

УДК 546.1

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ As_2Te_3 - In_2Te_3

¹Алиев И.И., ²Ахмедова Дж.А., ³Шафагатова Г.Г.

¹Институт катализа и неорганической химии имени М.Ф. Нагиева Национальной АН
Азербайджана, Баку, e-mail: aliyevimir@rambler.ru;

²Адыяманский государственный университет, факультет искусств и наук,
Турция, e-mail: cahmedova@adiyaman.edu.tr;

³Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

Исследование характера взаимодействия в системе As_2Te_3 - In_2Te_3 проведено методами физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности, и построена фазовая диаграмма. Выявлено, что система As_2Te_3 - In_2Te_3 является квазибинарной эвтектического типа. В системе As_2Te_3 - In_2Te_3 в соотношении компонентов 1:1 образуется одно новое химическое соединение состава $InAsTe_3$. Соединение $InAsTe_3$ образуется по перитектической реакции при 395 °С, $L + In_2Te_3 \leftrightarrow InAsTe_3$. Для подтверждения существования соединения $InAsTe_3$ проводили рентгенофазовый анализ сплавов, содержащих 30, 50 и 70 мол. % In_2Te_3 . На дифрактограммах расположение межплоскостных расстояний и величина интенсивностей дифракционных максимумов новой фазы отличаются от таковых исходных компонентов. На основе исходных компонентов обнаружены ограниченные области твердых растворов, которые на основе As_2Te_3 составляют 3 мол. % In_2Te_3 , а на основе In_2Te_3 – 5 моль. % As_2Te_3 . Ликвидус системы As_2Te_3 - In_2Te_3 ограничивается кривыми моновариантных равновесий γ -фазы $InAsTe_3$ и α -фазы. γ -фазы и $InAsTe_3$, которые между собой образуют эвтектику, состав которой отвечает 15 мол. % In_2Te_3 и температура 265 °С. В области концентраций 3–50 мол. % In_2Te_3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\gamma + InAsTe_3$), а в области 50–95 мол. % In_2Te_3 – ($\alpha + InAsTe_3$).

Ключевые слова: фаза, система, квазибинарный, сингония, солидус, ликвидус

PHASE EQUILIBRIA IN THE As_2Te_3 - In_2Te_3 SYSTEM

¹Aliev I.I., ²Ahmedova C.A., ³Shafagatova G.G.

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagiyev of the National Academy
of Sciences of Azerbaijan, Baku, e-mail: aliyevimir@rambler.ru;

²Adiyaman State University, Faculty of Arts and Sciences, Chemistry Department,
Turkey, e-mail: cahmedova@adiyaman.edu.tr;

³Azerbaijan State Pedagogical University, Baku

The characterization of the interaction in the As_2Te_3 - In_2Te_3 system has been carried out using the methods of physicochemical analysis of DTA, XRD, MSA, as well as microhardness and density measurements, and a phase diagram was constructed. It is revealed that the As_2Te_3 - In_2Te_3 system is of quasi-binary eutectic type. In the As_2Te_3 - In_2Te_3 system, in the ratio of 1: 1 components, one new chemical compound of the $InAsTe_3$ composition is formed. The $InAsTe_3$ compound is formed by the peritectic reaction at 395 °С, $L + In_2Te_3 \leftrightarrow InAsTe_3$. To confirm the compound $InAsTe_3$, x-ray phase analysis of alloys containing 30, 50, and 70 moles was performed. % In_2Te_3 . On diffractograms, the arrangement of the interplanar distances and the intensity of the diffraction maxima of the new phase differ from those of the original components. Based on the initial components, limited regions of solid solutions were found, which, on the basis of As_2Te_3 , make up 3 mol. % In_2Te_3 , and on the basis of In_2Te_3 -5 mol. % As_2Te_3 . The liquidus of the As_2Te_3 - In_2Te_3 system is limited by the monovariant equilibrium curves of the $InAsTe_3$ γ -phase and α -phase. The γ -phases and $InAsTe_3$, between themselves form a eutectic, the composition of which corresponds to 15 mol. % In_2Te_3 and temperatures of 265 °С. In the concentration range of 3-50 mol. % In_2Te_3 below the solidus line, two-phase alloys ($\gamma + InAsTe_3$) crystallize, and in the region of 50-95 mol. % In_2Te_3 – ($\alpha + InAsTe_3$).

Keywords: phases, system, quasi-binary, syngony, solidus, liquidus

Системы As_2X_3 - In_2X_3 ($X=S, Se, Te$) относятся к системам, содержащим халькогениды и являются полупроводниками. Их исследование представляет практический интерес, поскольку в рассматриваемых системах образуется ряд фаз, которые служат основой для создания материалов электронной промышленности. Халькогениды мышьяка и сплавы на их основе являются фоточувствительными материалами и используются в ИК-оптике, цветном телевидении и ячейках памяти [1–3].

Сесквихалькогениды сульфиды, селениды и теллуриды индия и твердые растворы

на их основе широко применяются как фоточувствительные и термоэлектрические материалы, которые применяются в электронной технике [4, 5]. Поэтому выявление характера фазового равновесия при взаимодействии As_2Te_3 и In_2Te_3 представляется актуальным.

Целью настоящей работы является изучение характера химического взаимодействия в системе As_2Se_3 - In_2Te_3 , а также определение новых фаз и твердых растворов полупроводниковых свойств.

В литературе исследованы многокомпонентные системы с участием халькогенидов мышьяка [6–8].

В настоящей работе приводятся результаты исследования системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ изучения некоторых физико-химических свойств обнаруженных новых фаз. Характеристики исходных компонентов исследуемой системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ приведены ниже.

Соединение As_2Te_3 плавится по дистектической реакции при $381^\circ C$ и кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/m$) с параметрами решетки: $a = 14,339$; $b = 4,006$; $c = 9,873$ Å, $\beta = 95^\circ$ [9]. Плотность и микротвердость этого соединения равны $\rho = 5,40$ г/см³ и $H_u = 860$ МПа.

Теллурид индия In_2Te_3 обладает двумя полиморфными модификациями: высокотемпературная β -модификация плавится конгруэнтно при $667^\circ C$ (плотность $5,79$ г/см³), а низкотемпературная α -модификация плавится при $617^\circ C$ (плотность $5,73$ г/см³). α -фаза кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки: $a = 18,50$ Å [10].

Материалы и методы исследования

Синтез сплавов системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ проводился путем непосредственного взаимодействия стехиометрических количеств составляющих компонентов в кварцевых ампулах в вакууме $0,1333$ Па. Максимальная температура при этом составляла $1000^\circ C$. С целью достижения равновесного состояния синтезированных сплавов их отжигали при температуре 260 и $390^\circ C$ в течение 650 ч.

Диаграмму состояния системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ построили в результате исследования методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости и плотности.

ДТА сплавов проводили на приборе TERMOSKAN-2 со скоростью нагрева 10 град/мин. Микроструктуру исследовали с помощью микроскопа МИМ-8 на предварительно отшлифованных и полированных пастой ГОИ образцах. Травителем для выявления микроструктуры служила смесь $HNO_3:H_2O_2=2:1$, время травления составляло примерно 20 с.

РФА осуществляли на рентгеновском дифрактометре модели D2 PHASER с $SiKa$ -излучением и никелевым фильтром. Образцы для съемки готовили прессованием порошка исследуемого вещества в держателе из слюды. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Для сплавов, богатых In_2Te_3 , применялась нагрузка в 15 г, а для остальных сплавов нагрузка составляла 10 г. Плотность полученных сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, в качестве рабочей жидкости был использован толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные сплавы системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ компактные, от серебристо-серого до черного цвета. Исследованы устойчивости сплавов системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ по отношению к воде, воздуху и органическим растворителям, растворяется в минеральных кислотах и щелочах. Некоторые физико-химические данные сплавов системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ представлены в таблице.

Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы $As_2Te_3-In_2Te_3$

Состав мол %		Термические эффекты нагрева, $^\circ C$	Плотность 10^3 кг/м ³	Микротвердость фаз, МПа		
As_2Te_3	In_2Te_3			γ	$InAsTe_3$	α
				P = 0,10H		P = 0,15H
100	0,0	381	6,25	650	—	—
99	1,0	380	6,22	660		
97	3,0	330,377	6,12	710	—	—
95	5,0	300,370	6,00	710	—	—
90	10	265,330	5,95	710	—	—
85	15	265	5,80	эвт.	эвт.	—
80	20	265,320	5,75	—	—	—
70	30	265,380	5,66	—	770	—
60	40	265,395,460	5,60	—	770	—
55	45	265,395,490	5,57	—	760	—
50	50	395,525	5,59	—	730	—
45	55	350,395,550	5,60	—	750	—
40	60	350,395,575	5,63	—	750	1600
30	70	350,395,600	5,66	—	760	1600
25	75	350,395,610	5,67	—	760	1600
20	80	350,440,625	5,68	—	760	1600
10	90	350,500,550,645	5,69	—	—	1600
5,0	95	465,570,600,660	5,70	—	—	1650
3,0	97	525,590,665	5,71	—	—	1650
0,0	100	617,667	5,73	—	—	1660

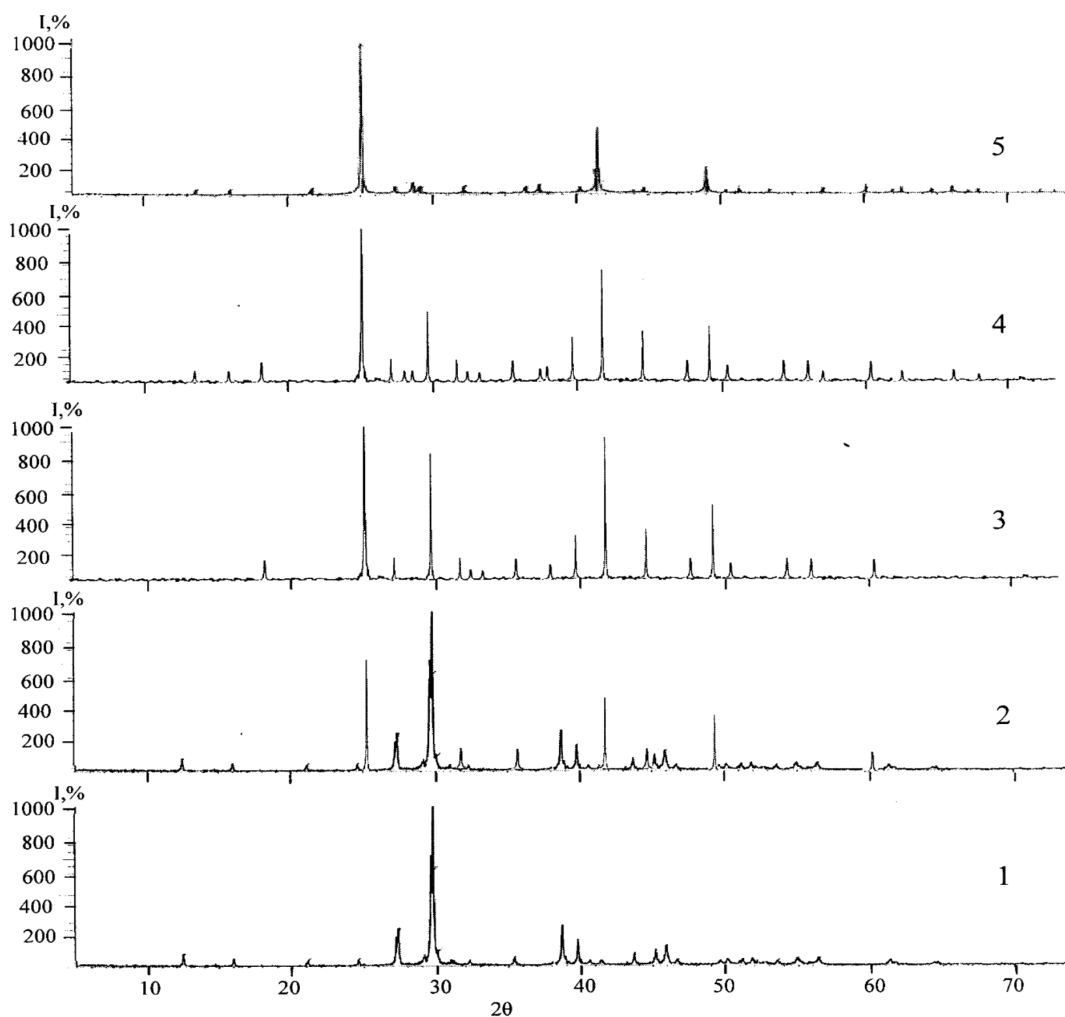


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы $As_2Te_3-In_2Te_3$: 1 – As_2Te_3 , 2 – 30, 3 – 50 ($InAsTe_3$), 4 – 70, 5 – 100 мол. % In_2Te_3

ДТА сплавов системы показал, что на термограммах сплавов системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ обнаружены два или три термических эффекта.

МСА сплавов системы изучали после равновесного состояния. Для выявления границ фаз использовали травитель: состав 10 мл $HNO_3 + 5$ мл $H_2O_2=1:1$. В результате изучения микроструктуры сплавов системы установлено, что кроме сплавов из области концентраций 0–3 мол. % и 95–100 мол. % In_2Te_3 и 50 мол. % In_2Te_3 все сплавы двухфазные.

На основе исходных компонентов обнаружены ограниченные области твердых растворов, которые на основе As_2Te_3 составляют 3 мол. % In_2Te_3 , а на основе In_2Te_3 – 5 моль. % As_2Te_3 .

Для уточнения границы области твердых растворов на основе In_2Te_3 синтезировали сплавы, содержащие 3, 5, 7 и 10 мол. %

In_2Te_3 . Указанные сплавы отжигали в течение 520 ч, при температурах 100, 200 и 300 °С и закаляли в ледяную воду.

В результате микроструктурного анализа выявлено, что растворимость на основе In_2Te_3 при комнатной температуре доходит до 5 мол. % As_2Te_3 , а растворимость на основе In_2Te_3 при эвтектической температуре простирается до 10 мол. % As_2Te_3 .

Результаты измерения микротвердости и плотности приведены в таблице. Как видно из таблицы, для γ -фазы микротвердость составляет 650–710 МПа, а для соединения $InAsTe_3$ микротвердость составляет 730–770 МПа. Для α -фазы твердые растворы на основе In_2Te_3 соответствуют 1660–1710 МПа. Для подтверждения результатов ДТА, МСА проводили РФА. РФА сплавов подтверждает представленный вид диаграммы состояния.

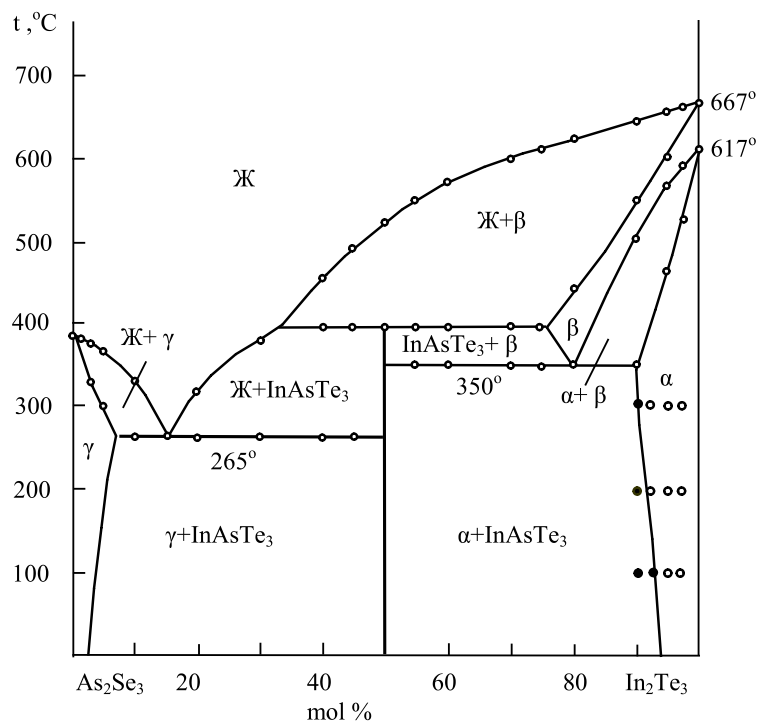


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $As_2Te_3-In_2Te_3$

Для подтверждения существования соединения $InAsTe_3$ проводили рентгенофазовый анализ сплавов содержащих 30, 50 и 70 мол. % In_2Te_3 . Установлено, что дифракционные максимумы и межплоскостные расстояния, обнаруженные на дифрактограммах 50 мол. % In_2Te_3 , отличаются от дифракционных максимумов исходных соединений (рис. 1). На дифрактограммах сплавов, содержащих 30 и 70 мол. % In_2Te_3 , присутствуют линии исходных соединений и новой фазы $InAsTe_3$.

Полученные результаты подтверждают, что кроме сплава 50 мол. % In_2Te_3 , остальные сплавы двухфазные.

На основании физико-химического анализа построили диаграмму состояния системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ (рис. 2). Диаграмма состояния системы характеризуется наличием одного химического соединения $InAsTe_3$. Соединение $InAsTe_3$ образуется по перитектической реакции при $395^\circ C$, $Ж + In_2Te_3 \leftrightarrow InAsTe_3$.

Ликвидус системы $As_2Te_3-In_2Te_3$ ограничивается кривыми моновариантных равновесий γ -фазы, $InAsTe_3$ и α -фазы. γ -фазы и $InAsTe_3$ которые между собой образуются эвтектику, состав которой отвечает 15 мол. % In_2Te_3 и температура $265^\circ C$. В области концентраций 3–50 мол. % In_2Te_3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы $\gamma + InAsTe_3$, а в области 50–95 мол. % In_2Te_3 – $\alpha + InAsTe_3$. В ин-

тервале концентраций 0–3 мол. % In_2Te_3 представляет собой однофазные сплавы, а в пределах 3–95 мол. % In_2Te_3 ниже линии солидуса сплавы представляют собой двух фаз ($\gamma + InAsTe_3$) и ($\alpha + InAsTe_3$).

Заключение

С целью выяснения химического взаимодействия между $As_2Te_3-In_2Te_3$ в широком интервале концентраций исследована система $As_2Te_3-In_2Te_3$.

Установлено, что система $As_2Te_3-In_2Te_3$ является квазибинарной эвтектического типа. В системе при соотношении компонентов 1:1 по перитектической реакции $Ж + In_2Te_3 \leftrightarrow InAsTe_3$ при $395^\circ C$ образуется одно новое химическое соединение состава $InAsTe_3$.

Результаты МСА показали наличие ограниченных областей твердых растворов на основе исходных компонентов, которые на основе As_2Te_3 составляют 3 мол. % In_2Te_3 , а на основе In_2Te_3 – 5 моль. % As_2Te_3 .

Выявлено, что в интервале концентраций 0–15 моль. % In_2Te_3 из жидкости кристаллизуются γ -фазы, т.е. твердые растворы на основе As_2Te_3 . γ -фаза и $InAsTe_3$ между собой образуют эвтектику с координатами 15 мол. % In_2Te_3 и $265^\circ C$. В системе $As_2Te_3-In_2Te_3$ ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\gamma + InAsTe_3$) и ($\alpha + InAsTe_3$).

Список литературы

1. Kavetskyya T., Borcs B.J., Sangwal K. Study of indentation microhardness of bismuth-doped As_2Se_3 glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Irapid communication*. 2011. Vol. 5. No. 7. July. P. 755–760.
2. Kassem M., Le Coq D., Fourmentina M., Hindlea F., Bokovaa M., Cuisseta A., Masselina P., Bychkova E. Synthesis and properties of new CdSe-AgI- As_2Se_3 chalcogenide glasses. *Materials Research Bulletin*, 2011. Vol. 46. Issue 2, February P. 210–215.
3. Bhawana Dabas, Sinha R.K. Dispersion Properties of Chalcogenide As_2Se_3 Glass Photonic Crystal Fiber. ICOP 2009-International Conference on Optics and Photonics Chandigarh, India, 30 Oct.-1 Nov.2009. P. 386–388.
4. Катеринчук В.М., Ковалюк З.Д. Морфология поверхности и электрическое сопротивление пленки окисла на InSe // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 449–453.
5. Петрусевич В.А., Сергеева В.М. Оптические и фотоэлектрические свойства In_2Te_3 // ФТТ. 1960. № 2. С. 2858–2862.
6. Babanly M., Muradova G., Ilyasly T., Babanly D.M. Solid-phase equilibria and thermodynamic properties of the $Tl_2Se-As_2Se_3-Se$ system. *J. Inorg. Chem.* 2012. v. 57. P. 270–273.
7. Магаммедрагимова Р.С., Алиев И.И., Алиев О.М., Асадов М.М. Экспериментальное исследование и термодинамическая оценка $As_2S_3-As_2Se_3-InSe$. // Актуальные проблемы Физики Твёрдого тела: сборник докладов VIII Международной научной конференции (24–28 сентября 2018 г.). В 3-х т. Минск, 2018. Т. 1. С. 79.
8. Худиева А.Г., Ильяслы Т.М., Аббасова Р.Ф., Исмаилов З.И., Алиев И.И. Исследование тройной системы по различным разрезам // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 4–5. С. 902–904.
9. Хворестанко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии «Физические и химические свойства твёрдого тела». М., 1972. 92 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3т: Т. 3 / Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. 872 с.