

# CHEMICAL SCIENCES

## CHEMICAL INTERACTIONS AND GLASS FORMATION IN THE $As_2S_3 - TiGaSe_2$ SYSTEM

Ahmedova C.

*Ph.D., Associate Professor, Adiyaman University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Turkey*

## ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $As_2S_3 - TiGaSe_2$

Ахмедова Дж.А.

*К.х.н., доцент, Адыяманский университет, факультет искусств и наук, кафедра химия, Турция.*

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8091161>

### Abstract

The T-x phase diagram of the  $As_2S_3-TiGaSe_2$  system was built using the methods of physical and chemical analysis: differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as microhardness and density measurements. It has been established that the phase diagram of the  $As_2S_3 - TiGaSe_2$  system belongs to the quasi-binary eutectic type. Limited areas of solid solutions based on the initial components were found in the system. Solid solutions based on  $As_2S_3$  reach up to 1.5 mol %  $TiGaSe_2$ , and based on  $TiGaSe_2$  up to -12 mol %  $As_2S_3$ . The  $As_2S_3$  and  $TiGaSe_2$  compounds form a eutectic with a composition of 20 mol %  $As_2S_3$ , temperature 260°C. During conventional cooling in the  $As_2S_3-TiGaSe_2$  system based on  $As_2S_3$ , the glass formation region expands to 15 mol %  $TiGaSe_2$ .

### Аннотация

T-x фазовая диаграмма системы  $As_2S_3-TiGaSe_2$  построена с использованием методов физико-химического анализа: дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), микроструктурного анализа (МСА), а также измерением микротвердости и плотности. Установлено, что фазовая диаграмма системы  $As_2S_3 - TiGaSe_2$  относится к квазибинарному эвтектическому типу. В системе обнаружены ограниченные участки твердых растворов на основе исходных компонентов. Твердые растворы на основе  $As_2S_3$  достигают до 1,5 мол. %  $TiGaSe_2$ , а на основе  $TiGaSe_2$  до -12 мол. %  $As_2S_3$ . Соединения  $As_2S_3$  и  $TiGaSe_2$  образуют эвтектику состава 20 мол. %  $As_2S_3$ , при температуре 255°C. При обычном охлаждении в системе  $As_2S_3-TiGaSe_2$  на основе  $As_2S_3$  область стеклообразования расширяется до 15 мол. %  $TiGaSe_2$ .

**Keywords:** system, quasi-binary, eutectic, microhardness, glass formation.

**Ключевые слова:** система, квазибинарная, эвтектика, микротвердость, стеклообразования.

### Введение

Стеклообразные соединения мышьяка  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  в халькогенидных стеклах являются полупроводниковыми материалами и обладают уникальными функциональными свойствами. Халькогениды мышьяка и стекловидные сплавы на их основе, новые сложные фазы являются материалами с фотоэлектрическими [1-7], люминесцентными свойствами, широко применяемыми в цветном телевидении [8-10], ИК-оптике в центрах памяти.

Последние годы халькогенидные волокна [11-13] на основе  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  используются для передачи света в среднем ИК-диапазоне и нашли применение в качестве компактной нелинейной среды, позволяющей комбинационное усиление [14] и генерацию [15].

В литературе изучено много систем, содержащих таллий и галлий, получены тройные и более сложные полупроводниковые фазы обладающие фотоэлектрическими свойствами [16-20]. Ранее нами были изучены многокомпонентные системы халькогенидов мышьяка  $As_2S_3$  с  $TiInSn_2(Se_2,Te_2)$  [21-23]. А системы  $As_2S_3 - TiGaSe_2$  изучаются впервые.

Целью данной работы является изучение взаимодействия и стеклообразования в системе  $As_2S_3-TiGaSe_2$ , а также поиск новых полупроводниковых фаз.

Компоненты системы  $As_2S_3$  и  $TiGaSe_2$  характеризуются следующими данными: Соединение  $As_2S_3$  плавится с открытым максимумом при 310°C и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a=11,49$ ;  $b=9,59$ ;  $c=4,25$  Å,  $\beta=90^\circ 27'$  (пр. гр. P2/n) [24]. Плотность и микротвердость кристаллического  $As_2S_3$  равны 3,46 г/см<sup>3</sup> и 660 МПа соответственно, а стеклообразного  $As_2S_3$  плотность равна 3,20 г/см<sup>3</sup>, микротвердость 1350 МПа [24]. Соединение  $TiGaSe_2$  плавится конгруэнтно при 817°C и кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a=7,62$ ;  $c=30,5$  Å,  $z=16$ , плотностью и микротвердостью соответственно  $\rho=6,47$  г/см<sup>3</sup>,  $H_v$  820 МПа [25, 26].

### Экспериментальная часть

Сплавы системы  $As_2S_3-TiGaSe_2$  получали из компонентов  $As_2S_3$  и  $TiGaSe_2$  в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах в интервале темпе-

ратур 600-1000°C. Для получения равновесного состояния сплавов системы отжиг проводили при 300°C в течение 240 ч.

Исследование проводили методами физико-химического анализа: дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА сплавов системы был осуществлен на приборе НТР -73 со скоростью 10 град/мин. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. МСА сплавов системы исследовали на микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой ГОИ. Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве наполнителя применяли толуол.

#### Результаты и их обсуждение

Сплавы системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{TlGaSe}_2$  получают в компактном состоянии, их цвет меняется от красного до рубиново-красного. Сплавы в диапазоне 0-15 мол. % концентрации  $\text{TlGaSe}_2$  получены в стеклообразном состоянии. Все сплавы системы устойчивы к воздуху, воде и органическим растворителям, плохо растворяются даже в минеральных кислотах. Сплавы, богатые  $\text{As}_2\text{S}_3$ , хорошо

растворяются в концентрированных минеральных кислотах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сплавы системы также хорошо растворимы в сильных щелочах ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ).

Для достижения кристаллизации стеклообразных сплавов их подвергали длительному отжигу при 220°C в течение 720 ч. Сплавы системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{TlGaSe}_2$  исследовались до и после отжига

ДТА показал, что до отжига термограммы сплавов системы имели температуру размягчения  $T_g$ . После длительного отжига при 200°C в течение 720 ч на термограммах сплавов исчезают температуры размягчения (175–200°C), но сохраняются эффекты, связанные с солидусом и ликвидусом (табл. 1).

Микроструктура сплавов системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{TlGaSe}_2$  до отжига представляет собой одну мутную фазу. Для получения кристаллического состояния все сплавы подвергались отжигу. После кристаллизации стеклообразных образцов в структуре сплавов системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{TlGaSe}_2$  представлена на рис. 1 а, б, в. На рис. 1 видно, что микроструктура сплава из области стекла а) и сплава из двухфазной области б) и в) сплава твердого раствора на основе соединения  $\text{TlGaSe}_2$ .



Рис. 1. Микроструктуры сплавов системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{TlGaSe}_2$ . а)-15 мол. %, б)-50 мол. %, в)-90 мол. %  $\text{TlGaSe}_2$ .

Для уточнения результатов ДТА и МСА был проведен рентгенофазовый анализ сплавов системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{TlGaSe}_2$  до и после отжига. Рентгенофазовый анализ сплавов системы перед отжигом представлен на рис.2. Как видно из рис. 2, на рентгенограмме сплавов системы  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{TlGaSe}_2$ , содер-

жащих 5 и 15 мол. %  $\text{TlGaSe}_2$  дифракционных линий не наблюдается. Это свидетельствует о том, что полученные образцы находятся в стеклообразном состоянии. На дифрактограмме сплава 30 мол. %  $\text{TlGaSe}_2$  проявляются слабые дифракционные линии, этот образец относится к стеклокристаллической области.

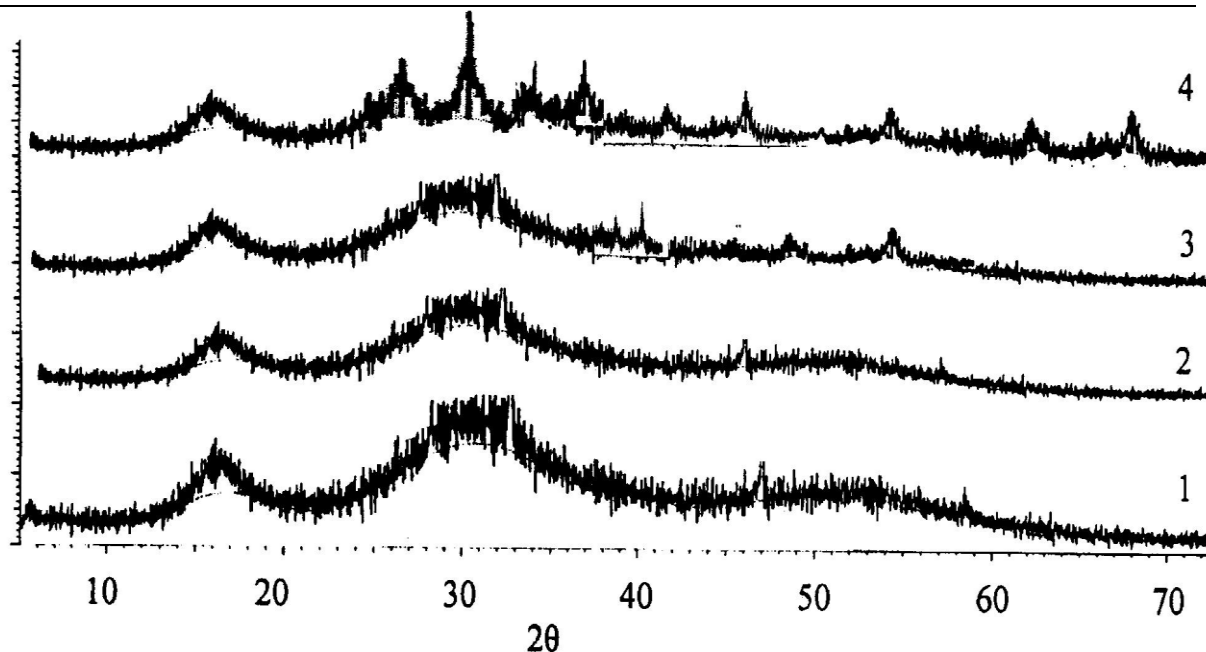


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы  $As_2S_3-TlGaSe_2$  до отжига.  
1-  $As_2S_3$ , 2-5 мол. %, 3-15 мол. %, 4-30 мол. %  $TlGaSe_2$ .

По результатам физико-химических данных построена Т-х фазовая диаграмма системы  $As_2S_3-TlGaSe_2$  (рис. 3). Т-фазовая диаграмма системы  $As_2S_3 - TlGaSe_2$  относится к квазибинарному эвтектическому типу. В системе соединения  $As_2S_3$  и  $TlGaSe_2$  образуют эвтектику состава 20 мол. %  $TlGaSe_2$  и температуре  $255^\circ C$ . Установлено, что твердые растворы на основе  $As_2S_3$  достигают до 1,2 мол. %  $TlGaSe_2$ , а на основе  $TlGaSe_2$  до 12 мол. %  $As_2S_3$ .

Ликвидус системы состоит из моновариантных кривых первичной кристаллизации  $\alpha$  твердых растворов на основе  $As_2S_3$  и  $\beta$  твердых растворов на основе  $TlGaSe_2$ . Совместная кристаллизация  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз заканчивается в двойной эвтектической точке:  $Ж \leftrightarrow \alpha + \beta$ .

В системе  $As_2S_3 - TlGaSe_2$  при обычном охлаждении область стеклообразования достигает до 15 мол. %  $TlGaSe_2$ , а стеклокристаллическая область простирается от 15 до 30 мол. %  $TlGaSe_2$ .

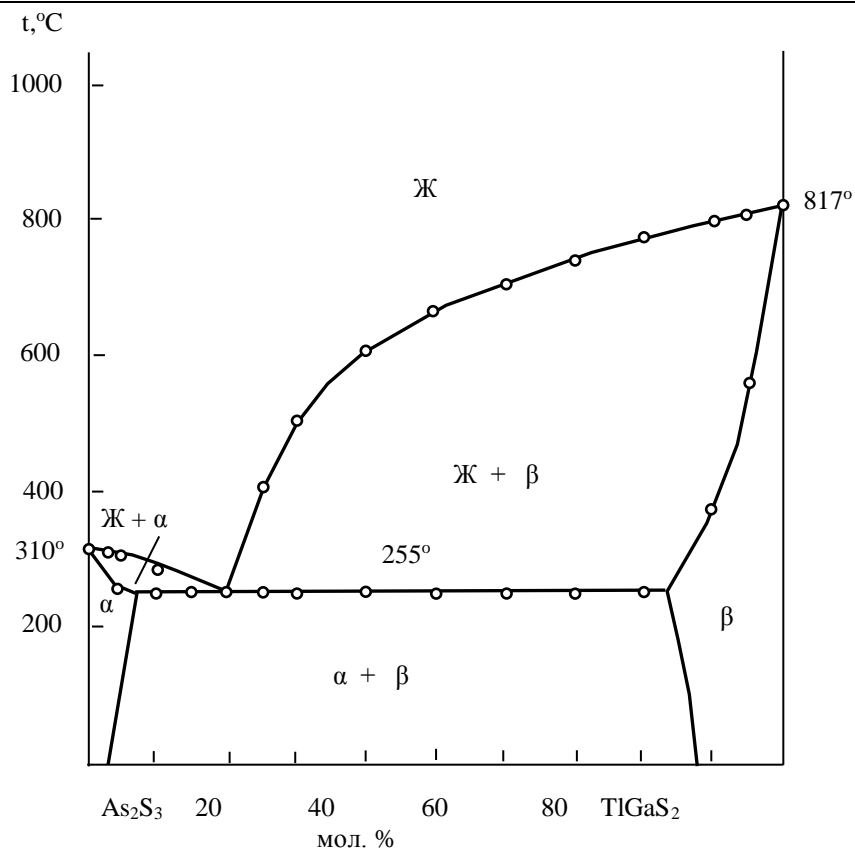


Рис. 3. Т-х фазовая диаграмма системы  $As_2S_3 - TlGaSe_2$ .

Некоторые физико-химические свойства системы  $As_2S_3-TlGaSe_2$  до термообработки приведены в табл. 1. При измерении микротвердости литых сплавов системы  $As_2S_3-TlGaSe_2$  были обнаружены два ряда значений (табл. 1). Значение

микротвердости  $H_{\mu} = (135-1400)$  МПа соответствует микротвердости  $\alpha$ -фазы твердых растворов на основе  $As_2S_3$  и второй  $\beta$ -фазы твердых растворов на основе  $TlGaSe_2$   $H_{\mu} = (820-870)$  МПа.

Таблица 1.

**Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы  $As_2S_3-TlGaSe_2$  до отжига**

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность $10^3 \text{ кг/м}^3$	Микротвердость фаз, МПа	
$As_2S_3$	$TlGaSe_2$			$\alpha$	$\beta$
				P=0,15 Н	
100	0	170, 310	3,20	1350	-
97	3,0	170,305	3,36	1370	-
95	5,0	170,260,300	3,45	1390	-
90	10	170,255,290	3,53	1390	-
85	15	175,155	3,70	1390	-
80	20	175,155	3,85	1390	-
75	25	175,255,410	4,08	1390	870
70	30	180,255,500	4,18	1390	870

**Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы  $As_2S_3-TiGaSe_2$  после отжига**

Состав, мол. %		Термические эффекты нагревания, °C	Плотность, $10^3 \text{ кг/м}^3$	Микротвердость фаз, МПа	
$As_2S_3$	$TiAsSe_2$			$\alpha$	$\beta$
100	0	310	3,46	670	-
97	3,0	310	3,50	690	-
95	5,0	260,300	3,59	730	-
90	10	255,290	3,76	760	-
85	15	155	3,91	-	-
80	20	155	4,06	Эвтек.	Эвтек.
75	25	255,410	4,20	-	-
70	30	255,500	4,36	-	870
60	40	255,610	4,66	-	870
50	50	255,660	4,96	-	870
40	60	255,700	5,25	-	870
30	70	255,740	5,59	-	870
20	80	255,765	5,95	-	870
10	90	375,790	6,50	-	860
5,0	95	550,800	6,49	-	850
0,0	100	817	6,47	-	820

После отжига микротвердость сплавов системы  $As_2S_3-TiGaSe_2$  для  $\alpha$ -фазы составляет (670-770) МПа, а для  $\beta$ -фазы значения микротвердости  $H_{\mu} = (820-870)$  МПа остаются неизменными (табл. 2).

#### Заключение

Химическое взаимодействие и стеклообразование в системе  $As_2S_3-TiGaSe_2$  изучались методами физико-химического анализа: дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), микроструктурного анализа (МСА), а также измерением микротвердости и плотности, построена T-x фазовая диаграмма. Диаграмма состояния системы  $As_2S_3 - TiGaSe_2$  относится к квази-бинарному эвтектическому типу. Совместная кристаллизация  $As_2S_3$  и  $TiGaSe_2$  заканчивается эвтектикой, состав которой достигает 20 мол. %,  $TiGaSe_2$  и температуре 255°C. В системе  $As_2S_3-TiGaSe_2$  твердые растворы на основе  $As_2S_3$  простираются до 1,5 мол. %  $TiGaSe_2$ , а на основе  $TiGaSe_2$  до -12 мол. %  $As_2S_3$ . Установлено, что при обычном охлаждении в системе на основе  $As_2S_3$  область стеклообразования расширяется до 15 мол. %  $TiGaSe_2$ .

#### Список литературы:

1. Dinesh Chandra SATII, 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 S., Rebeja S., Colomeycu 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. Jun J. Li Drabold. D. A.. Atomistic comparison between stoichiometric and nonstoichiometric glasses: The cases of  $As_2Se_3$  and  $As_4Se_4$  // Phys. Rev. 2001, V. 64. P. 104206-104213.
4. Кириленко В.В., Дембовский С.А., Поляков Ю.А. Оптические свойства стекол в системах  $As_2S_3-TiS$  и  $As_2Se_3-TiSe$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т.11, №11, с.1923-1928.
5. Алиев И.И., Бабанлы М.Б., Фарзалиев А.А. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок стекол  $(As_2Se_3)_{1-x}(TiSe)_x$  ( $x=0,05-0,10$ ) // XI Международная конференция по физике и технологии тонких пленок. Иваново-Франковск, Украина, 7-12 мая, 2007, с. 86.
6. 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  $(As_2Se_3)_{1-x}(AgI)_x$  films // Journal of optoelectronics and Advanced Materials. 2007.V. 9. No. 2. February. P. 326 – 329.
7. 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. V. 69. No. 3. P. 481-484.
8. 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. V. 3. No. 2, June. P. 455 – 458.
9. Бабаев А. А., Мурадов Р., Султанов С. Б., Асхабов А. М.. Влияние условий получения на оптические и фотолюминесцентные свойства стеклообразных  $As_2S_3$  // Неорган. материалы. 2008. №11. Т.44. С. 1187-1201.
10. 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.-1 Nov.2009. P. 123-127.

11. Littler I. C. M., Fu L. B., Mägi E. C., Pudo D., Eggleton B. J.. Widely tunable, acoustooptic resonances in Chalcogenide  $As_2Se_3$  fiber // Optics Express. 2006.V. 14. Issue 18. P. 8088- 8095.
12. Slusher R.E., Lenz G., Hodelin J., Sanghera J., Shaw L.B., and Aggarwal I.D. Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity  $As_2Se_3$  Chalcogenide fibers // J. Opt. Soc. Am. 2004. B. 21. P. 1146-1155.
13. Jackson S.D. and Anzueto-Sánchez G. Chalcogenide glass Raman fiber laser // Appl. Phys. Lett., 2006. V.88. P. 221106.
14. Fu L.B., Fuerbach A., Littler I.C.M., and Eggleton B.J. Efficient optical pulse compression using Chalcogenide single-mode fibers // Appl. Phys. Lett. 2006. V.88. P. 081116.
15. Fu L.B., Rochette M., Ta'eed V., Moss D., and Eggleton B.J. Investigation of self-phase modulation based optical regeneration in single mode  $As_2Se_3$  Chalcogenide glass fiber // Opt. Express 2005. V. 13. P. 7637-7642.
16. Selahattin Ozdemir, Mahmut Bucurgat. Photoelectrical properties of  $TlGaSe_2$  Single Crystals // Solid State Sciences 2014. V.33. P. 26-30. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.006
17. Alexander K Fedotov, M.I.Tarasik, T. G. Mammadov, Ivan Svito et.al. Elektrical properties of the layered single crystals  $TlGaSe_2$  and  $TlInS_2$  // Przeglad Elektrotechniczny. 2012. V. 88(7a). P. 301-304.
18. Şenturk E., Tumbek L., Salehli F., Mikailov F.A., Incommensurate phase properties of  $TlGaSe_2$  layered crystals, Crystal Research and Technology. 2005. 40. No. 3. P. 248-252.
19. Abdullayev N.A., Mammadov T.G. Suleymanova R. A., Negative thermal expansion in the layered semiconductor  $TlGaSe_2$ , Physica Status Solidi (b), 242 (2005), 983-989.
20. Seyidov H.Yu., Suleymanov R.A., Anomalies in the electrophysical, thermal, and elastic properties of layered ferroelectric semiconductor  $TlGaSe_2$ : Instability in the electronic subsystem, Physics of the Solid State. 2008. V. 50. P.1219-1226.
21. Ahmedova C. Phusico-chemical and X-ray structural investigation of alloys of the  $As_2S_3$ - $TlInTe_2$  system // Norwegian Journal of development of the International Science No 89/2022.P. 13-18. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6912603>
22. Ahmedova C. Synthesis and investigation of glass formation and properties of obtained phases in the  $As_2S_3$ - $TlInSe_2$  system. Norwegian Journal of development of the International Science No 87/2022. P. 12-17. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6778279>
23. Ahmedova C. Chemical interaction and glass formation in the  $As_2S_3$ - $TlInS_2$  system and the properties hte obtained phases // The scientific heritage No 93 (2022). P. 7-11.
24. Хворестенко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии Физические и химические свойства твердого тела. - М., 1972. 93 с.
25. Гусуйинов Г.Д., Сеидов Ф.М., Пащяев А.М., Халилов Х.Я., Нани Р.Х. Исследование системы  $TlS$ - $GaS$ . Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т.7. № 1. С.1-2.
26. Hahn H., Wellman B. Uber ternare chalcogenides des Thallium mit gallium und Indium // J. Natuwiss. 1967.V.54. № 2. P.42-45.