

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ГРАНИЦА ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ  
Tm–As–S И Tm–As–Se© 2023 г. Т. М. Ильяслы<sup>1</sup>, Г. Г. Гахраманова<sup>1</sup>, З. И. Исмаилов<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, 1148 Азербайджан

\*e-mail: zakir-51@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

На основании данных, полученных комплексными методами физико-химического анализа по исследованию различных разрезов тройных систем Tm–As–S(Se) и используя литературные данные, определена граница области стеклообразования системы Tm–As–S и Tm–As–Se. Установлено, что при скорости охлаждения 10°С/мин в системе Tm–As–S область стеклообразования стекла системы составляет 33 ат. % от общей площади треугольника, а при скорости охлаждения 10<sup>2</sup>°С/мин 51 ат. % от общей площади треугольника. В системе Tm–As–Se при указанных режимах охлаждения область стекла составляет 35 и 54 ат. % соответственно.

**Ключевые слова:** синтез, стекло, температура, сплав, система, полупроводник**DOI:** 10.31857/S0132665122100031, **EDN:** NOTPOQ

## ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные полупроводниковые стекла являются перспективными материалами для электронной техники [1–6]. Наиболее характерными представителями этого класса соединений являются трисульфид (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и триселенид (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) мышьяка, а также стеклообразные вещества на основе этих стеклообразующих соединений.

Стеклообразные материалы принадлежат к большой группе неорганических материалов, имеющих все большее значение в современной электронной промышленности. Разработка новых методов синтеза многофункциональных веществ высокой чистоты – важнейшая проблема современной неорганической химии. К этим веществам относятся халькогениды р-элементов III–V группы Периодической Системы, обладающие полупроводниковыми свойствами [7–9].

Комплексные исследования физических и физико-химических свойств новых халькогенидных стеклообразных полупроводников, связанные с поиском материалов с повышенной электро- и фотопроводимостью, вызывают практический интерес.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза сплавов использовали элементы следующей чистоты As-B5, Tm-A-1, сера марки “о. с. ч.” для анализа и селен марки В-4.

Синтез исходных двойных и тройных сплавов проводили прямым ампульным методом ступенчато, во вращающихся печах. Сначала температуру печи поднимали до 450°С. При этой температуре металлы интенсивно взаимодействуют с халькогенами. Для сплавления сплавов температуру печи поднимали до 900–1000°С, далее выдержи-

**Таблица 1.** Стеклообразование по разрезам тройной системы Tm–As–S

Разрезы	Область стеклообразования со скоростью охлаждения		Результаты МСА
	10°C/мин.	10 <sup>2</sup> °C/мин.	
AsS–Tm	3 ат. %	5 ат. %	Стекло мутная фаза
AsS–TmS	7 ат. %	10 ат. %	Мутная фаза
AsS–Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5 ат. %	7 ат. %	Мутная фаза
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> –Tm	5 ат. %	9 ат. %	Мутная фаза
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> –TmS	3 ат. %	5 ат. %	Мутная фаза
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> –Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4 ат. %	7 ат. %	Мутная фаза
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> –TmS	6 ат. %	8 ат. %	Мутная фаза

**Таблица 2.** Стеклообразование по разрезам тройной системы Tm–As–Se

Разрезы	Область стеклообразования со скоростью охлаждения		Результаты МСА
	10°C/мин.	10 <sup>2</sup> °C/мин.	
AsSe–Tm	4 ат. %	7 ат. %	Мутная фаза
AsSe–TmSe	5 ат. %	9 ат. %	Мутная фаза
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> –Tm	7 ат. %	10 ат. %	Мутная фаза
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> –TmSe	9 ат. %	12 ат. %	Мутная фаза
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> –Tm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	10 ат. %	16 ат. %	Мутная фаза

вая 2 ч. эту температуру, сплавы охлаждали со скоростью 10°C/мин и 10<sup>2</sup>°C/мин до комнатной температуры. Стекла систем с участием серы получены в компактном виде рубинового цвета, а сплавы с участием селена серовато-черного цвета. Сплавы исследовали методами ДТА, РФА, измерением микротвердости и определением плотности. При этом ДТА сплавов проводили на пирометре НТР-73 и Термоскан-2, РФА-осуществляли на дифрактометре фирмы “Bruker” марки D8 Advance (на CuK<sub>2</sub>-излучение). Для исследования МСА использовали микроскоп марки МИМ-7, МИМ-8, микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе приводятся результаты исследования полученных методами физико-химического анализа разрезов As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Tm, AsS–Tm, AsS–TmS, AsS–Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TmS–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и сплавов на основе стеклообразующих соединений AsS, AsSe, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Для исследования подобных разрезов тройной системы Tm–As–Se были использованы и литературные данные некоторых тройных систем [9–15].

После установления области стеклообразования исследовали некоторые макроскопические свойства, т.е. температуру стеклования ( $T_g$ ), температуру кристаллизации ( $T_k$ ), микротвердость ( $H_{\mu}$ ) и плотность ( $d$ ) полученных стекол.

Область стеклообразования по разрезам в сульфидных и селенидных системах приводятся в табл. 1, 2.

По результатам данных, полученных при исследовании разрезов указанных в табл. 1, 2 установлена граница области стеклообразования тройной системы Tm–As–S (рис. 1).

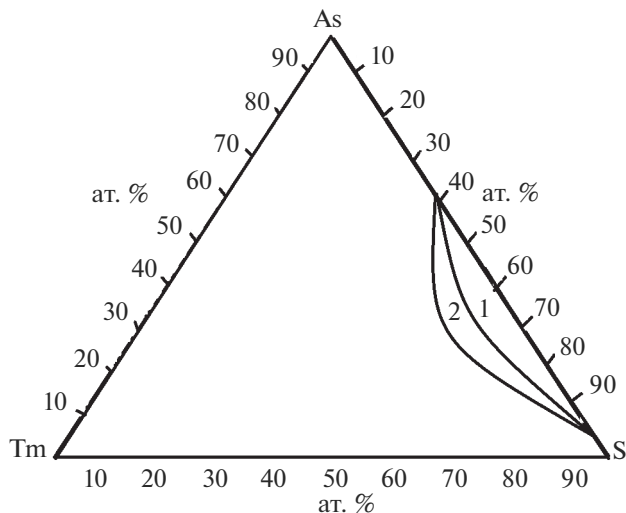


Рис. 1. Область стеклования в системе Tm–As–S: 1 –  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 2 –  $v = 10^{2^\circ}\text{C}/\text{мин}$

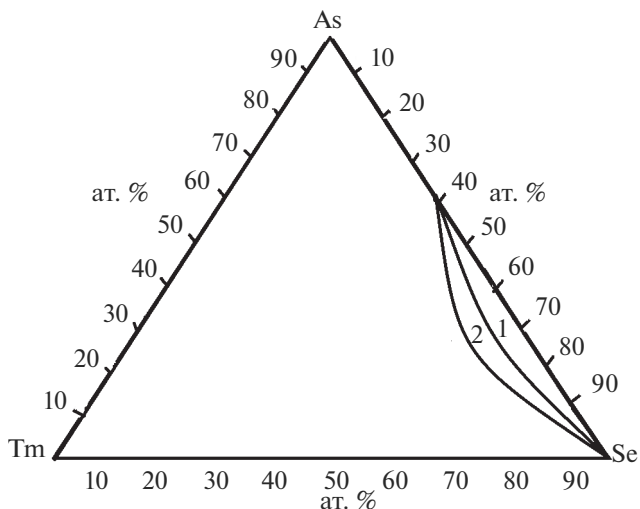


Рис. 2. Область стеклования системы Tm–As–Se: 1 –  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 2 –  $v = 10^{2^\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

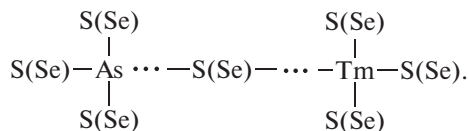
Рассчитано, что область стекла при скорости охлаждения  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , составляет 33 ат. % от общей площади треугольника, а при  $v = 10^{2^\circ}\text{C}/\text{мин}$ , 51 ат. % от общей площади треугольника.

На основании полученных данных при исследовании разрезов AsSe–Tm, As–TmSe, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Tm, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–TmSe, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Tm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> системы Tm–As–Se очерчены границы области стеклования в тройной системе (рис. 2).

Определена граница области стеклообразования в тройной системе Tm–As–Se и установлено, что область стекла составляет 35 и 54 ат. % от общей площади треугольника Tm–As–Se при  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и  $v = 10^{20}\text{C}/\text{мин}$  соответственно.

Судя по результатам исследования установлено, что область стеклообразования в селенидных системах шире, чем в сульфидных системах; а также зависит от скорости охлаждения, т.е. увеличение скорости охлаждения увеличивает область стеклообразования (рис. 1, 2)

По значениям макроскопических свойств  $T_g$ ,  $d$ ,  $H_\mu$  установлено, что значения плотности, температура стеклования и микротвердости увеличивается. Этот факт говорит о том, что в стеклах образуются новые структурные единицы следующего состава



Таким образом, выявлено, что в стеклах кроме структурных единиц  $\text{AsX}_{3/2}$ , X-(S,Se), участвует и вышеуказанная сложная структурная единица.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дембовский С.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 380 с.
2. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. ЛГУ. 1983. 263 с.
3. Цэндин К.Д. Электронные явления в стеклообразных полупроводниках. М.: Наука, 1996. 486 с.
4. Козюхин С.А., Файрушин А.Р., Воронков Э.Н. Свойства аморфных пленок халькогенидов мышьяка, модифицированных комплексными соединениями редкоземельных элементов // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39(8). С. 1012–2016.
5. Фатуллаева Г.М., Бахтиярлы И.Б., Керимли О.Ш. Физико-химические исследования стеклообразования в системе  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ . // Журн. Учен. Записки. 2017. № 2. С. 102–106.
6. Худиева А.Г., Ильяслы Т.М., Исмаилов З.И. Исследование тройной системы Nd–As–S по различному разрезом // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 4(5). С. 902–905.
7. Mochalov L., Logunov A., Zelentsov S., Kudryashov M., Nezhdanov A., Gogova D., Mashin A.A Novel method for synthesis of arsenic sulfide films employing conversion of arsenic monosulfide in a plasma discharge // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 264–271.
8. Ильяслы Т.М., Гахраманова Г.Г., Исмаилов З.И. // Стеклообразование в тройной системе Tm–As–S // East European Scientific J. 2018. № 3(2). С. 60–64.
9. Zakery A., Elliott S. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review // J. Non-Crystalline Solids. 2003. № 1–3(330). P. 1–12.
10. Plyasly T.M., Gahramanova G.H., Abbasova R.F., Veysova S.M., Ismailov Z.I. Investigation of the electrical properties of glasses of Tm–As–S and Tm–As–Se systems // Neü materials, Compounds and Applications. Baku: 2021. V. 5. № 3. P. 227–234.
11. Ильяслы Т.М., Гахраманова Г.Г., Наджафоглы Г. Кристаллизация стекло на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  с участием Tm методом ДТА // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2019. Т. 3(60). С. 44–46.
12. Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Байрамова У.Р., Мамедова Л.М., Кахраманова Г.Г. Квазибинарные разрезы  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-TmS}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$  тройной системы Tm–As–S // Межд-ный журн. прекд. и фунда-ных иссл-ный. 2017. № 8. Ч. 1. С. 40–44.
13. Ильяслы Т.М., Худиева А.Г., Исмаилов З.И. Стеклообразования и свойства стекол на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  с участием Ду и его сульфидов // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2019. Т. 3(60). С. 62–66.
14. Ashok U., Monali V., Yogesh S. Synthesis of Nanostructured  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films by chemical Route: Effect of complexing agent // International Conference: Benchmarks in Engineering Science and Technology ICBEST, -7-8 September, 2012. P. 15–17.
15. Ильяслы Т.М., Гасанова Д.Т., Исмаилов З.И. Исследование области стеклообразования по разрезам  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-HoS}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ho}_2\text{S}_3$  // Восточно Европейский журн. 2021. Т. 2(66). С. 72–77.
16. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. М.: Наука, 1984. 176 с.