— КРАТКОЕ СООБШЕНИЕ —

ГРАНИЦА ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Tm-As-S И Tm-As-Se

© 2023 г. Т. М. Ильяслы¹, Г. Г. Гахраманова¹, З. И. Исмаилов^{1, *}

¹Бакинский государственный университет, ул. 3. 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 $10^{\circ}C$ /мин в системе Tm-As-S область стеклообразования стекла системы составляет 33 ат. % от общей площади треугольника, а при скорости охлаждения $10^{2\circ}C$ /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_2S_3) и триселенид (As_2S_3) 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 B-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-

Разрезы	Область стеклообразования со скоростью охлаждения		D MCA
	10°С/мин.	10 ² °С/мин.	Результаты МСА
AsS-Tm	3 ат. %	5 ат. %	Стекло мутная фаза
AsS-TmS	7 ат. %	10 ат. %	Мутная фаза
$AsS-Tm_2S_3$	5 ат. %	7 ат. %	Мутная фаза
As_2S_3 -Tm	5 ат. %	9 ат. %	Мутная фаза
As_2S_3 -TmS	3 ат. %	5 ат. %	Мутная фаза
$As_2S_3-Tm_2S_3$	4 ат. %	7 ат. %	Мутная фаза
As_2S_5 -TmS	6 ат. %	8 ат. %	Мутная фаза

Таблица 1. Стеклообразование по разрезам тройной системы Tm-As-S

Таблица 2. Стеклообразование по разрезам тройной системы Tm-As-Se

Разрезы	Область стеклообразования со скоростью охлаждения		
	10°С/мин.	10 ² °С/мин.	Результаты МСА
AsSe-Tm	4 ат. %	7 ат. %	Мутная фаза
AsSe-TmSe	5 ат. %	9 ат. %	Мутная фаза
As_2Se_3 -Tm	7 ат. %	10 ат. %	Мутная фаза
As ₂ Se ₃ -TmSe	9 ат. %	12 ат. %	Мутная фаза
As ₂ Se ₃ -Tm ₂ Se ₃	10 ат. %	16 ат. %	Мутная фаза

вая 2 ч. эту температуру, сплавы охлаждали со скоростью 10° С/мин и $10^{2\circ}$ С/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 HTP-73 и Термоскан-2, РФА-осуществляли на дифрактометре фирмы "Bruqer" марки D8 Advance (на CuK_2 -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_2S_3 —Tm, AsS-Tm, AsS-TmS, AsS-TmS, AsS-TmS, AsS-TmS- As_2S_3 , Tm_2S_3 - As_2S_3 и сплавов на основе стеклообразующих соединений AsS, AsSe, As_2S_3 и As_2Se_3 . 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 $(H_{\rm II})$ 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).

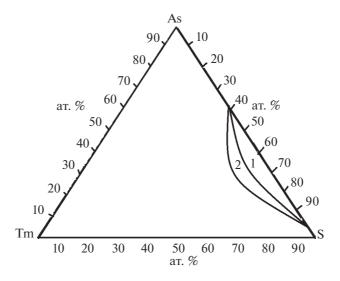


Рис. 1. Область стеклообразования в системе Tm-As-S: $1 - v = 10^{\circ}$ C/мин, $2 - v = 10^{2\circ}$ C/мин

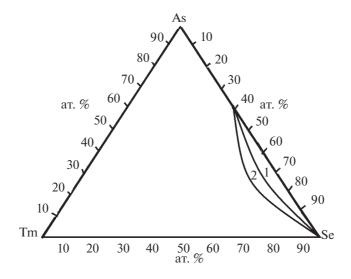


Рис. 2. Область стеклообразования системы Tm-As-Se: $1 - v = 10^{\circ}$ C/мин, $2 - v = 10^{2\circ}$ C/мин.

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

На основании полученных данных при исследовании разрезов AsSe-Tm, As-TmSe, As_2Se_3 -Tm, As_2Se_3 -TmSe, As_2Se_3 -Tm $_2Se_3$ системы Tm-As-Se очерчены границы области стеклообразования 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 $v=10^{2\circ}\text{C}/\text{мин}$ 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_μ установлено, что значения плотности, температура стеклования и микротвердости увеличивается. Этот факт говорит о том, что в стеклах образуются новые структурные единицы следующего состава

$$\begin{array}{ccc} S(Se) & S(Se) \\ | & | & | \\ S(Se)-As \cdots -S(Se)-\cdots -Tm-S(Se). \\ | & | & | \\ S(Se) & S(Se) \end{array}$$

Таким образом, выявлено, что в стеклах кроме структурных единиц $AsX_{3/2}$, 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 халь когенидов мышья-ка, 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 As_2S_3 — Er_2O_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 различном разрезом // Международный журн. прикладных и фундаменталных 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.* // Стеклоообразование 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. *Ilyasly T.M.*, *Gahramanova G.H.*, *Abbasova R.F.*, *Veysova S.M.*, *İsmailov Z.İ.* İnvestigation 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 As_2S_3 с участием Тт 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 As_2S_3 —TmS и As_2S_3 — Tm_2S_3 тройной системы Tm—As—S // Mежд-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 As_2S_3 с участием Dy и его сульфидов // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2019. Т. 3(60). С. 62–66.
- 14. Ashok U., Monali V., Yogesh S. Synthesis of Nanostructured As₂S₃ 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 As₂S₃-HoS и As₂S₃-Ho₂S₃// 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.