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:

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

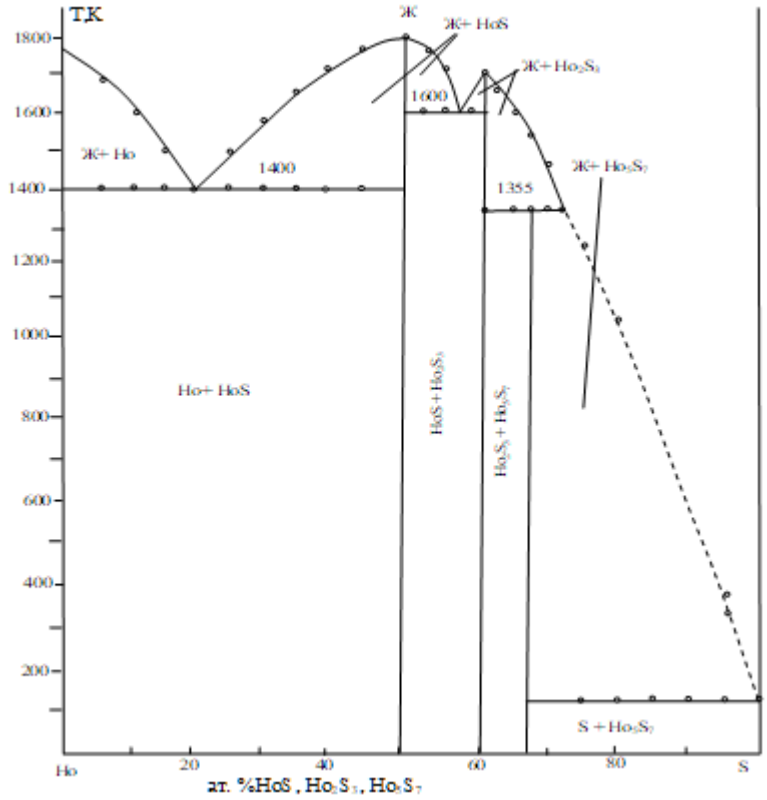

Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы Ho—S

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, Нμ,	Плотность, d,	Результаты

HoS	As	нагревания, K	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

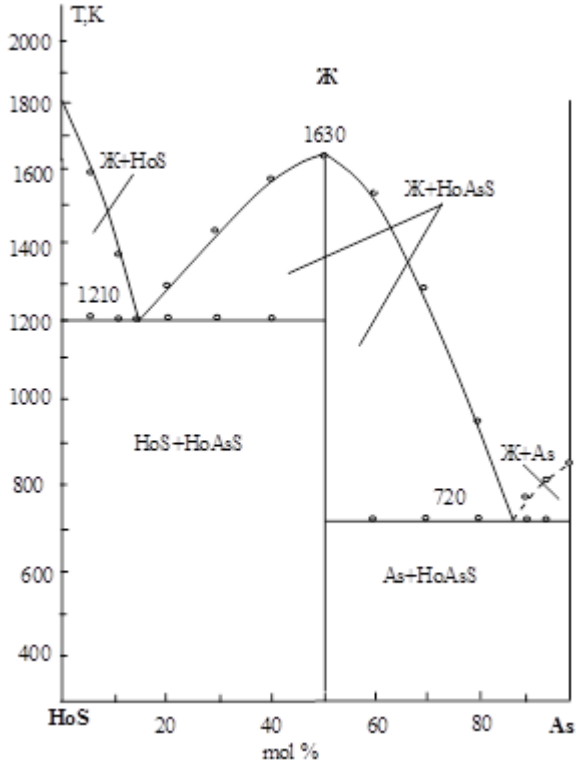

Рис. 2. Диаграмма состояния HoS—As

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.

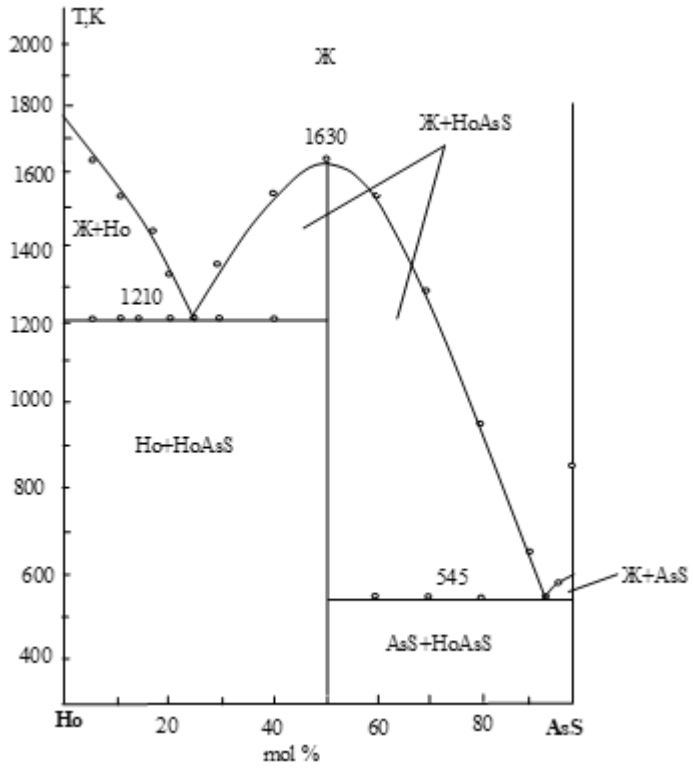

Рис. 3. Диаграмма состояния Ho—AsS

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. Хальколантанаты 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.