

УДК 546. 013

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ho-B<sup>V</sup>-Se, (B<sup>V</sup>-As, Sb)

Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Насибова Л.Э., Исмаилов З.И.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: zakir-51@mail.ru

Комплексом методов физико-химического анализа изучено фазообразование в тройных системах Ho-B<sup>V</sup>-Se по разрезам B<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-HoSe (HoB<sup>V</sup>) (B<sup>V</sup>-As,Sb) и построены их диаграммы состояния. Установлено, что разрезы относятся к эвтектическому типу и являются квазибинарными сечениями соответствующих тройных систем Ho-B<sup>V</sup>-Se. Изотермические линии при 650 и 700 К отражают тройные эвтектические равновесия, имеющиеся в соответствующих подчиненных тройных системах, которые пересекает разрез Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-HoSb. Определено, что твердые растворы на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при 300 К достигают 3 мол.%, а на основе Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 5 мол.%. Обнаружена растворимость на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> до 1 мол.% при 300 К. С увеличением температуры она повышается. Область стекла на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> доходит до 20 мол.% при охлаждении со скоростью 7 град/с. Определены температура стеклования T<sub>g</sub>, температура кристаллизации (T<sub>кр</sub>), температура плавления сплавов на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Сплавы на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, в отличие от Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, частично кристаллизуются при дифференциально-термическом анализе.

**Ключевые слова:** эвтектика, твердый раствор, фазообразование, диаграммы состояния, квазибинарное сечение, стеклообразование, изотерма

## INVESTIGATION OF THE Ho-B<sup>V</sup>-Se, (B<sup>V</sup>-As, Sb) TERNARY SYSTEMS

Pyasly T.M., Sadygov F.M., Nasibova L.E., Ismailov Z.I.

Baku State University, Baku, e-mail: zakir-51@mail.ru

By using the complex methods of physical-chemical analysis the phaseformation in ternary systems Ho-B<sup>V</sup>-Se on the sections B<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-HoSe (HoB<sup>V</sup>) (B<sup>V</sup>-As, Sb) was investigated their state diagrams were built. It was established that the sections are quasi-binary section of the corresponding ternary system Ho-B<sup>V</sup>-Se of the eutectic type. It was determined that solid solutions based on As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> at 300 K are equal 3 mol.%, while based on Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – 5 mol.%. Detected on the basis of solubility As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> to 1 mol.% at 300 K. The temperature is increased. Field based glass As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> up to 20 mol.% when cooled at 7°C/sec. Defined glass transition temperature T<sub>g</sub>, the crystallization temperature (T<sub>cr</sub>), the melting temperature alloys based As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Alloys based on As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, unlike Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, partly crystallize during differential thermal analysis.

**Keywords:** eutectic, solid solution, phase formation, state diagrams, quasibinary system, glass formation, isotherm

Одной из основных задач современного материаловедения является получение и исследование новых функциональных материалов на основе полупроводниковых соединений с учетом редкоземельных элементов. В настоящей работе приводятся результаты исследования системы Ho-B<sup>V</sup>-Se, (B<sup>V</sup>-As, Sb). Сплавы на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> могут применяться в передающих телевизионных трубках как высокочувствительные материалы в фотомишенях типа «видикон». С другой стороны, твердые растворы на основе Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> уже применяются как термоэлектрические материалы в качестве термоэлементов. Бинарные системы, составляющие тройную систему Ho-As-Se и Ho-Sb-Se, подробно изучены в работах [1–3, 5, 6, 8].

Цель исследования – выяснение характера химического взаимодействия в тройных системах Ho-As(Sb)-Se и изучение физико-химических свойств полученных стекол и твердых растворов системы As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-HoSe и Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-HoSe.

### Материалы и методы исследования

Для приготовления образцов использовали Se марки ОСЧ 16-3, ГоМ-1, As-B5, Sb-B4. Сплавы си-

стемы были синтезированы из элементов и лигатур, в вакуумированных кварцевых ампулах при 1200 К с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи. Для достижения равновесных состояний сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 500 ч при температурах на 50–100 К ниже температуры солидуса.

Исследования проводили комплексными методами физико-химического анализа. Методика исследования образцов аналогична описанной в [4, 7]. Диаграммы состояния разрезов построены по совокупности данных, полученных комплексом методов физико-химического анализа.

### Результаты исследования и их обсуждение

**Разрез As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-HoSe** (рис. 1) является квазибинарным сечением тройной системы Ho-As-Se. Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз, α-твердых растворов на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и HoSe. Эвтектика имеет координаты 90 мол.% As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и 570К. Обнаружена растворимость на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> до 1 мол.% при 300 К. С увеличением температуры она повышается. Область стекла на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> доходит до 20 мол.% при охлаждении со скоростью 7 град/с.

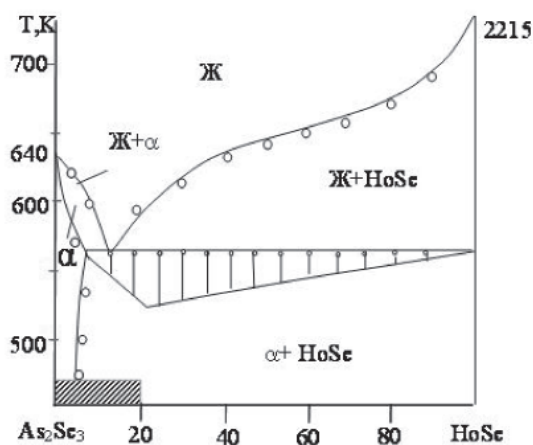


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $As_2Se_3$ - $HoSe$ . Заштрихованная область – область стеклования

В отличие от  $As_2Se_3$  на кривых нагревания сплавов, содержащих от 1 до 20 мол. %  $HoSe$  обнаружены два эндотермических и один экзотермический эффект (табл. 1). Первый из них относится к температуре стеклования  $T_g$ , второй – к температуре кристаллизации ( $T_{кр}$ ), а третий относится к температуре плавления сплавов на основе  $As_2Se_3$ . Сплавы на основе  $As_2Se_3$ , в отличие от  $Sb_2Se_3$ , частично кристаллизуются при дифференциально-термическом анализе.

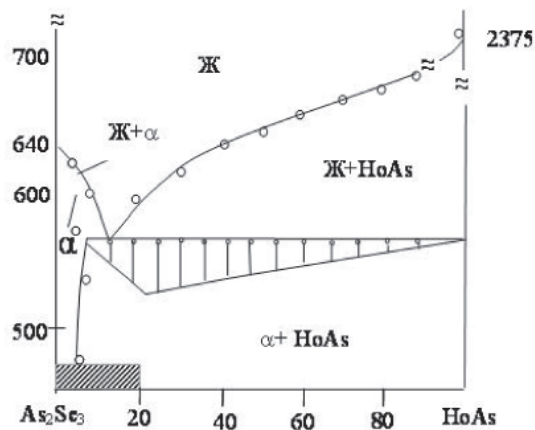


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $As_2Se_3$ - $HoAs$ . Заштрихованная область – область стеклования

**Разрез  $Sb_2Se_3$ - $HoSe$**  квазибинарный и относится к простому эвтектическому типу (рис. 3). Координаты эвтектики 70 мол. %  $Sb_2Se_3$  и 800 К. Для определения границы твердых растворов синтезировали несколько сплавов из области, богатой  $Sb_2Se_3$  (через 1 мол. %  $HoSe$ ), которые дополнительно отжигали при разных температурах в течение 350 часов, затем закачивали в ледяной воде и изучали их микроструктуры. В результате установлено, что растворимость на основе  $Sb_2Se_3$  при 800 К достигает 15 мол. %, и

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства стекол системы  $As_2Se_3$ - $HoSe$

№ п/п	Состав, мол. %		Термические эффекты, К			Микротвердость, $H_{\mu}$ , МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
	$As_2Se_3$	$HoSe$	$T_g$	$T_{кр}$	$T_{пл.}$		
1	100	0	450	–	650	130	4,52
2	99	1	455	490	648	134	4,54
3	97	3	450	495	645	135	4,58
4	95	5	445	485	645	135	4,60
5	90	10	440	475	640	138	4,62
6	80	20	438	475	635	140	4,65

Некоторые физико-химические свойства стекол системы приводятся в табл. 1.

**Разрез  $As_2Se_3$ - $HoAs$**  (рис. 2) – также является квазибинарным и относится к простому эвтектическому типу. Координаты эвтектики 92 мол. %  $As_2Se_3$  и 565 К. Растворимость на основе  $As_2Se_3$  при 300 К составляет 2 мол. %, а при температуре эвтектики доходит до 7 мол. %  $HoAs$ . Область стекла на основе  $As_2Se_3$  доходит до 15 мол. % при охлаждении  $2 \cdot 10^{-2}$  град/с.

а с понижением температуры уменьшается и при 300 К доходит до 10 мол. %. Некоторые физико-химические свойства стекол системы  $As_2Se_3$ - $HoAs$  приведены в табл. 2.

**Разрез  $Sb_2Se_3$ - $HoSb$**  является неквазибинарным сечением тройной системы  $Ho$ - $Sb$ - $Se$  (рис. 4). Он пересекает два подчиненных треугольника  $Sb_2Se_3$ - $Sb$ - $HoSe$ . Кривые ликвидуса соответствуют началу совместной кристаллизации фаз  $\alpha$ -твердых растворов,  $HoSe$  и  $HoSb$  соответственно.

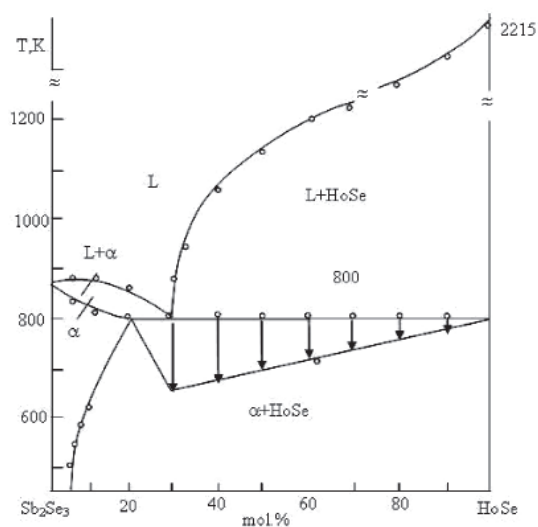
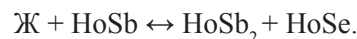


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $Sb_2Se_3$ - $HoSe$

Изотермическая линия при 950 К отражает тройное перитектическое образование  $HoSb_2$  по реакции



Изотермические линии при 650 и 700 К отражают тройные эвтектические равновесия, имеющиеся в соответствующих подчиненных тройных системах, которые пересекает разрез  $Sb_2Se_3$ - $HoSb$ .

Растворимость на основе  $Sb_2Se_3$  при 650 К составляет 8 мол. % и с понижением температуры уменьшается до 5 мол. % при 300 К.

**Выводы**

Комплексом методов физико-химического анализа исследован характер химического взаимодействия тройных систем по различным квази- и неквазибинарным разрезам, построены их диаграммы состояния, определены границы областей стекло-

**Таблица 2**

Некоторые физико-химические свойства стекол системы  $As_2Se_3$ - $HoAs$

№ п/п	Состав, мол. %		Термические эффекты, К			Микротвердость, Нц, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
	$As_2Se_3$	$HoSe$	$T_g$	$T_{кр}$	$T_{пл.}$		
1	100	0	450	—	650	130	4,52
2	99	1	460	490	648	134	4,55
3	97	3	460	485	645	138	4,60
4	95	5	465	485	645	140	4,63
5	90	10	470	475	640	143	4,65
6	80	20	438	475	635	145	4,70

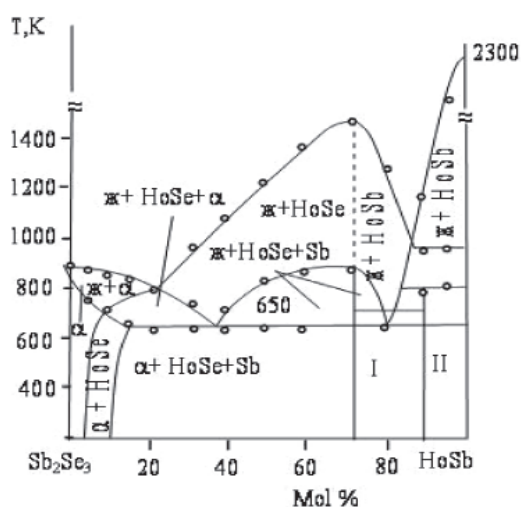


Рис. 4. Диаграмма состояния системы  $Sb_2Se_3$ - $HoSb$ . Фазовые области: I –  $HoSb_2$ - $HoSe$ - $Sb$ ; II –  $HoSb_2$ - $HoSe$ - $HoSb$

образования, изучены скорости растворения и обменной кристаллизации стекол, и эти стекла могут быть использованы при обработке оптической информации.

**Список литературы**

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 173 с.
2. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 386 с.
3. Воробьев В.К., Елисеев С.Ю., Врублевский А.В. Практические и самостоятельные работы по химии. – Минск: УП «Донарит», 2005. – С. 58–60.
4. Мамедова С.Г., Садыгов Ф.М., Ильясы Т.М., Исмаилов З.И. Т-х-у диаграмма системы  $Ce-Bi-Te$  // Журн. Неорг. химии. – 2009. – т. 54, № 2. – С. 364–367.
5. Якишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.; 1997. – Т. 2. – 1024 с.; 2000. – Т. 3. – 1248 с.
6. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. – М.: Химия, 1988. – 416 с.
7. Ильясов Т. М., Садыгов Ф. М. Закономерности фазообразования в системах  $A2VX3-SmX$  // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2276–2279.
8. Ярембаш. Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1975. – 260 с.