

УДК 546. 19.24+56.762.24

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.71.595](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.71.595)**Алиев И.И.***доктор. хим. наук, проф., рук. лаб.***Исмаилова С. Ш.***аспирантка, м.н.сопр.**Институт Катализа и Неорганической Химии**имени М.Ф.Нагиева АН Азербайджана. Национальной**Баку***Ахмедова Дж.А.***Канд.хим.наук, доцент.**Адыяманский Государственный университет,**факультет искусств и наук, кафедра химия,**Турция***Мехтиева С.Т.***Канд.хим.наук, доцент.**Гянджинский Государственный университет.***АННОТАЦИЯ**

Изучение взаимодействия As_2Se_3 с халькогенидами CuCr_2Te_4 вызывает интерес, как для разработки общих теоретических основ этого типа процессов, так и для создания магнитных и магнитооптических материалов. Для выяснения характера физико-химических свойств, исследована система $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$. По результатам физико-химического исследования системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ установлено, что диаграмма состояния системы квазибинарная эвтектического типа. В системе вблизи исходных компонентов выявлена узкая область гомогенности. При комнатной температуре твердые растворы на основе As_2Se_3 простирается до 2 мол. %, а на основе CuCr_2Te_4 твердые растворы доходят до 6 мол. %. Совместная кристаллизация As_2Se_3 и CuCr_2Te_4 заканчивается в точке двойной эвтектике. При медленном охлаждении в системе $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ на основе As_2Se_3 область стеклообразования доходит до 10 мол. % CuCr_2Te_4 .

ABSTRACT

Studies of the interaction of As_2Se_3 with CuCr_2Te_4 chalcogenides are of interest both for the development of the general theoretical foundations of this type of process and for the creation of magnetic and magneto-optical materials. To clarify the nature of the physicochemical properties, the $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ system was investigated. The results of a physicochemical study of the $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ system found that the state diagram of the system is quasi-binary eutectic type. In the system near the initial components, a narrow homogeneous region was revealed. At room temperature, solid solutions based on As_2Se_3 extend to 2 mol %, and on a CuCr_2Te_4 basis, solid solutions reach 6 mol. %. The joint crystallization of As_2Se_3 and CuCr_2Te_4 ends at the double eutectic point. Upon slow cooling in the $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ system based on As_2Se_3 , the glass formation region reaches 10 mol. % CuCr_2Te_4 .

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

Key words: phase, system, quasi-binary, syngony, solidus, liquidus.

ВВЕДЕНИЕ

Тройные и более сложные системы с участием халькогенидов мышьяка с другими переходными металлами как полупроводниковый материал широко применяются в оптоэлектронике [1-3]. В связи с этим в последние годы сульфиды и селениды мышьяка интенсивно исследуются [4-8]. Халькогениды хрома и полученные тройные соединения на их основе обладают магнитными свойствами [9-11]. Последние годы халькогениды хрома и полученные шпинели на их основе привлекают к себе внимание исследователей. Поэтому исследование фазового равновесия в системе $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ весьма актуально.

Целью настоящей работы является изучение фазового равновесия и стеклообразования в системе $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$, а также поиск новых полупроводниковых фаз.

Соединение As_2Se_3 плавится с открытым максимумом при 380°C и кристаллизуется в

моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 12,053$; $b = 9,890$; $c = 4,277$ Å, $\beta = 90^\circ 28'$, пр. гр. $P2_1/n$ [12]. Плотность и микротвердость стеклообразного соединения As_2Se_3 соответственно равны $\rho = 4,618$ г/см³ и $H_p = 1400$ МПа.

Исходное соединение CuCr_2Te_4 плавится конгруэнтно при 1155 °C [11] и кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки $a = 11.134$ Å [13].

Методика эксперимента

Синтез тройных сплавов проводили из лигатуры As_2Se_3 и CuCr_2Te_4 , предварительно синтезированных из элементов, в вакуированных и откаченных кварцевых ампулах в интервале 600-1100°C в зависимости от состава сплава. После завершения синтеза литые образцы отжигали при 470°C в течение двух недель.

Исследование сплавов системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенографического (РФА),

микроструктурного (МКА) анализа, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА сплавов системы был осуществлен на приборе TERMOSKAN-2 с точностью $3-5^{\circ}\text{C}$, хромель-алюмелевой термопарой. Скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с использованием CuK_{α} -излучения, с Ni-фильтром. Микроструктурный анализ сплавов системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ осуществлен на микроскопе марки МИМ-8. Микротвердость фаз измеряли на приборе ПМТ-3 с точностью 5% , а плотность образцов определяли пикнометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

Сплавы системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ получают компактные слиты блестящего черного цвета. Сплавы богатые, As_2Se_3 получают стеклообразными виде. В интервале концентрации 20-100 мол. % CuCr_2Te_4 все сплавы являются кристаллическими. С целью кристаллизации

стеклообразных сплавов 0-20 мол. % CuCr_2Te_4 на основе As_2Se_3 проводили отжиг при 180°C в течение 560 ч., а остальные сплавы отжигались при 350°C в течение 250 ч. Физико-химическое исследование проводили до и после отжига.

ДТА разреза $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ показал, что на термограммах сплавов наблюдается два и три эндотермических эффекта, относящихся к солидусу и ликвидусу. До отжига на термограммах сплавов в интервале концентраций 0-20 мол. % CuCr_2Te_4 наблюдается температура размягчения при $T_g 180^{\circ}\text{C}$. После отжига стеклообразные сплавы кристаллизуются и на термограммах температура размягчения исчезает, вместо его появляются эндотермические эффекты.

Результаты микроструктурного анализа показывают, что все сплавы системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ двухфазные, кроме вблизи исходных компонентов As_2Se_3 и CuCr_2Te_4 . Это говорит о том, что разрез $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ – квазибинарный, эвтектического типа.

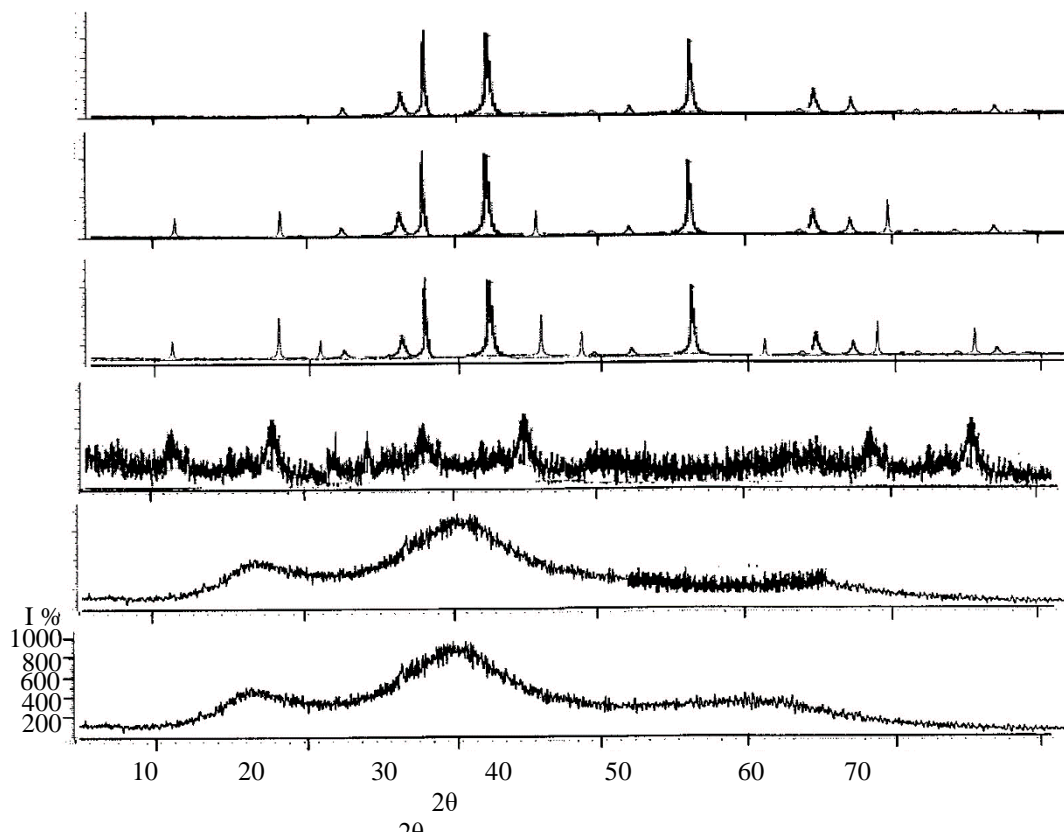


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$.
1-5, 2-10, 3-20, 4- 50, 5- 70, 6-100 мол. % CuCr_2Te_4 .

Для подтверждения результатов микроструктурного и дифференциального термического анализ проведен рентгенофазовый анализ сплавов содержащих 5, 10, 15, 20, 50, 70 и 100 мол. % CuCr_2Te_4 . До отжига в пределах 0-10 мол. % CuCr_2Te_4 на дифрактограммах сплавов дифракционные максимумы не наблюдаются (Рис.1). В пределах 10-20 мол. % CuCr_2Te_4 появляются слабые дифракционные максимумы. Полученные результаты показывают, что сплавы в

пределах 0-10 мол. % CuCr_2Te_4 стеклообразные, а стеклокристаллические области простираются от 10 мол. % до 20 мол. % CuCr_2Te_4 . После отжига на дифрактограммах тех же сплавов появляются дифракционные максимумы.

Установлено, что дифрактограммы сплавов 50 и 70 мол. % CuCr_2Te_4 состоят из смешанных дифракционных линий исходных компонентов. На дифрактограммах в образцах обогащенных

CuCr_2Te_4 , более четко наблюдаются дифракционные линии соединения CuCr_2Te_4 .

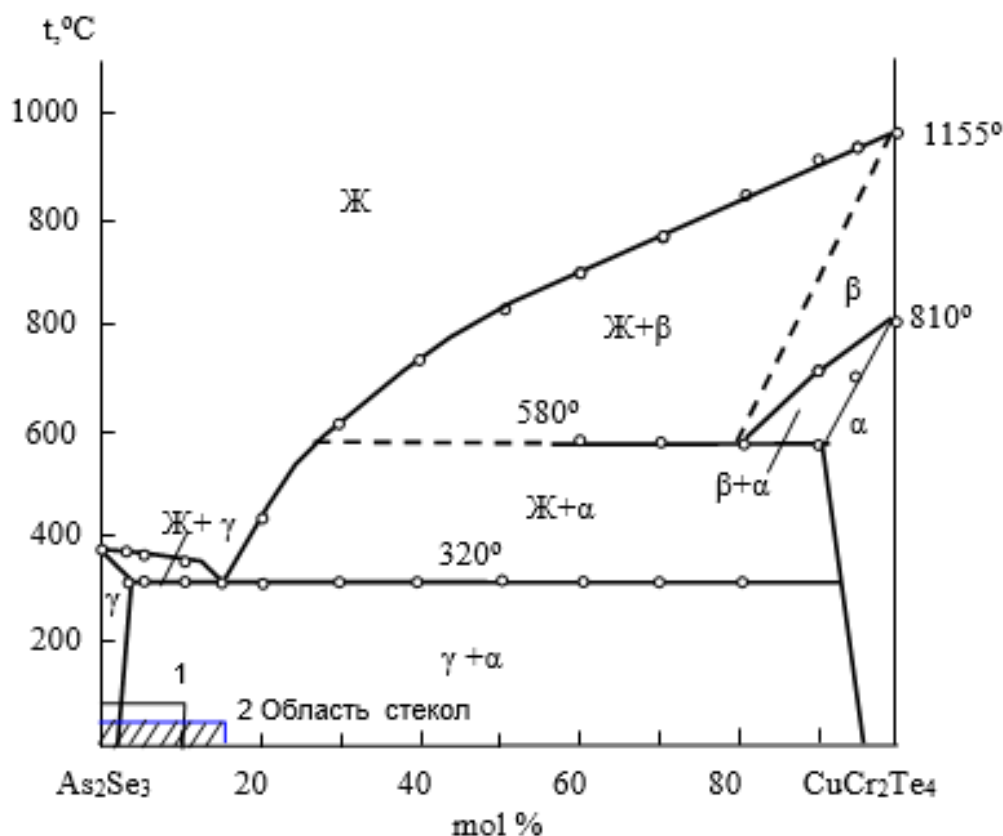


Рис.2. Т-х фазовая диаграмма системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$.
Область стеклообразования: 1- медленном охлаждении,
2- заделки в ледяной воде.

Т-Х фазовая диаграмма системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ построенная по данным физико-химического анализа приведена на рис.2. Диаграмма состояния разреза $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuTe-Cr}_2\text{Te}_3$, простого эвтектического типа (рис.2).

Ликвидус системы ограничен первичной кристаллизацией, моновариантными кривыми γ и β -фазы. Совместная кристаллизация γ и α -фазы заканчивается в двойной эвтектике состава 17 мол.

%. В интервале концентрации 1,5-96 мол. % CuCr_2Te_4 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы (γ и α). В пределах 96-100 мол. % CuCr_2Te_4 кристаллизуется α -фаза. Микротвердость сплавов системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ измеряли до и после отжига. По измерениям микротвердости литых сплавов системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ различают два разных значения. Некоторые физико-химические свойства сплавов из области стекол системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ приведены в таблице.

Таблица.

Некоторые физико-химические свойства стекол системы
 $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C			Микротвердость, МПа	Плотность, г/см ³	Результаты МСА
As_2Se_3	CuCr_2Te_4	T _g	T _{кр.}	T _{пл.}			
100	0	180	240	380	140	4,62	Стекло,
97	3	180	240	380	140	4,60	—
95	5	185	245	375	145	4,63	—
90	10	190	260	370	150	4,65	—
85	15	205	270	320	160	4,70	Стекло, крист.
80	20	215	275	420	160	4,75	Стекло, крист.

Микротвердость сплавов из области стекол меняется в пределах (1400-1450) МПа. После отжига в тех же областях сплавов микротвердость уменьшается (860-890) МПа. Микротвердости α -

фазы (твердые растворы на основе CuCr_2Te_4) меняется в пределах (1800-1850) МПа.

Таким образом, изучена и построена Т-х фазовая диаграмма системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ и

установлено, что в системе при комнатной температуре твердые растворы на основе As_2Se_3 простираются до 1,5 мол. %, а на основе CuCr_2Te_4 - 4 мол. %.

Заключено

Фазовые равновесия и стеклообразование в системе As_2Se_3 - CuCr_2Te_4 исследованы методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерением микротвердости и определением плотности) и построена диаграмма состояния. Система As_2Se_3 - CuCr_2Te_4 является квазибинарным сечением квазитройной системы As_2Se_3 - CuTe - Cr_2Te_3 . Установлено, что при комнатной температуре твердые растворы на основе As_2Se_3 доходят до 1,5 мол. %, а на основе CuCr_2Te_4 - до 4 мол. %. Соединения As_2Se_3 и CuCr_2Te_4 образуют эвтектику состава 15 мол. % CuCr_2Te_4 и температуру 320°C. В системе при медленном охлаждении область стеклообразования на основе As_2Se_3 доходит до 10 мол. % CuCr_2Te_4 , а в режиме закалки в ледяной воде - 15 мол. % CuCr_2Te_4 .

Список литературы

1. Dinesh Chandra SATI1, Rajendra KUMAR, Ram Mohan MEHRA Influence of Thickness Oil Optical Properties of a: As_2Se_3 Thin Films // Turk J Phys. 2006. V.30. P.519-527.
2. Lovu M., Shutov Rebeja S., Colomeyco E., Popescu M. Effect of metal additives on photodarkening kinetics in amorphous As_2Se_3 films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2000. V. 2, Issue: 1. P 53-58
3. Алиев И.И., Бабанлы М.Б., Фарзалиев А.А. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TeSe})_x$ ($x=0,05-0,1$) // XI Международная конф. по физике и технологии тонких пленок . Ивано- Франковск. Украина 7-12 мая 2007. С.86.
4. Hineva T., Petkova T., Popov C., Pektov P., Reithmaier J. P., Funrmann-Lieker T., Axente E., Sima F., Mihailescu C. N., Socol G., Mihailescu I. N. Optical study of thin $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{AgI})_x$ films // Journal of optoelektronics and Advanced Materials. 2007. Vol.9. No. 2, February, P. 326-329.
5. Seema Kandpal Kushwaha R. P. S.. Photoacoustic spectroscopy of thin films of As_2S_3 , As_2Se_3 and GeSe_2 // Indian Academy of Sciences. PRAM ANA journal of physics. 2007. Vol. 69. No. 3. P. 481-484.
6. Bhawana Dabas and R. K. Sinha Dispersion Properties of Chalcogenide As_2Se_3 Glass Photonic Crystal Fiber // ICOP 2009-International Conference on Optics and Photonics Chandigarh, India, 30 Oct.- No 1. 2009. P.130-137.
7. Andriesh A.M., Verlan V. I. Donor- and acceptor-like center revealing by Photoconductivity of amorphous thin As_2Se_3 films // Journal of Optoelectronic and Advanced Materials 2001. Vol. 3. No. 2, June. P. 455-458.
8. Verlan V. I. Native cenyers of elektron and hole traps in thin amorphous films As_2S_3 AND As_2Se_3 // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2003. Vol. 5. No. 5. p. 1121-1134.
9. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Педько А.В., Багорова С.Д., Алферов В.А., Саксонов Ю.Г., Шалимова М.А. Магнитные свойства халькогенидных шпинелей $\text{Cd}_x\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, $\text{CdCr}_2\text{Se}_{4-y}\text{FeCr}_2\text{S}_{4-y}$ // ФТТ 1973. Т.15, № 10. С.3106-3108.
10. Север Г.Н. Аномальный фотомангнитоэлектрический эффект в ферромагнитном полупроводнике CdCr_2Se_4 // ФТП. 1983. Т. 17. №8.-С.1505-1507.
11. Шумилкин Н. С. Взаимодействие в системах Cu-In-Cr-Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения (Тс). Дис. на соиск. канд. хим. наук. РАН ИОНХ им. Н.С.Курнакова. 2002. 121 с.
12. Хворостенко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии „Физические и химические свойства твердого тела”. 1971. 93 с.
13. Riedel E., Horvath E.Z. Roentgenographische Untersuchund der systeme $\text{CuCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ und $\text{CuCr}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_4$ // Anorg. Allg. Chem. 1973. V.399. P.219-223.