

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ

 $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$

И.Г.Алиев, А.А.Фарзалиев, И.И.Алиев, О.М.Алиев

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерением микротвердости и определением плотности) исследована система $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, построена ее диаграмма состояния. Система $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ квазибинарная. Установлено, что в системе образуются непрерывные твердые растворы и все полученные сплавы стеклообразные.

Известно, что халькогениды мышьяка и материалы на их основе привлекают исследователей как фоточувствительные и акустооптические материалы [1, 2]. Поэтому изыскание сложных полупроводниковых стекол на основе халькогенидов мышьяка и таллия представляет актуальную задачу как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Ранее нами при изучении системы $\text{TlSe-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{TlSe-As}_2\text{S}_3$ были обнаружены новые соединения $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6$, $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}$ и обширные области стеклообразования [3, 4].

По данным [4] соединение $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки $a=11,20$; $c=9,23\text{\AA}$, $z=4$; $\rho_{\text{пикн}}=7,15$ и $\rho_{\text{рент}}=7,17$ г/см³. Было показано также, что существует взаимосвязь между характером диаграммы состояния системы Tl, As||S, Se в области стеклообразования с одной стороны, и структурой и свойствами стекол и их кристаллизационной способностью с другой стороны.

Граница области стеклообразования этой системы в режиме закалки и медленного охлаждения были установлены в [5]. Изучены некоторые свойства этих стекол: плотность, микротвердость и электропроводность [5].

Цель настоящего исследования – изучение области стеклообразования в системе $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы системы $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ получали в вакуумированных до 0,1333 Па кварцевых ампулах при 500-800°C. Для кристаллизации стекол и приведения сплавов в равновесное состояние применяли отжиг. Охлаждение сплавов вели со скоростью 40-50 град/ч.

Исследование сплавов системы проводили методами дифференциально-термичес-

кого (ДТ), рентгенографического (РФ), микроструктурного (МС) анализов, измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА образцов осуществляли на низкочастотной температуре хромель-алюмелевой при скорости нагрева 10 град/мин.

РФА проводили на рентгендифрактометре модели ДРОН-3,0 в CuK_α излучении с Ni-фильтром.

МСА полированных протравленных (травитель $\text{KOH}+\text{H}_2\text{O}_2=1:1$) шлифов изучали на микроскопе МИМ-8.

Микротвердость образцов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3.

Плотность сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием: наполнителем служил толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез стекол в системе $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ проводили в следующем режиме: нагрев до 100-150°C, выдержка 1 ч, медленный нагрев до 200°C, выдержка 2 ч, нагрев 500°C с перемешиванием и охлаждение в режиме выключенной печи. С уточнением состава фаз в области стеклообразования было синтезировано и исследовано более 20 сплавов. Все они получают в стеклообразном виде.

С целью кристаллизации стекло системы $\text{Tl}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ был проведен длительный отжиг при 100 и 150°C в течение 1200 ч. В результате отжига удалось закристаллизовать стекло системы.

Закаленные образцы были изучены методами физико-химического анализа до и после отжига.

Результаты термического анализа сплавов до и после отжига приведены в таблице.

Таблица 1. Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$

Состав, мол. %		Термические эффекты нагрев., °C		Плотность, 10^3 кг/м^3		Микротвердость, МПа (α) Р	
$\text{Ti}_3\text{As}_2\text{Se}_6$	$\text{Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
100	0.0	110, 230	230	7.62	7.80	1080	800
95	5.0	110, 195, 215	195, 215	7.62	7.74	1090	800
90	10	100, 175, 200	175, 200	7.60	7.72	1100	830
80	20	100, 145, 200	145, 200	7.55	7.68	1100	830
70	30	100, 140, 195	140, 195	7.50	7.60	1100	840
60	40	100, 140, 200	140, 200	7.42	7.55	1120	850
50	50	105, 150, 210	150, 210	7.37	7.50	1150	850
40	60	110, 160, 215	160, 215	7.28	7.45	1150	870
30	70	120, 180, 230	180, 230	7.25	7.42	1100	870
20	80	120, 205, 250	205, 250	7.20	7.35	1070	870
10	90	130, 235, 260	235, 260	7.13	7.25	1080	870
5,0	95	135, 260, 270	260, 270	7.10	7.20	1080	880
0,0	100	135, 280	280	7,05	7.15	1050	880

ДТА сплавов системы показал, что на термограммах всех сплавов системы присутствуют необратимые эффекты, отвечающие температурам размягчения 100-135°C. Для $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{Se}_6$ температура размягчения T_g равна 110°C, а значение 135°C соответствует температуре размягчения $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$. После отжига на термограммах тех же областей исчезают температуры размягчения и остаются только эффекты, относящиеся к солидусу и ликвидусу системы $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

Микроструктурный анализ литых сплавов показывает, что во всех образцах наблюдается одна мутная фаза, характерная для стеклообразных веществ. Для подтверждения образования в системе стекол проводили и РФА.

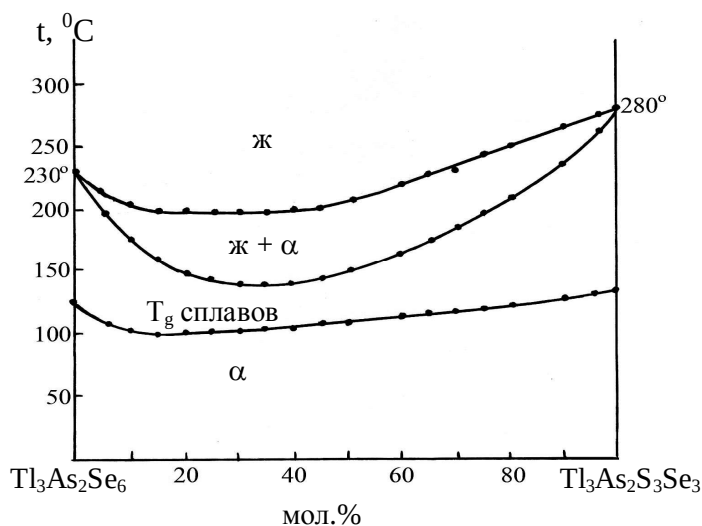
По данным РФА сплавов до отжига во всем интервале концентраций не наблюдаются дифракционные максимумы, характерные для кристаллов. После отжига в стеклообразных сплавах появляются более интенсивные максимумы. Это говорит о том, что все сплавы после двухмесячного отжига полностью закристаллизованы.

На основании полученных данных построена диаграмма состояния системы $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ (рис.). Как видно из диаграммы состояния, в системе образуются непрерывные ряды твердых растворов.

Температура размягчения стекол T_g увеличивается от 110 до 135°C с увеличением содержания $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

Следует отметить, что оба исходные соединения получены в виде стекол, поэтому

можно считать, что они принимают участие в виде стеклообразователя.

**Рис.1.** Диаграмма состояния системы $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{Se}_6\text{-Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$.

Как видно из таблицы, при определении микротвердости и плотности выявлено, что микротвердость стеклообразных образцов больше, чем микротвердость в кристаллическом состоянии, а плотность, наоборот, при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое, увеличивается. Значение микротвердости для $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ до отжига равна 1050 МПа, а плотность $7,05 \text{ г/см}^3$, для соединения $\text{Ti}_3\text{As}_2\text{Se}_6$ 1080 МПа и $7,62 \text{ г/см}^3$ соответственно. После отжига H_u и ρ для указанных соединений составляют 880 и 800 МПа, 7,15 и $7,80 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Микротвердость с увеличением содержания $Tl_3As_2S_3Se_3$ сначала увеличивается до 1150 МПа, а затем уменьшается, что характерно для непрерывных твердых растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айю П.Г., Кокорина В.Ф. // Опт. мех. промышленность. 1961. №4. С.39.
2. Акустооптические материалы. Справочник. /Под ред. Шапольской М.П. М.: Наука. 1982. 156 с.
3. Рустамов П.Г., Сафаров М.Г., Алиев И.И. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 8. С. 2268.
4. Фарзалиев А.А., Алиев И.И., Алиев И.Г., Алиев О.М. Характер взаимодействия и стеклообразования в системах $Tl_3As_2S_3Se_3$ - $TlAs_2Se_4$ ($Tl_3As_2Se_6$). III Всесоюзн. Конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Воронеж, 2006. Т.1.С.449.
5. Алиев И.И. Дисс. на соиск. ученой степени док. хим. наук. Баку. 1992. 379 с. (НАН Азерб. ИХП).

$Tl_3As_2Se_6$ - $Tl_3As_2S_3Se_3$ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI VƏ ŞÜŞƏ ƏMƏLƏ GƏLMƏ

İ.Q.Əliyev, A.Ə.Fərzəliyev, İ.İ.Əliyev, Ö.M.Əliyev

Fiziki-kimyəvi analiz (DTA, RFA, MQA, eləcə də mikrobərkliyin və xüsusi çəkinin təyini) metodları ilə $Tl_3As_2Se_6$ - $Tl_3As_2S_3Se_3$ sistemi tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, $Tl_3As_2Se_6$ - $Tl_3As_2S_3Se_3$ sistemi kvazibinardır. Sistemdə başdan-başa bərk məhlul sahəsi aşkar edilmiş və bütün ərintilər şüşə halında alınmışdır.

PHASE EQUILIBRIUM AND GLASS-FORMATION IN THE $Tl_3As_2Se_6$ - $Tl_3As_2S_3Se_3$ SYSTEM

I.G.Aliyev, A.A.Farzaliyev, I.I.Aliyev, O.M.Aliyev

The phase diagram of the $Tl_3As_2Se_6$ - $Tl_3As_2S_3Se_3$ system has been studied using differential thermal analysis, x-ray diffraction, microstructural analysis, and microhardness and density measurements. It was established that $Tl_3As_2Se_6$ - $Tl_3As_2S_3Se_3$ system is quasibinary. A completely hardened solution area was detected and alloys turned into glass.