# Взаимодействия в бинарных и квазибинарных разрезах тройной системы Ho–As–S

**Ильяслы Теймур Маммад,**
проф.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
E-mail: teymur.ilyasl@mail.ru

**Агавердиева Ляман Гадир,**
магистр
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

**Джафарова Нигяр Надир,**
диссертант
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

**Исмаилов Закир Ислам,**
доцент
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
E-mail: zakir-51@mail.ru

**Аннотация:** Комплексными методами физико-химического анализа исследована тройная система Ho—As—S. Результаты термического анализа показали, что в системе при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение состава HoAsS, плавящееся при температуре 1630K. На основе рентгенографического анализа рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что соединения кристаллизуются в ромбической сингонии с параметрами a =0,745, b = 0,403, c = 0,981нм. В системе Ho—AsS со стороны AsS обнаружена область стеклообразования доходящего до 7 ат.% гольмия. Эвтектика в системе HoAsS—S отвечает составу 92 мол.% AsS и температуре 275K, а в системе

HoAsS—Ho отвечает составу 25 мол.% AsS и температуры 1210K

**Ключевые слова:** анализ, система, температура, кристаллизация, стеклообразование, полупроводники

В литературе отсутствуют сведения о диаграмм состояния двойной системы Ho—S, но имеются отрывочные данные об образовавшихся соединениях [1–4].

С целью построения диаграмм состояния Ho—S нами исследованы сплавы системы Ho—S чере Синтез сплавов проводился при 685K в вакуумированных ампулах до $10^{-4}$ мм рт. ст., затем загруженная ампула помещалась в печь. Результаты исследования приведены в таблице 1.

С целью получения полупроводниковых материалов с магнитными ионами нами было изучено различные разрезы тройной системы Ho—As—S.

Тройные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с участием халькогенов обладают комплексом функциональных свойств, которые нашли техническое применение в различных областях современной техники [4,5].

При синтезе тройных сплавов использовали гольмий марки А—1, мышьяк марки А—5, сера марки В—5. Синтез проводили в двух температурных печах с вращением печи со скоростью 9 град/мин.

таблица 1.

Состав и некоторые физико-химические свойства сплавов системы Ho—S

| № п/п | Состав сплавов | | Плотность г/см$^3$ | Микротвердость Hμ, кг/мм$^2$ | Результаты | $T_{пл}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ho | S | | | | |
| 1 | 100 | 0 | 8,80 | 158 | одна фаза | 1775 |
| 2 | 99 | 1 | 6,50 | 158 | одна фаза | 1770, 1405 |
| 3 | 97 | 3 | 6,47 | 150 | две фазы | 1710, 1405 |
| 4 | 95 | 5 | 6,45 | 153 | две фазы | 1705, 1405 |
| 5 | 90 | 10 | 6,43 | 165 | две фазы | 1625, 1405 |
| 6 | 80 | 20 | 6,37 | 173 | две фазы | 1405 |
| 7 | 70 | 30 | 6,25 | 175 | две фазы | 1405, 1425 |
| 8 | 60 | 40 | 6,18 | 180 | две фазы | 1595, 1405 |
| 9 | 50 | 50 | 6,40 | 245 | одна фаза | 1810 |
| 10 | 40 | 60 | 5,85 | 190 | одна фаза | 1695 |
| 11 | 30 | 70 | 3,93 | 195 | две фазы | 1355, 1500 |
| 12 | 20 | 80 | 3,98 | 190 | две фазы | 112 |
| 13 | 10 | 90 | 2,08 | 195 | две фазы | 112 |
| 14 | 0 | 100 | | | одна фаза | 112 |

Синтезированные сплавы получены в виде тонкодисперсных черных порошков. После синтеза продукты реакции в этих же ампулах отличались при температурах 1100–1700 и 1300K.

По результатам исследования построена диаграмма состояния бинарной системы Ho—S (рис.1.). Как видно в системе образуются три соединения HoS, $Ho_2S_3$ и $Ho_5S_7$. Первые два плавятся конгруэнтно при температурах 1810K и 1695K, а третья образуется по следующим перитектическим реакциям при температуре 1355K:

$$ж + Ho_2S_3 \overset{1355}{\leftrightarrow} Ho_5S_7$$

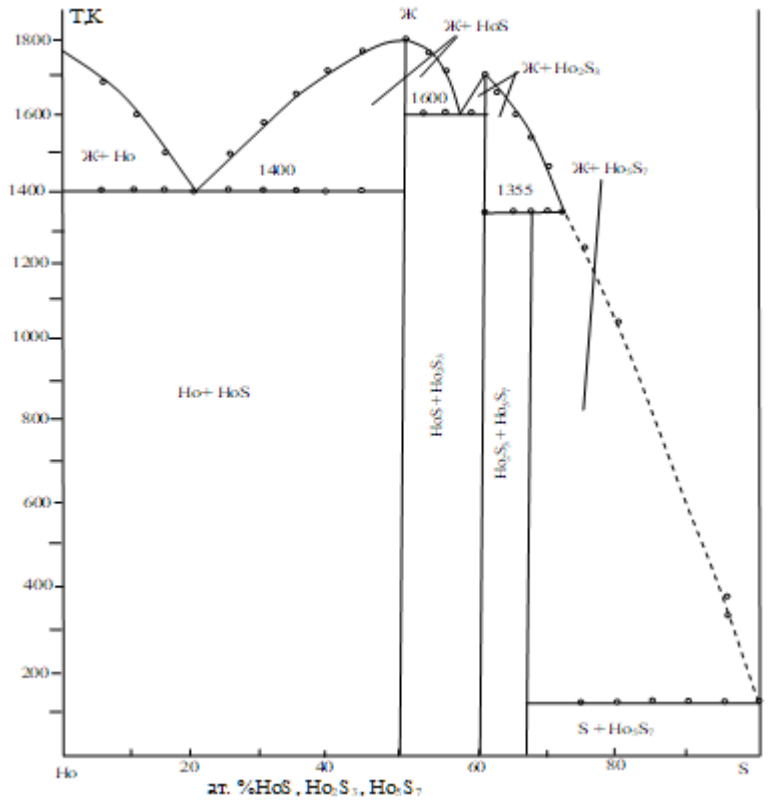


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы Ho—S

Рентгенографические данные, т.е. параметры решетки совпадают с литературными данными [4].

Для измерения физических свойств полученные порошкообразные образцы прессовали под давлением 8–10 т/см$^2$ в параллелепипеде (12—8—4 мм$^3$) и отжигали в вакууме при 1050K в течение 4 месяцев для соединений HoS s = 8,2 · 10$^{-3}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$, для соединений $Ho_2S_3$ s = 2,5 · 10$^{-5}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$, а для соединений $Ho_5S_7$ s = 1,5 · 10$^{-6}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

**Разрез As—HoS**

Синтез сплавов системы проводили подобно сплавов системы Ho—S. Получены компактные слитки до 60 ат.% As, после этого до 100% HoS получены пористые и порошкообразные сплавы. Полученные сплавы отжигали при температуре 1200K, время отжига составляло 250 часов, после чего проводили исследования образцов системы.

Дифференциально-термический анализ проводили на пирометре НТР-70 и на приборе ВДТА-987. Рентгенофазовый анализ сплавов проводили на приборе Philips X'Pert MPD дифрактометр, микроструктурный анализ на микроскопе МИМ-7, а микротвердость на микротвердомере ПМТ-3.

По результатам термического анализа показали, что в системе при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение состава HoAsS, плавящееся при температуре 1630K. Соединение образуется дистектикой, разделяет общую систему на две части подсистемы HoS—HoAsS и HoAsS—As. Обе подчиненные системы эвтектического типа эвтектика имеет состав 26 и 87 мол.% мышьяка (рис. 2) в системе HoS- As.

Таб.2.

Составы и некоторые физико-химические свойства сплавов системы HoS—As

| Состав | Термические эффекты | Микротвердость, Hμ, | Плотность, d, | Результаты |
|---|---|---|---|---|

| HoS | As | нагревания, К | кг/мм$^2$ | г/см$^3$ | МСА |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 1815 | 245 | 6,4 | одна фаза |
| 95 | 5 | 1710,1210 | 245 | 6,4 | две фазы |
| 90 | 10 | 1600, 1200 | 240 | 6,2 | две фазы |
| 80 | 20 | 1360, 1200 | 230 | 5,90 | две фазы |
| 76 | 24 | 1210 | Эвтектика | 5,93 | две фазы |
| 70 | 30 | 1300, 1210 | 225 | 5,85 | две фазы |
| 60 | 40 | 1210, 1570 | 218 | 5,70 | две фазы |
| 50 | 50 | 1630 | 260 | 6,5 | одна фаза |
| 40 | 60 | 720, 1500 | 210 | 6,1 | две фазы |
| 30 | 70 | 720, 1300 | 180 | 5,9 | две фазы |
| 20 | 80 | 720, 1000 | 160 | 5,75 | две фазы |
| 10 | 90 | 720, 750 | 100 | 5,65 | две фазы |
| 5 | 95 | 720, 805 | 10 | 5,60 | две фазы |
| 0 | 100 | | 90 | 5,15 | одна фаза |

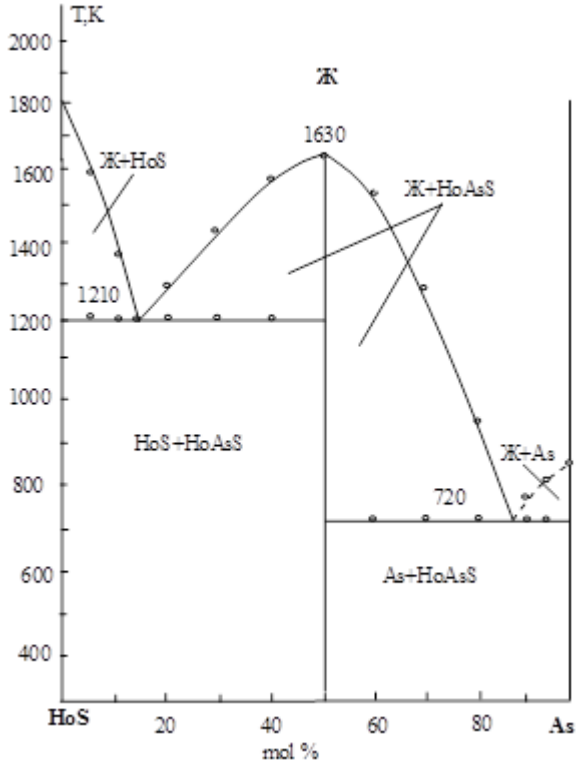


Рис. 2. Диаграмма состояния HoS—As

На основе рентгенографического анализа рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что соединения кристаллизуются в ромбической сингонии с параметрами a =0,745, b = 0,403, c = 0,981нм.

Соединения HoAsS обнаружены так же в системе Ho—AsS. Диаграмма состояния системы представлена на рис. 3. Соединение HoAsS образуется в точке пересечения разрезов Ho—AsS

и HoS—As. На основе исходных компонентов не обнаружена область растворимости.

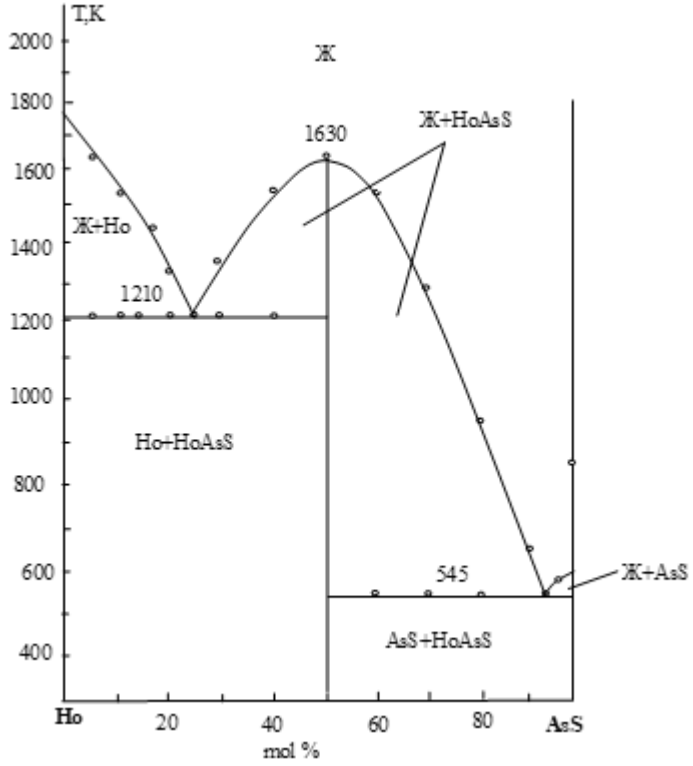


Рис. 3. Диаграмма состояния Ho—AsS

В системе Ho—AsS со стороны AsS обнаружена область стеклообразования доходящего до 7 ат.% гольмия. Полученные стекла вишнево-красного цвета. Эвтектика в системе HoAsS—S отвечает составу 92 мол.% AsS и температуре 275K, а в системе

HoAsS—Ho отвечает составу 25 мол.% AsS и температуры 1210K (рис. 3).

**Литература:**


1. А.А. Елисеев. Халькoлантанаты редких элементов, М.: «Наука», 1989, 288с.
2. П.Г. Рустамов, О.М. Алиев. Редкоземельные полупроводники ( Под. ред. В.П. Музе) Баку, Элмлер, 1981 с. 93-133
3. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. Введение в химию твердофазных материалов. Учебное пособие, Химия, 2013, 253с.
4. Н.П. Лякишев. Диаграмма состояния двойных систем Т.2 1024 с., 1997, М.: Машиностроение
5. Ильяслы Т.М., Алиева К.М., Исмаилов З.И., Аббасова Р.Ф., Мамедова Л.А., Вейсова С.М. Фазообразование в системе Ho—As—Te. Сборник научных трудов по материалам международной конференции, часть 1, Санкт-Петербург, 2018.
6. Мамедов Н.В., Ильяслы Т.М., Аллазов М.Р. Промежуточные фазы в системах Cr—Zn—S (Ln—Dy, Ho, Er, Tm), ECYN4 (49), 2018, с.264—268.