали после отжига.

МСА сплавов показал, что растворимость компонентов в твердом состоянии на основе InSe – 2 мол. % CaIn₂Se₄, а на основе CaIn₂Se₄ составляет 5,5 мол. % InSe.

Для уточнения границ области твердых растворов на основе CaIn₂Se₄ дополнительно синтезировали сплавы, содержащие 3, 5 10 и 12 мол. % InSe. Сплавы отжигали при 200 и 400 °С в течение 150 ч и закачивали в ледяную воду. Затем на этих сплавах проводили МСА. В результате установлено, что растворимость на основе CaGa₂Se₄ при комнатной температуре составляет 5,5 мол. % GaSe, при 600 °С 20 мол. % InSe (рис. 1).

Для подтверждения результатов ДТА и МСА сплавов системы проводили РФА. На основании экспериментально вычисленных межплоскостных расстояний и интенсивностей линий сравнивали исходные соединения и промежуточные сплавы. Ре-

зультаты РФА показали, что дифрактограммы сплавов системы InSe-CaIn₂Se₄ в пределах 2–94,5 мол. % CaIn₂Se₄ состоят из линий исходных компонентов, что свидетельствует об их двухфазности.

При определении микротвердости сплавов системы InSe-CaIn₂Se₄ получено два ряда значений: на светлой фазе (600–670) МПа, соответствующие α-твердым растворам на основе InSe, на серой фазе (2670–2720) МПа, β-твердым растворам на основе CaIn₂Se₄. Нагрузка для α – и β-твердых растворов составляла 0,05 и 0,10 Н, соответственно.

Для литых образцов выявлен значительный разброс значений микротвердости, который после 240 часового отжига при 700 °С стабилизировался.

Совокупность результатов ДТА, МСА, РФА, значений микротвердости и плотности позволила построить диаграмму состояния системы InSe-CaIn₂Se₄ (рис. 1).

Установлено, что система InSe-CaIn₂Se₄ – квазибинарная, эвтектического типа. Ликвидус системы состоит из двух кривых, соответствующих первичному выделению α и β-твердых растворов, пересекающихся в точке эвтектики при 35 мол. % CaIn₂Se₄ и при температуре 600 °С. Сплавы до 5,5 мол. % InSe ниже линии солидуса кристаллизуются β-фаза, в пределах 2–94,5 мол. % CaIn₂Se₄ ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы (α + β), после этого кристаллизуются однофазные сплавы (β-фаза).

Монокристаллы соединения CaIn₂Se₄ получены методом Бриджмена-Стокбаргера. Этим методом получены монокристаллы соединения CaIn₂Se₄ больших размеров, которые пригодны для измерения физических свойств. На выращенных монокристаллах измеряли электрофизические свойства.

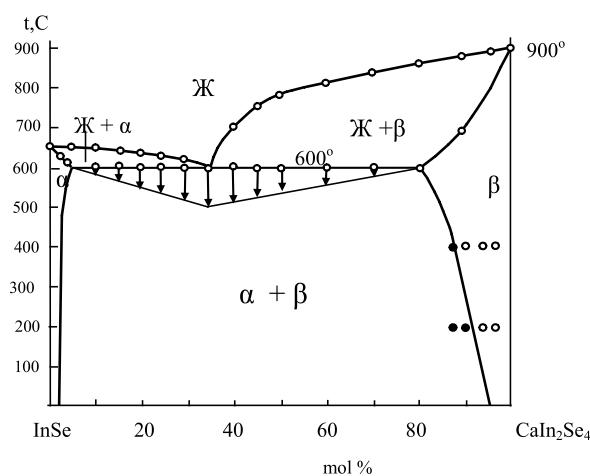
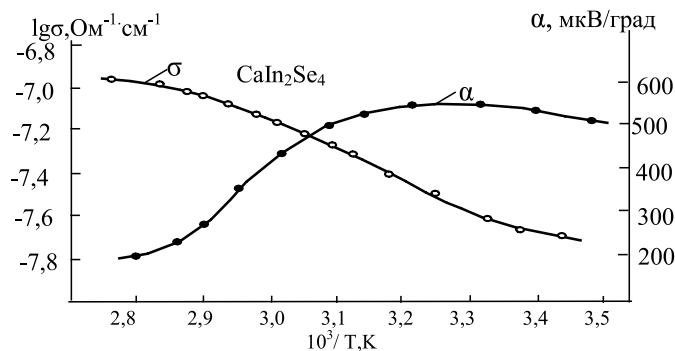
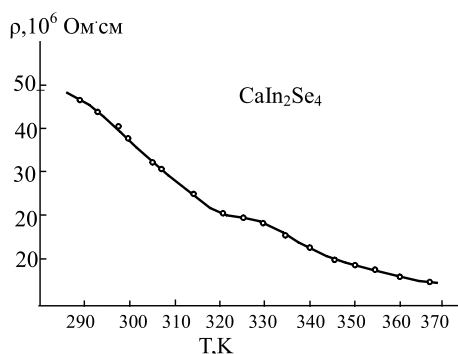


Рис. 1. Диаграмма состояния системы InSe-CaIn₂Se₄, ○ – однофазный область, ● – двухфазный область



a)



б)

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности (σ) (а), термо-э.д.с. (α) (а) и удельные сопротивления (ρ) (б) соединения CaIn_2Se_4

В данной работе приведены результаты исследования электрофизических свойств соединения CaIn_2Se_4 . На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности, термо-э.д.с. и удельные сопротивления соединения CaIn_2Se_4 .

На монокристаллических отожженных образцах соединения CaIn_2Se_4 измерялась электропроводность в интервале температур 20–120 °С. На рис. 2, а приведена кривая температурной зависимости электропроводности CaIn_2Se_4 . Как видно из рис. 2, а с повышением температуры электропроводность CaIn_2Se_4 возрастает экспоненциально, что характерно для полупроводников.

Для соединения CaIn_2Se_4 электропроводность при комнатной температуре и 100 °С составляет соответственно $\sigma = 2,13 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\sigma = 2,03 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

На рис 2, а также приведены температурные зависимости термо-э.д.с. соединения CaIn_2Se_4 . Как видно из рис. 2, а для CaIn_2Se_4 термо-э.д.с. при комнатной температуре составляет $\alpha = 510$ мкВ/град а при 90 °С $\alpha = 215$ мкВ/град.

На рис. 2, б представлена температурная зависимость удельного сопротивления

соединения CaIn_2Se_4 . Удельное сопротивление CaIn_2Se_4 при комнатной температуре составляет соответственно $\rho = 4,7 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и $\rho = 4,9 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Список литературы

1. Guo C., Tang Q., Huang D., Zhang C., Su Q. Influence of co-doping different rare earth ions on CaGa_2S_4 : Eu^{2+} , RE^{3+} (RE = Ln) phosphors. // Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2007. – v. 68. – P. 217–223.
2. Bayramov A., Najafov H., Kato A., Yamazaki M., Fujiki K., Nfzri Md., Iida S. Feasibility of TFEL application of Ce-doped CaGa_2S_4 and SrGa_2S_4 films prepared by flash evaporation method. // Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2003. – v. 64. – P. 1821–1824.
3. Коломиец Б.Т., Рывкин С.М. фотоэлектрические свойства сульфида и селенида индия. // ЖТФ. – 1974. – № 19. – С. 2041–2046.
4. Белоцкий Д.П., Бабюк П.Ф., Демянчук Н.В. Физико-химическое исследование систем In_2Se_3 VI-A2VB3VI. Сб.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы. – Кишинев, 1970. – С. 29–35.
5. Славнова Г.К., Лужная Н.П., Медведева З.С. Новые данные по диаграмме состояния системы In-Se. – Журн. Неорган. химии // 1963. – Т. 8, № 5. – С. 1199–1204.
6. Семилетов С.А. Кристаллография. – 1958. – Т. 35, № 3. – С. 288–302.
7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. – М.: Изд-во «Наука», 1979. – № 399. – С. 8.
8. Ягубов Н.И. Синтез и исследование физико-химических свойств халькогаллатов и халькоиндатов элементов II A подгруппы. Дис.канд. хим.наук. – Баку, 1990. – 189 с.