

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.148.85>ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ  $\text{TlInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ 

Научная статья

Матиев А.Х.<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М.Д.Милионщикова, Грозный, Российская Федерация<sup>1</sup>Ингушский государственный университет, Магас, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

**Аннотация**

В настоящей работе рассматривается исследование взаимодействий в системе  $\text{TlInSe}_2\text{-AgInSe}_2$  на основе дифференциального термического (ДТА), микроструктурного (МСА), рентгеноструктурного анализов (РСА), а также измерений удельного сопротивления и плотности, проведенных в термических условиях. Построена фазовая диаграмма системы  $\text{TlInSe}_2\text{-AgInSe}_2$  во всем концентрационном интервале. На основе  $\text{TlInSe}_2$  найдены растворимости соединения  $\text{AgInSe}_2$ , достигающие 15 мол.% при эвтектической температуре и 3 мол.% при комнатной температуре. Растворимость  $\text{TlInSe}_2$  в  $\text{AgInSe}_2$  незначительна и составляет 2,0 мол.% при комнатной температуре. Изотерма зависимости электропроводности  $\sigma = f(x)$ , не противоречит представленной диаграмме.

**Ключевые слова:** фазовое равновесие, халькопирит, растворимость, эвтектический сплав.

PHASE EQUALITY IN  $\text{TlInSe}_2\text{-AgInSe}_2$  SYSTEMS

Research article

Matiyev A.H.<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Grozny State Oil Technical University named after M.D. Millionshchikov, Grozny, Russian Federation<sup>1</sup>Ingush State University, Magas, Russian Federation

\* Corresponding author (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

**Abstract**

This work examines the study of interactions in the  $\text{TlInSe}_2\text{-AgInSe}_2$  system on the basis of differential thermal (DTA), microstructural (MSA), X-ray diffraction (XRD) analyses, as well as resistivity and density measurements carried out under thermal conditions. The phase diagram of the  $\text{TlInSe}_2\text{-AgInSe}_2$  system over the whole concentration range has been constructed. On the basis of  $\text{TlInSe}_2$ , the solubilities of the  $\text{AgInSe}_2$  compound were found, reaching 15 mol% at eutectic temperature and 3 mol% at room temperature. The solubility of  $\text{TlInSe}_2$  in  $\text{AgInSe}_2$  is insignificant and amounts to 2.0 mol.% at room temperature. The isotherm of the electrical conductivity dependence  $\sigma = f(x)$ , does not contradict the presented diagram.

**Keywords:** phase equilibrium, chalcopyrite, solubility, eutectic alloy.

**Введение**

Появление и бурное развитие многих современных направлений техники стимулируют постоянный поиск и исследование новых перспективных материалов, обладающих более широким спектром свойств, чем уже известные и частично испытанные материалы. Знание фазовой диаграммы системы, содержащей исследуемое соединение, или профиля этой системы является основой для выбора метода выращивания конкретных монокристаллов. Соединения  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{AgInSe}_2$ , относящиеся к разным кристаллографическим группам, представляют научный интерес для современной оптоэлектроники и в настоящее время интенсивно исследуется [1], [2]. Изучение возможностей получения твердых растворов на их основе позволяет расширить перспективы практического применения указанных материалов.

$\text{TlInSe}_2$  – слоистое и цепочечное соединение группы  $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ , кристаллизующееся в тетрагональной решетке с параметрами  $a = 8,075 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,847 \text{ \AA}$  и  $z = 4$ , пространственная группа симметрии  $14/mcm$  [1]. Ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 1,22 \text{ эВ}$  [2].  $\text{TlInSe}_2$  является перспективным материалом для создания на его основе высокочувствительных датчиков для регистрации видимого, ближнего ИК и рентгеновского излучений, а также высокочувствительных тензодатчиков  $\text{AgInSe}_2$  – соединение группы  $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ , имеющее структуру халькопирита с параметрами решетки  $a = 6,090 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,670 \text{ \AA}$  и  $z = 4$ , пространственная группа симметрии  $142d$  [3]. Ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 1,24 \text{ эВ}$  [4]. Этот полупроводник интересен для применения в фотоэлементах концентрированного солнечного излучения, в каскадных структурах с градиентом ширины запрещенной зоны, например, сочетание диселенида индия меди с общей базой из  $\text{CdS}$  может привести к росту КПД солнечных элементов до нескольких десятков процентов [5], [6].

В настоящей работе рассматривается исследование взаимодействий в системе  $\text{TlInSe}_2 - \text{AgInSe}_2$  на основе дифференциального термического, микроструктурного (ДТА и МСА соответственно), рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, а также измерений удельного сопротивления ( $\rho$ ) и пикнометрической плотности, проведенных в термических условиях.

**Методы и принципы исследования**

Исходными материалами являлись элементы особой чистоты: Tl-000; Se-ОСЧ-17 - 4; In-000; Ag-ОСЧ-4-11-4. Окисную пленку и другие загрязнения с поверхности серебра удаляли травлением в 5% растворе  $\text{HNO}_3$  в течении 8-10 мин с последующей промывкой в проточной дистиллированной воде, а таллий подвергали вакуумной дистилляции. Ампулы для синтеза, изготовленные из кварца диаметром 25 мм вначале травили 40% раствором HF в течение 5 мин, интенсивно промывали дистиллированной водой, а затем отжигали в вакуумной печи при 1400 К. Для предотвращения контакта расплава веществ с поверхностью кварца внутреннюю часть ампул покрывали слоем графита [5], [6]. Исходные соединения получали непосредственным сплавлением компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении в вакуумированных до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Па кварцевых ампулах. Синтез осуществляли в двух секционных печах при 1100 К. Расплавы  $\text{AgInSe}_2$  и  $\text{TlInSe}_2$  выдерживали при этих температурах в течение 4 часов, подвергая интенсивному перемешиванию, а затем температуру медленно опускали до 750 К. Для приведения сплавов в равновесное состояние использовали гомогенизирующий отжиг при указанных температурах в течение 240 часов. Однофазность и однородность полученных соединений  $\text{TlInSe}_2$  (желтого цвета) и  $\text{AgInSe}_2$  (серого цвета) контролировали методами дифференциально-термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, а также измерениями удельного сопротивления и плотности. ДТА был проведен с использованием высокочувствительного усилителя и двухкоординатного самописца Н-306 [7]. Кривые ДТА сплавов снимали при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  с использованием Pt-Pt/Rh- термопар ПР-30/6. Сопротивление измеряли с помощью универсальных вольтметров Щ-31, В7-30 (ошибка не превышала 0.05% в первом и 5% во втором). Вещество в виде мелкодисперсной массы запрессовывали в кварцевые капилляры длиной 10 мм и диаметром 2,7 мм. Торцевые части капилляров покрывали индием, в который вводили медные электроды. Рентгенофазовый анализ выполняли на установке Дрон-3 (в  $\text{CuK}_\alpha$  – излучении, Ni- фильтр, 40 кВ, 20 мА, скорость движения счетчика  $1^\circ/\text{мин}$ ). Измельченный образец во время съемки вращали. МСА проводили в отраженном свете с использованием микроскопа МИМ-8. Шлифы полученных после термических исследований сплавов готовили к микрофотосъемке. Перед фотосъемкой шлифы травили в течение 120-150 сек в растворе, приготовленном в соотношении  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (40 мл) +  $\text{H}_2\text{O}$  (160 мл) +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (3 г).

### Основные результаты

Фазовая диаграмма системы  $\text{TlInSe}_2$ - $\text{AgInSe}_2$ , построенная по выше перечисленным экспериментальным результатам, представляет собой квазибинарную систему эвтектического типа с ограниченными областями растворимости компонентов твердого состояния (рис. 1). С учетом правил количественной термографии применительно к эвтектическим эффектам построен треугольник Таммана и установлено, что эвтектический сплав имеет состав с 40 мол. %  $\text{AgInSe}_2$  и температуру плавления 873 К. Согласно рис. 1, на основе  $\text{TlInSe}_2$  найдены растворимости соединения  $\text{AgInSe}_2$ , достигающие 15 мол.% при температуре эвтектики и 3 мол.% при комнатной температуре. Растворимость  $\text{TlInSe}_2$  в  $\text{AgInSe}_2$  незначительна и составляет 2,0 мол.% при комнатной температуре. Линия сольвуса и изотермические растворимости компонентов определялись методом МСА сплавов при комнатной температуре, а также сплавов, отожженных в течение недели при 770 К и 670 К. Сплавы из области твердого раствора характеризуются мелкозернистой структурой, тогда как остальные составы представляют собой двухфазные сплавы с четко выраженной эвтектической структурой.

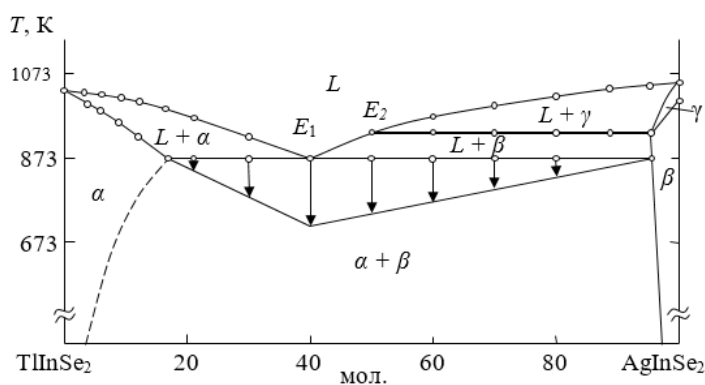


Рисунок 1 - Диаграмма состояния системы  $\text{TlInSe}_2$  –  $\text{AgInSe}_2$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.148.85.1>

На рис. 2 представлены зависимости параметров тетрагональных ячеек  $\text{Tl}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InSe}_2$  от состава соответственно. В области 97-100 мол %  $\text{TlInSe}_2$  и 98-100 мол%  $\text{AgInSe}_2$ , где предполагается образование, твердых растворов, параметры решеток аддитивно уменьшаются.

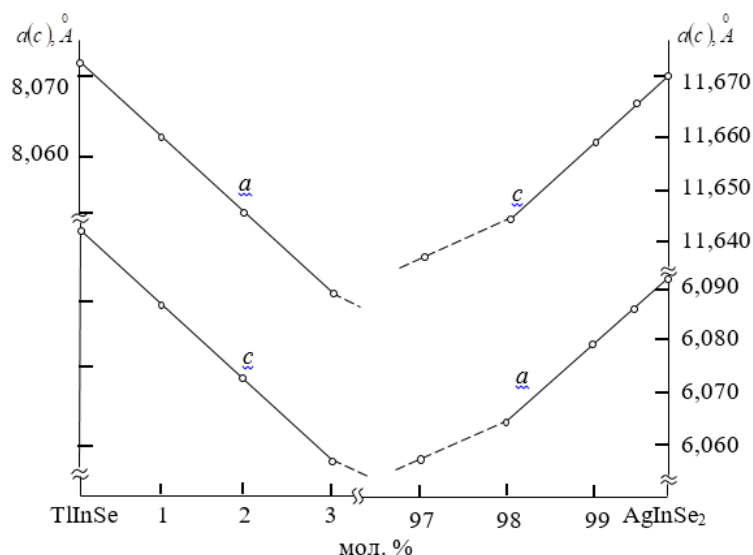
Рисунок 2 - Зависимость изменения параметров тетрагональных ячеек от состава в системе TlInSe<sub>2</sub>- AgInSe<sub>2</sub>DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.148.85.2>

Таблица 1 - Значения плотностей, вычисленные из рентгеновских данных и полученные пикнометрическим способом

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.148.85.3>

Состав	Плотность пикн., г/см <sup>3</sup>	Плотность рентг., г/см <sup>3</sup>	Состав	Плотность пикн., г/см <sup>3</sup>	Плотность рентг., г/см <sup>3</sup>
TlInSe <sub>2</sub>	7,082	7,080	AgInSe <sub>2</sub>	5,84	5,838
Tl <sub>0,99</sub> Ag <sub>0,01</sub> InSe <sub>2</sub>	7,09	7,089	Tl <sub>0,005</sub> Ag <sub>0,995</sub> InSe <sub>2</sub>	5,86	5,857
Tl <sub>0,98</sub> Ag <sub>0,02</sub> InSe <sub>2</sub>	7,101	7,099	Tl <sub>0,01</sub> Ag <sub>0,99</sub> InSe <sub>2</sub>	5,89	5,888
Tl <sub>0,97</sub> Ag <sub>0,03</sub> InSe <sub>2</sub>	7,112	7,110	Tl <sub>0,02</sub> Ag <sub>0,98</sub> InSe <sub>2</sub>	5,91	5,907
Tl <sub>0,96</sub> Ag <sub>0,04</sub> InSe <sub>2</sub>	7,114	7,113	Tl <sub>0,03</sub> Ag <sub>0,97</sub> InSe <sub>2</sub>	5,92	5,910

### Обсуждение

Мы ожидали, что эвтектическая точка системы TlInSe<sub>2</sub>-AgInSe<sub>2</sub> выродится вблизи диселенида таллия-индия примерно так же, как и в системе CdSe-TlSe [8], [9], [10], поскольку TlSe и CdSe представляют собой бинарные аналоги тройных соединений TlInSe<sub>2</sub> и AgInSe<sub>2</sub> соответственно. Однако из приведенных выше результатов видно, что этого не наблюдалось. Характер взаимодействия компонентов позволяет отнести представленную диаграмму состояния к типу VI по Розебому [11].

При превышении содержания серебра в TlInSe<sub>2</sub> свыше 3 мол % и 2 мол % таллия в AgInSe<sub>2</sub> эти зависимости обнаруживают характерные поведения. Изотерма зависимости удельной электропроводности  $\sigma = f(x)$ , значения пикнометрической и рентгеновской плотностей, представленные на рис. 3 и в таблице 1, не противоречат представленной диаграмме состояния. Так как значения рентгеновской и пикнометрической плотностей близки по своим значениям, то твердые растворы можно отнести к растворам замещения [12]. В работах [13], [14] обсуждаются результаты экспериментальных исследований кристаллов твердых растворов Tl<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> (0 ≤ X ≤ 0,03) и перспективы их практического применения.

### Заключение

1. Впервые изучены фазовые равновесия в системах TlInSe<sub>2</sub>-AgInSe<sub>2</sub>,
2. Методами дифференциально-термического, рентгеноструктурного, микроструктурного анализов, а также измерениями электропроводности и пикнометрической плотности установлено, что TlInSe<sub>2</sub> и AgInSe<sub>2</sub>, образует квазибинарную систему, причем взаимная растворимость исходных компонентов при комнатной температуре достигают 3,0 мольн.% со стороны TlInSe<sub>2</sub> и 2,0 мольн.% со стороны AgInSe<sub>2</sub>.

Детальное обсуждение физической природы взаимодействий, а также механизмов, лежащих в основе обнаруженных явлений фазового равновесия в исследованной системе должно стать предметом дальнейших наших исследований.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы / References

1. Müller D. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur / D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahn // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1973. — № 398. — С. 207–220.
2. Bakhyshev A.E. Electrical and optical properties of TlInSe<sub>2</sub> single crystals / A.E. Bakhyshev, M.F. Agaeva, A.M. Darvish // Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics. — 1979. — № 91.
3. Hahn H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler [et al.] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1953. — № 271 (3-4). — С. 153–170.
4. Матиев А.Х. Фазовые равновесия и электронно-оптические свойства систем TlB<sub>3</sub>C<sub>6</sub>2-A1B<sub>3</sub>C<sub>6</sub>2 (A-Cu, Ag; B-In, Ga; C-S,Se<sub>2</sub>): дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.10 / Матиев Ахмет Хасанович. — Ульяновск, 2005. — 399 с.
5. Shay J.L. Electronic Structure of AgIn Se 2 and CuIn Se 2 / J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper [et al.] // Physical Review B. — 1973. — № 7 (10). — P. 4485.
6. Гавриш В.А. Программное устройство к терморегуляторам / В.А. Гавриш, Л.Ф. Ильичева, М.А. Караванова [и др.] // Приборы и техника эксперимента. — 1979. — № 6. — С. 149–150.
7. Abdullayeva S. Structural diagram of the TlSeDySe system / S. Abdullayeva, V.A. Aliyev // Materials Research Bulletin. — 1981. — № 16. — P. 1219–1222.
8. Borshevsky A. Phase equilibrium in the CdSe TlSe system / A. Borshevsky, R.S. Feigelson // Mat. Res. Bull. — 1980. — № 15. — P. 1367.
9. Гусейнов Ф.Х. Фазовые равновесия и межмолекулярные взаимодействия в системах TlSe(Tl<sub>2</sub>Se)-CdSe / Ф.Х. Гусейнов, М.Б. Бабанлы, А.А. Кулиев // Журнал неорганической химии. — 1981. — Т. 26. — № 1. — С. 215–217.
10. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. — М.: Наука, 1976. — С. 124–126.
11. Бочвар А.А. Металловедение / А.А. Бочвар. — М.: Металлургиздат, 1956.
12. Матиев А.Х. Электропроводность однооснодефор-мированных монокристаллов Tl<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> (0 ≤ X ≤ 0,03) / А.Х. Матиев, Р.Т. Успажиев // Труды III Межд. симпози. «Инженерные науки и науки о земле: прикладные и фундаментальные». — Грозный, 2020.
13. Матиев А.Х. Полупроводники TlB<sub>3</sub>C<sub>6</sub>2 — перспективные материалы микро- и наноэлектроники / А.Х. Матиев, Р.Т. Успажиев // Труды Межд. науч-практ конф. ГГНТУ г. Грозный, 16 февраля 2023 г. — С. 142–150.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Müller D. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur [On ternary thallium chalcogenides with thallium selenide structure] / D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahn // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie [Journal of Inorganic and General Chemistry]. — 1973. — № 398. — P. 207–220. [in German]
2. Bakhyshev A.E. Electrical and optical properties of TlInSe<sub>2</sub> single crystals / A.E. Bakhyshev, M.F. Agaeva, A.M. Darvish // Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics. — 1979. — № 91.
3. Hahn H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur [Studies on ternary chalcogenides. V. On some ternary chalcogenides with chalcopyrite structure] / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler [et al.] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie [Journal of Inorganic and General Chemistry]. — 1953. — № 271 (3-4). — P. 153–170. [in German]
4. Matiev A.H. Fazovye ravnovesiya i jelektronno-opticheskie svoystva sistem TlB<sub>3</sub>C<sub>6</sub>2-A1B<sub>3</sub>C<sub>6</sub>2 (A-Cu, Ag; B-In, Ga; C-S,Se<sub>2</sub>) [Phase equilibria and electron optical properties of systems TlB<sub>3</sub>C<sub>6</sub>2-A1B<sub>3</sub>C<sub>6</sub>2 (A-Cu, Ag; B-In, Ga; C-S,Se<sub>2</sub>): дис. ... PhD in Phys.-Math. Sciences : 01.04.10 / Matiev Ahmet Hasanovich. — Ulyanovsk, 2005. — 399 p. [in Russian]
5. Shay J.L. Electronic Structure of AgIn Se 2 and CuIn Se 2 / J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper [et al.] // Physical Review B. — 1973. — № 7 (10). — P. 4485.
6. Gavrish V.A. Programmnoe ustrojstvo k termoreguljatoram [Software device to thermoregulators] / V.A. Gavrish, L.F. Il'icheva, M.A. Karavanova [et al.] // Pribory i tehnika jeksperimenta [Instruments and Techniques of Experimentation]. — 1979. — № 6. — P. 149–150. [in Russian]
7. Abdullayeva S. Structural diagram of the TlSeDySe system / S. Abdullayeva, V.A. Aliyev // Materials Research Bulletin. — 1981. — № 16. — P. 1219–1222.
8. Borshevsky A. Phase equilibrium in the CdSe TlSe system / A. Borshevsky, R.S. Feigelson // Mat. Res. Bull. — 1980. — № 15. — P. 1367.

9. Gusejnov F.H. Fazovye ravnovesija i mezhmolekuljarnye vzaimodejstvija v sistemah TlSe(Tl<sub>2</sub>Se)-CdSe [Phase equilibria and intermolecular interactions in the systems TlSe(Tl<sub>2</sub>Se)-CdSe] / F.H. Gusejnov, M.B. Babanly, A.A. Kuliev // Zhurnal neorganicheskoj himii [Journal of Inorganic Chemistry]. — 1981. — Vol. 26. — № 1. — P. 215–217. [in Russian]
10. Anosov V.Ja. Osnovy fiziko- himicheskogo analiza [Fundamentals of physical and chemical analysis] / V.Ja. Anosov, M.I. Ozerova, Ju.Ja. Fialkov. — M.: Nauka, 1976. — P. 124–126. [in Russian]
11. Bochvar A.A. Metallovedenie [Metallurgy] / A.A. Bochvar. — M.: Metallurgizdat, 1956. [in Russian]
12. Matiev A.H. Jelektroprovodnost' odnoosnodefor-mirovannyh monokristallov Tl<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0,03$ ) [Electrical conductivity of uniaxially deformed single crystals Tl<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.03$ )] / A.H. Matiev, R.T. Uspazhiev // Trudy III Mezhd. simpoz. «Inzhenernye nauki i nauki o zemle: prikladnye i fundamental'nye» [Proc. of III Intern. sympos. "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental"]. — Groznyj, 2020. [in Russian]
13. Matiev A.H. Poluprovodniki TlB<sub>3</sub>C<sub>6</sub> — perspektivnye materialy mikro- i nanojelektroniki [Semiconductors TlB<sub>3</sub>C<sub>6</sub> – promising materials for micro- and nanoelectronics] / A.H. Matiev, R.T. Uspazhiev // Trudy Mezhd. nauch-prakt konf. GGNTU g. Groznyj, 16 fevralja 2023 g. [Proceedings of the Intergovernmental Scientific Conference GGNTU Grozny, 16 February 2023] — P. 142–150. [in Russian]