

УДК 546.24 + 762/19/24

**ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ SE - CRASSE3****<sup>1</sup>Ильяслы Т.М., <sup>2</sup>Гасангулиева Ш.А., <sup>2</sup>Алиев И.И., <sup>3</sup>Шахбазов М.Г.**<sup>1</sup> *Бакинский Государственный Университет e-mail: teymur ilyasli@mail.ru*<sup>2</sup> *Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана e-mail: aliyevimir@rambler.ru*<sup>3</sup> *Азербайджанский Государственный Педагогический Университет*

Методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности сплавов исследован характер взаимодействия в системе Se - CrAsSe<sub>3</sub> и построена диаграмма состояния. Диаграмма состояния разреза Se - CrAsSe<sub>3</sub> является частично квазибинарным сечением тройной системы Cr-As-Se. Твердые растворы на основе исходных компонентов практически не обнаружены.

**Ключевые слова:** квазитройной, солидус, ликвидус, эвтектика, сингония**CHARACTER OF INTERACTION IN THE SYSTEM SE - CRASSE3****<sup>1</sup>Pyasly T.M., <sup>2</sup>Gasangulieva Sh.A., <sup>2</sup>Aliev I.I., <sup>3</sup>Shahbazov M.H.**<sup>1</sup> *Baku State University e-mail: teymur ilyasli@mail.ru*<sup>2</sup> *Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagiev of Azerbaijan of National Academy of Sciences, e-mail: aliyevimir@rambler.ru*<sup>3</sup> *Azerbaijani State Pedagogical University*

By the methods of the physico-chemical analysis differential-thermal, X-ray diffraction, microstructure, and microhardness measurements and density studies the character of the interaction in the Se-CrAsSe<sub>3</sub> system was studied and its phase diagram was built. Phase diagram Se-CrAsSe<sub>3</sub> is a partially quasi-binary section of the Cr-As-Se ternary system. Solid solutions on the basis of the initial components are practically not detected.

**Keywords:** the quasi-threefold, solidus, liquidus, eutectic, system

Последние годы тройные и более сложные системы с участием халькогенидов мышьяка и хрома как полупроводниковый материал широко применяются в электронной технике [6-10].

В литературе о взаимодействии халькогенидов мышьяка и хрома имеются некоторые сведения по тройным системам [1-5]. Система Se - CrAsSe<sub>3</sub> исследуется впервые.

Целью настоящей работы является изучение характера химического взаимодействия в системе Se - CrAsSe<sub>3</sub>, а также выявление новых полупроводниковых фаз.

Соединение CrAsSe<sub>3</sub> плавится инконгруэнтно при 500оС.

Se плавится при 220оС и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: a= 0,436; c= 4,95 Å, пр.гр. D43- P3121, плотность ρ = 4,80 г/см<sup>3</sup>, микротвердость H<sub>ц</sub>= 600 МПа [7].

Материалы и методы исследования

Сплавы системы Se-CrAsSe<sub>3</sub> синтезируются из компонентов Se и CrAsSe<sub>3</sub> в эвакуированных кварцевых ампулах в интервале температур 500-800оС, после чего проводили гомогенизирующий отжиг образцов при 180 °С в течение 350 ч. Сплавы системы Se-CrAsSe<sub>3</sub> исследовались методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также

посредством измерения плотности и микротвердости.

Дифференциальный термический анализ проводился в термографе «Termoskan-2». В качестве эталона использовалось соединение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и скорость нагрева была 10оС/мин.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгенодифрактометре «D2 PHASER». Для исследования были использованы Cu Kα излучение и никелевый (Ni) фильтр. Микроструктурный анализ (МСА) проводился на металлографическом микроскопе «МИМ-8». Для выявления фазовых границ в качестве травителя был использован раствор следующего состава: 10 мл конц. HNO<sub>3</sub> + 5г H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Микротвердость сплавов измеряли с помощью микротвердомера «ПМТ-3». Для каждой фазы определяли зависимость микротвердости от состава. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

**Результаты исследования и их обсуждение**

Сплавы системы Se-CrAsSe<sub>3</sub> получают компактным слитком темно-серого цвета. Учитывая перитектический характер образования CrAsSe<sub>3</sub>, с целью достижения полноты реакции соединение CrAsSe<sub>3</sub> от-

жигали ниже температуры перитектики (450оС). Все образцы системы Se-CrAsSe3 устойчивы по отношению к воздуху, органическим растворителями и минеральным кислотам. Сильные минеральные кислоты (HNO3, H2SO4) и щелочи (NaOH, KOH) разлагают их. После гомогенизации сплавы исследовались методами физико-химического анализа.

Результаты ДТА показали, что все фиксированные термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения обратимы. На термограммах сплавов системы обнаружено по три эндотермических эффекта.

МСА сплавов системы Se-CrAsSe3 показывает, что ниже линии солидуса все сплавы двухфазные.

С целью подтверждение результатов ДТА и МСА проводили рентгенофазовой анализ.

Результаты РФА показали, что на дифрактограмме дифракционные максимумы и межплоскостные расстояния промежуточных фаз соответствуют дифракционным линиям исходных компонентов. Полученные результаты указывают, что система Se-CrAsSe3 является частично квазибинарным сечением тройной системы Cr-As-Se.

Совокупность результатов ДТА, МСА, РФА, значений микротвердости и плотности позволили построить Т-х фазовую диаграмму системы Se-CrAsSe3 (рис. 1).

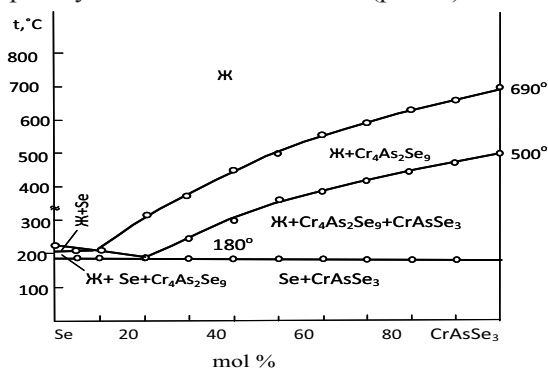


Рис.1. Диаграмма состояния системы Se-CrAsSe3.

Некоторые физико-химические данные сплавов системы Se-CrAsSe3 приведены в табл.1. Как видно из табл.1, для литых сплавов системы Se-CrAsSe3 различаются два ряда значений микротвердости (табл.1).

Из них первый 600 МПа соответствует микротвердости селена Se, а значение 1890-1900 МПа соответствует микротвердости соединения CrAsSe3.

Ликвидус системы Se-CrAsSe3 состоит из двух ветвей первичной кристаллизации: Se и Cr4As2Se9. В интервале концентраций

10-100 мол. % CrAsSe3 по линии ликвидуса происходит первичная кристаллизация соединения Cr4As2Se9.

В пределах концентраций 0-20 мол. % CrAsSe3 из жидкости первично выделяется CrAsSe3, в интервале 20-100 мол. % CrAsSe3 из жидкости выделяется Cr4As2Se9.

Соединение CrAsSe3 выше температуры 500оС разлагается и образуются двухфазные области (Ж+ Cr4As2Se9). Далее происходит вторичная кристаллизация и в интервале концентрации 0-20 и 20-100 мол. % CrAsSe3 соответственно образуются трехфазные области (Ж+Se+ Cr4As2Se9) и (Ж+ Cr4As2Se9+CrAsSe3).

В интервале концентраций 0-100 мол. % CrAsSe3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы (Se+CrAsSe3).

На рис.1 представлена микроструктура сплавов системы Se-CrAsSe3, содержащих 20, 50 и 70 мол. % CrAsSe3. Как видно из рис.1 а,б, сплавы системы двухфазные. Сплава содержащие 70 мол. % CrAsSe3 после закалки в ледяной воде при 400оС представлены на рис.1в. Это микроструктура сплавов соответствует трехфазной области (Ж+Cr4As2Se9+CrAsSe3) (Светлая, светлая и черная фаза).

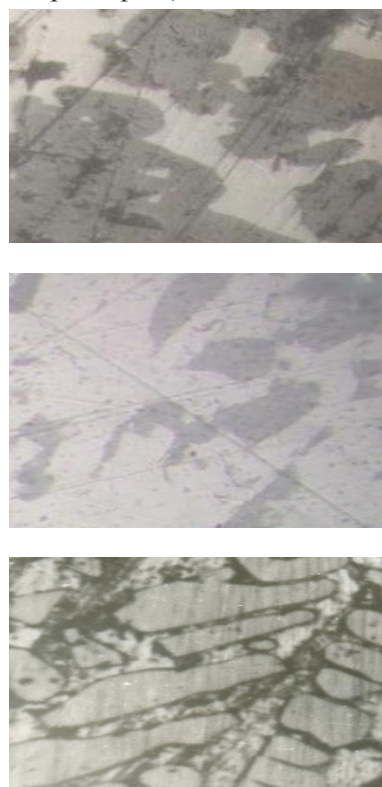


Рис.1. Микроструктура сплавов системы Se-CrAsSe3  
1 а - 20 мол. % CrAsSe3 ; 1 б - 50 мол. % CrAsSe3; 1 в - 70 мол. % CrAsSe3.

Таблица 1

Результаты ДТА, измерения микротвердости  
и определения плотности сплавов системы Se-CrAsSe<sub>3</sub>

Состав, мол. %		Термические эффекты нагревания, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость фаз, МПа	
Se	CrAsSe <sub>3</sub>			Se P=0,10 Н	CrAsSe <sub>3</sub> P=0,15 Н
100	0,0	220	4,80	600	-
95	5,0	180,210	4,83	600	-
90	10	180,210	4,85	600	-
80	20	180,320	4,90	600	-
70	30	180,250,365	4,96	-	189
60	40	180,300,450	5,15	-	189
50	50	180,360,500	5,30	-	190
40	60	180,380,550	5,52	-	190
30	30	180,420,590	5,60	-	190
20	80	180,445,630	5,75	-	190
10	90	180,470,655	5,70	-	190
0,0	100	500,690	5,82	-	190

### Список литературы

1. Ильяслы Т.М., Гасангулиева Ш.А., Велиев Дж.А. Фазовые равновесия и стеклообразование в системе AsSe-MnSe // Неорганические материалы. 2011. т. 47. № 7. с.784-787.

2. Алиев И.И., Гасангулиева Ш.А., Ильяслы Т.М., Новрузова Ф.А. Синтез и исследование системы AsSe-MnAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // XV Международной научно-технической конф. «Научно-технические технологии-2014. МГУ. 22-26 сентября. с. 206.

3. Ильяслы Т.М., Алиев И.И., Гасангулиева Ш.А. Стеклообразование в тройной системе Cr-As-Se // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Пермском ГУ 5-9 июля 2010.с. 178.

4. Ильяслы Т.М., Гасангулиева Ш.А., Алиев И.И. Синтез и исследование системы MnAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> – MnSe<sub>2</sub> // VI Всероссийской конференции « Физико-химические процессы в конденсированных средах на межфазных границах » ФА-ГРАН-2012. 15-18 октября . Воронежском ГУ. с. 329-330.

5. Ильяслы Т.М., Гасангулиева Ш.А., Исаков Р.Г. Фазаобразование в системе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> X Международное

Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Сборник трудов. Самара . 1-5 июля 2013. с. 272-274.

6. Коломиец Б.Т. Стеклообразные полупроводники. Л., 1963. 39 с.; библиогр.4 с. (Ленингр.обл.отд. общества«Знание» РСФСР, ЛДТИ, сер. Полупроводники, вып.3 ).

7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Изд-во. « Наука » 1979. 399 с.

8. Хворостенко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии „Физические и химические свойства твердого тела,,. Москва. 1972. 92 с.

9. Rader O., Pampuch C., Shikin A. M., Gudat W., Okabayashi J., Mizokawa T., Fujimori A., Hayashi T., Tanaka M., Tanaka A., Kimura A.. Resonant photoemission of Ga1-xMnxAs at the Mn Ledge // Phys. Rev. 2004. B. 69. 075202 – Published 6 February

10. Sadowski J., Domagała J. Z., Mathieu R., Kovács A., Kasama T., Dunin-Borkowski R. E., and Dietl T. Formation process and superparamagnetic properties of (Mn,Ga)As nanocrystals in GaAs fabricated by annealing of (Ga,Mn)As layers with low Mn content //Phys. Rev. 2011. B. 84. p. 245-306