

КВАЗИБИНАРНЫЕ РАЗРЕЗЫ As_2S_3 -TMS И As_2S_3 -TMS₃ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Tm-As-S

Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Байрамова У.Р., Гахраманова Г.Г., Мамедова Л.А.

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

С целью выяснения характера химического взаимодействия компонентов в тройной системе Tm-As-S методами физико-химического анализа исследованы разрезы As_2S_3 -TmS и As_2S_3 -TmS₃, которые являются квазибинарными сечениями тройной системы. Установлено образование тройных фаз состава TmAs₂S₄, TmAs₄S₇, Tm₃As₄S₉ (по разрезу As_2S_3 -TmS) и TmAsS₃ (по разрезу As_2S_3 -TmS₃). Из них TmAs₂S₄ и TmAs₄S₇ плавится конгруэнтно, а Tm₃As₄S₉ и TmAsS₃ инконгруэнтно. Индексированием рентгенограмм порошков TmAs₂S₄, TmAs₄S₇, Tm₃As₄S₉ и TmAsS₃ установлено, что эти соединения изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии со структурой Sb₂S₃. Растворимость TmS (Tm₂S₃) со стороны As_2S_3 составляет 1,5 и 2 мол % соответственно при 300 К. Сравнивая результаты исследования разрезов As_2S_3 -SmS (Sm₂S₃) с аналогичными разрезами As_2S_3 -TmS (Tm₂S₃), можно заключить, что характер взаимодействия в указанных разрезах однотипен. Во всех системах образуются тройные соединения составов LnAs₄S₇, LnAs₂S₄, Ln₃As₄S₉ и LnAsS₃ (Ln-Sm, Tm) и узкие области растворимости на основе соединения As_2S_3 .

Ключевые слова: система, сплав, эвтектика, кристаллизация, растворимость, конгруэнтно, халькогениды

QUASI-BINARY SECTION As_2S_3 -TMS AND As_2S_3 -TMS₃ TERNARY SYSTEM Tm-As-S

Ilyasly T.M., Sadygov F.M., Bayramova U.R., Gakhramanova G.G., Mamedova L.A.

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

In order to clarify the nature of the chemical interaction between the components in the ternary system Tm-As-S studied sections As_2S_3 -TmS (Tm₂S₃). Methods of physical and chemical analysis investigated sections As_2S_3 -TmS and As_2S_3 -TmS₃ ternary system Tm-As-S, which are quasi-binary sections of the ternary system. It have been determined the formation of the ternary phase TmAs₂S₄, TmAs₄S₇, Tm₃As₄S₉ (the section As_2S_3 -TmS) and TmAsS₃ (the section As_2S_3 -TmS₃). Of these TmAs₂S₄ and TmAs₄S₇ melts congruently and Tm₃As₄S₉, TmAsS₃ and incongruent. Indexing of the X-ray powder TmAs₂S₄, TmAs₄S₇, Tm₃As₄S₉ and TmAsS₃ and found that these compounds are iso-structural and crystallize in the orthorhombic system with side As_2S_3 type structure Sb₂S₃. Solubility TmS (Tm₂S₃) of 1,5 and 2 mol %, respectively, at 300 K. Comparing the results of the study sections As_2S_3 -SmS (Sm₂S₃) with similar cuts As_2S_3 -TmS (Tm₂S₃) we can conclude that the nature of the interaction in these sections of the same type. All systems are produced ternary compound formulations LnAs₄S₇, LnAs₂S₄, Ln₃As₄S₉ and LnAsS₃ (Ln-Sm, Tm) and narrow the field on the basis of solubility As_2S_3 connection.

Keywords: system, alloy, eutectic, crystallization, solubility, congruently, chalcogenides

Халькогениды редкоземельных элементов и элементов подгруппы мышьяка, а также фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки фоточувствительных и термоэлектрических материалов [1, 4, 5].

Соединение As_2S_3 плавится конгруэнтно, кристаллизуется в структурах с моноклинной решеткой, относится к пр.гр. P2_{1/n}-C_{2n}⁵, параметры решетки: a = 1,149; b = 0,59; c = 0,25 нм, β = 90°27'. Ширина запрещенной зоны при 300°K составляет ΔE = 2,2; ΔE_{оп} = 2,0 эВ [1, 8].

TmS плавится конгруэнтно, относится к кубической сингонии (a = 0,417 нм), типа NaCl с пр.гр. Fm3m [5, 7, 9]. Tm₂S₃ также плавится конгруэнтно, δ-Tm₂S₃ кристаллизуется моноклинной сингонией типа δ-H₂Sc₃ (a = 1,7363, b = 3,960, c = 1,0039 нм, β = 98,78°), γ-Tm₂S₃ кристаллизуется кубической сингонией типа Th₃P₄ (a = 0,8225 нм), θ-Tm₂S₃ кристаллизуется также кубической сингонией типа Ti₂O₃ (a = 1,051 нм) [5, 9].

Цель исследования

Целью настоящей работы является выяснение характера химического взаимодействия компонентов в тройной системе Tm-As-S.

Материалы и методы исследования

Исходные образцы системы синтезировали из элементов высокой степени чистоты: As-B5, Tm-Тюм-1, сера марки ОСЧ-16-3. Режим синтеза подбирали исходя из физико-химических свойств элементарных компонентов, бинарных соединений (TmS, Tm₂S₃ и As_2S_3) и из записи синтеза полученных методами DTA сплавов систем. Сплавы синтезировали непосредственным сплавлением компонентов в вакуированных до 10³ тор кварцевых ампулах синтез проводили ступенчато при 720, 950, 1250 К с последующим медленным охлаждением при выключенной печи. Образцы с содержанием 65 мол % TmS (Tm₂S₃) и выше, получены в виде спека. Их повторно измельчали и прессованием превращали в таблетки. Полученные сплавы, богатые As_2S_3 имеют вишнево-красный цвет, а с увеличением концентрации TmS и Tm₂S₃ цвет их постепенно темнеет. Для достижения гомогенности, сплавы после синтеза дополнительно отжигали при температурах на 50–100 градусов ниже солидуса в течение 500 ч. Полученные образцы ис-

следовали комплекс методами физико-химического анализа. Запись кривых нагревания и охлаждения сплавов до 1350 K осуществляли на НТР-73 и «Термоскан-2» NETZSCH 404 F1 с использованием Pt-Pt/Rh и хромель-алюмелевые, а выше 1350 K на установке в ВДТА-8м, в инертной атмосфере гелия с использованием W-W/Re-термопар. РФА проводили на рентгенодифрактометре модели D-2 PHSER с использованием CuK α -излучения и Ni-фильтра. МСА сплавов системы осуществлен с помощью металлографического микроскопа МИМ-7и и МИН-8 на шлифах предварительно полированным пастой ГОИ протравленных образцов. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава (конц. HNO $_3$:H $_2$ O $_2$ = 1:1), время травления 20 с. Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузках 0,10 и 0,20 н. в зависимости

от состава. При измерении микротвердости погрешность составляла 2,2–4,3 %, плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

На основании результатов, полученных комплекс методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА измерением микротвердости) были построены диаграммы состояния разреза As $_2$ S $_3$ -TmS, табл. 1 (рис. 1), и As $_2$ S $_3$ -Tm $_2$ S $_3$, табл. 2 (рис. 2). Разрезы As $_2$ S $_3$ -TmS и As $_2$ S $_3$ -Tm $_2$ S $_3$ являются квазибинарными сечениями тройной системы Tm-As-S.

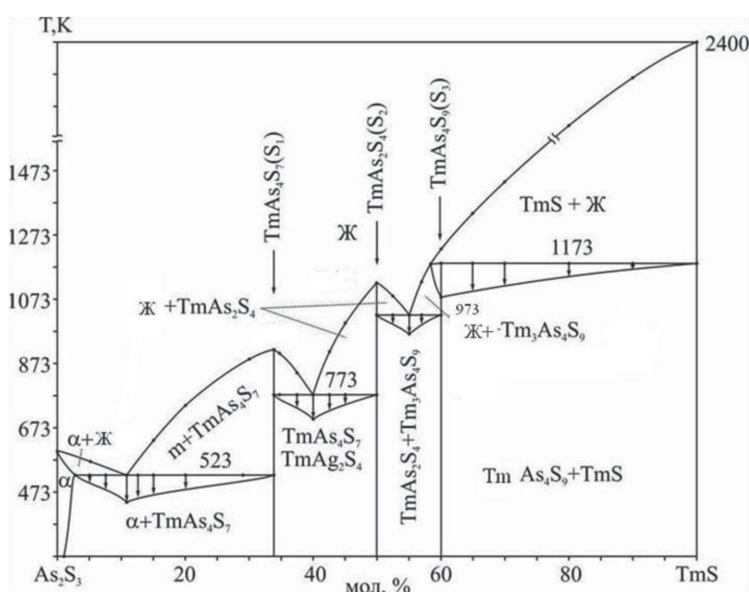


Рис. 1. Диаграмма состояния системы As $_2$ S $_3$ -TmS

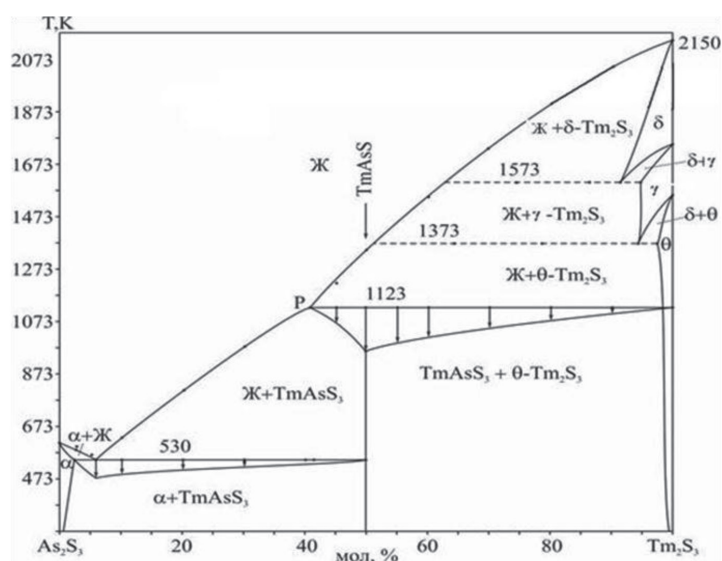


Рис. 2. Диаграмма состояния системы As $_2$ S $_3$ -Tm $_2$ S $_3$

Таблица 1

Результаты ДТА, измерения микротвердости и плотности сплавов системы As_2S_3 -TmS

Состав, мол. %		Термические эффекты нагрева, К	Микротвердость, мПа			Плотность, г/см ³
As_2S_3	Tm ₂ S ₃		As_2S_3	TmAs ₃	Tm ₂ S ₃	
100	0	583	750	—	—	3,48
99	1	530, 575	755	—	—	3,55
98	2	530, 565	762	—	—	3,70
97	3	530, 545	775	—	—	3,85
95	5	530, 538	не изм.	—	—	4,15
90	10	530	—	эв	тек	4,35
80	20	530, 750	—	—	—	4,75
70	30	530, 915	—	—	—	4,80
61	40	530, 1123	—	не изм.	—	4,91
55	45	530, 1123, 1210	—	1865	—	4,98
50	50	1123, 1310	—	1865	—	5,06
45	55	1123, 1373, 1400	—	1865	—	5,36
40	60	1123, 1373, 1573,	—	не изм.	—	5,75
30	70	1123, 1373, 1575, 1600	—	—	не изм.	5,95
20	80	1123, 1373, 1573, 1885	—	—	3050	6,20
10	90	1123, 1373, 1573, 1985	—	—	3050	6,18
0	100	2160	—	—	3050	6,30

Таблица 2

Результаты ДТА, измерения микротвердости и плотности сплавов системы As_2S_3 -Tm₂S₃

Состав, мол. %		Термические эффекты нагрева, К	Микротвердость, мПа					Плотность, г/см ³
As_2S_3	TmS		As_2S_3	TmAs ₄ S ₇	TmAs ₂ S ₄	Tm ₃ As ₄ S ₉	TmS	
100	0	583	750	—	—	—	—	3,48
98	2	523, 565	755	—	—	—	—	3,53
97	3	523, 550	775	—	—	—	—	3,58
96	4	523, 545	780	—	—	—	—	3,62
95	5	523	не изм.	—	—	—	—	3,69
90	10	523	не изм..	эв	тек	тика	—	3,75
85	15	523, 530	—	—	—	—	—	3,91
80	20	523, 715	—	—	—	—	—	4,05
75	25	523, 720	—	не изм.	—	—	—	4,09
70	30	523, 865	—	1925	—	—	—	4,11
66,7	33,3	873	—	1925	—	—	—	4,17
60	40	773	—	эв	тек	—	—	4,35
55	45	773, 915	—	—	не изм.	—	—	4,39
50	50	1123	—	—	2210	—	—	4,41
45	55	973, 1050	—	—	2210	не изм.	—	4,55
40	60	1173, 1210	—	—	не изм.	2023	—	4,62
35	65	1173, 1250	—	—	не изм.	2023	—	4,85
30	70	1173, 1615	—	—	—	—	не изм.	5,05
20	80	1173, 1773	—	—	—	—	2815	5,35
10	90	1173, 1950	—	—	—	—	2815	6,15
0	100	2400	—	—	—	—	2815	6,25

В системе As_2S_3 -TmS обнаружены три соединения: $\text{TmAs}_4\text{S}_7(\text{S}_1)$, $\text{TmAs}_2\text{S}_4(\text{S}_2)$, $\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9(\text{S}_3)$ – соединения TmAs_4S_7 и TmAs_2S_4 плавятся конгруэнтно при 873 и 1123 К соответственно, соединение $\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$ образуется по следующим перитектическим реакциям.



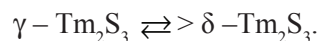
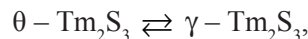
В системе As_2S_3 - Tm_2S_3 обнаружено одно инконгруэнтно-плавящееся соединение состава TmAsS_3 , которое образуется по перитектической реакции.



Соединение TmAs_4S_7 образует эвтектики: 40 и 55 мол % TmS , 774; 973 К, $\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$ и соответственно, а TmAs_2S_4 образует эвтектики с α (As_2S_3) и TmAs_2S_4 . Координаты эвтектики: 12 и 40 мол % TmS и 523 и 773 К

соответственно. Состав эвтектики в системе As_2S_3 - Tm_2S_3 соответствует 12 мол % θ – Tm_2S_3 при температуре 530 К.

Изотермические линии в системе As_2S_3 - Tm_2S_3 при 1373 и 1573 К соответствуют фазовому переходу



Растворимость на основе As_2S_3 в системах достигает 1,5, 2,0 мол % TmS (Tm_2S_3) при 300 К.

Индицированием рентгенограмм порошков TmAs_4S_7 , TmAs_2S_4 , $\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$ и TmAsS_3 установлено, что эти соединения изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии со структурой типа Sb_2S_3 (табл. 3).

Таблица 3

Кристаллографические и физико-химические свойства тройных халькогенидов тулия

Соединения.	Пр.гр.	Сингон.	Структурный тип	Параметры решетки, нм				Плотность, г/см ³		Микротвердость, МПа
				a	b	c	z	P _{рент.}	P _{лик.}	
TmAs_4S_7	Pbnm	ромбич	Sb_2S_3	1,189	1,449	0,403	4	4,19	4,17	1925
TmAs_2S_4	–	–	–	1,155	1,350	0,356	4	4,43	4,41	2215
$\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$	–	–	–	1,681	2,438	0,402	4	4,65	4,62	2025
TmAsS_3	–	–	–	1,115	1,194	0,403	4	5,09	5,06	1865

Таблица 4

Оптимальный режим роста монокристаллов серо арсенидов тулия

Состав соединений	Температура, заданная, К		Концентрация йода, мг/см ³	Время, час	Размер монокристаллов, мм ³
	T ₁	T ₂			
TmAsS_3	950	880	4,0	75	1,9x1,2x1
TmAs_4S_7	925	845	4,0	72	1,8x1,2x1
TmAs_2S_4	1070	980	4,5	48	2x2x1
$\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$	1260	1200	5,0	65	2x1,5x1

Таблица 5

Результаты химических анализов

Состав соединений	Tm		As		S		Соотношение Tm:As:S
	рассчит.	найден.	рассчит.	найден.	рассчит.	найден.	
TmAsS_3	46,76	46,71	22,59	22,56	30,65	30,63	1:1:3
TmAs_4S_7	24,71	24,68	43,21	43,19	31,01	30,05	1:4:7
TmAs_2S_4	38,68	38,62	34,31	34,29	27,02	27,08	1:2:4
$\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$	45,64	45,62	27,38	27,37	26,98	26,96	3:4:9

Сравнивая результаты исследования разрезов $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sm}_9(\text{Sm}_2\text{S}_3)$ с аналогичными разрезами $\text{As}_2\text{S}_3\text{-TmS}(\text{Tm}_2\text{S}_3)$ [2, 3, 6], можно заключить, что характер взаимодействия в указанных разрезах однотипен. Во всех системах образуются тройные соединения составов LnAs_4S_7 , LnAs_2S_4 , $\text{Ln}_3\text{As}_4\text{S}_9$ и LnAsS_3 (Ln-Sm, Tm) и узкие области растворимости на основе соединения As_2S_3 . Выращены монокристаллы сульфидов полученных тройных соединений TmAsS_3 , TmAs_4S_7 , TmAs_2S_4 и $\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$.

Известны различные методы выращивания монокристаллов, как соединений, так и твердых растворов. В настоящей работе применяли метод ХТР. И получены игольчатые кристаллы из поликристаллических образцов. Транспортирующим реагентом служил йод.

Оптимальный режим выращивания монокристаллов серо арсенидов тулия приведен в табл. 4.

Монокристалличность их проверяли снятием лауэграмм, состав установили химическим анализом. Предполагается, что механизм образования монокристаллов типа TmAs_2S_4 методом ХТР происходит по уравнениям

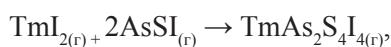


Таблица 6
Электрофизические данные соединений

Соединение	$\sigma, 10^2$ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$)	$\Delta E, \text{эВ}$	Тип проводимости
TmAsS_3	$2 \cdot 10^{-4}$	1,03	n
TmAs_4S_7	$5 \cdot 10^{-4}$	0,15	n
TmAs_2S_4	$4 \cdot 10^{-2}$	1,35	n
$\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$	$8 \cdot 10^{-3}$	0,75	n

На основании рентгенографического исследования установлены структурные типы, вычислены параметры элементарной

ячейки соединений. Результаты исследования электрофизических свойств при 300 К серо арсенидов тулия приведены в табл. 6.

Выводы

1. Установлено, что образование тройных фаз состава TmAs_2S_4 , TmAs_4S_7 , $\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$ (по разрезу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-TmS}$) и TmAsS_3 (по разрезу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$). Из них TmAs_2S_4 и TmAs_4S_7 плавится конгруэнтно, а $\text{Tm}_3\text{As}_4\text{S}_9$ и TmAsS_3 инконгруэнтно.

2. Выявлено, что эти соединения изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии со структурой Sb_2S_3 .

3. Установлено, что взаимодействия в указанных разрезах однотипны. Во всех системах образуются тройные соединения составов LnAs_4S_7 , LnAs_2S_4 , $\text{Ln}_3\text{As}_4\text{S}_9$ и LnAsS_3 (Ln-Sm, Tm) и узкие области растворимости на основе соединения As_2S_3 .

Список литературы

1. Абрикосов Н.Х., Боткина В.Ф., Порецкая А.В. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967. – 220 с.
2. Ганбарова Г.Т., Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Алиев И.И., и др. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 12. – С. 311–313.
3. Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Насибова Л.Э., Алиев И.И. // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 9. – С. 1253–1257.
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 3–21.
5. Яренбаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных металлов. – М.: Наука, 1975. – 260 с.
6. Ashok U. Ubale. Synthesis of Nanostructured As_2S_3 Thin Films by Chemical Route: Effect of Complexing Agent / Ubale U. Ashok, Monali V., Ibrahim S.G. // International Conference on Benchmarks in Engineering Science and Technology ICBEST. Proceedings published by International Journal of Computer Applications (IJCA) Vidarbha Institute of Science and Humanities. India. 2012. – P. 15.
7. Eggleton B.J., Davies B.L., Richardson K. Chalcogenide photonics // Nature photonics. – 2011. – V. 5. – P. 141–148.
8. Rubich V.M., Korusenok O.V. Shtets P.P. et.al. Crystallization study of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSi})_x$ amorphous films by optical method // Semiconductor physics. – 2012. – V. 15, № 3. – P. 294–297.
9. Them / L.B. Gulina, V.P. Tolstoy // Proceedings of the international conference nanomaterials: Applications and properties. Sumy State University. – 2012. – Vol. 1, № 3. – P. 6–9.