

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.19:546.682.23

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ As_2Se_3-InSe

© 2019 г. И. И. Алиев¹, *, Р. С. Магаммедрагимова¹, О. М. Алиев¹, К. Н. Бабанлы¹

¹Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ1143 Азербайджан

*e-mail: aliyevimir@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.06.2018 г.

После доработки 17.09.2018 г.

Принята к публикации 01.10.2018 г.

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА), а также определением микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в системе As_2Se_3-InSe и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что система является квазибинарным сечением тройной системы $In-As-Se$ и характеризуется образованием двух тройных селенидов состава $InAs_2Se_4$ и $In_3As_2Se_6$, плавящихся без разложения при 775 и 810°C соответственно. Координаты эвтектических точек: 13 мол. % $InSe$ и 315°C, 80 мол. % $InSe$ и 675°C, 85 мол. % $InSe$ и 535°C. Область стеклообразования на основе селенида мышьяка составляет 20 мол. % $InSe$, а стеклокристаллическая область простирается до 35 мол. % $InSe$. Растворимость на основе As_2Se_3 и $InSe$ ограничена и составляет 5 и 3 мол. % соответственно. По данным рентгенофазового анализа, соединения $InAs_2Se_4$ и $In_3As_2Se_6$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 9.44$, $c = 8.73$ Å, $V = 785.6$ Å³, $Z = 4$ и $a = 9.42$, $c = 8.77$ Å, $Z = 3$ соответственно.

Ключевые слова: синтез, фазовое равновесие, рентгенофазовый анализ, стекло

DOI: 10.1134/S0044457X19040032

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые кристаллы $InSe$, а также полупроводниковые материалы, обладающие фото-чувствительными и акустооптическими свойствами [1–14].

Соединение $InSe$ плавится конгруэнтно при 660°C, относится к структурному типу $InSe$ и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (э. я.): $a = 4.04$, $c = 16.90$ Å [15].

Полупроводниковое соединение As_2Se_3 также плавится конгруэнтно при 380°C, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами э. я.: $a = 12.053$, $b = 9.890$, $c = 4.277$ Å, $\beta = 90.28^\circ$ и относится к структурному типу аурипигмента As_2Se_3 [16, 17].

Система As_2Se_3-InSe была изучена ранее [18], однако в построенной диаграмме состояния есть грубые ошибки. По данным [18], в системе As_2Se_3-InSe образуются два соединения – $InAs_2Se_4$ и In_2Se_3 , причем первое плавится с разложением на жидкость и $\beta-In_2Se_3$ по реакции $InAs_2Se_4 \leftrightarrow ж + \beta-In_2Se_3$ при 605°C, а второе – конгруэнтно при 870°C. Следует отметить, что

оба исходных компонента плавятся конгруэнтно, поэтому появление In_3Se_6 и фазовых переходов In_2Se_3 в системе As_2Se_3-InSe не понятно. С другой стороны, в составе второго соединения отсутствует первый компонент (As_2Se_3).

Для уточнения взаимодействия между полупроводниковым селенидом мышьяка и моноселенидом индия изучена система As_2Se_3-InSe , необходимая для построения проекции поверхности ликвидуса квазитройной системы $As_2Se_3-InSe-As_2S_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы для исследования синтезировали из лигатур As_2Se_3 и $InSe$, предварительно полученных из особо чистых элементов: мышьяка металлического 99.999, индия металлического квалификации В4, серы марки “ос. ч.”, селена В4.

Синтез проводили в эвакуированных и отпаянных кварцевых ампулах при температуре 400–900°C в зависимости от состава. Сплавы, богатые As_2Se_3 (до 20 мол. % $InSe$), образуются в стеклообразном виде. Полученные стекла черного цвета, хрупкие и слоистые.

Отжиг сплавов, богатых As_2Se_3 , проводили при 230°C в течение 1200 ч, остальных – при 500°C в

Таблица 1. Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы As_2Se_3 –InSe после отжига

Состав, мол. %		Термические эффекты, °С	Плотность $\times 10^3$, кг/м ³	Микротвердость, МПа			
As_2Se_3	InSe			α	$InAs_2Se_4$	$In_3As_2Se_6$	β
				$P = 0.15$ Н			
100	0.0	380	5.10	760	–	–	–
95	5.0	324.360	5.06	780	–	–	–
90	10	315.335	4.98	780	–	–	–
87	13	315	4.95	Эвт.	Эвт.	–	–
85	15	315.385	4.93	–	–	–	–
80	20	315.470	4.90	–	1200	–	–
70	30	315.620	4.84	–	1200	–	–
60	40	315.720	4.80	–	1200	–	–
50	50	775	4.85	–	1200	–	–
45	55	675.735	4.90	–	–	–	–
40	60	675	4.96	–	Эвт.	Эвт.	–
35	65	675.750	5.58	–	–	1050	–
30	70	675.785	5.90	–	–	1060	–
25	75	810	6.12	–	–	1060	–
15	85	535	5.95	–	–	Эвт.	Эвт.
20	80	535.740	5.90	–	–	–	–
10	90	535.615	5.74	–	–	–	650
5.0	95	595.650	5.64	–	–	–	650
0.0	100	660	5.56	–	–	–	600

течение 720 ч. Состав и некоторые физико-химические свойства сплавов системы As_2Se_3 –InSe приведены в табл. 1. Отожженные и гомогенизированные сплавы исследовали методами дифференциального термического (ДТА) (TERMOS-CAN-2, точность ± 2 – 3°C , хромель-алюмелевая термopара, эталон – прокаленный Al_2O_3 , скорость нагревания 9 град/мин), рентгенофазового (РФА) (D2 PHASER фирмы Bruker, CuK_α -излучение, Ni-фильтр) и микроструктурного анализа (МСА) (МИМ-7, травитель – смесь $KOH_{\text{конц}}$ + C_2H_5OH в соотношении 2 : 1, время травления 10–15 с). Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с точностью $\pm 5\%$, плотность образцов определяли пикнометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

T – x -проекция диаграммы состояния конденсированной системы As_2Se_3 –InSe изображена на рис. 1. Как видно из рисунка, в системе протекает сложное химическое взаимодействие с образованием стекол, фаз переменного состава и двух тройных соединений при соотношении компонентов 1 : 1 и 1 : 3 ($InAs_2Se_4$ и $In_3As_2Se_6$) соответ-

ственно. Оба соединения плавятся конгруэнтно при 775 и 810°C и условно делят систему As_2Se_3 –InSe на три подсистемы: As_2Se_3 – $InAs_2Se_4$, $InAs_2Se_4$ – $In_3As_2Se_6$ и $In_3As_2Se_6$ –InSe. Все указанные подсистемы относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектических точек: 13 мол. % InSe и 315°C , 80 мол. % InSe и 675°C , 85 мол. % InSe и 535°C .

Область стеклообразования на основе As_2Se_3 (на рис. 1 она заштрихована) простирается до 20 мол. % InSe, а не до 40 мол. % InSe, как в [18], а стеклокристаллическая область простирается от 20 до 35 мол. % InSe. Область твердых растворов на основе As_2Se_3 и InSe составляет 5 и 3 мол. % соответственно. Ликвидус системы As_2Se_3 –InSe состоит из четырех ветвей первичной кристаллизации α -твердых растворов на основе As_2Se_3 , $InAs_2Se_4$, $In_3As_2Se_6$ и β -твердых растворов на основе селенида индия.

Данные РФА подтвердили образование в системе двух тройных соединений – $InAs_2Se_4$ и $In_3As_2Se_6$. На рис. 2 представлены рентгенограммы указанных соединений, а в табл. 2 – результаты расчета их рентгенограмм.

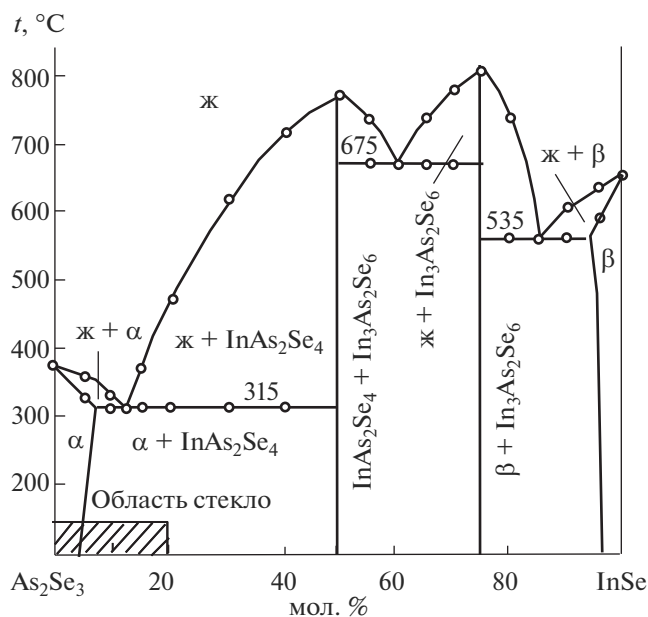


Рис. 1. T-x-фазовая диаграмма системы As₂Se₃-InSe.

По данным МСА и РФА, в области концентраций 5–50 мол. % InSe в солидусе совместно кристаллизуются две фазы: α + InAs₂Se₄, в области 50–75 мол. % InSe – фазы InAs₂Se₄ и In₃As₂Se₆, а в области концентраций 75–97 мол. % InSe – две фазы: β + In₃As₂Se₆. Таким образом, система As₂Se₃-InSe является квазибинарным сечением. Образующиеся при этом тройные соединения

InAs₂Se₄ и In₃As₂Se₆ принимают участие в триангуляции квазитройной системы In-As-Se.

По данным расчета рентгенограммы, соединение InAs₂Se₄ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами э. я.: $a = 9.44$, $c = 8.73$ Å, $Z = 4$, $\rho_{\text{пикн}} = 4.85$ г/см³, $\rho_{\text{рентг}} = 4.94$ г/см³. Соединение In₃As₂Se₆ также относится к тетрагональной сингонии с параметрами: $a = 9.42$, $c = 8.72$ Å, в элементарной ячейке имеются три молекулы In₃As₂Se₆, $\rho_{\text{пикн}} = 6.12$ г/см³, $\rho_{\text{рентг}} = 6.19$ г/см³.

Измерение микротвердости сплавов системы As₂Se₃-InSe после отжига показало, что в зависимости от состава наблюдаются четыре набора значений микротвердости: 760–780, 1200, 1050 и 600–650 МПа, которые относятся к α-твердым растворам на основе As₂Se₃, соединениям InAs₂Se₄, In₃As₂Se₆, и β-твердым растворам на основе InSe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые равновесия в системе As₂Se₃-InSe и построена ее диаграмма состояния (рис. 1). Установлено, что система является квазибинарным сечением тройной системы In-As-Se и характеризуется образованием двух конгруэнтно плавящихся соединений, узких областей растворимости на основе исходных селенидов и широких областей стеклообразования на основе As₂Se₃.

Полученные соединения InAs₂Se₄ и In₃As₂Se₆ кристаллизуются в тетрагональной сингонии.

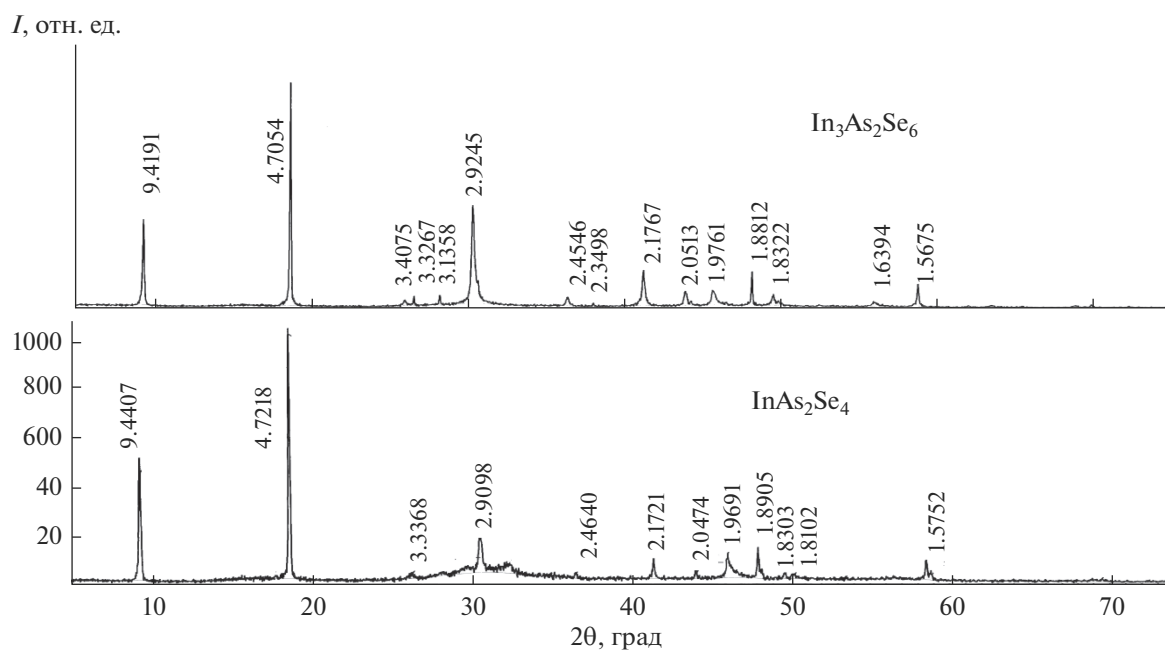


Рис. 2. Дифрактограммы соединений InAs₂Se₄ и In₃As₂Se₆.

Таблица 2. Рентгенографические данные для соединений InAs_2Se_4 и $\text{In}_3\text{As}_2\text{Se}_6$

InAs_2Se_4				$\text{In}_3\text{As}_2\text{Se}_6$			
$I, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl	$I, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl
43.6	9.4407	9.4407	100	37	9.4191	9.4191	100
100.0	4.7218	4.7193	200	100	4.7054	4.7088	200
1.7	3.3368	3.3368	220	4	3.3267	3.3296	220
14.8	2.9098	2.9098	002	5	3.1358	3.1404	300
1.7	2.4640	2.4641	312	49	2.9245	2.9245	003
8.4	2.1721	2.1827	004	4	2.4546	2.4648	312
2.5	2.0474	2.0520	421	2	2.3498	2.3551	400
9.9	1.9691	1.9772	204	18	2.1767	2.1848	401
11.9	1.8905	1.9004	422	6	2.0513	2.0481	421
3.4	1.8303	1.8297	224	7	1.9761	1.9795	204
1.6	1.8102	1.8113	511	15	1.8812	1.8838	500
7.5	1.5752	1.5733	600	5	1.8322	1.8316	224
				2	1.6360	1.6358	441
				12	1.5675	1.5700	600

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалюк З.Д., Катеринчук В.Н., Политанская О.А., Сидор О.Р. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2005. № 5. С. 47.
2. Boledzyuk V.B., Kovalyuk Z.D., Barbutsa S.G. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 1. P. 22. doi 10.1134/S0020168513010019 [Боледзюк В.Б., Ковалюк З.Д., Пырля М.Н., Барбуца С.Г. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 1. С. 22. doi 10.7868/S0002337X13010016]
3. Ohmachi Y., Uchida N. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 4. P. 1709.
4. Свечников Г.В., Химинец В.В., Довгошей Н.И. Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике. Киев: Наук. думка, 1992. 375 с.
5. Madelung O. Semiconductors: Data handbook. Springer, 2004. 691 p.
6. Sanchez-Royo J.F., Segura A., Lang O. // J. Appl. Phys. 2006. V. 90. P. 2818.
7. El-Bana M.S., Fouad S.S. // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 1532.
8. Ковалюк М.С., Катеринчук В.Н., Политанская О.А., Литовченко П.Г. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 9. С. 4.
9. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: Наука, 2002. 376 с.
10. Strivastava P., Mund H., Sharma Y. // Physica B. 2011. V. 406. P. 3083.
11. Лесак М.А., Поволочка А.В. // Сб. тез. докл. конф. молодых ученых. СПб., 2010. № 2. С. 193.
12. Абдинов А.Ш., Мехмиев Н.М., Бабаева Р.Ф., Рзаев Р.М. // Прикл. физика. 2014. № 6. С. 76.
13. El-Nahass M.M., Abdul-Basit A.S., Darwish A.A., Bahlol M.H. // Optics Communications. 2012. V. 285. № 6. P. 1221.
14. Aleksandra M., Zorica Z.L., Milka J. // J. Phys. Chem. Solids. 2016. V. 89. № 1. P. 120.
15. Wan-Jing L., Yong-Ning Z., Zheng-Wen F. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 2881.
16. Дембовский С.А., Вайполин А.А. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 6. С. 1769.
17. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. 176 с.
18. Сафаров М.Г., Гамидов Р.С. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 495.