АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУНИВЕРСИТЕТ им.М.А.РАСУЛ-ЗАДЕ

На правах рукописи

АХМЕДОВА ДИЛЯРАН АЛИ кызы

УДК 546(665-682.681)+24

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Ho-In/Ga/-X X=S, Te.

02.00.01 – Неорганическая химия

Д И С С Е Р Т А Ц И Я

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:
чл.-корр.АН Азерб.Респ.
доктор химических наук,профессор
П.Г.РУСТАМОВ

доктор химических наук, доцент
А.Б.АГАЕВ

БАКУ – 1991

# О Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

ВВЕДЕНИЕ..... 5

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... 10

I.I. Физико-химические особенности теллуридов индия, гольмия и $Ho_{1-x}In_x$..... 10

I.I.I. Система In-Te ..... 10

I.I.2. Система Ho-Te ..... 20

I.I.3. Система Ho-In..... 26

I.2. Некоторые особенности синтеза и свойства соединений $Ga_2S_3$, $In_2S_3$ и $Ho_2S_3$ ..... 29

I.3. Фазовые равновесия особенности синтеза, кристаллохимии и свойства соединений систем типа In-In-X X= S , Te ..... 36

ГЛАВА П. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ..... 44

2.I. Синтез InTe и $In_2Te_3$ ..... 44

2.2. Синтез HoTe , $Ho_2Te_3$ , HoIn , $HoIn_3$ и $Ho_3In_5$ .. 46

2.3. Синтез $Ga_2S_3$, $In_2S_3$ и $Ho_2S_3$..... 47

2.4. Физико-химические методы исследования..... 48

2.4.I. Дифференциально-термический анализ (ДТА)..... 49

2.4.2. Высокотемпературный дифференциально-термический анализ (ДТА)..... 49

2.4.3. Рентгенофазовый анализ..... 52

2.4.4. Микроструктурный анализ (МСА)..... 52

2.4.5. Определение микротвердости и плотности..... 53

2.4.6. Методы химического анализа..... 54

2.5. Физические методы исследования..... 55

Стр.

2.5.I. Методика измерений коэффициентов термо-э.д.с., электропроводности, теплопроводности и э.д.с. Холла ..... 55

2.5.2. Методика исследования фото- и электролюминесценции ..... 60

ГЛАВА III. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ho-In-Te ..... 64

+ 3.I. Разрез HoTe-InTe ..... 64

+ 3.2. Разрез InTe-$HoIn_3$ ..... 72

3.3. Разрез $In_2Te_5$-HoTe ..... 77

+ 3.4. Разрез $In_2Te_3$-HoTe ..... 80

+ 3.5. Разрез InTe-$Ho_3In_5$ ..... 86

+ 3.6. Разрез InTe-Ho ..... 90

+ 3.7. Разрез HoIn-InTe ..... 99

3.8. Разрез $In_3Te_4$-HoTe ..... I05

+ 3.9. Разрез $HoInTe_2$-Te ..... I09

3.I0. Разрез HoTe-In ..... II4

3.II. Разрез $Ho_2In$-HoTe ..... II9

3.I2. Разрез HoIn-$In_9Te_7$ ..... I23

3.I3. Разрез $In_3Te_5$-HoTe ..... I26

3.I4. Разрез HoIn-HoTe ..... I29

+ 3.I5. Диквидус тройной системы Ho-In-Te ..... I33

ГЛАВА IV. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Ho-Ca-S и Ho-In-S

+ 4.I. Фазовая диаграмма системы $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$ ..... I40

4.2. Исследование части диаграмм состояния Ca S -Ho S и Ca S -Ho вблизи Ca S ..... I52

4.3. Исследование фазообразования системы

+ $Ho_2S_3$-$In_2S_3$ ..... I58

Стр.

4.4. Физико-химические свойства фаз, обнаруженных по разрезам $Ho_2S_3$–$Ga_2S_3$ и $Ho_2S_3$–$In_2S_3$ ..... 168

ГЛАВА У. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$, $(In_2Te_3)_{1-x}(HoTe)_x$, $(GaS)_{1-x}(Ho)_x$, $(GaS)_{1-x}(HoS)_x$ 169

5.1. Термоэлектрические свойства твердого раствора $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$ ..... 169

5.2. Электрические свойства твердого раствора $(In_2Te_3)_{1-x}(HoTe)_x$ ..... 184

5.3. Электрические и спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов $GaS$, активированных Ho и $HoS$ ..... 192

5.4. Термоэлектрический преобразователь на основе $GaS$, активированного редкоземельным элементом гольмием и сульфидом гольмия ..... 203

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..... 209

ЛИТЕРАТУРА ..... 211

# В В Е Д Е Н И Е

Актуальность работы. Получение новых полупроводниковых соединений, исследование их физико-химических, электрофизических свойств и выявление областей применения занимает особое место в современной химии. Важнейшим достижением современной науки и техники является применение свойств твердых тел и прежде всего полупроводников для создания различных электронных и оптоэлектронных устройств, без которых немыслимо существование приборов автоматического управления, средств связи, вычислительной техники и т.д.

Соединения типа $A^{III}B^{VI}$, $A^{III}_2B^{VI}_3$ ( InTe , $In_2Te_3$, $Ga_2S_3$ , $In_2S_3$ а также твердые растворы на их основе, в которых наблюдаются фото- и электролюминесценция, генерация света являются перспективными и привлекают особое внимание исследователей. Они составляют основу оптических приборов. Соединения $Ga_2S_3$ и $In_2Te_3$ характеризуются также высокой радиационной устойчивостью.

Исследование ряда твердых растворов, образовавшихся на основе указанных полупроводников , легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), показало возможность улучшения их физические и физико-химических свойств. Следует отметить, что халькогениды РЗЭ весьма перспективны в качестве термоэлектрических материалов, добротность которых можно варьировать в широких пределах, а также могут быть использованы как высокотемпературные термисторы, магнитопереключающие элементы.

Возникает необходимость выращивать монокристаллы новых соединений и твердых растворов. Полученные монокристаллы должны быть совершенными и ультрачистыми, чтобы в них обнаружились

новые свойства. Для решения этих задач необходимо знать характер образования соединений и твердых растворов, т.е. иметь диаграммы состояния равновесных систем, что дает возможность научно-обоснованно проводить синтез и выращивание монокристаллов.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий в тройных системах, состоящих из халькогенидов галлия, индия и гольмия, построению фазовых диаграмм отдельных разрезов и проекции поверхности ликвидуса системы Ho-In-Te , выявлению фазообразования в этих системах, а также получению на их основе новых соединений и твердых растворов, обладающих полупроводниковыми, фоточувствительными, люминесцентными и радиационностойкими свойствами. Необходимость выполнения представленной работы связана и тем, что Азербайджанская республика располагает ресурсами галлия, индия, селена, теллура и других редких элементов. Работа выполнена в соответствии с координационными планами АН Азербайджана и АН СССР (раздел 2.17.1.1)

Цель настоящей работы - установление характера химического взаимодействия в тройных системах Ho-Ga-S , Ho-In-S , Ho-In-Te , построение фазовых диаграмм некоторых разрезов и проекции поверхности ликвидуса системы Ho-In-Te , выявление перспективных неорганических с практически точки зрения полупроводниковых материалов рекомендация их к практическому применению.

В соответствии с этим были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование характера химического взаимодействия в системах Ho-Ga-S , Ho-In-S , Ho-In-Te;
- построение проекции поверхности ликвидуса системы Ho-In-Te ;

- установление наличия, характера образования и идентификация новых тройных фаз,
- разработка научных основ синтеза и выращивания монокристаллов твердых растворов и новых тройных фаз;
- исследование электрофизических и оптических свойств сплавов систем $InTe$-$HoTe$, $In_2Te_3$-$HoTe$, $GaS$-$Ho$, $GaS$-$HoS$;
- выявление особенности и перспективы их практического использования.

Научная новизна. Впервые установлены фазовые равновесия в разрезах $HoTe$-$InTe$, $InTe$-$HoIn_3$, $In_2Te_3$-$HoTe$, $In_2Te_3$-$HoTe$, $InTe$-$Ho_3In_5$, $InTe$-$Ho$, $In_3Te_4$-$HoTe$, $HoIn$-$InTe$, $HoInTe_2$-$Te$, $HoTe$-$In$, $Ho_2In$-$HoTe$, $HoIn_3$-$In_9Te_7$, $In_3Te_5$-$HoTe$, $HoIn$-$HoTe$, $Ho_2S_3$-$In_2S_3$, $Ho_2S_3$-$Ga_2S_3$, построены их диаграммы состояния и проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ho-In-Te, составлены уравнения протекающих моно- и нонвариантных реакций, определены поля первичной кристаллизации фаз и координаты тройных эвтектических и перитектических точек.

Установлено наличие в системах Ho-In-S, Ho-Ga-S и Ho-In-Te новых тройных фаз: $HoInTe_2$, $HoGaS_3$, $Ho_3GaS_6$, $Ho_5Ga_{10/3}S_{14}$, $HoInS_3$, $Ho_3InS_6$, $Ho_3In_5S_{12}$, выделенных в индивидуальном виде. Определены характер плавления, физико-химические свойства. Разработаны режим выращивания их монокристаллов. Изучены некоторые электрофизические и оптические свойства тройных фаз и твердых растворов на основе $InTe$, $In_2Te_3$, $GaS$ в широком интервале температур.

Практическая ценность. Построенные диаграммы состояния являются справочными материалами для разработки технологии получения тройных фаз и твердых растворов на основе исходных бинарных компонентов.

Полученные на основе $InTe$ твердые растворы представляют собой

термоэлектрические материалы и могут быть рекомендованы для изготовления ветвей термоэлементов.

Получены материалы на основе $In_2Te_3$, позволяющие варьировать их параметрами в широком интервале температур.

Предложен преобразователь на основе GaS, легированный гольмием и сульфидом гольмия, который может быть использован в различных приборах в качестве источника излучения.

Физико-химические характеристики систем могут быть рекомендованы для введения в Банк данных и включения в справочники.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования фазовых равновесий системы Ho-In-Te и разрезов $Ga_2S_3$-$Ho_2S_3$, GaS-HoS, GaS-Ho, $In_2S_3$-$Ho_2S_3$;
- свойства тройных соединений и твердых растворов на основе GaS, InTe, $In_2Te_3$;
- совокупность данных по исследованию твердых растворов $(GaS)_{1-x}(HoS)_x$, $(GaS)_{1-x}(Ho)_x$, $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$, $(In_2Te_3)_{1-x}(HoTe)_x$.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях и совещаниях: II республиканской конференции молодых ученых-химиков (Баку, 1986г.); Республ.научная конференция "Получение новых полупроводниковых материалов и исследование их свойств", Баку, 1986г; Научной конференции, посвященной итогам научн.-иссл.работ за 1989г. "Синтез хальколантаноидов переходных металлов трехкомпонентных системах". (Баку, ЕГУ, 1980г. апрель); III Всесоюзной научно-технической конференции "Материаловедение халькогенидных полупроводников" (Черновцы, 2-4 Октября 1991 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 науч-

ных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, содержит 250 страниц машинописного текста, 69 рисунков и 39 таблиц. Библиография включает 199 наименований литературных источников, включая работы автора.

# ГЛАВА I

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ In-Te , Ho-Te И Ho-In.

( Литературный обзор )

### I.I. Физико-химические особенности теллуридов индия, гольмия и $Ho_{1-x}In_x$ .

Благодаря устойчивости на воздухе, а также целому ряду интересных физических свойств - высокой фоточувствительности, люминесценции и другим важным физическим свойствам, большинство халькогенидов индия представляют особый интерес в качестве полупроводниковых материалов /I/.

I.I.I. Система In-Te . Диаграмма состояния In-Te (рис.I. построена по данным дифференциального термического (ДТ), рентгеноструктурного (РС), химического, металлографического анализов /2/. Можно отметить следующие существенные отличия предполагаемой диаграммы, приведенной в справочнике Хансена и Андерко /3/:

а) химическим и металлографическим анализами образцов, полученных зонной плавкой, обнаружены два промежуточных соединения $In_3Te_4$ и $In_3Te_5$ ;

б) наиболее богатому индием промежуточному соединению приписана формула $In_9Te_7$ , что совпадает с данными ДТА /3/. Исследованиями при высоком давлении получены данные, подтверждающие существование $In_3Te_4$ /4,5/.

Температура плавления InTe , определенная в /2/, точно совпадает с данными /3/. Вместе с тем приведены и другие значения: 966±2 /6/; 965±I К /7/.

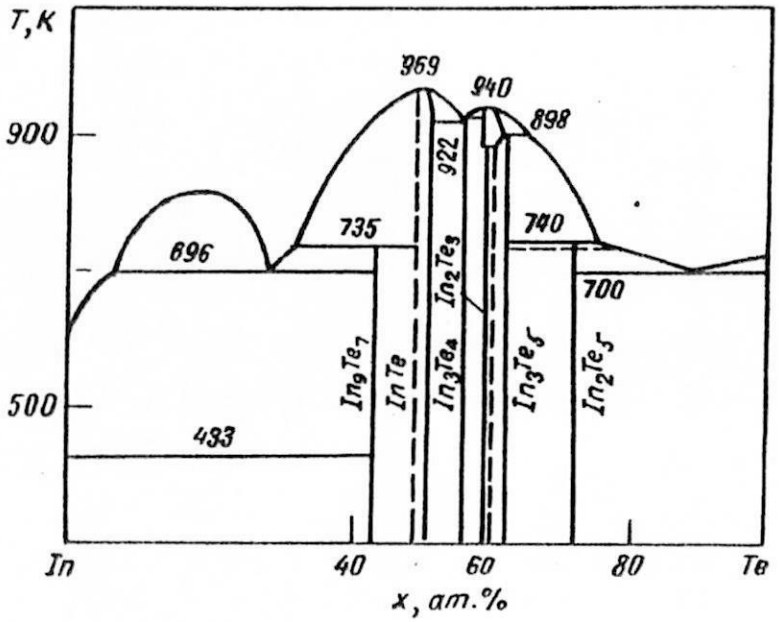



Рис.I.I. Фазовая диаграмма системы индий-теллур /2/.

Температура плавления $In_2Te_3$ по данным /2,6,8/ такая же как в работе Хансена и Андерко /3/; другие значения: 944±I /7/, 933 /9,I0/ и 93? K /II/.

Химическим анализом образцов, полученных зонной плавкой, определены составы InTe и $In_2Te_3$ соответственно 50,8 ± 0,I ат.% Te и 59,7 ± 0,I ат.% Te /2,I2/. На диаграмме(рис.I.I) через указанные выше составы приведены границы со стороны Te и In однофазных областей соответствующих фаз, хотя в диаграмме, построенной самими авторами /2/, все промежуточные фазы нерастворимы друг в друге. На основании данных поглощения инфракрасного излучения, рентгеновского анализа и инфракрасной микроскопии высказано предположение, что область гомогенности высокотемпературной модификации $In_2Te_3$ ( $\beta$-$In_2Te_3$ ) больше, чем у низкотемпературной модификации ( $\alpha$-$In_2Te_3$ ), что первое испытывает эв-

тектоидный распад, причем распаду подвергаются сплавы, находящиеся по обе стороны от стехиометрического состава (рис.I.I). Как показали дифференциальный термический анализ, измерения электросопротивления и эффекта Холла, полиморфное превращение $In_3Te_5$ происходит при 736 К /2/. Термохимическим методом концентрационной ячейки изучены четыре наиболее богатые теллуром двухфазные области /см.I2/. В результате не обнаружены ни $In_3Te_4$, ни $In_3Te_5$.

Теллурид индия состава $In_2Te_3$ плавится конгруэнтно при 940 К /I,I0/ и представляет собой фазу переменного состава с отклонением от стехиометрии в сторону избытка атомов индия. существует в двух модификациях: $\alpha$ - низкотемпературной и $\beta$ - высокотемпературной /I3/. При нагревании низкотемпературного $\alpha$ -$In_2Te_3$ протекает фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta \sim$ 823 К уменьшением плотности от 5,79 до 5,73 г/см$^3$ /I4/. Высокотемпературная $\beta$-$In_2Te_3$ обладает структурой цинковой обманки со статистическим распределением вакансий по тетраэдрическим пустотам в подрешетке катионообразователя. $\alpha$ - модификация $In_2Te_3$, устойчивая ниже 823 К, характеризуется упорядоченным расположением атомов индия и вакантных узлов /I3/. Поэтому превращение $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается выделением тепла, что естественно для перехода от неупорядоченной структуры к упорядоченной.

Высокотемпературная $\beta$ -$In_2Te_3$ (г.ц.к. типа цинковой обманки) имеет периоды решетки а=6,I6 Å, а низкотемпературная $\alpha$ -$In_2Te_3$ имеет кубическую объемно-центрированную ячейку с $a_0$=I8,40 Å, прост.группа $F\bar{4}3m$ /I4/. Структурный тип $\gamma$-$Ga_2S_3$

В работе /I2/ приведены периоды решеток уже известных соединений: $In_2Te(In_9Te_7)$ (ромбическая) а=4,45 Å, в=I2,58 Å; InTe (о.ц. тетрагональная типа TlSe ) а=8,44 Å, с=7,I7 Å; $In_2Te_5$ (моноклинная) а=4,36 Å, в=I6,I2 Å, с=I3,36 Å, $\beta$ =9I$^0$4I$^1$. При рентгеновском исследовании низкотемпературной модификации

$In_2Te_3$ показано /15/, что этому соединению можно приписать меньшую элементарную ячейку, чем это сделано в /16/, если пренебречь двумя линиями на рентгенограмме. Это допущение нельзя считать невозможным, поскольку возможны распад $In_2Te_3$ /16/ и присутствие $In_3Te_4$ /2,4/ и $In_3Te_5$ /2/. Высокотемпературная модификация ( $\beta$ - $In_3Te_5$ ) имеет гексагональную решетку $a=13,27$ Å, $c=3,56$ Å /2/.

О существовании модификации InTe, стабильной при высоком давлении, сообщали в работах /4,17-20/. В образцах, полученных при 670-770 К и 30 кбар, эта модификация существует в интервале $In_{0,80}Te$-$In_{1,15}Te$ /4/. Давление превращения максимально для сплава стехиометрического состава. Судя по значениям периодов решетки /4/ можно считать, что диаграмма давление-температура для InTe /17/ построена при исследовании образца, несколько обогащенного Te. Температура превращения на диаграмме с увеличением давления понижается, а температура плавления - повышается. Первоначально /20/ высокотемпературной модификации соединения InTe была приписана кубическая структура с $a=3,07$ Å, однако в своей последующей работе авторы пишут о г.ц.к. решетке типа NaCl с $a=6,177\pm0,002$ Å.

Авторы /4,17-20/ установили у этой модификации г.ц.к. решетку типа NaCl, $a=6,177\pm0,005$ Å /4/ для сплава стехиометрического состава. Следует отметить, что в книге Руманса /21/ для InTe приведены различные периоды решетки, в частности, $a=6,154$ Å /17/, $a=3,07$ Å /20/, $a=6,16$ Å /1/ и $a=6,175$ Å /4/.

Переход в InTe был основательно исследован разными авторами /17-22/. В то время как при атмосферном давлении в решетке (структура типа B 37) имеется два совершенно различных положения для атомов индия, что, как говорилось ранее, указывает на одновременное присутствие одновалентных и трехвалентных ионов индия, а

симметрия структуры хлористого натрия допускает существование атомов индия только одного сорта. В соответствии с этим фаза высокого давления является металлической и обнаруживает довольно слабый, не зависящий от температуры парамагнетизм Паули, в то время как при обычных условиях соединение обладает полупроводниковыми свойствами и является диамагнетиком /21/ (ионы $In^{1}$ и $In^{+3}$ имеют четное число электронов). Вполне возможно, что и в случае соединений таллия, учитывая металлические свойства их фаз высокого давления, наблюдается подобное превращение.

Получена также модификация $In_2Te_3$ высокого давления, существующая при высоком давлении /4/. Она имеет гексагональную решетку, изоструктурную с $Bi_2Te_3$ = 4,28 ± 0,01 Å, c=29,5±0,1 Å. $In_3Te_4$ индицирована в предложении ромбической элементарной ячейки типа анти- $Sn_4As_3$ с периодами эквивалентной гексагональной ячейке a=4,27±0,01 Å, в=40,9±0,1 Å /4/. Фазы $In_3Te_4$ , обнаруженные в /2,4,23/, не сопоставлены друг с другом. Некоторые факты указывают на то, что $In_3Te_4$ образуется по перитектической реакции при высоком давлении. На рентгенограммах модификаций $In_3Te_4$ и $In_2Te_3$ полученных при высоком давлении, остались неиндицированными четыре линии, что указывает на существование еще одной фазы.

Обратный фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ в $In_2Te_3$ рассмотрен в работах /24, 25/. Показано, что $\beta \rightarrow \alpha$ переход осуществляется через промежуточное состояние с ближним упорядочением. При этом на упорядочение оказывает влияние только металлическая подрешетка. Пространственная группа распределения вакансий в фазе $\alpha$ - $I\text{-}I4/mmm$.

В последние годы кристаллическая структура $In_2Te_3$ подробно рассмотрена авторами работы /26/, синтезировавших $In_2Te_3$ взаимодействием элементов при нагревании с последующим выращиванием кристаллов методом сублимации. Параметры ромбической решетки $In_2Te_3$ приведены в гексагональной упаковке: a=I4,003 ,

c=35,228 Å, прост.группа R3 .

Атомы In в структуре находятся в двух валентных состояниях: $In^{+}$ и $In^{+3}$ . Катион $In^{+3}$ характеризуется двумя типами координационного окружения: октаэдрическое и тетраэдрическое (In-Te в октаэдрах < 2,974Å, в тетраэдрах 2,553-2,825 Å). Октаэдры вокруг In соединяются ребрами с четырьмя тетраэдрами (In-In 3, 623-3,922 Å), образующиеся кластеры соединяются далее за счет общих ребер и вершин тетраэдров в трехмерный каркас, в котором имеются три типа октаэдрических пустот ограниченных атомами теллура. Одна треть этих пустот является вакантной, одна треть заселена катионами $In^{+}$ , находящимися в координации из трех атомов Te , располагающихся по одну сторону от индия (тригон.пирамиды $InTe_3$ , In-Te =2,664 Å) и одна треть заселена катионами $In^{+3}$ и атомами Te , образующими тетраэдр вокруг этих катионов.

Кристаллохимическая формула в соответствии с найденной структурой может быть представлена как $In^{+}_{x}In^{+3}$ (окт.)$_3In^{+3}$ -(тетр.), $Te_{III-x}^{-2}$ с $0 \leq X \leq 3$, где крайние члены соответствуют $In_2Te_3$ и $In_{2,05}Te_3$ .

В /27,28/ определена кристаллическая структура полителлурида индия состава $In_2Te_5$, кристаллизующаяся в моноклинной сингонии с периодами решетки a=4,39 , b=16,39 , c=13,52 Å, $\beta$ =91,65°; $\rho_{(изм.)}$=5,95 , $\rho_{(выч.)}$=5,94 г/см$^3$, Z =4 , прост.группа $C_c$. Структура $In_2Te_5$ состоит из двух типов слоев атомов, перпендикулярных оси "c". В каждом слое располагается псевдоцентр симметрии, связывающий два атома In и псевдодвойная ось, параллельная "a" и переходящая через атом Te . Каждый слой состоит из совокупности цепей In-Te циклов. Атом In тетраэдрически окружен атомами Te , что по всей видимости, указывает на $Sp^3$ характер-

гибридизации атомных орбиталей. Связь между цепями осуществляется с помощью группировок из трех атомов Te - аниона ( $Te_3^2$ ). Среднее расстояние Te-Te в анионе 2,837 Å, угол Te-Te-Te = 100,1°.

В отличие /27/ авторы работы /29/ изучением известных кристаллических структур халькогенидов галлия, индия и таллия пришли к выводу о том, что фазы In Te ( $In_9Te_7$) не существуют.

Хотя в литературе имеются многочисленные информации по синтезу и структуре теллуридов индия, они противоречат друг другу, поэтому нуждаются в повторном исследовании.

В системах $A^{III}$-$B^{VI}$ большой интерес представляют соединения типа $A^{III}_2B^{VI}_3$. Но указанные $A^{III}_2B^{VI}_3$, в которых элементы III группы находятся в степени окисления +3, не получают такого развития в системах с участием таллия. Здесь сказывается эффект инертной пары Сиджвика, в результате чего для таллия характерной степенью окисления является +I, а не +3.

Соединения $A^{III}_2B^{VI}_3$ представляют собой группу дефектных полупроводников /I,29-34/. Все до сих пор рассмотренные нормальные полупроводники обладали "биографическими" дефектами. Это значит, что в зависимости от способа получения и последующей обработки полупроводники могут иметь различную концентрацию дефектов в кристаллической решетке: вакансии, атомы в междоузлиях, микронеоднородност и т.д.

Соединения же $A^{III}_2B^{VI}_3$, в том числе и $In_2Te_3$ обладают природными дефектами, обусловленными особенностями их кристаллохимии /35/. Большинство из них как уже отмечали, кристаллизуются в решетке цинковой обманки или вюрцита, в которой I/3 позиций для атомов $A^{III}$ вакантна. Атомы $A^{III}$ распределяются в структуре статистически, занимая лишь 2/3 мест в элементарной ячейке, которые предназначены для них. В результате каждый третий узел в подрешетке

катионообразователя является вакантным. Это видно из сравнения общих формул $A^{III}_2B^{V}_3$ и $A^{III}_2B^{VI}_3$: у соединений $A^{III}_2B^{VI}_3$ не хватает 1/3 атома $A^{III}$ в той же структуре цинковой обманки или другой тетрагональной структуре вюрцита. Существование этих вакансий, их концентрация определяется кристаллохимическими условиями в $A^{III}_2B^{VI}_3$ и поэтому они называются стехиометрическими вакансиями /34/. Стехиометрические вакансии принципиально отличаются от термически активируемых дефектов Шоттки и Френкеля. Стехиометрические вакансии сохраняются и при температуре абсолютного нуля. Исследования показывают, что стехиометрические вакансии необходимо рассматривать как структурный компонент кристалла и формулу соединений с собственными дефектами правильно записывать в виде $A^{III}_2\square B^{VI}_2$, где $\square$ - стехиометрическая вакансия.

Соединение $In_2Te_3$ является фазой переменного состава, растворяет значительную долю собственных компонентов. Следует отметить, что вследствие дефектности структуры, примеси посторонних атомов в значительных количествах не оказывают влияния на электрофизические свойства $In_2Te_3$. Примеси в соединениях $A^{III}_2B^{VI}_3$, в том числе и в $In_2Te_3$, в основном, электрически не активны /36/.

Особенности полупроводников с дефектной структурой, их свойства и перспективы использования подробно обсуждены в работе /37/.

Соединение $In_2Te_3$ - полупроводник n-типа. В интервале температур 340-670 К для $\alpha$ -$In_2Te_3$ свойственна собственная проводимость /38, 39/, а по данным /40/ переход к собственной проводимости в $\alpha$ -$In_2Te_3$ начинается в области 330-420 К.

Значение ширины запрещенной зоны $\Delta E$ для $In_2Te_3$, полученные различными авторами /2, 41-44/, колеблятся в пределах от 0,9 до 1,5 эВ. Такое расхождение, по нашему мнению, можно объяснить различием методов определения $\Delta E$ и способов изготовления

полуторного теллурида индия. Оптическая ширина запрещенной зоны $\alpha$ - и $\beta$ - $In_2Te_3$ равна 1,026 и 1,02 эВ соответственно /44/.

Как отмечалось выше, соединение $In_2Te_3$ малочувствительно к легированию, поэтому с трудом удалось создать дырочную проводимость. Растворение различных примесей в $In_2Te_3$ в атомарном состоянии подробно исследовано в работах /45-52/. Авторы указанных работ делают вывод, что примесь элементов с различной химической природой из разных групп периодической системы при растворении внедряются в стехиометрические вакансии катионной подрешетки $In_2Te_3$ в неионизированном состоянии. Величина же предельной растворимости определяется исключительно атомным радиусом примесного элемента.

Благодаря слоистой структуре кристаллы теллурида индия InTe имеют сильную анизотропию свойств. Так, параллельно слоям ось "с" InTe имеет металлическую проводимость, а перпендикулярно слоям - полупроводниковую /1,53,54/. Электросопротивление InTe по данным /55/ составляет $14 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, а коэффициент Холла - 0,15 $см^3$/кул. При низких температурах (10 К) InTe обладает сверхпроводимостью /20, 56/ и молярной восприимчивостью $\chi_{мол.} = 9{,}98 \cdot 10^6$ /57/. В жидком состоянии InTe сохраняет полупроводниковый характер проводимости /58/.

Удельная электропроводимость сплавов системы In-Te имеет минимумы над составами InTe и $In_2Te_3$, исчезающие с повышением температуры. Выше точки плавления проводимость $In_2Te_3$ составляет 45 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Размытие экспериментальных точек на изотермах вязкости и электропроводимости при 1273 К свидетельствует о том, что интервал термической устойчивости $In_2Te_3$ в жидкости составляет $\sim$ 300 К /59/. Коэффициент Холла в жидких сплавах системы имеет экстремум над составом $In_2Te_3$, значение которого в зависимости от температуры быстро снижается ($-10^{11}$ $м^3$/(А.с)):

100 (973 К), 52 (1025 К), 23 (1100 К) /60/. Авторы работы /60/ полагают, что для расплавов $In_2Te_3$ выше 998 К, $In_2Te_5$ выше 933 К и $In_{10}Te_{90}$ выше 748 К возникает область металлической проводимости, т.е. щель при этой температуре закрывалась. Обзор электрических, термоэлектрических, магнитных, оптических, термодинамических и структурных свойств жидких сплавов системы дается в работе /25,61-72/.

Авторами работы /39/ предложен механизм, объясняющий отсутствие легирующего действия при введении избыточных металлов в $In_2Te_3$, согласно которому металл, растворяясь в стехиометрических вакансиях, находится не в нейтральном состоянии, а проявляет свою характерную валентность. Слабое изменение концентрации носителей объясняется стабилизацией уровня Ферми, обусловленной тем, что примесь металла часть ионов $In^{+3}$ переходит в другое стабильное валентное состояние $In^{+1}$ (или, может быть, $In^{+2}$).

Стабилизацию выделенного иона In в другом зарядовом состоянии можно объяснить перераспределением вакансий в решетке $In_2Te_3$ : вокруг иона $In^{+1}$ должно быть меньше вакансий и больше ионов $In^{+3}$.

Измерениями вольтамперных характеристик и фотопроводимости авторами работы /73, 74/ установлено наличие в запрещенной зоне $In_2Te_3$ трех донорных уровней с энергиями ионизации 0,07 ; 0,13 и 0,24 эВ, ловушек с глубиной залегания 0,30 эВ и концентрацией $6 \cdot 10^{12}$ $см^{-3}$.

По данным /75, 76/ $In_2Te_3$ отличается высокой стойкостью к радиации, связанные существованием в кристаллах $In_2Te_3$ больших зон неустойчивости, в которых атом внедерения с вакансием безактивационно.

При комнатной температуре $In_2Te_3$ - хрупкое вещество с микротвердостью $\sim 2,0$, а $In_2Te$ 0,9 ГПа. InTe является мягким

слоистым веществом сине- стального цвета /77,I/. Соединения индия с теллуром устойчивы на воздухе, плохо растворяются в кислотах на холоду, при нагревании в концентрированных кислотах полностью растворяются. Изучены свойства тройных систем с участием германия /78/, висмута /79/, олова, таллия, сурьмы и селена/60/.

I.I.2. Система Ho-Te . По сравнению с системой In-Te , система Ho-Te и обнаруженные фазы изучены не полностью. Гольмий с теллуром, по данным /80-86/ образует четыре соединения составов HoTe , $Ho_2Te_3$ , $Ho_2Te_5$ и $HoTe_3$ , которые можно получить при непосредственном синтезе из элементов.

Авторы /84/ проводили синтез теллуридов гольмия в силитовой печи КО-I4 с верхним обогревом для предотвращения возгона теллура. Процесс синтеза носил по этапный характер I) ступеньчатый нагрев шихты до оптимальной температуры (для теллуридов гольмия разного состава эта температура варьировала от 600 до I273 К) со скоростью 5·I0 град/мин; 2) гомогенизирующий отжиг при оптимальной температуре с последующей закалкой в ледяной воде.

Система Ho-Te была изучена авторами /84/ интервале концентраций 0-I00 ат.% Te методами ДТ, РФ, химического и микроструктурного (МС) анализов. Диаграмма состояния системы Ho-Te представлена на рис.I.2 .

Как видно из рисунка, область от 0 до 50 ат.% Te является двухфазной: Ho+HoTe . Координаты эвтектической точки частной системы Ho-HoTe : 23 ат.% Te и I380 К. Монотеллурид гольмия HoTe плавится с открытым максимумом при температуре I640 $\pm$ I0 К /85/. Область диаграммы в интервале концентраций 55-7I,6 ат.% Te также является двухфазной: $HoTe+Ho_2Te_5$. Полителлурид $Ho_2Te_5$ образуется по перитектической реакции при I070 К:

$$ж(Te) + HoTe \rightleftharpoons Ho_2Te_5$$

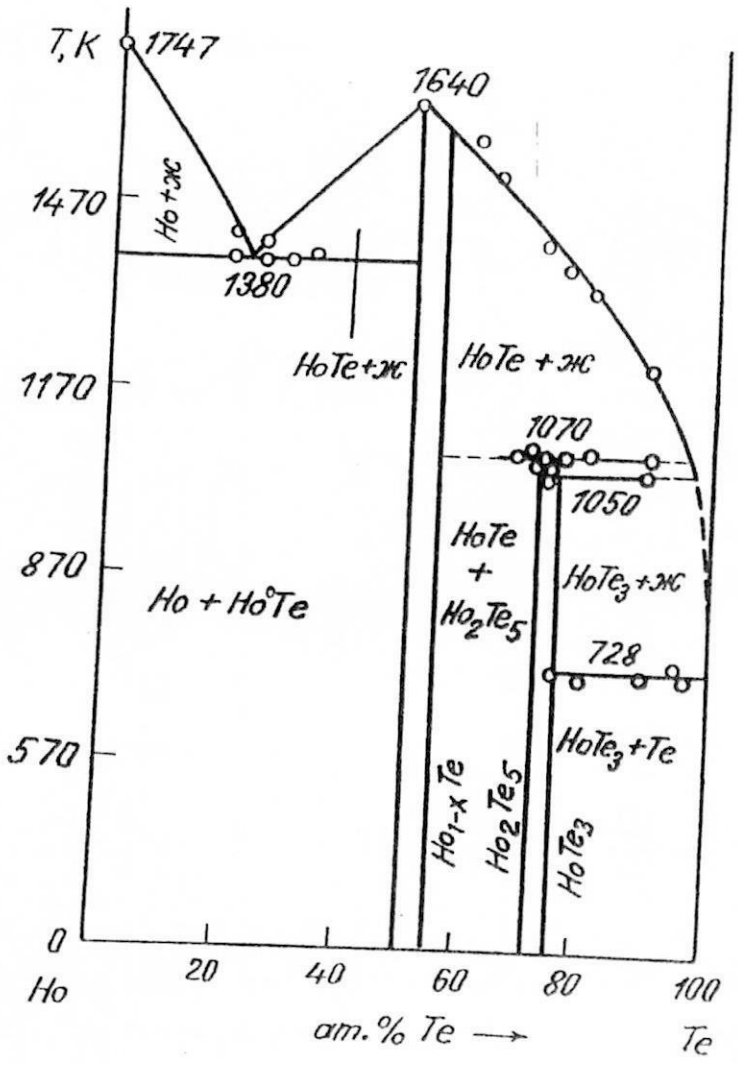



Рис.I.2. Диаграмма состояния системы Ho- Te /85/.

Трителлурид гольмия также образуется по перитектической реакции при 1050 К :

$$ж(Te) + Ho_2Te_5 \rightleftharpoons HoTe_3$$

Эвтектика $HoTe_3$ +Te является вырожденной, температура плавления равна 720 К.

По данным /84, 85/ на основе монотеллурида гольмия существует дефектный твердый раствор с кубической решеткой типа NaCl в интервале концентраций 50-55 ат.% Te .

Некоторые физико-химические характеристики теллуридов гольмия, индия, а также их соединений, обнаруженные в системах Ho-Te и In-Te приведены в табл.1.1 .

Полуторный теллурид гольмия $Ho_2Te_3$ - черное вещество, температура плавления 1970 К. Существует в двух модификациях: низкотемпературная $\mathcal{S}$-$Ho_2Te_3$ - кристаллизуется в структурном типе $Sc_2S_3$ и относится к ромбической сингонии с периодам решетки a=12,172; b=8,606; c=25,818 Å. Прост.группа *Fddd* /82,83/.

В литературе известна и модификация $\gamma$-$Ho_2Te_3$ , которая получается при высокой температуре и давлении /86/.

Авторы работы /82/ обнаружили полуторный теллурид гольмия $Ho_2Te_3$ со структурой типа $Sc_2S_3$ и ребром элементарного куба a=6,086 Å. Однако, в работе /84/ эти результаты не были подтверждены. Следует отметить, что по данным /85/ в интервале концентраций 56-70 ат.% Te на рентгенограммах образцов наряду с рефлексами, относящимися к HoTe были обнаружены примесные линии, которые нельзя отнести к типу $Sc_2S_3$ , а скорее к полителлуридным фазам.

Полителлуриды гольмия $Ho_2Te_5$ и $HoTe_3$ изоструктурны с $Nd_2Te_5$ и $NdTe_3$ /84, 102/ соответственно.

Таблица I.I

Кристаллохимические и некоторые физико-химические свойства теллуридов индия, гольмия

| Соединение | $T_{пл.}$, К | Структурный тип | Параметры решетки, Å | | | Плотность г/см³ | $\rho$, Ом·см | $\alpha$ мкВ/град. | $\Delta E$, эВ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | a | в | c | | | | | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
| InTe I | 968 | тетрагон., TlSe | 8,437 | | 7,I39 | 6,29 | $I4 \cdot I0^{-8}$ | 80-I00 | 0,26-0,36 | /I, 77, 87/ |
| InTe II | | кубич., NaCl | 6,I6 | | | 6,89 | | | | /I9,20/ |
| InTe II′ | | тетрагон., | 6,06 | | 6,55 | 6,69 | | | | /I9,20/ |
| $\alpha$-$In_2Te_3$ | 940 | кубич., ZnS | I8,40 | | | 5,78 | $I0^6$-$I0^7$ | | I,02-I,05 | /I0,77,88-9I/ |
| | | кубич., | I8,50 | | | | | | | /I4, 92/ |
| | | $\gamma$-$Ca_2S_3$ кубич., | 6,I58 | | | | | | | /89/ |
| | | $CaF_2$ кубич., | 6,I46 | | | | | | | /I3, 88/ |
| $\beta$-$In_2Te_3$ | 843 | | | | | 5,75 | $7,7 \cdot I0^6$-$2 \cdot I0^6$ | | I,02-I,04 | |
| | | $\gamma$-$Ca_2S_3$ кубич., | 6,I6 | | | | | | | /I4/ |
| | | $\gamma$-$Ca_2S_3$ гексагон., | 4,28 | | 29,5 | | | | | /4,I3/ |

Продолжение табл.I.I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $In_2Te$ | 730 | ромбич., | 4,45 | I2,5 | I5,36 | 6,47 | 0,05 | 420 | 0,46 | /93,94/ |
| $\beta$ -$In_3Te_5$ | 898 | гексагон., | I3,27 | | 3,56 c/a= 0,27 | 5,87 | | | I,06 | /2/ |
| $In_2Te_5$ | 740 | моноклин., | I3,47 | I6,52 | 3,365 $\beta$=92,5° | 7,0 | $I,4 \cdot I0^{-4}$ - $I,6 \cdot I0^{5}$ | 472-820 | 0,5 | /I0,95/ |
| $In_2Te_5$(I) | | " | 4,36 | I6,I2 | I3,36 | | | | | /60/ |
| $In_2Te_5$(II) | | " | I6,66 | 4,36 | 4,I34 $\beta$=I00,I° | | | | | /28/ |
| $In_3Te_4$ | 920 | кубич., | I0,40 | - | | 6,08 | | | | /96-98/ |
| HoTe | I643 | кубич., NaCl | 6,049 6,090 | | | | $2,08 \cdot I0^{-4}$ | 39 | | /80,8I,84/ |
| $Ho_2Te_3$ | | ромбич., $Sc_2S_3$ | I2,I72 | 8,606 | 25,8I8 | 7,0 | | | | /83,99-I0I/ |
| $Ho_2Te_5$ | I073 | ромбич., $Nd_2Te_5$ | 4,4II | 4,4II | 45,03 | | | | | /I02/ |
| $HoTe_3$ | I053 | ромбич.,: $NdTe_3$ | 4,290 | | 25,40 | 7,79 | | | | /I02,I03/ |
| | | | 4,293 | 4,293 | 25,40 | | | | | /84/ |

Монотеллурид гольмия как уже было отмечено, относится к структурному типу $NaCl$ . Отличительной особенностью HoTe является то, что он не подчиняется обычным правилам химической валентности. Измерение магнитной восприимчивости и сопоставление постоянной решетки с суммами ионного радиуса свидетельствуют о том, что атомы Ho находятся в HoTe в виде иона с формальным зарядом, равным +3. Поэтому, исходя из предположения о преимущественно ионном характере связи, можно предположить, что атом Ho отдает два валентных $6S$ - электрона атому теллура (как в случае типично ионной связи). Один валентный $5d$ - электрон оказывается делокализованным и принимает участие в металлической связи /I04, I05/. Другими словами можно сказать, что металлическая связь в HoTe осуществляется вследствие перекрытия $5d$ - волновых функций электронов соседних атомов, расстояние между которыми в соединении сравнимо с расстояниями в металле и меньше эффективного радиуса $5d$- слоя.

Наличие такого перекрытия подтверждается оценкой величин интегралов перекрытия $5d$ - волновых функций для связей Ho-Ho в HoTe /I06/. Присутствие металлической связи подтверждается также химическими свойствами монотеллурида гольмия, так например, при действии кислот проявляются сильные восстановительные свойства HoTe . Для объяснения многих физических свойств в ряде случаев вполне пригодна ионно-металлическая модель химической связи. При этом внешними электронами, т.е. используемыми при образовании валентной связи, считаются $5d$ и $6S$ -электроны. Именно с этими орбиталями генетически связаны $5d$ и $6S$ -зоны, при помощи которых в работах /I07,I08/ на основании простой модели объясняются почти все РЗМ. По этой модели во всех РЗМ $5d$ и $6S$ - состояния образуют перекрывающуюся зону, в которой находят-

ся три электрона проводимости.

Электрофизические свойства монотеллурида гольмия изучены Брикснером /99/: $\rho = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см; $\alpha = +39$ мкВ/град, т.е. материал является металлоподобным по своим свойствам. В работе /84/ изучены электрофизические свойства (термо-ЭДС и электропроводимость) сплавов из области гомогенности монотеллурида гольмия при комнатной температуре.

Магнитные свойства HoTe изучены в интервале температур 108-473 К /81/: $\chi_м \cdot 10^3 = 48{,}8$ моль/см$^3$; $\mu_{эфф.} = 10{,}5 \mu_B$; Tc=16 К /109/.

Физико-химические и электрофизические свойства других теллуридных фаз гольмия до сегодняшнего дня остаются неисследованными. Это, по-видимому, связано с технологической трудностью получения гомогенных и стехиометрических образцов.

I.I.3. Система Ho-In. Система изучена методами ДТА, РФА и металлографического анализа /60, 110, 111/ ( рис.I.3 ). Соединения $Ho_2In$, HoIn, $Ho_3In_5$ и $HoIn_3$ кристаллизуются из расплава при температурах 1515, 1545, 1375 и 1385 К соответственно, а $Ho_5In_3$ плавится инконгруэнтно при 1525 К. В системе наблюдаются эвтектические превращения: при 1400 К и 22±1 ат.%In; 1525 К и 41±2 ат.% In; 1360 К и 59±1 ат.%In; 1350 К и 66±9 ат.% In и вырожденная эвтектика при температуре чистого индия. Растворимость индия в $\beta$-Ho составляет 20±1 ат.% при температуре эвтектики (1400), при эвтектоидном превращении 15 ± 1 ат.% 1295 К. Максимальная растворимость индия в $\alpha$-Ho при 1295 К составляет 8 ± 1 ат.%. По данным /112/ растворимость в жидком индии и определяется уравнением

$$\lg X \text{ (ат.\%)} = 0{,}495 - 910\, T^{-1}.$$

Кристаллохимические и некоторые физико-химические характе-

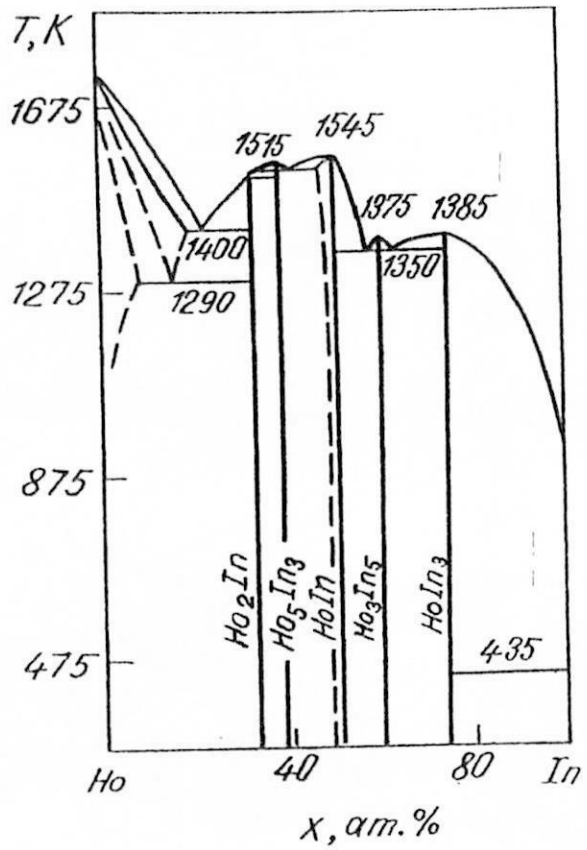



Рис.I.3. Диаграмма состояния системы гольмий–индий

ристики обнаруженных в системе соединений Ho–In представлены в табл.I.2.

Термодинамические свойства сплавов, содержащих до 25 ат.% Ho изучены методом ЭДС с жидким электролитом в интервале 680–950 К /II8–I23/. По данным калориметрических измерений /60, I24, I25/ энтальпия образования $HoIn_3$ $\Delta H^{обр}_{298К} = -I62,2 \pm 8,2$ кДж/моль. Расхождение ~ 20 кДж/моль, обусловлено неполным протеканием реакции синтеза /II8/.

Соединение HoIn является антиферромагнитным с температурой Кюри 8 К и температурой Нееля 42 К /I26/. При достаточно высоких температурах HoIn подчиняется закону Кюри–Вейса, пара-

Таблица I.2

Кристаллохимические свойства соединений системы Ho-In.

| Соединение | Структурный тип | Параметры решетки, Å | | | Плотность, г/см³ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | a | в | c | | |
| $Ho_2In$ | гексагон., $Ni_2In$ | 5,319 | | 6,602 | 9,05 | / 60, II3, II4 / |
| $\alpha$-$Ho_5In_3$ | тетрагон., $W_5Si_3$ | I2,092 | | 6,0I0 | 8,83 | / 60, II3 / |
| $\beta$-$Ho_5In_3$ | гексагон., $Mn_5Si_3$ | 8,939 | | 6,595 | 8,5I | / 60, II3, II4 / |
| HoIn | кубич., CsCl | 3,774 | | | 8,64 | / 60, II3, II5 / |
| HoIn | тетрагон., | 9,62 | | 8,42 | | / 60 / |
| $Ho_3In_5$ | ромбич., $Pu_3Pd_5$ | 9,8I | 7,99 | I0,26 | 8,83 | / 60, II3, II6 / |
| $HoIn_3$ | кубич., $AuCu_3$ | 4,573 | | | 8,85 | /60,II3,II5,II7/ |

магнитный момент близок к значениям, характерным для свободных трехзарядных ионов. При 50-100 К выше температуры Нееля изменение магнитной восприимчивости характерно для ближнего магнитного порядка.

## I.2. Некоторые особенности синтеза и свойства соединений $Ga_2S_3$, $In_2S_3$ и $Ho_2S_3$.

Полуторный сульфид галлия $Ga_2S_3$ – твердое вещество белого или слегка желтого цвета. Точка плавления составляет 1528 К /87, 127, 128/. В работе же /129/ указывается, что $Ga_2S_3$ плавится ниже. Оно плавится конгруэнтно при 1400 К /130/, а по данным /131/ при 1350 К. При нагревании в вакууме (1225 К) он теряет серу с образованием $Ga_4S_5$ /127,129/. $Ga_2S_3$ заметно улетучивается уже при 1070 К, возгон в основном состоит из белых кристаллов того же состава. Полуторный сульфид галлия ( $Ga_2S_3$) образуется при пропускании паров серы над раскаленным металлическим галлием при 1520 К /132,133/ $Ga_2S_3$ образуется также в результате взаимодействия сероводорода с предварительно осажденной окисью галлия / 87,129/

$$Ga_2O_3 + 3H_2S = Ga_2S_3 + 3H_2O$$

$\gamma$ – модификация $Ga_2S_3$ была получена при отжиге (1270-1420 К) из $\beta$ – $Ga_2S_3$ /33/.

В работе /1/ $Ga_2S_3$ был получен по следующей методике. Эквивалентные количества галлия и серы помещали раздельно в кварцевые лодочки и загружали в кварцевую ампулу, которую затем запаивали под вакуумом. Синтез проводили в двухзонной печи, при этом лодочка с серой находилась в зоне с температурой 720-770 К, а галлий – в зоне с 1420 К. В течение дня в горячей зоне образовались кристаллы $Ga_2S_3$.

Для $Ga_2S_3$ установлены следующие модификации /I29,I34, I35/:

I) низкотемпературная, неупорядоченная, неустойчивая, кубическая модификация $\gamma$-$Ga_2S_3$ с дефектной структурой типа сфалерита. Переход $\gamma \longrightarrow \beta$ происходит при 820-870 К;

2) высокотемпературная, неупорядоченная, неустойчивая, гексагональная модификация $\beta$-$Ga_2S_3$ с дефектной структурой типа вюрцита. Переход $\beta \longrightarrow \gamma$ происходит при I280 К;

3) высокотемпературная, устойчивая модификация $\alpha$-$Ga_2S_3$, с упорядоченной сверхструктурной гексагональной решеткой. В этой структуре, как и в структуре вюрцита атомы $S$ находятся в гексагональных плотноупакованных слоях перпендикулярно оси "с". Атомы $Ga$ расположены в тетраэдрических позициях, занятых металлом в вюрците, но шесть из этих мест в ячейке пустые. Вакансии эквивалентны позициям вдоль оси "с".

В группе полупроводников типа $A^{III}_2X^{VI}_3$ соединение $In_2X_3$ ($X$= $S$, $Se$, $Te$) занимает особое место. Наиболее интересно поведение атомов индия в структурах $In_2X_3$ при переходе от серы к теллуру.

В структуре $In_2X_3$ атомы индия заполняют как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты, причем больше половины атомов $In$ расположены в октаэдрах. Учитывая, что химические связи в октаэдрах преимущественно ионные, в $In_2S_3$ ионная составляющая связей преобладает над ковалентной.

Несколько иная закономерность наблюдается в низкотемпературной модификации $\alpha$-$In_2Se_3$ /I36/. Здесь атомы индия также занимают тетраэдрические и октаэдрические пустоты, однако основная масса атомов индия расположена в тетраэдрических пустотах. Расстояние $In$-$Se$ =2,5I $\mathring{A}$, равное сумме тетраэдрических ковалентных радиусов индия и селена, свидетельствует о сильном преобладании

валентных связей.

Для $In_2Te_3$ характерна, как уже выше отмечали, чисто тетраэдрическая координация атомов индия /35/.

Упорядочение стехиометрических дефектов в некоторых структурах $A^{III}_2X^{VI}_3$ приводит к образованию сложных сверхструктур на основе базисных ячеек вюрцита, сфалерита или шпинели. Среди бинарных соединений типа $A^{III}_2X^{VI}_3$ единственным представителем со структурой катионно-дефектной шпинели является $In_2S_3$.

Согласно /I34, I37,I38/ $In_2S_3$ имеет три модификации: низкотемпературную $\alpha$- $In_2S_3$ (a=5,36I Å) со структурой типа $ZnS$ - сфалерит, при 690 К переходит в высокотемпературную $\beta$ -$In_2S_3$ (a=I0,72 Å) со структурой шпинели. Затем при I020 К $\beta$-$In_2S_3$ переходит в тригональную (a=3,80 , c=90,4 Å) $\gamma$-$In_2S_3$.

На основании точных данных, полученных методом порошковой рентгенографии, Руманс /I37/ установил, что высокотемпературная модификация $\beta$ -$In_2S_3$ обладает структурой шпинели с упорядоченными пустотами в тетраэдрической подрешетке.

В других работах с использованием поликристаллических /I39-I4I/, а также на монокристаллических образцах $In_2S_3$ /I42, I43/ было также установлено наличие тетрагональной ячейки, предложенной Румансом.

В структуре шпинели тетраэдрическая подрешетка содержит восемь катионов на элементарную ячейку. В случае катионно-дефектных шпинелей тетраэдрическая подрешетка оказывается не полностью занятой катионами.

В связи с этим возможны два варианта ее заполнения:

I) катионы и часть не занятых ими узлов (дефектов) расположены статистически;

2) катионы и дефекты расположены упорядоченно. Упорядочение катионов и дефектов в тетраэдрической подрешетке шпинели $\beta$ -$In_2S_3$,

построено по данным /I40/ следующим образом: на три элементарные ячейки шпинели, наложенных одна на другую, приходится 8 незанятых катионами индия узлов, расположенных упорядоченно. Соотношение катионов и дефектов в каждой из кубических субъячеек такое: 3 дефекта и 5 катионов в нижнем кубике, 2 дефекта и 6 катионов в среднем кубике, 3 дефекта и 5 катионов в верхнем кубике. Верхняя и нижняя субъячейки содержат одинаковое количество дефектов и катионов, однако их относительное расположение различно. Такое упорядочение дефектов в шпинельной решетке $\beta$-$In_2S_3$ приводит к тетрагональной ячейке в тетраэдрической подрешетке, которая уже содержит 4 дефекта и 5 катионов индия. Согласно /I44/ эта структура в ячейке шпинели с порядком I:2 в тетраэдрической подрешетке новой структуры. В данной ячейке атомы смещены из идеальных позиций в структуре шпинели. Смещение атомов индия, расположенных в тетраэдрической подрешетке, происходит только в направлении вакантных узлов.

Возможность существования низкотемпературной модификации $\alpha$-$In_2S_3$ в работе /I37/ ставится под сомнение. Однако следует отметить, что нами эта модификация была обнаружена при исследовании системы $Ho_2S_3$-$In_2S_3$.

Для $\beta$-$In_2S_3$ наблюдалось и полностью разупорядоченное, т.е. когда дефекты и катионы статистически занимают восьмикратное положение тетраэдрической подрешетки структуры шпинели /I43, I44/. Параметр ячейки этой структуры (a=I0,765 Å) несколько больше параметра кубической ячейки, на основе которой строится тетрагональная суперячейка (a=I0,754). Это, по-видимому, связано со статистическим и упорядоченным (в случае меньшего параметра) распределением катионов и дефектов в тетраэдрической подрешетке шпинели.

Соединение $Ho_2S_3$ образуется при действии сероводорода

на окись гольмия в присутствии углерода при температуре 1220-1570 К в течение 2-3 ч. /145/. Для выращивания монокристаллов $\delta$ -$Ho_2S_3$ применялся следующий метод: безводный хлорид гольмия $HoCl_3$ расплавляли в графитовой лодочке при температуре 1370 К, затем через расплав пропускали сероводород со скоростью 30 $см^3$/мин в течение 3 ч.

Получены $\delta$ -$Ho_2S_3$ сульфидизацией полуторных оксидов РЗЭ /146, 147/, а также роданидным методом /148/.

Некоторые физико-химические характеристики полуторных сульфидов галлия, индия и гольмия приведены в табл.1.3 .

Слайт и Превитт /154/ получали монокристаллов $\delta$ -$Ho_2S_3$ из расплава $HoJ_3$ при температуре 1580 К, а поликристаллические образцы для этой цели - при прямом синтезе из компонентов в интервале температур 1170-1470 К. При высоких давлениях и температурах получены поликристаллические препараты $\gamma$ -$Ho_2S_3$ и полисульфиды /86, 156/. Температурный и концентрационный интервал существования полиморфных модификаций $Ho_2S_3$ не установлены. В работе /155/ расшифрована атомная структура $\delta$ -$Ho_2S_3$. В структуре $\delta$ -$Ho_2S$ 12 атомов Ho и 18 атомов S занимают одну и ту же позицию 2(e), для половины атомов гольмия к.ч. равно 6, для остальных - 7.

Среднее межатомное расстояние Ho- S равно 2,76 Å, что близко к сумме ионных радиусов компонентов. Возможность синтеза $\gamma$ - $Ho_2S_3$ /86/ со структурой типа $Th_3P_4$, так же как и других $Ln_2S_3$ тяжелых РЗЭ, в условиях высоких давлений и температур вносит коррективы в установившиеся представления о существовании этого структурного типа в ряду сульфидов РЗЭ. В работе /86/ приведены данные о взаимодействии гольмия и серы при высоких давлениях и температурах, из которых можно определить области существования отдельных фаз. Взаимодействие компонентов не обнаружено ниже температуры 770-970 К. При 1670 К и давлении 51-68 кбар

Таблица I.3

Кристаллохимические и некоторые физико-химические свойства полуторных сульфидов галлия, индия и гольмия

| Соединение | $T_{пл.}$, К | Структурный тип | Параметры решетки, Å | | | с/а | Плотность, г/см$^3$ | $\Delta E$, эВ | $\alpha$, мкВ/град | $\rho$, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | а | в | с | | | | | | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
| $Ga_2S_3$ | I350 | | | | | | | 2,5-2,7 | | | /I,92,I49/ |
| | I390 | | | | | | | | | | /I,I0,92/ |
| $\gamma$-$Ga_2S_3$ | 853 $\gamma \rightarrow \beta$ | кубич., Zn S | 5,I7 | | | | 3,65 | | 900 | | /I29/ |
| $\beta$-$Ga_2S_3$ | I288 $\beta \rightarrow \alpha$ | гексагон., вюрцита | 3,685 | | 6,0I8 | I,636 | 3,74 | 2,48 | | $I0^9$ | /I50,I5I/ |
| $\alpha$-$Ga_2S_3$ | | гексагон., $\alpha$-$Ga_2S_3$ | 6,38 | | I8,07 | 2,83 | | | | | /I5I/ |
| $\alpha$-$Ga_2S_3$ | | моноклин., $\alpha$-$Ga_2S_3$ | II,I40 | 6,4II | 7,038 | $\beta$=I2I,22° | | | | | /I52,I35/ |
| $In_2S_3$ | I320 | | | | | | 4,90 | 2,0 | 500-I000 | $I0^4$ | /I/ |
| $\alpha$-$In_2S_3$ | I360 | | | | | | 4,6 | | | | /92/ |
| | 420 $\alpha \rightarrow \beta$ | кубич., $\gamma$-$Al_2O_3$ | 5,36 | | | | | | | | /77,88/ |
| $\gamma$-$In_2S_3$ | | тригон., | 3,80 | | 9,04 | | | | | | /I34,I53/ |

Продолжение табл. I.3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II | I2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\beta$ -$In_2S_3$ | 750 $\beta \rightarrow \gamma$ | кубич., $\gamma$ - $Al_2O_3$ | I0,72 | | | | | | | | /I37,I53/ |
| $\beta$ -$In_2S_3$ | | тетрагон., | 7,62 | | 32,32 | 4,24I | | | | | /77,I34/ |
| $\delta$ -$Ho_2S_3$ | I920 | моноклин., $\delta$-$Ho_2S_3$ | I7,452 | 4,00I | I0,I28 $\beta$ =98,96 | | 6,07 | 0,5 | | $7 \cdot 10^6$ | /I54, 86/ |
| | | | I6,50 | 4,002 | I0,I5 $\beta$ =99°4 | | 6,06 | | | | /I55/ |
| $\gamma$ -$Ho_2S_3$ | I7I0 $\gamma \rightarrow \delta$ | кубич., $Th_3P_4$ | 8,265 | | | | | | | | /86/ |

ружена кубическая фаза $\gamma$ -$Ho_2S_3$.

Соединения $Ca_2S_3$ и $In_2S_3$ являются фоточувствительными полупроводниками; у чистого $In_2S_3$ фотопроводимость невысокая, но она возрастает после обработки образцов в парах серы /157, 158/.

Порошки $In_2S_3$ n-типа, легированные хромом, хлором, марганцем и мышьяком характеризуются приблизительно одной и той же чувствительностью при отношении светового тока к темновому, равному 100. Легирование $In_2S_3$ гольмием и халькогенидами изучено крайне недостаточно, поэтому изучение фотопроводимости и особенно люминесценции кристаллов $In_2S_3$, $Ca_2S_3$ и CaS легированными $Ho_2S_3$, Ho S, Ho имеет большое научное и прикладное значение.

I.3. Фазовое равновесие, особенности синтеза, кристаллохимия и свойства соединений систем типа In-In-X (X= S, Se, Te).

В работе /159/ приведена фазовая диаграмма системы $Nd_2S_3$-$In_2S_3$. В системе найдено всего одно соединение $NdInS_3$, плавящееся конгруэнтно при 1453 К. Эффекты по горизонтали 1458 К авторами при построении фазовой диаграммы $Nd_2S_3$-$In_2S_3$ не учитывались, поэтому система $Nd_2S_3$-$In_2S_3$ не может считаться полностью изученной, так как позже обнаружены еще некоторые другие фазы /160, 161/, не отраженные на этой диаграмме. Учитывая работу Ф.М.Алиевым /162/ подробно исследована система $Nd_2S_3$-$In_2S_3$. Кроме $NdInS_3$ плавящегося инконгруэнтно, обнаружены еще две фазы: $Nd_3InS_6$, $Nd_4In_3S_{15}$(ХТР), $Nd_3In_5S_{12}$ и $NdIn_3S_6$ плавящихся также инконгруэнтно при 1488, 1373, 1323 и 1273 К соответственно. Аналогичные фазы авторами работ /162-

165/ обнаружены при исследовании систем с участием "легких" и "тяжелых" РЗЭ.

Изученные в /166, 167/ фазовые диаграммы систем $SmSe-InSe$ и $YbTe-In_2Te_3$ относятся к диаграммам монотектического типа с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения $InInSe_2$. В них обнаружены ограниченные растворы на основе селенида индия.

Фазовые равновесия в системах $EuTe-In_2Te_3$, $EuTe-InTe$ и $YbTe-In_2Te_3$ изучены методами ДТА, РФА и МСА /168-170/. Установлено, что в указанных системах образуются соединения составов $EuIn_2Te_4$, $YbIn_2Te_4$, $EuIn_4Te_7$, $YbIn_4Te_7$, $Eu_3In_2Te_5$ и $Yb_3In_2Te_5$.

По данным /161/ растворимость по разрезу $EuTe-In_2Te_3$ ($YbTe-In_2Te_3$) существенно меньше, чем по разрезу $EuTe-InTe$ ($YbTe-InTe$), которые по их мнению связано, главным образом, с размерными факторами. Дело в том, что по разрезу $EuTe-In_2Te_3$ в катионной подрешетке растворителя ($In_2Te_3$) наряду с атомами индия имеются и стехиометрические вакансии, кристаллохимический радиус (в $In_2Te_3$) меньше радиуса $In^{+2}$. В результате относительное различие ионного радиуса $Eu$ и среднего ионного радиуса замещающего комплекса ($3Eu \longrightarrow 2In + a^0$, где $a^e$ - нейтральная вакансия) увеличивается.

Монокристаллы $YInS_3$, $GdInS_3$ /171/, $YbIn_2S_4$ и $EuIn_2S_4$ получены методом ХТР /172-174/. Тиоиндаты тербия $Tb_3In_5S_{12}$/175/, лантана $La_3InS_6$ /176/ и самария $SmIn_3S_6$ /177/ получены из соответствующих бинарных сульфидов при 1470 К.

Соединение $YInS_3$ имеет две модификации - $\alpha$ и $\beta$. $\beta$ - $YInS_3$ кристаллизуется в кубической сингонии, структура ее близка к шпинели с параметром $a=106{,}5$ Å. Расположение атомов такое же, как и в соединении $YbInS_3$, т.е. 2/3 атомов In находятся в тетраэдрических и 1/3 атомов In и Y - в октаэдриче-

ких пустотах. Вторая модификация ( $\alpha$-$\gamma In_2S_3$ ),подобно тиоиндатам лантаноидов цериевой подгруппы,кристаллизуется в ромбической сингонии. В отличие от $\alpha$-$\gamma In_2S_3$ соединение $\alpha$-$GdIn_2S_3$ относится к моноклинной сингонии с параметрами решетки a=I0,42 , b=3,87 , c=20,26 Å, $\beta$ =I00°.

Таким образом, тиоиндаты РЗЭ (цериевой подгруппы) типа $LnIn_2S_3$ образуют два структурных типа:

I) гранецентрированная кубическая модификация; кристаллы имеют октаэдрический габитус; на кристалле $LaIn_2S_3$, кроме октаэдра, наблюдаются грани ромбоэдра $\{110\}$;

2) ромбическая модификация; кристаллы которой имеют призматический габитус, кристаллизуется в ромбической сингонии в прост.группе $Pbam$ ; $Z=8$ .

В структуре атомы РЗЭ окружены семью, а атомы In шестью атомами серы. Структура дефектная. Полиэдры связаны между собой общими гранями.

Исследованием монокристаллов $InIn_3S_6$ авторами работы /I6I/ установлено, что они относятся к ромбической сингонии, простр.группа $Pbam$ , $Z=4$ .

Как уже отмечалось, при исследовании системы $In_2S_3$-$In_2S_3$ найдены, кроме $InIn_2S_3$ и $InIn_3S_6$, также тиоиндаты $In_3InS_6$ и $In_3In_5S_{12}$. Структуры $Sm_3InS_6$ и $La_3InS_6$ изучены авторами работ /I76, I77/. Все указанные соединения, кроме $In_3In_5S_{12}$ кристаллизуются в ромбической сингонии, простр.группа $Pnnm$ , $Z=4$ . В структуре $Sm_3InS_6$ атомы индия расположены в центрах октаэдров. Атомы самария имеют координационные числа 7 и 8 .

Кристаллическая структура $Dy_3In_5S_{12}$, $Ho_3In_5S_{12}$, $Tb_3In_5S_{12}$ и $Tm_3In_5S_{12}$ на примере соединения $Tb_3In_5S_{12}$ расшифрована авторами работы /I75/. В структуре обнаружены ленты, состоящие из трех колонок октаэдров. Эти ленты вместе с колонками октаэдров и

тетраэдров образуют каркас. В каналах между чередующимися лентами тетраэдров атомов In находятся слои, состоящие из трех колонок вакансий вершинников тербия.

В диссертационной работе также представляются результаты исследования систем $Ga_2S_3$-$Ho_2S_3$ и GaS -HoS , поэтому считали целесообразным вкратце остановиться в системах $In_2S_3$-$Ga_2S_3$. Следует отметить, что указанные системы с участием галлия, по сравнению с индиевыми, изучены всесторонно.

Фазовые равновесия в системах $La_2S_3$-$Ga_2S_3$, $Ce_2S_3$-$Ga_2S_3$, $Dy_2S_3$-$Ga_2S_3$, $Er_2S_3$-$Ga_2S_3$ и $Y_2S_3$-$Ga_2S_3$ были впервые изучены авторами /I6I/. Из представленных систем наиболее простыми являются $Dy_2S_3$-$Ga_2S_3$, $Er_2S_3$-$Ga_2S_3$ и $Y_2S_3$-$Ga_2S_3$. В системе $Dy_2S_3$-$Ga_2S_3$ найдено одно химическое соединение состава $Dy_3GaS_6$; эвтектика системы имеет состав 60 мол.% $Ga_2S_3$ и плавится при I220 К.

В системе $Er_2S_3$-$Ga_2S_3$ также обнаружено одно соединение $Er_3GaS_6$, которое образуется по перитектической реакции при температуре I370 К.

Система $Y_2S_3$-$Ga_2S_3$ квазибинарная, в ней обнаружена фаза $Y_3GaS_6$ устойчивая до I370 К. По данным /I6I/ соединение $Y_3GaS_6$ при I420 К превращается в $Y_6Ga_{10/3}S_{14}$.

Эвтектика соответствует составу 66 мол.% $Ga_2S_3$ и температура плавления I2I0 К.

В системах $La_2S_3$-$Ga_2S_3$, $Ce_2S_3$-$Ga_2S_3$, $Nd_2S_3$-$Ga_2S_3$ и $Sm_2S_3$-$Ga_2S_3$, помимо $Ln_6Ga_{10/3}S_{14}$ образуется еще химическое соединение состава $LnGaS_3$ /I60, I78/. Фаза $La_6Ga_{10/3}S_{14}$ плавится конгруэнтно при I420 К и имеет переход порядок $\longrightarrow$ беспорядок при I205 К. $Sm_6Ga_{10/3}S_{14}$ также плавится конгруэнтно при I550 К и имеет узкую область гомогенности.

Рентгеноструктурное исследование показало, что соединения

$Y_3Ga\,S_6$, $Dy_3Ga\,S_6$, $Ho_3Ga\,S_6$ и $Er_3Ga\,S_6$ изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии с прост.группой $Cmc_{2_1}$ /I79/.

В структуре $Ln_3Ga\,S_6$ атомы S образуют гофрированные слои (два на ячейку) перпендикулярно оси $Z$, между которыми расположены остальные атомы. Атом Ga окружен четырьмя атомами серы по тетраэдру. Тетраэдры либо изолированы друг от друга, либо соединены друг с другом ребрами или гранями. На примере структуры $Er_3Ga\,S_6$, среднее расстояние S- S равно 3,56 Å.

Из теллуридных систем более подробно изучена $Ln_2Te_3$ - $Ga_2Te_3$ (Ln=La, Pr, Sm) /I6I/. Данные о фазовых равновесиях в остальных разрезах систем Ln-Ga-Te весьма немногочисленны. Наиболее изученными в этом плане являются системы Sm-Ga-Te, Eu-Ga-Te и Yb-Ga-Te.

В системе Sm-Ga-Te авторами работ /I78/ методами физико-химического анализа исследовался разрез $SmTe$-$Ga_2Te_3$.

В разрезе $SmTe$-$Ga_2Te_3$ обнаружено соединение при соотношении составов 2:I, температура инконгруэнтного плавления которого соответствует I058 К.

По мнению авторов /I80/, квазибинарными разрезами в системе Yb-Ga-Te являются $YbTe$-$Ga_2Te_3$, $YbTe$-$GaTe$, $YbGa_2$-$YbTe$, $YbGa_2$-$GaTe$. Для всех разрезов построены Т-х диаграммы состояния. В указанных системах по перитектической реакции образуются фазы $YbGa_2Te_4$ и $Yb_3Ga_2Te_5$. Области существования этих соединений не установлены.

Соединение $YbGa_2Te_4$ имеет орторомбическую структуру, а кристаллическая решетка $Yb_3Ga_2Te_5$ не установлена.

О.М.Алиев /I60/, исследуя систему $EuTe$-$Ga_2Te_3$ определил, что в пределах концентрации 48-52 мол.% $Ga_2Te_3$ сплавы после трехмесячного отжига при 900 К становятся гомогенными и имеют структуру $EuGa_2Te_4$. Однако в более поздних работах /I6I/ об-

сти гомогенности у соединения $EuCa_2Te_4$ не обнаружены. Область существования твердых растворов на основе $Ca_2Te_3$ весьма узкая. В теллуриде галлия при эвтектической температуре растворяется 10 мол.% EuTe, при комнатной температуре до 2 мол.% EuTe. Растворимость теллурида галлия (III) в EuTe не обнаружена /160/.

Также установлено, что $EuCa_2Te_4$ претерпевает полиморфное превращение: $\alpha$-$EuCa_2Te_4$ (низкотемпературная модификация) $\rightarrow$ $\beta$-$EuCa_2Te_4$ (высокотемпературная); температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ соответствует 970 К.

В системе EuTe-$Ca_2Te_3$ кроме $EuCa_2Te_4$ обнаружено также соединение $EuCa_4Te_7$, плавящееся инконгруэнтно при температуре 1090 К.

Сведения о диаграммах состояния других теллуридных систем в литературе отсутствуют.

Электрофизические и оптические свойства халькоиндатов РЗЭ изучены более подробно в /160/. Установлено, что значение электропроводности $LnIn_3S_6$ уменьшается по мере увеличения порядкового номера редкоземельного элемента. Это свидетельствует о повышении ионной составляющей связи. В пользу этого вывода говорит и увеличение ширины запрещенной зоны $\Delta E$ в ряду $LaIn_3S_6$ - $LuIn_3S_6$. Электропроводность соединений $LnIn_3S_6$ имеет низкие значения; так, например, у $LaIn_3S_6$ она равна $2 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ воледствие малой вероятности захвата электронов проводимости с образованием $f^7$ - конфигураций и возрастает при переходе к $CeIn_3S_6$ ($2{,}77 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$). В связи с появлением возможности такого захвата, а затем по мере появления $f^7$ конфигураций электропроводность регулярно снижается для $PrIn_3S_6$ ($1{,}71 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$), $NdIn_3S_6$ ($1{,}55 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$), затем вновь относительно резко возрастает для $SmIn_3S_6$ ($2{,}27 \cdot 10^{-3}$

$Ом^{-1}\cdot м^{-1}$) за счет сокращения числа электронов, могущих участвовать в проводимости вследствие перехода одного электрона на дно зоны проводимости $f^6$ - конфигурации по $f^7$ /160/. У $GdIn_3S_6$ число электронов-носителей вновь несколько уменьшается и электропроводность соответственно понижается ( $1{,}5\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$).

Начиная с $TbIn_3S_6$ по мере локализации электронов в $f^7$- и $f^{14}$ - конфигурациях электропроводность монотонно уменьшается до $YbIn_3S_6$, по-видимому, главным образом за счет решеточной составляющей и возможности рассеяния на $5d$ - состояниях и несколько возрастает у $LuIn_3S_6$, т.е. имеется хорошая корреляция между электропроводностью и степенью заполненности $f$ -состояния.

Тиоиндаты типа $LnIn_3S_6$ являются эффективными фотопроводниками в близкой ИК-области спектра /180, 181/.

Подводя итог рассмотрения фазовых диаграмм и физико-химических свойств в системах Ln-In-S ( Se,Te) , можно сделать следующие выводы:

1. Во всех системах типа $Ln_2S_3$-$In_2S_3$ существуют соединения состава $LnInS_3$, $LnIn_3S_6$, $Ln_3In_3S_6$ и $Ln_3In_5S_{12}$ образующихся, как правило, по перитектическим реакциям. Области гомогенности большинства этих соединений не изучены.

2. Во многих системах типа $LnX$-$In_2X_3$ ($X$= S, Se, Te) с участием двухвалентных редкоземельных элементов ( Sm, Eu, Yb ) характерно образование соединения состава $LnIn_2X_4$, плавящееся в основном инконгруэнтно.

3. Из изученных систем только системы Eu -InTe и YbTe -InTe характеризуются широкими областями твердых растворов на основе теллурида индия.

4. В литературе практически отсутствуют сведения о фазовых равновесиях в системах Ho-In-Te , Ho-Ca-S и Ho-In- S .

имеющиеся данные для других систем (например, Er-Ga-S и Eu-In-Te ) свидетельствуют о том, что характер фазовых равновесий может быть весьма различной даже для близких по свойствам компонентов.

5. Данные о растворимости халькогенидов гольмия в соединениях $InX$, $In_2X_3$ (X=S,Se,Te, ) в пределах соответствующих тройных систем отрывочны. Следует отметить, что ни в одной из известных нам работ по исследованию диаграмм состояния не предпринимались попытки установить взаимосвязь между структурой тройной диаграммы, структурой фаз и величиной растворимости.

При обсуждении механизма внедрения редкоземельных элементов в соединениях $A^{III}_2B^{VI}_3$ рассматриваются в основном только одна форма существования галлия и индия, а именно трехвалентная. Однако, из данных о фазовых равновесиях следует, что в пределах тройной диаграммы форма существования галлия и индия в твердых растворах может существенно меняться. Механизм внедрения РЗЭ в теллурид гольмия практически не обсуждается.

6. Отметим также, что в литературе отсутствуют данные о фотопроводимости и примесной люминесценции в теллуриде индия, легированный гольмием.

В соответствии с изложенным, а также учитывая цель работы, при ее выполнении была поставлена задача исследования фазовых равновесий в системах $Ga_2S_3$-$Ho_2S_3$, $In_2S_3$-$Ho_2S_3$ и Ho-In-Te .

# ГЛАВА II

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

При выполнении экспериментальной части работы использованы ...ний, индий, гольмий, теллур и сера, чистота которых приведена ...е.

Чистота элементов, использованных для синтеза

| Элемент | Квалификация | Процентное содержание основного вещества |
|---|---|---|
| Галлий | ГЛ-000 | 99,999 |
| Индий | Ин-000 | 99,999 |
| Гольмий | Гом-I | 99,98 |
| Сера | ВЧ | 99,9999 |
| Теллур | ТВ-3 | 99,999 |

Для решения поставленных задач потребовалась разработка методов получения соединений на основе редких земель с р-элементами III группы. При этом прежде всего учитывали специфику синтеза, определяемую устойчивостью как исходных веществ, так и продуктов химических реакций. Как правило, такие возможности представляются при проведении процессов взаимодействия в условиях вакуума, инертной атмосфере. Соблюдение требований инертности среды для взаимодействия особенно необходимо в бескислородных системах, например, сульфидных, селенидных и теллуридных, так как в них существует возможность образования оксисоединений - фазовых составляющих со смешанной анионной подрешеткой.

Поскольку в качестве исходных компонентов использовали твер-

вещества, химические процессы в исследуемых системах носили гетерогенный характер и превращения в них осуществляли на контакте между фазами с различными химическими и физическими свойствами. Как известно, условием взаимодействия в гетерогенной смеси является непрерывная доставка реагирующих частиц в реакционную зону и удаление из нее продуктов переноса вещества диффузией. Прессование механической смеси также обеспечивает плотный контакт между реагирующими частицами.

Синтез проводили при достаточно высокой температуре, способствующей протеканию процесса в оптимальном кинетическом режиме. Для достижения максимальных степеней взаимодействия и выделения фазовых равновесий при определенных температурных условиях образцы после измельчения подвергали многократному гомогенизирующему отжигу, до образования устойчивых состояний.

Таким образом, в исследовании, как правило, применяли методику твердофазного синтеза в условиях вакуума. Широко используемый для оценки химических процессов принцип электроотрицательности элементов послужил основой при разработке технологии получения $InTe$, $In_2Te_3$, $HoTe$, $In_2S_3$, $Ga_2S_3$, $Ho_2S_3$ и др., методом халькогенизации металлов, обеспечивающих синтез бинарных и смешанных халькогенидов /182/.

Ряд индивидуальных фаз в системах Ho-In-Te, $Ho_2S_3$-$In_2S_3$ и $Ho_2S_3$-$Ga_2S_3$ получен в результате взаимодействия исходных элементов. С целью подтверждения химического состава, а также уточнения кристаллохимических и других свойств промежуточных фаз их синтез дополнительно воспроизводили гетерогенным взаимодействием между крайними фазами составляющими системы, например, сульфидом и теллуридом галлия, индия или гольмия.

Кратко остановимся на детали синтеза исходных и промежуточных фаз.

## 2.I. Синтез InTe и $In_2Te_3$.

Теллуриды индия состава InTe и $In_2Te_3$ синтезировали по методу, указанному в /I/. Синтез осуществляли из элементов ампульным методом. Температуру начала взаимодействия In с теллуром установили по результатам термического анализа, т.е. снятием кривой записи синтеза. Дифференциально-термический анализ показал, что на термограмме записи синтеза наблюдается всего один экзотермический эффект при 913, поэтому максимальная температура синтеза теллурида индия составляла 950 К. Об окончании реакции судили по внешним признакам сплавов, отсутствием конденсата на стенках ампулы, а также снятием рентгенограммы.

Рентгенографически установили, что InTe кристаллизуется в тетрагональной сингонии с периодами решетки a=8,437 , c=7,I39 Å, $d$ =6,29 г/см$^3$, которые хорошо согласуются с литературными данными /I/.

Идентифицирование рентгенограммы $In_2Te_3$ показало, что он относится к структуре сфалерита и имеет период решетки a=I8,40 Å, $d$ =5,78 г/см$^3$, что соответствует $\alpha$-модификации $In_2Te_3$.

## 2.2. Синтез HoTe, $Ho_2Te_3$, HoIn, $HoIn_3$ и $Ho_3In_5$.

Синтез теллуридов гольмия и сплавов гольмия с индием проводили в ампулах из кварцевого стекла, эвакуированных до остаточного давления $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па. С целью получения более гомогенных продуктов в ампулу иногда вводили инертный газ, что одновременно предотвращает диффузию во внутрь ампулы газов, в частности кислорода, через стенки ампулы. Реакция взаимодействия гольмия с теллуром и

гольмием имеет экзотермический характер и нередко сопровождался разрушением ампул (при большом количестве реакционной смеси, больших скоростях нагрева, что вызывает резкое возрастание давления внутри ампул), загрязнением продуктов реакции вследствие взаимодействия гольмия со стенками ампул. Для предотвращения указанных последствий использовали, например, разделение компонентов, т.е. в одну часть ампулы помещали гольмий, а в другую халькоген и в часть ампулы, где находился халькоген, температуру обычно повышали на 50-100° выше первой части. Максимальная температура синтеза составляла 1270-1300 К. Как известно, халькогениды РЗЭ, в том числе HoTe и $Ho_2Te_3$ имеют переменный состав, т.е. область гомогенности, поэтому после синтеза проводили гомогенизирующий отжиг при 1170 К в течение месяца.

Индивидуальность полученных соединений идентифицировали в основном рентгеновским методом. Рентгенографические исследования показали, что HoTe кристаллизуется в кубической сингонии с периодом решетки a=6,049 Å, $d_{пик}$=8,80 г/см³, $Ho_2Te_3$ относится к ромбической (a=12,171 , b=8,606 , c=25,818 Å, $d_{пик}$=7,00 г/см³), HoIn и кубической (a=3,774 , $d_{пик}$=8,64 г/см³, $HoIn_3$ кубической (a=4,573 Å ), $d_{пик}$=8,85 г/см³), а $Ho_3In_5$ ромбической сингонии (a=9,81 , b=7,99 , c=10,26 Å , $d_{пик}$=8,83 г/см³).

## 2.3. Синтез $Ga_2S_3$ , $In_2S_3$ и $Ho_2S_3$ .

Синтез полуторных сульфидов галлия, индия и гольмия осуществляли путем сплавления стехиометрических количеств исходных элементов в кварцевых ампулах по методу, разработанному П.Г.Рустамовым и сотрудниками /133/, при 970-1000 К с длительной гомогенизацией при 1270-1370 К в случае синтеза - $Ho_2S_3$ .

После прекращения паров серы в холодную часть ампулы температуру печи подняли до температуры плавления $Ga_2S_3$ и $In_2S_3$

1350 К) и после часовой выдержки при этой температуре печь
били и охлаждение осуществили в режиме выключенной печи.
Рентгенографическое исследование показало, что полученный по
казанному методу $Ca_2S_3$ имеет белый цвет и кристаллизу-
в гексагональной ( $\alpha$-$Ca_2S_3$ ) сингонии с периодами решетки
8 , c=I8,07 Å $d_{пик}$ =3,68 г/см$^3$, его микротвердость равна
=508 кГ/мм$^2$; а $\alpha$-$In_2S_3$ красно-коричневое вещество.
метр кубической решетки равен a= 5,36 Å. Температура
ления - I360 К , микротвердость - 280 кГ/мм$^2$ ; а плот-
ть - 4,63 г/см$^3$ .

$\gamma$- $Ho_2S_3$ - порошок желтого цвета, кристаллизующийся в моно-
ной сингонии с параметрами решетки a=I7,452, в=4,00I ,
0,I28 Å, $\beta$ =98°96$^I$, пикнометрическая плотность-6,I0 г/см$^3$.
Соединения, полученные вышеуказанными методами и идентифици-
ванные HoTe , $Ho_2Te_3$, $In_2Te_3$, $In_2S_3$, $Ho_2S_3$, HoIn ,
$In_3$ и $Ho_3In_5$ были использованы в качестве исходных компо-
тов для изучения взаимодействия в системах Ho-In-Te ,
$_2S_3$ -$In_2S_3$ и $Ho_2S_3$ - $Ca_2S_3$.

Синтез тройных сплавов проводили в основном сплавлением ли-
туры и элементов в стехиометрическом соотношении в эвакуирован-
кварцевых ампулах при I270-I300 К в течение 8-I0 часов. После
нтеза образцы дополнительно отжигали при температуре на 50-I00 К
же температуры солидуса системы. Степень гомогенности сплавов
нтролировали рентгенофазовым анализом.

## 2.4. Физико-химические методы исследования.

Для выполнения экспериментальной части настоящей работы ис-
льзовали следующие методы: дифференциально-термический, рентге-
графический, химический анализ, определение микротвердости,
лотности, электропроводности, термо-ЭДС, теплопроводности и
ектрально-люминесцентные свойства .

## 2.4.I. Дифференциально-термический анализ (ДТА).

Одним из основных методов применяемых в настоящей работе является ДТА. Этот метод использовали как при построении диаграммы состояния, так и при изучении условий образования тройных соединений и при выборе режима отжига.

Записи кривых нагревания и охлаждения проводили на пирометре марки НТР-70 с применением дифференциальной платина-платинородиевой термопары, проградуированной по общепринятым реперным веществам ( In, Te, Sb, $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$ и Cu ). Для этой цели берется обычная кварцевая ампула размером $\ell = 8 \cdot 10^{-2}$ м, $d = 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ м, на дне которой имеется вогнутость, куда вставляется термопара. При записи термограмм в процессе синтеза указанных соединений на элементов соответствующие количества загружали в кварцевую ампулу, затем ампулу откачивали до $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали.

Запаянные ампулы плотно помещали на спай комбинированной термопары. В тех же условиях находилось и эталонное вещество $Al_2O_3$ , заполненное в кварцевую ампулу. Ампулы с исследуемым веществом и эталоном находились внутри стального блока, нагрев которого осуществляли с помощью печи сопротивления. Скорость нагрева 9-10 град/мин. Кривые охлаждения записывали на пирометре НТР-70 со скоростью 7-8 град/мин.

## 2.4.2. Высокотемпературный дифференциально-термический анализ (ВДТА).

Так как халькогениды РЗЭ, являющиеся исходными компонентами изученных нами систем, тугоплавкие, в работе использовали высокотемпературный термограф марки ВДТА-$ВМ_2$.

Этот прибор дает возможность регистрировать тепловые эффекты до 2700 К в инертной среде.

Нагрев (охлаждение) образцов проводился автоматически по за-

ной программе. Автоматически регистрировали результаты изме-
ний в координатах температура образцов, разность температур об-
ца и эталона. Во время опыта образец находился в среде инерт-
го газа, что обеспечивает сохранение чистоты исследуемого ве-
ства. Для термического анализа достаточно I-I,5 г исследуемого
териала в виде порошка, крупинок или кусочка, помещающегося в
гель с внутренним диаметром и высотой, равной 7 мм. Оригинальное
тройство блока датчика обеспечивает высокую чувствительность во
ом интервале температур.

Температуры образцов измерялись дифференциальной W- W/Re
рмопарой и регистрировались на двухкоординатном самопишущем по-
нциометре.

Установка имеет два основных контура; измерительный и регу-
рования температуры. Структурная схема установки приведена на
ис.2.I . Основу измерительного контура установки составляет диф-
ференциальный датчик (5) помещаемый в термостат, имеющий две по-
сти, в одной из которых установлен эталон (3), а в другой - из-
ряемый образец (4).

Температура термостата изменяется при помощи нагревателя /I/.

Сигнал от дифференциального датчика подается на компенсатор
пульта управления , при помощи которого осуществляется симмет-
рирование дифференциального сигнала. Сигнал с выхода компенсатора
поступает на вход измерительного усилителя. С выхода измерительно-
го усилителя сигнал подается на вход "у" (вертикальная координата)
двухкоординатного самопишущего потенциометра. На ось "х" (горизон-
тальная координата) подается сигнал от дифференциального датчика
с той части, в которой расположен образец.

Сигнал от датчика температуры (2), который расположен в про-
межутке между нагревателем (I) и термостатом, поступает в програм-
мный регулятор температуры.

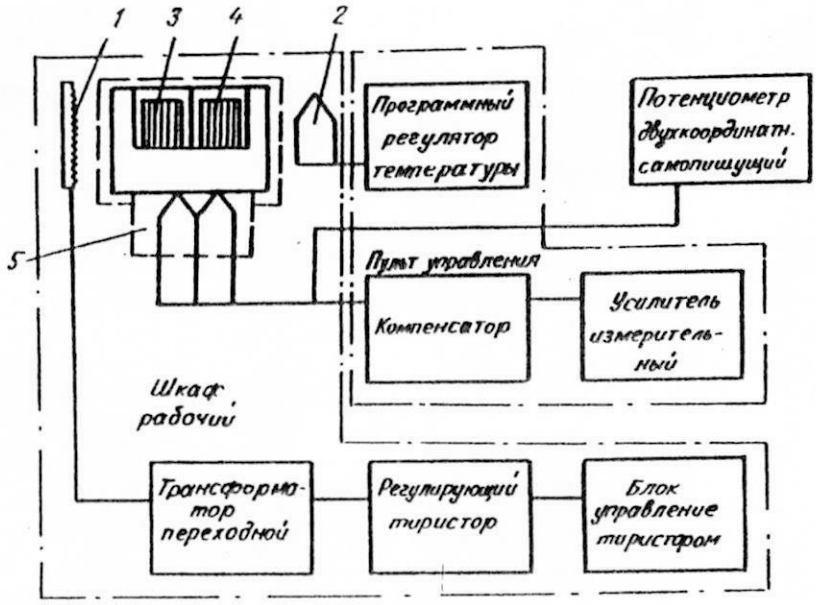



Рис.2.I. Структурная схема установки ВДТА-3М$_2$:
I - нагреватель, 2 - датчик температуры,
3-эталон, 4 - образец, 5 - дифференциаль-
ный датчик.

Градуировочную кривую строили по следующим реперным веществам: Sn -505, Pb-597, Al-933, Cu -1356, Fe (1041, 1183, 1163, 1812), Cr - 2163 К.

2.4.3. Рентгенофазовый анализ (РФА).

Продукты твердофазного синтеза исследовали методом рентгенофазового анализа на рентгендифрактометре ДРОН-2. Съемку рентгенограмм проводили на порошковых образцах в медном монохроматическом излучении. Для расчета межплоскостных расстояний индивидуальных веществ /183, 184/ использовали рентгенограммы, снятые на установке ДРОН-2.

Расчеты велись до межплоскостных расстояний РФА проводили сравнением дифрактограмм исходных компонентов и их смесей в разных соотношениях путем построения штрихдиаграмм. Это позволило наглядно наблюдать смещение рефлексов, исчезновение или появление фаз и т.д. следить за кинетикой процессов и их результатов.

Для некоторых впервые полученных соединений рассчитывались также периоды кристаллических решеток. Точность определения периодов составляла $\pm$ 0,0005 Å.

2.4.4. Микроструктурный анализ (МСА).

МСА дает возможность определить количество фаз и последовательность их кристаллизации, так необходимых для построения диаграммы состояния, контролировать качество полученного слитка, определить плотность дислокаций, дефектов упаковки на монокристаллических материалах.

В работе МСА использован также для построения кривых предельной растворимости в твердом состоянии. Для этого проводили МСА образцов отожженных и закаленных при различных температурах. Определяли предельную растворимость для каждой температуры, на основании чего проводили кривую предельной растворимости в твердом состоянии. Ис-

ледование микроструктуры проводили на металлографическом микро-
коне МИМ-7 и МБИ-6.

МСА проводили на полированных шлифах. Шлифы полировали на
сте ГОИ, водной суспензии окиси магния и алюминия, нанесенных
мягкий материал.

Для травления шлифов использовали травители составов:

$$CH_3COOH + HNO_3 + HF + H_2O_2 \ (50:2:2:2); H_2O_2 + NaOH(1:3)$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4;\ HNO_3 + HF\ (3:1); H_2SO_4 + HCl + H_2O(2:1:4)$$

После травления поверхность промывали дистиллированной водой и
высушивали.

При исследовании диаграмм состояния метод МСА сочетался с из-
мерением микротвердости отдельных фаз, что позволяло идентифициро-
вать исследуемые фазы.

2.4.5. Определение микротвердости и плотности.

Микротвердость определяли по методике, описанной в/184,185/, на микро-
твердомере ПМТ-3. Определение микротвердости производили на поли-
рованных и протравленных образцах. Прежде чем приступить к измере-
нию микротвердости, для каждой фазы устанавливали зависимость мик-
ротвердости от нагрузки. Выбрав для каждой фазы оптимальную нагруз-
ку, приступали к определению микротвердости; на каждой фазе сни-
мали по 10-15 отпечатков, находили среднюю длину диагонали и вы-
числяли микротвердость по формуле:

$$H_\mu = \frac{1{,}854 \cdot P}{d^2} \ кГс/мм^2$$

где $H_\mu$ - микротвердость, в $кГс/мм^2$

$P$ - нагрузка, в граммах,

$d$ - длина диагонали отпечатка в микронах, определяемая по формуле

$d = C \cdot N$ ( C -цена деления шкалы в микронах, C =0,31; $N$ - разность делений).

Найденные значения микротвердости переведены в СИ по соотношению: $кГс/мм^2$=9,8 МПа.

Коэффициентный вариант измерений микротвердости составляет 2-4,3%.

Плотность сплавов определяли как пикнометрическим /187,188/, так и рентгенографическим методами В качестве наполнителя применяли толуол.

Для определения плотности вещество измельчали, высушивали и помещали в заранее взвешенный пикнометр, взвешивали. Затем пикнометр с веществом заполняли жидкостью, помещали в вакуум-эксикатор, где выдерживали 30 минут. После этого пикнометр с веществом и жидкостью термостатировали при комнатной температуре в течение 15-20 минут , уровень жидкости в пикнометре доводили до метки и рассчитывали плотность вещества ( $\rho$ ) по формуле:

$$\rho = \frac{P}{P + G - \Gamma} \text{ г/см}^3$$

где $d$ - плотность жидкости, в данном случае 0,876 г/см$^3$,

$P$ - масса вещества, г,

$G$ - масса пикнометра, наполненного жидкостью, г ,

$\Gamma$ - масса пикнометра с веществом и жидкостью, г .

Рентгенографическую плотность ( $\rho$ ) вычисляли по формуле:

$$\rho = N \frac{M \cdot 1,666}{V}$$

где $N$ - количество молекул в элементарной ячейке,

$M$ - молекулярная масса исследуемого вещества,

$V$ - объем элементарной ячейки.

### 2.4.6. Методы химического анализа.

Для установления химического состава тройных соединений бы применен химический анализ. Химическому анализу подвергали такж соединения, полученные косвенным методом и монокристаллы из обла твердых растворов, полученные газотранспортной химической ре ции. Для определения компонентов ( Ca,Ho, S ) при их совместно присутствии в различных составах применяли весовой, частично фо- метрический методы /189/. Результаты анализа представлены в IУ главе диссертации.

## 2.5. Физические методы исследования.

### 2.5.I. Методика измерений коэффициентов термо-ЭДС, электропроводности, теплопроводности и ЭДС Холла.

Схема монтажа образца и конструкция держателя показаны на рис.2.2 . Данная конструкция держателя позволяла в одном монтаже образца производить измерение многих кинетических коэффициентов в интервале температур 4,2 - 650 К.

Основная рабочая часть криостата припаяна серебрянным припо к мельхиоровой трубке 2, в которой протянуты измерительные прово- да и по которой производится откачка газа. К трубке 2 припаян медный блок 3, служащий экраном от излучения сверху. Для исключе- ния теплоотвода по проводам на нижнюю часть блока намотаны участ измерительных проводов (I5-20 см). Концы проводов (кроме термопар припаяны к контактам переходной колодки 4. К блоку 3 прикреплен мельхиоровый корпус держателя 5 с двумя окнами, через которых про изводится монтаж образца. В нижний конец корпуса 5 укреплен мед-

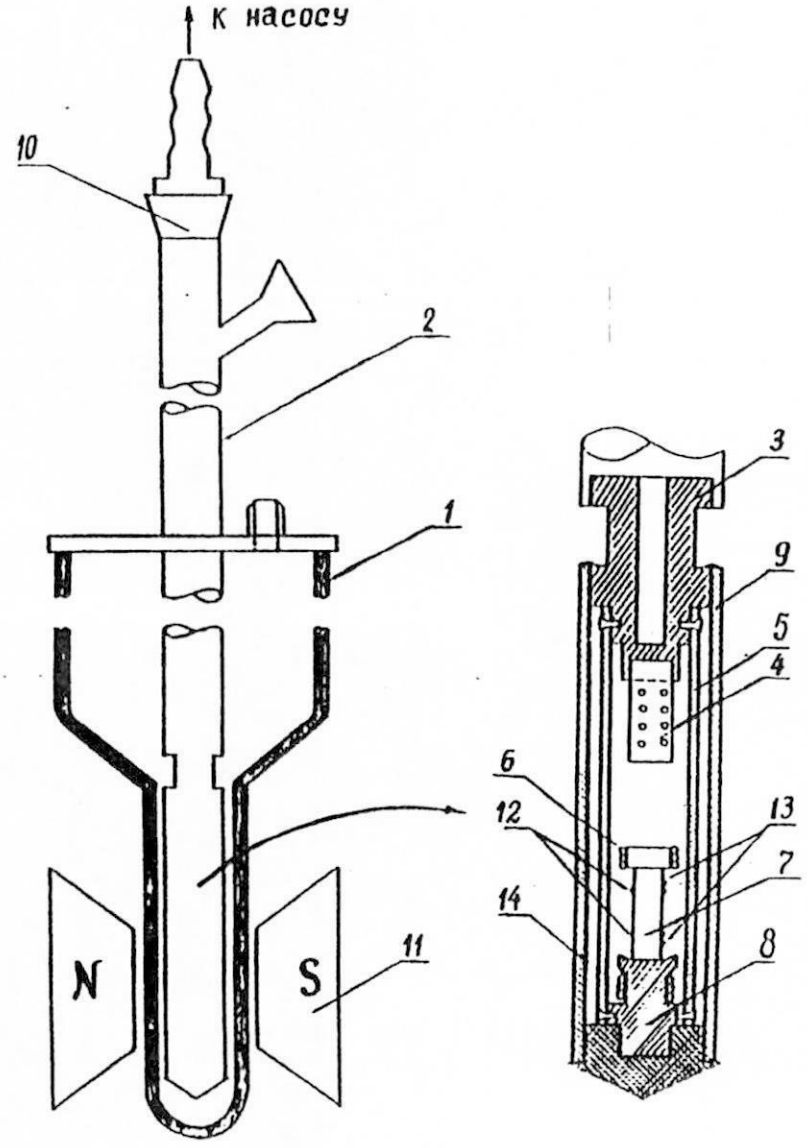



Рис.2.2. Схема монтажа образца и конструкция держателя.

блок-холодильник 8. Образец 7 с напаянными на него сверху нагревателем 6, термопарами I3 и зондами I2 припаян к блоку 8. После монтажа образца на рабочую часть держателя (на блок 8) навинчивается герметичный стакан 9. Для улучшения теплового контакта в резьбу заливается незначительное количество вакуумного масла. Пайка верхнего края стакана 9 к блоку 3 обеспечивает полную герметичность держателя. С откачивающей системой держатель соединен посредством металлического вакуумного шлифа I0, позволяющего вращать прибор с образцом в поле магнита II.

Вакуумная система создает в держателе разряжение $10^{-4} \div 10^{-5}$ мм рт.ст. и этим обеспечивается теплоизоляция образца и нагревателя от стенок прибора.

Нагреватель 6 представляет собой медную катушку с бифилярно намотанным константановым проводом ( $\varnothing$ = 0,06 мм) и имеет сопротивление 40-50 Ом. Контакты I2 нанесены на расстоянии, не менее одной ширины (обычно I:5÷2 мм) от концов образца для исключения влияния геометрических размеров. Измерение температуры образца производится в области 30÷650 К медь-константановыми термопарами, которые припаиваются непосредственно к измерительным контактам I2.

Промежуточные температуры достигаются увеличением температуры образца нагревателем I4, а для получения Т=300 К на нижнюю часть стакана надевается бифилярно намотанная цилиндрическая печь.

Исследованные образцы имели размеры (2-3) x (3-5) x (I0-I5)мм$^3$. Для нанесения контактов использовался тугоплавкий припой с $T_{пл}$= 345 С ( 60% Sn + 40% Zn); контакты были точечными и имели размеры $\varnothing$ =0,5 мм. Для создания хорошего теплового контакта торцы полностью залуживались.

Нанесение электрических и тепловых контактов и определение геометрических размеров образцов производилось под микроскопом МБС-I.

Все измерения проводили потенциометрическим методом.

Электрическая схема измерений представлена на рис.2.3 . Измеряемые электрические сигналы от образца I подавали через коммутирующее устройство на компаратор Р-3003. Медные ветви термопар использовали в качестве измерительных зондов. Это позволило при таком монтаже измерять величины нескольких коэффициентов: электропроводность ( $\sigma$ ), теплопроводность ( $\chi$ ), термо-ЭДС ( $\alpha$ ), коэффициент Холла ( $R$ ) и т.д. При каждом положении переключателя коммутирующего устройства на вход регистрирующего устройства (компаратора) поступали сигналы, соответствующие различным коэффициентам. Питание образца и нагревателя осуществлялось стабилизированным источником постоянного тока. Величины кинетических коэффициентов определяли из рабочих формул по измеренным величинам разности потенциалов $\Delta V$ и разности температур $\Delta T$ , при условии $\Delta T << T_{ср}$ ( $T_{ср}$ - средняя температура образца).

Коэффициент термо-ЭДС вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{V_\alpha}{\Delta T} \qquad (I)$$

( $\Delta T$ и $V_\alpha$ - соответственно разность температур и потенциалов между контактами).

Максимальное значение относительной погрешности при определении коэффициента термо-ЭДС составляло 3,6 %.

Электропроводность рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{J \cdot l}{V_\sigma \cdot S} \qquad (2)$$

где $J$ - ток, проходящий через образец, $l$ - расстояние между контактами, $S$ - площадь поперечного сечения образца, $V_\sigma$ - разность потенциалов между контактами.

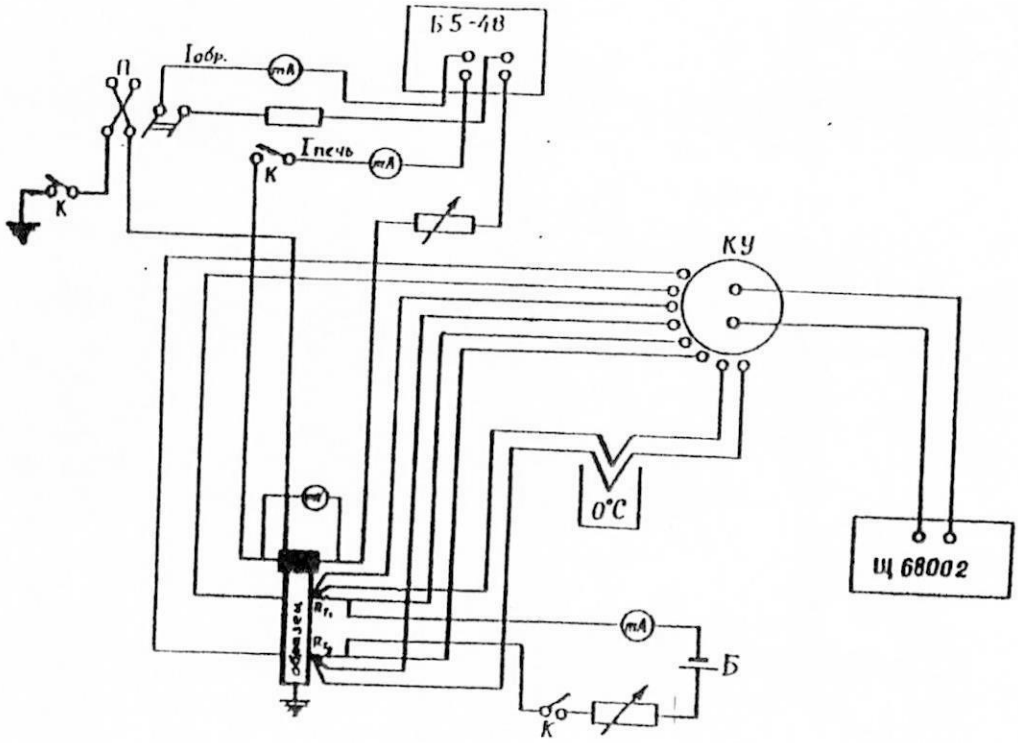



Рис.2.3. Электрическая схема.

Погрешность при определении $\sigma$ составляет не более 3,8 %.

Относительная погрешность при измерении коэффициента Холла, который вычисляется по формуле:

$$R_x = \frac{d\ V_x}{J\ H} \cdot 10^8 \qquad (3)$$

где $d$ – толщина образца, $V_x$ – разность потенциалов, $H$ – магнитное поле) составляет 3,4 %.

Общая теплопроводность определялась по формуле

$$\lambda_{общ} = \frac{W}{T} \cdot \frac{l}{S} \qquad (4)$$

где $W = JV$ ( $J$ – ток печи, а $V$ – падение потенциала на печи) мощность, выделяемая нагревателем.

Относительная погрешность составляет 5,06 %.

При измерениях коэффициентов термо-ЭДС, электропроводности, теплопроводности и Холла выше температур 650 К использовались метод двух зондов и стационарно-абсолютной методики, а результаты вычислялись по выражениям (I-4).

2.5.2. Методика исследования фото- и электролюминесценции.

Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось импульсным азотным лазером ЛГМ-21 и светом с $\lambda$ =0,365 мкм, выделенным из спектра свечения ртутной лампы ДРШ-250-3. При записи спектров в качестве монохроматора использовался спектрометр типа СДД-I. Приемником излучения служил ФЭУ-39 А. Регистрация спектра осуществлялась по однолучевой схеме с помощью электронного самопищущего потенциометра КСП-4. Спектрометр состоит из двойного монохроматора со сменными дифракционными решетками, осветителя с лампой типа ДРШ, конденсатора, приемника энергии и усилительно-регистрирующего

ройства.

Исследуемое вещество - кристалл помещается в держателе и освещается монохроматическим потоком, выделенным при помощи того или иного светофильтра на спектре ртутной лампы. Возбужденное в исследуемом веществе свечение направляется зеркалами осветительной системы на входную щель двойного монохроматора, который обеспечивает большую дисперсию в широком спектральном диапазоне и дает в плоскости выходной щели монохроматическое излучение высокой частоты. При сканировании спектра на приемник энергии, установленный за выходной щелью, поступают световые потоки, соответствующие энергии свечения исследуемого вещества, выбранные самопишущим потенциометром в виде кривой излучения. Приемниками энергии в спектрометре служат фотоэлектронные умножители фотосопротивления.

Для количественной оценки интенсивности светового потока служит эталонная ленточная лампа накаливания.

При измерении спектров люминесценции в качестве источников возбуждения люминесценции использовали ртутную лампу и гелий-кадмиевый лазер ЛПМ-II ( $\lambda$ =0,4416 мкм). Импульсное возбуждение люминесценции осуществлялось второй гармоникой лазера на УАС-$Nd^{+3}$ ( $\lambda$ = 0,53 мкм), лазера на родамине 6Ж и Ц (диапазон перестройки 0,542-0,630 мкм), а также на $F_2^+$ центрах в LiF (диапазон перестройки 0,85 ÷ 1,00 мкм). Возбуждение генерации красителей и кристалла LiF осуществлялось излучением второй гармоники ( $\lambda$ = 0,53 мкм) лазера ЛТИПЧ-7. В лазерах на родамине 6Ж и Ц и на кристалле LiF использовался призменный дисперсионный резонатор. При исследовании методом селективного лазерного возбуждения в лазере на красителе LiF вместо призменного дисперсионного резонатора использовался резонатор с дифракционной решеткой и призменным расширителем.

Для регистрации люминесценции использовали монохроматор

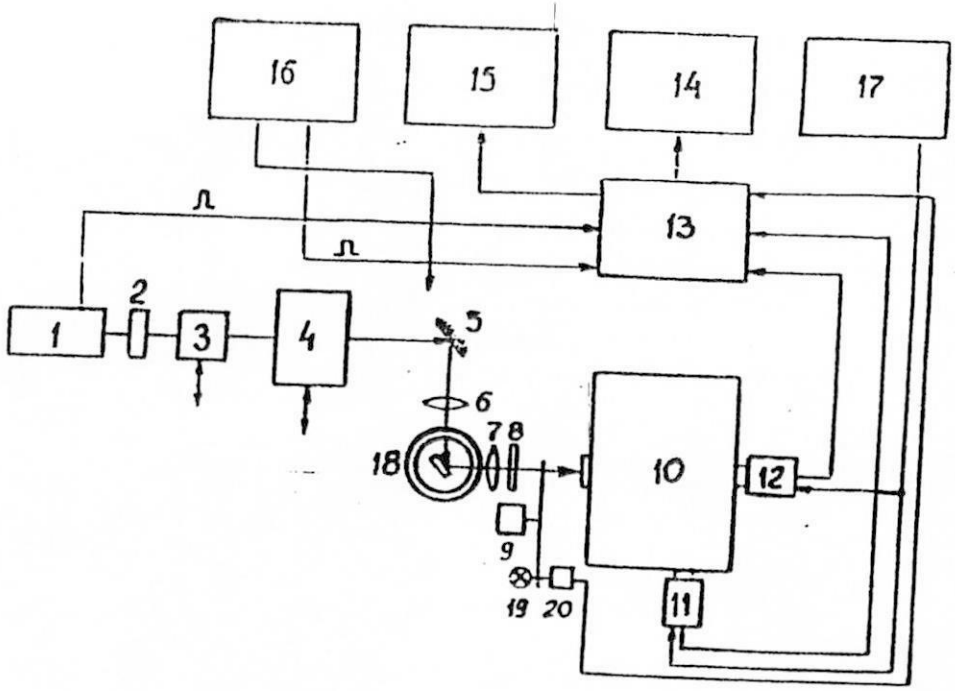



Рис.2.4. Блок-схема установки для исследования ФЛ и ЭЛ. I-лазер ЛТИПЧ-I, 2-умножитель частоты лазерного излучения, 3-лазер на $F_2^+$ центрах в LiF, 4-лазер на родамине 6Ж, 5-зеркало, 6,7-системы линз, 8-светофильтр, 9-дисковый модулятор, I0-монохроматор МДР-23, II,I2-приемники излучения, I3-бокскар интегратор PAR -I60, I4-самопишущий потенциометр КСП-4, I5-осциллографы (СI-74 или С8-I3), I6-генератор прямоугольных импульсов Г5-45, I7 -блок стабилизированного питания фотоумножителей ВС-23, I8-криостат с образцом, I9-лампа накаливания, 20-фотодиод.

МДР-23 , на выходе которого имелся охлаждаемый парами жидкого азота фотоумножитель ФЭУ-83 . При импульсном возбуждении сигнал с ФЭУ подавался на интегратор PAR -160, а с интегратора - на самописец КСП-4.

Исследования проводили в области температур от 77 до 300 К.

Блок-схема установки для исследования фото- и электролюминесценции представлена на рис.2.4 .

Электролюминесценция возбуждалась генератором сигналов Г3-56/I и источником постоянного тока ВС-27 .

# Г Л А В А I.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ho-In-Te.

Как уже отметили в литературном обзоре, теллуриды индия, особенно моно- и полуторные теллуриды являются радиационностойкими и фоточувствительными материалами, поэтому изучение фазообразования в тройной системе Ho-In-Te с целью получения эффективных материалов имеет большое научное и практическое значение.

Тройную систему Ho-In-Te изучили по следующим политермическим сечениям : HoTe-InTe, InTe-$HoIn_3$, $In_2Te_5$-HoTe, HoTe-$In_2Te_3$, InTe-$Ho_3In_5$, InTe-Ho , HoIn-InTe, $In_3Te_4$-HoTe , $HoInTe_2$-Te , HoTe-In, HoIn -$In_9Te_7$, $In_3Te_5$-HoTe , $Ho_2In$-HoTe , HoIn-HoTe .

### 3.I. Разрез HoTe-InTe .

При изучении данной системы синтезировали 20 сплавов из лигатур InTe и HoTe (табл.3.I). Атомные составы сплавов всех разрезов представлены в приложении к диссертации.

Методика синтеза InTe и HoTe приведена во II главе. Сплавы разреза HoTe-InTe после синтеза при II50-I270 К, дополнительно отжигали при температуре 850 К (0-50 мол% InTe) и 700 К (50-I00 InTe) в течение месяца. Степень равновесия контролировали методом РФА.

Результаты ДТА (табл.3.I) показали, что все эффекты на кривых нагревания являются эндотермическими, обратимыми. На кривых нагревания сплавов в интервале концентрации 0-50 мол.% InTe обнаружили по два эндотермических эффекта, а в интервале 50-75 мол.%

Таблица 3.I

Результаты ДТА, измерены микротвердости и плотности сплавов системы HoTe-InTe.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см$^3$ | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I фаза | II фаза | III фаза |
| HoTe | InTe | | | (HoTe) | (HoInTe$_2$) | (InTe) |
| | | | | p=0,02кг | p=0,02кг | p=0,0Iкг |
| I00 | - | I640 | 8,80 | I30 | | |
| 90 | I0 | 940,I580 | 8,74 | I30 | | |
| 80 | 20 | 925,I5I0 | 8,66 | I30 | 209 | |
| 75 | 25 | 940,I460 | 8,60 | I30 | 209 | |
| 70 | 30 | 970,I390 | 8,44 | I30 | 209 | |
| 60 | 40 | 940,I325 | 8,20 | I30 | 209 | |
| 55 | 45 | 940,I273 | 7,98 | I30 | 209 | |
| 50 | 50 | 940,I220 | 7,85 | | 209 | |
| 45 | 55 | 720,940,II50 | 7,68 | | 209 | |
| 40 | 60 | 720,940,II00 | 7,56 | | 209 | |
| 35 | 65 | 7I5,940,I060 | 7,40 | | 209 | |
| 30 | 70 | 720,930 | 7,25 | | 209 | |
| 25 | 75 | 720,850 | 7,00 | эвтектика | | |
| 20 | 80 | 720,770 | 6,94 | | | не пром. |
| I5 | 85 | 720,825 | 6,90 | | | II0 |
| I0 | 90 | 720,870 | 6,78 | | | II0 |
| 5 | 95 | 820,920 | 6,70 | | | II0 |
| 3 | 97 | 865,920 | 6,42 | | | II0 |
| I | 99 | 890,925 | 6,30 | | | II0 |
| | I00 | 969 | 6,29 | | | 96 |

InTe - по три тепловых эффекта, соответствующие ликвидусу и солидусу системы. С увеличением содержания InTe в сплавах температура ликвидуса в начале падает до 720 К (77 мол.% InTe), а затем растет.

Исследование микроструктуры сплавов показало, что за исключением составов вблизи теллурида индия и сплава содержащего 50 мол.% InTe представляют собой двухфазные механические смеси. Сплавы содержащие 0-1,5 мол.% HoTe имеют полигональную структуру, характерную для твердых растворов (рис.3.1,а). С увеличением содержания HoTe твердые растворы распадаются и сплавы становятся двухфазными (рис.3.1,б). Сплав состава 50 мол.% InTe после месячного отжига получается в основном однофазного состояния, однако остаются следы перитектической реакции (рис.3.1,в).

На травленных шлифах измеряли микротвердость сплавов (табл. 3.1). Для сплавов 50-100 мол.% InTe найдены две серии значений, соответствующие $\alpha$ -твердым растворам на основе InTe (96 ÷ 110 кГ/мм$^2$) и тройному соединению $HoInTe_2$ (209 кГ/мм$^2$). В интервале концентрации 20 ÷ 50 мол.% InTe также наблюдаются два набора значений микротвердости: 130 и 209 кГ/мм$^2$, соответствующие HoTe и $HoInTe_2$. Значения микротвердости на основе HoTe и $HoInTe_2$ с изменением состава остаются почти неизменными, что подтверждает образование твердых растворов на основе этих соединений.

Для подтверждения данных ДТА, МСА и микротвердости проводили РФА. Снимали порошкограммы исходных теллуридов и сплавов состава 30,60 и 95 мол.% InTe. Аналогичное расположение дифракционных линий, выявленное путем сопоставления штрихдиаграмм и анализа интенсивностей дифракционных линий рентгенограмм сплавов 98,5-100 мол.% InTe, указывает на растворимость HoTe в InTe.

Рентгенограмма сплавов 50 мол.% InTe как по значениям межплоскостных расстояний, так и интенсивности сильно отличается от исходных теллуридов, что подтверждает образование новой фазы в системе. Штрихдиаграммы сплавов системы HoTe–InTe приведены на рис.3.2 .

На основании результатов ДТА, МСА, РФА и измерения микротвердости построили диаграмму состояния разреза HoTe–InTe (рис.3.3), на которой видно, что часть ликвидуса в интервале концентраций 0–70 мол.% InTe соответствует первичному выделению HoTe . Затем в интервале концентраций 70–78 мол.% InTe первично выделяется тройное соединение $HoInTe_2$ , а в интервале концентраций 78–100 мол.% InTe первично выделяются $\alpha$ -твердые растворы на основе теллурида индия.

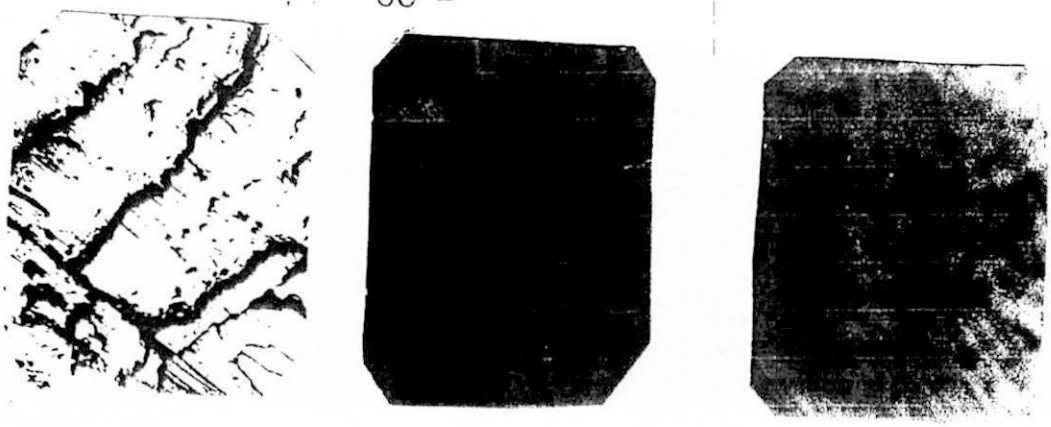
Соединение $HoInTe_2$ плавится инконгруэнтно при температуре 940 К и образуется по реакции

$$ж + HoTe \leftrightharpoons HoInTe_2$$

Кривые первичной кристаллизации $HoInTe_2$ и $\alpha$ -твердых растворов на основе теллурида индия пересекаются в нонвариантной эвтектической точке при 78 мол.% InTe и 720 К, где начинается их вторичная кристаллизация. В интервале 0÷93,5 мол.%InTe сплавы двухфазные.

Растворимость компонентов в твердом состоянии ограничена: на основе теллурида индия имеется область гомогенности до 1,5 мол.% HoTe , а на основе HoTe и тройного соединения $HoInTe_2$ – растворимость при комнатной температуре практически не обнаружена.

С целью определения границ твердых растворов синтезировали сплавы с содержанием 99; 98,5; 98 и 97 мол.% InTe . Эти сплавы выдерживали при температуре 600 , 500 и 400 К в течение 300 часов,



а б в

**Рис.3.I.** Микроструктуры сплавов системы HoTe-InTe .
а-I,5 мол.% HoTe; б-3 мол.% HoTe; в-50 мол.% HoTe.

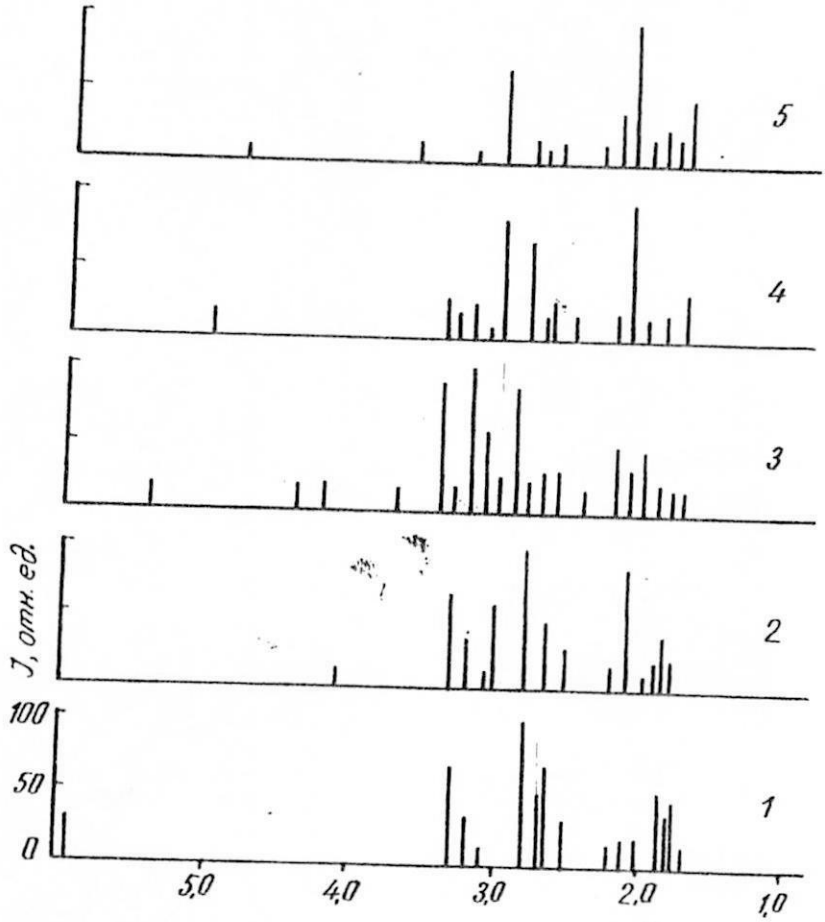



**Рис.3.2.** Штрихдиаграммы сплавов системы HoTe-InTe :
I- InTe; 2-60 мол.% InTe; 3-50 мол.% InTe;
4-40 мол.% InTe; 5- HoTe.

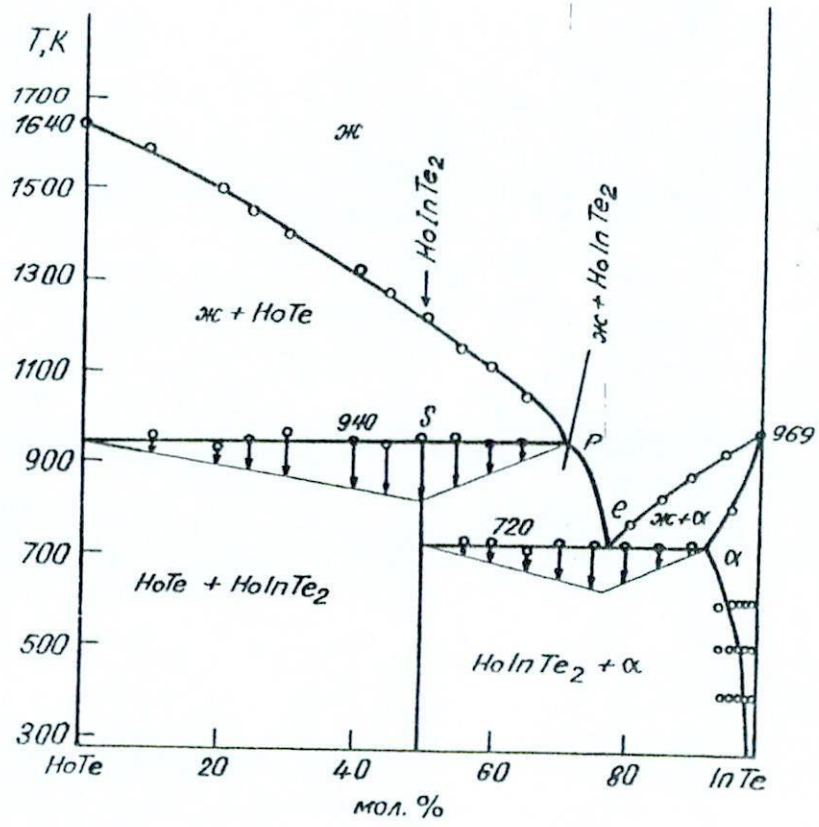



Рис.3.3. Диаграмма состояния системы HoTe-InTe

ами закалялись на воздухе. После термообработки тщательно
ли их микроструктуру. На основе этих данных построена микро-
грамма системы HoTe-InTe , вблизи стороны InTe (рис.
). Как следует из рисунка, с повышением температуры раствори-
ь компонентов увеличивается от 1,5 мол.% HoTe при комнат-
температуре до 8 мол.% HoTe при 720 К.

С изменением соотношения компонентов число атомов в элемен-
ной ячейке твердых растворов остается постоянным, отсюда следу-
что они являются твердыми растворами замещения. Элементарная
йка твердых растворов в области 0-1,5 мол.% HoTe содержит
ь молекул, что соответствует элементарной ячейке $A^{III}B^{VI}$.

Известно, что единичная решетка соединений $A^{III}B^{VI}$ представля-
собой последовательно расположенные восемь четырехатомных паке-
/Д/ с расположением слоев в каждом пакете с чередующимися
Te-In -In - Te атомами, в которых связь между пакетами одного
я является ковалентной. Четвертый слой связан более слабыми
ми-дер-ваальсовыми силами и силой кулоновского взаимодействия.
ледовательно, в вышеуказанных твердых растворах атомы индия за-
ены атомами растворенного вещества-гольмия. Для утверждения
сказанного предположения удовлетворяются и кристаллические фак-
ры. Так как, разница в ионных радиусах индия и гольмия неболь-
я ($r_{In^{3+}} = 0,92$ Å, $r_{Ho^{3+}} = 0,86$ Å), с другой стороны для обоих
омов характерно октаэдрическое окружение.

Таким образом, построена диаграмма состояния разреза HoTe-InTe.
Установлено, что система HoTe-InTe является квазибинарным се-
нием тройной системы Ho-In-Te и диаграмма ее относится к эв-
ктическому типу с образованием инконгруэнтно плавящегося соедине-
ния.

Координаты эвтектической точки: 78 мол.% InTe и 720 К.

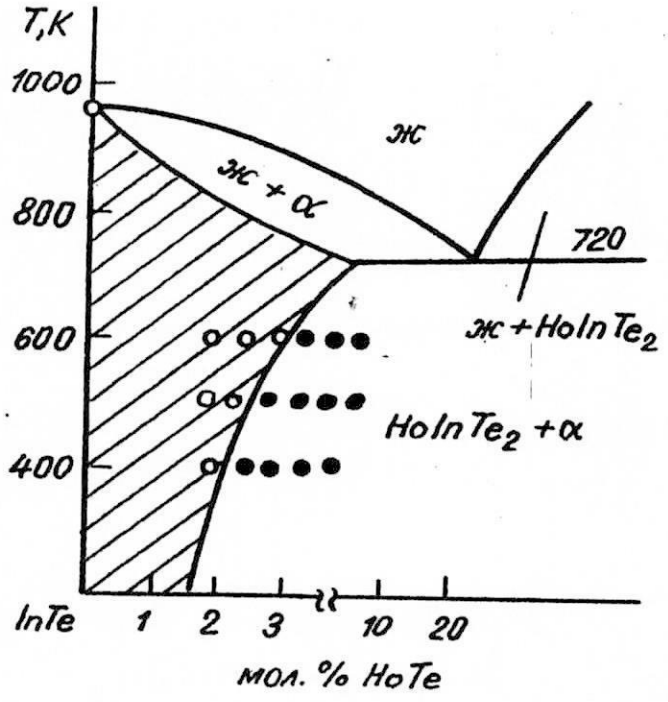



Рис.3.4 Диаграмма состояния системы InTe-HoTe со стороны InTe.

### 3.2. Разрез $InTe$–$HoIn_3$.

По разрезу было синтезировано 16 сплавов, составы которых ...одены в табл.3.2 . Синтез проводился из лигатуры $InTe$ – $HoIn_3$ при температуре 1150–1200 К. Полученные образцы плот- ... и компактные, серо-стального цвета с металлическим блеском. ... сплавы данной системы устойчивы по отношению к воде, органи- ...ким растворителям; минеральные кислоты их разлагают.

Отжиг при температуре 600 К в течение 450 часов оказался ...статочным. Достижение равновесного состояния контролировалось ...кроструктурным и рентгенофазовым анализами.

На термограммах отожженных сплавов выявлены по два тепловых ...ффекта, соответствующие ликвидусу и солидусу разреза. Эффекты ...и 700–1350 К относятся к ликвидусу разреза, а при 640 К – ха- ...ктеризуют эвтектическое равновесие между теллуридом индия и $HoIn_3$ .

Микроструктурное исследование показало, что все сплавы да... ... системы, кроме 1,2 и 99,5 мол.% $HoIn_3$ , двухфазные. Для ...точнения границ растворимости компонентов дополнительно были син- ...тезированы сплавы, содержащие 1,5; 1,6; 1,8; 2,0; 99; 99,2; ...9,4 и 99,3 мол.% $HoIn_3$ ; в сплавах состава 1,2 и 100 мол.% $HoIn_3$ включения второй фазы не обнаружены ( рис.3.5).

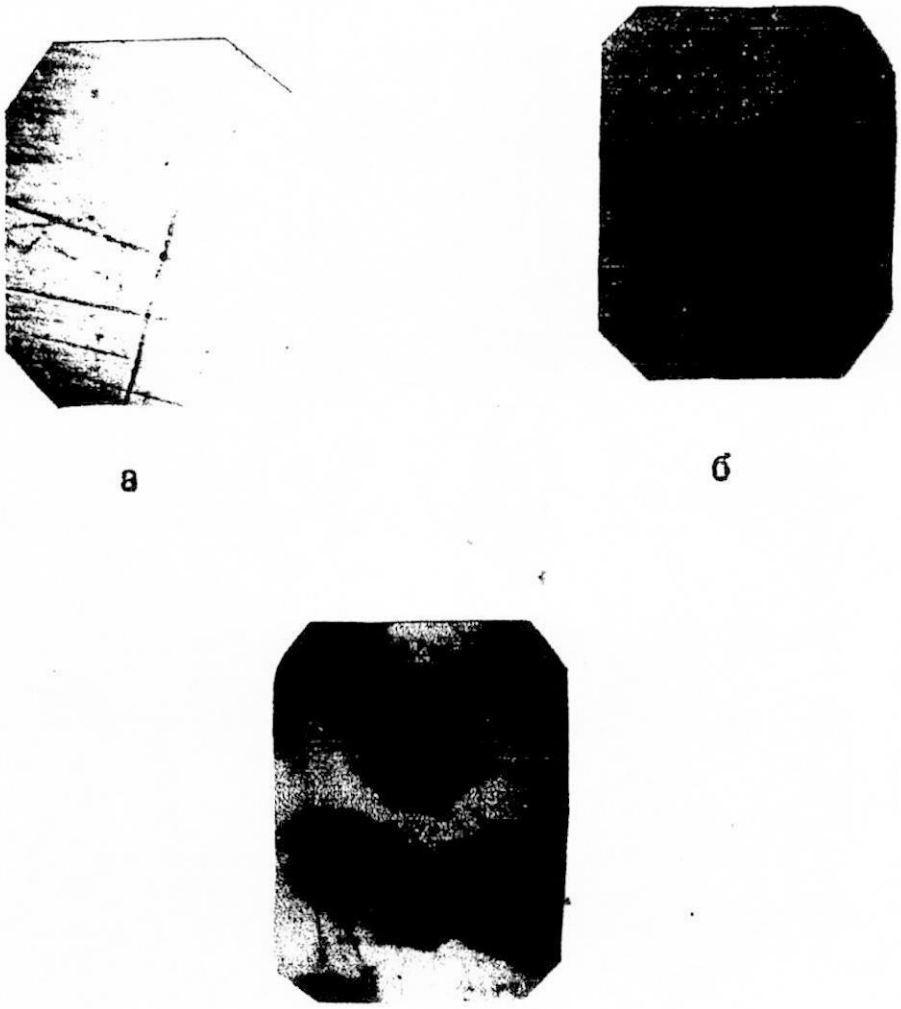
Результаты МСА подтверждаются измерением микротвердости. Зна- ...ения микротвердости сплавов вблизи исходных компонентов не превы- ...шают таковых для $InTe$ и $HoIn_3$ , что указывает на отсутствие ...метной области растворимости на их основе.

При изучении микротвердости сплавов получены два ряда зна- ...ений: на первой фазе 96 ÷ 112 кГ/мм$^2$ ( $\alpha$ – твердый раствор на ...снове $InTe$ ), на второй – 50 – 65 кГ/мм$^2$ ( $HoIn_3$ ) .

Таблица 3.2

**Результаты ДТА, определение микротвердости и плотности сплавов системы $InTe-HoIn_3$.**

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см³ | Микротвердость, кГ/мм² | |
|---|---|---|---|---|---|
| InTe | $HoIn_3$ | | | Светлая фаза ($\alpha$) | Серая фаза ($HoIn_3$) |
| 100 | - | 969 | 6,29 | 96 | |
| 99 | 1,0 | 840, 950 | 6,30 | 112 | |
| 97,5 | 2,5 | 800,940 | 6,40 | 112 | |
| 95 | 5,0 | 626,688,917 | 6,54 | 112 | |
| 90 | 10 | 635,640,830 | 6,70 | 112 | |
| 85 | 15 | 640,720 | 6,92 | 112 | |
| 80 | 20 | 640,700 | 7,15 | эвтектика | |
| 75 | 25 | 640,805 | 7,30 | не промеряется | |
| 70 | 30 | 640,935 | 7,48 | -"- | 58 |
| 65 | 35 | 640,960 | 7,56 | -"- | 58 |
| 60 | 40 | 640,1070 | 7,72 | -"- | 57 |
| 66,7 | 33,3 | 646,963 | | | |
| 55 | 45 | 640,1100 | 7,90 | -"- | 58 |
| 50 | 50 | 640,1150 | 8,10 | -"- | 58 |
| 45 | 55 | 640,1206 | 8,30 | -"- | 58 |
| 40 | 60 | 645,1240 | 8,45 | -"- | 65 |
| 30 | 70 | 640,1300 | 8,60 | -"- | 58 |
| 20 | 80 | 640,1345 | 8,70 | -"- | 57 |
| 10 | 90 | 640,1355 | 8,84 | -"- | 58 |
| - | 100 | 1380 | 8,85 | - | 50 |



а б

в

**Рис.3.5. Микроструктура сплавов системы** $InTe-HoIn_3$ **:**
**а–1,2 мол.%** $HoIn_3$;
**б–99,5 мол.%** $HoIn_3$;
**в–30 мол.%** $HoIn_3$.

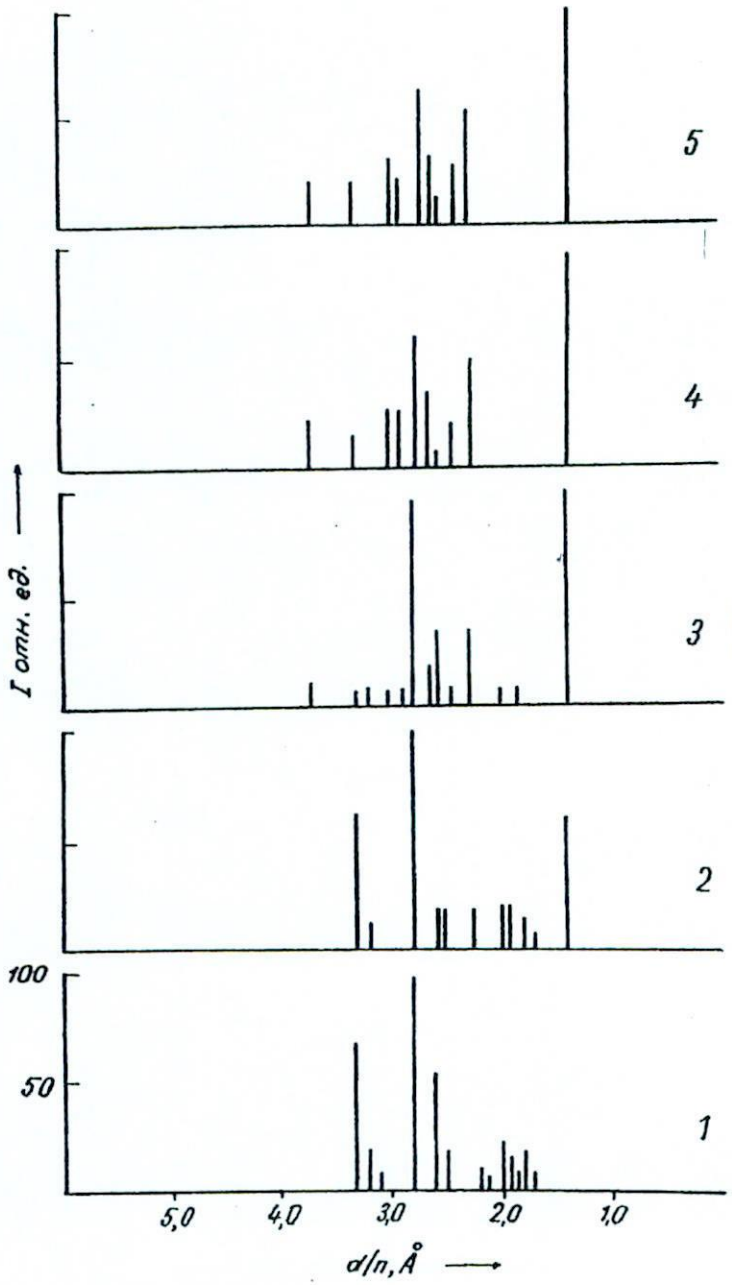



Рис.3.6.Штрихдиаграммы сплавов системы $InTe-HoIn_3$:
I–InTe ; 2–15 мол.% $HoIn_3$ ; 3–50 мол.%$HoIn_3$ ;
4–70 мол.%$HoIn_3$ ; 5–$HoIn_3$.

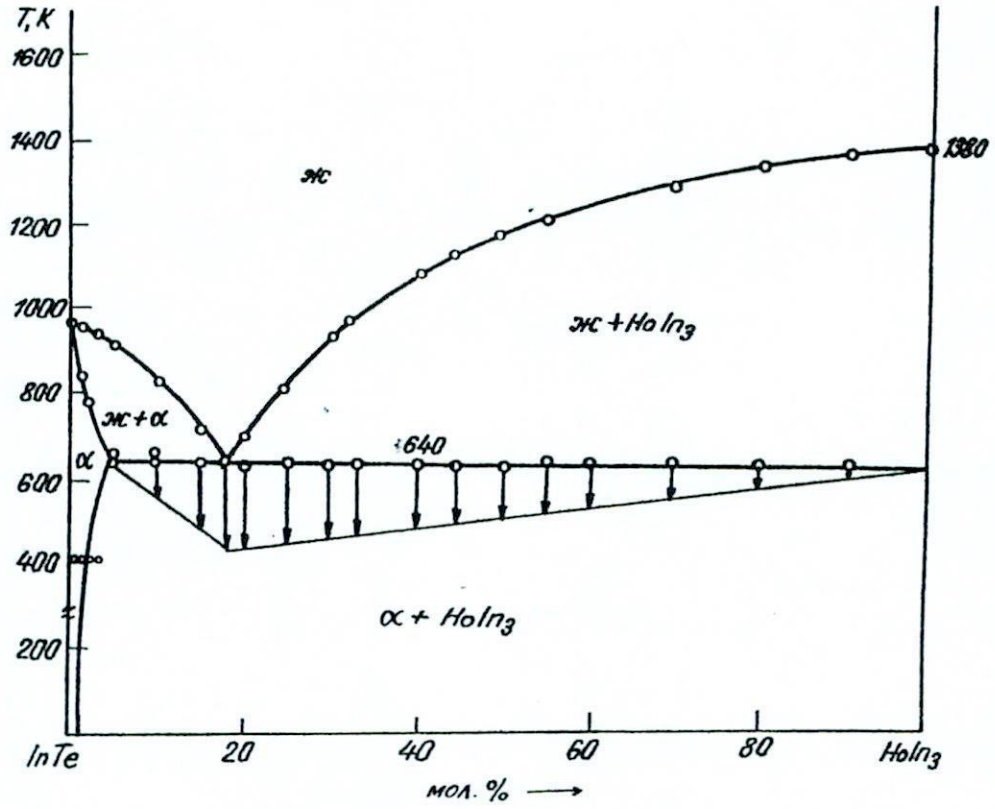



Рис.3.7. Диаграмма состояния системы $InTe-HoIn_3$.

Результаты РФА, выполненного на сплавах 30,50,70 и 90 мол.% $HoIn_3$ полностью согласуются с вышеуказанными данными. Как видно из рис.3.6 рентгенограммы промежуточных сплавов системы InTe - $HoIn_3$ состоят из дифракционных линий исходных соединений.

На основании результатов физико-химического анализа хорошо согласующихся между собой и дополняющих друг-друга, построена диаграмма состояния разреза $InTe-HoIn_3$ (рис.3.7).

Разрез $InTe-HoIn_3$ является квазибинарным сечением тройной системы Ho-In-Te и диаграмма ее относится к эвтектическому типу.

Ликвидус разреза состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз: $\alpha$ - твердого раствора на основе InTe и $HoIn_3$ • Поля первичного выделения $\alpha$ -твердых растворов и $HoIn_3$ пересекаются при 17,5 мол.% $HoIn_3$ и 640 К, где начинается их совместная кристаллизация по эвтектической реакции:

$$ж \rightleftharpoons \alpha_{(тв.)} + HoIn_{3(тв.)}$$

Состав эвтектической точки уточнен графическим построением треугольника Таммана и соответствуют 17,5 мол.% $HoIn_3$ •

Растворимость $HoIn_3$ в теллуриде индия ограничена и составляет 1,2 мол.% при комнатной температуре.

### 3.3. Разрез $In_2Te_5$-HoTe •

Для изучения характера химического взаимодействия в системе $In_2Te_5$-HoTe синтезировали 10 сплавов из элементов при температуре 1350 К (табл.3.3). Для дальнейшего исследования сплавы после синтеза отжигали в течение 250 часов при температуре 500 К.

На основании результатов ДТА установлено, что фиксированные эффекты на кривых нагревания и охлаждения всех сплавов являются об-

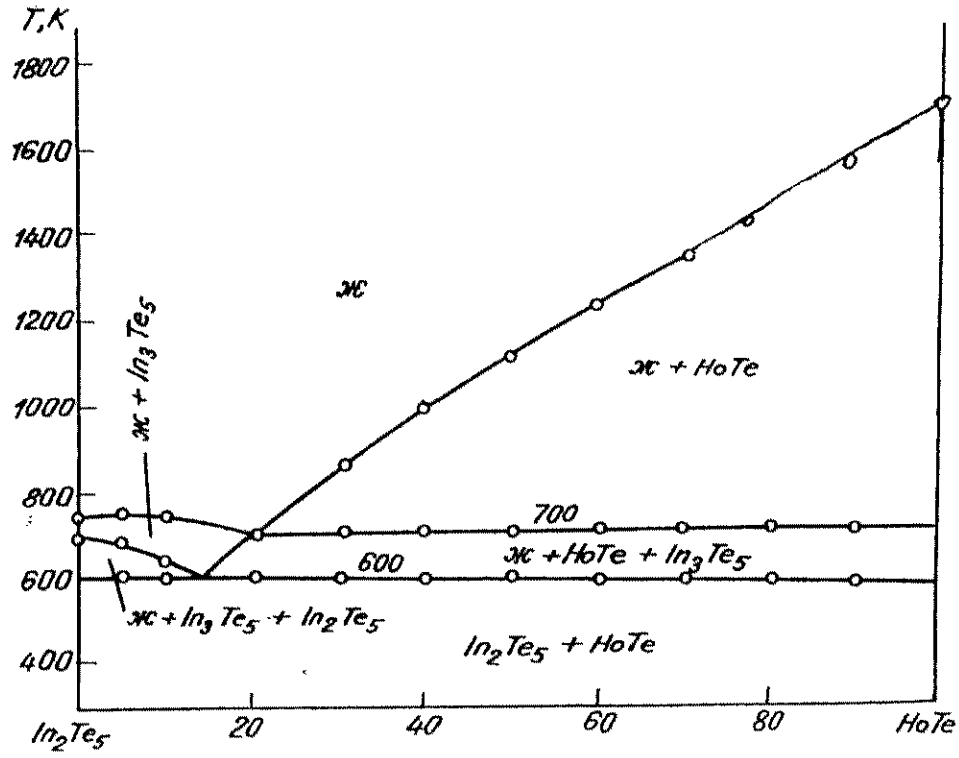



Рис.3.8.Диаграмма состояния системы $In_2Te_5$–HoTe.

ными.

Литые сплавы разреза $In_2Te_5$-HoTe плотные, компактные, имеют темно-серый или черный цвет.

Изучение микроструктуры отожженных образцов показало, что сплавы системы $In_2Te_5$-HoTe представляют собой двухфазные механические смеси.

По результатам ДТА и МСА построили диаграмму состояния разреза $In_2Te_5$-HoTe и установили, что она является политермическим разрезом тройной системы Ho-In-Te (рис.3.8).

В связи с инконгруэнтностью плавления $In_2Te_5$ диаграмма состояния разреза $In_2Te_5$-HoTe относится к перитектическому типу. Координаты тройной перитектической точки в разрезе $In_2Te_5$ - HoTe составляет 14 мол.% HoTe при температуре 600 К. В нонвариантной перитектической точке протекает следующий процесс:

$$ж + In_3Te_5 \rightleftharpoons In_2Te_5 + HoTe$$

Таблица 3.3

Результаты ДТА, измерение плотности и микротвердости сплавов системы $In_2Te_5$-HoTe.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см³ | Микротвердость, кГ/мм² | |
|---|---|---|---|---|---|
| $In_2Te_5$ | HoTe | | | светлая фаза ($In_2Te_5$) | серая фаза (HoTe) |
| 100 | - | 700,750 | 7,00 | 30 | |
| 95 | 5 | 600,690,755 | 7,10 | 30 | |
| 90 | 10 | 600,650,740 | 7,25 | 30 | |
| 80 | 20 | 600,700 | 7,40 | не проверяется | |
| 70 | 30 | 1000,700,850 | 7,64 | | 130 |
| 60 | 40 | 600,700,1050 | 7,80 | | 134 |
| 50 | 50 | 600,700,1120 | 8,09 | | 130 |
| 40 | 60 | 600,700,1250 | 8,40 | | 130 |
| 30 | 70 | 600,700,1350 | 8,56 | | 131 |

Продолж.табл.3.3

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 80 | 600,700,1450 | 8,72 | | 130 |
| 10 | 90 | 600,700,1520 | 8,76 | | 130 |
| - | 100 | 1640 | 8,80 | | 130 |

### 3.4. Разрез $In_2Te_3$ - HoTe .

При изучении данной системы синтезировали 15 сплавов из литературных $In_2Te_3$ и HoTe (табл.3.4). Сплавы разреза $In_2Te_3$-HoTe пористые и компактные, серого цвета, с большим содержанием HoTe хрупкие, при комнатной температуре устойчивы по отношению к воде и кислороду воздуха. Они не растворяются в органических растворителях, щелочи и особенно минеральные кислоты разлагают их, при этом выделяется $H_2Te$ .

Результаты ДТА (табл.3.4) показывают, что все эффекты на кривых нагревания эндотермические и обратимы. На кривых нагревания сплавов обнаружили три или четыре эндотермических эффекта, соответствующие ликвидусу, солидусу и модификационным переходам $\alpha$ - $In_2Te_3$ в $\beta$ - $In_2Te_3$ .

С увеличением содержания теллурида гольмия в сплавах температура ликвидуса вначале падает до 925 К (20 мол.% HoTe ), а затем сплавы подвергали систематическому физико-химическому исследованию.

Результаты ДТА показали, что в термограмме сплавов, богатых $In_2Te_3$ до 5 мол.% HoTe имеются по четыре эффекта, которые соответствуют ликвидусу и фазовым превращениям твердых растворов на основе $In_2Te_3$ . В области концентраций 95-100 мол.% $In_2Te_3$ при охлаждении из жидкости выделяются первичные кристаллы твердо-

Таблица 3.4

**Результаты ДТА, измерения микротвердости и плотности сплавов системы $In_2Te_3$–HoTe.**

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см³ | Микротвердость, кГ/мм² | |
|---|---|---|---|---|---|
| $In_2Te_3$ | HoTe | | | Светлая фаза (α) | Серая фаза (HoTe) |
| I00 | – | 940 | 5,73 | I,66 | |
| 99 | I,0 | 875,885, 925,944 | 5,75 | I70 | |
| 97,5 | 2,5 | 875,900, 925,940 | 5,80 | I80 | |
| 90 | I0 | 900,925,935 | 6,I8 | I88 | |
| 85 | I5 | 900,925,930 | 6,32 | I88 | |
| 80 | 20 | 900,925 | 6,50 | эвтектика | |
| 85 | 25 | 900,925,I070 | 6,74 | –"– | не промеряется |
| 70 | 30 | 900,925,II50 | 6,98 | –"– | I35 |
| 65 | 35 | 900,925,I200 | 7,36 | –"– | I30 |
| 60 | 40 | 900,925,I250 | 7,60 | –"– | I30 |
| 55 | 45 | 900,925,I270 | 7,84 | –"– | I30 |
| 50 | 50 | 900,925,I320 | 7,98 | –"– | I30 |
| 40 | 60 | 900,920,I375 | 8,20 | –"– | I30 |
| 30 | 70 | 900,925 | 8,42 | –"– | I30 |
| 20 | 80 | 900,925 | 8,60 | –"– | I30 |
| I0 | 90 | 900,925 | 8,75 | –"– | I30 |
| | I00 | I640 | 8,80 | – | I30 |

го раствора на основе $\beta$ -$In_2Te_3$. Добавление теллурида гольмия к $In_2Te_3$ повышает температуру полиморфных превращений. Переход $\alpha$ -$In_2Te_3 \rightarrow \beta$-$In_2Te_3$ протекает при 900 К и имеет перитектоидный характер. Область сосуществования твердых растворов незначительна.

Микроструктурное исследование показало, что все сплавы данного разреза, кроме содержащего 5 мол.% HoTe , являются двухфазными ( рис.3.9 ).

На каждой фазе сплавов системы $In_2Te_3$-HoTe измерена микротвердость, которая меняется в пределах 166-170 кГ/мм$^2$ для светлой фазы ( $\alpha$ - твердые растворы на основе $In_2Te_3$ при нагрузке 0,02 Н).

Вторая фаза ( HoTe ) характеризуется значением 130 кГ/мм$^2$ при нагрузке 0,02 Н (табл.3.4).

Результаты рентгенофазового анализа в виде штрихдиаграммы приведены на рис.3.10 . Сравнение рентгенограмм исходных $In_2Te_3$, HoTe и промежуточных сплавов (20,40,60,80 мол.% HoTe ) показало, что рентгенограммы указанных сплавов содержат лишь дифракционные линии исходных веществ, что полностью согласуется с данными МСА и подтверждает отсутствие в системе новой фазы.

Таким образом, данные ДТА, РФА, МСА и определения микротвердости хорошо согласуются между собой и дают основание для построения диаграммы состояния системы $In_2Te_3$-HoTe (рис.3.11).

Как видно из диаграммы, основная часть ликвидуса состоит из кривой первичного выделения из жидкости теллурида гольмия и небольшой ветви кристаллизации $In_2Te_3$ . Наконец, все сплавы данной системы заканчивают кристаллизацию при температуре 900 К по реакции:

$$ж \rightleftharpoons \alpha_{(тв.)} + HoTe_{(тв.)}$$



а



б



в

Рис.3.9Микроструктуры сплавов системы $In_2Te_3$-HoTe:
а-5 мол.%HoTe , б-I: мол.%HoTe,
в-40мол.%HoTe.

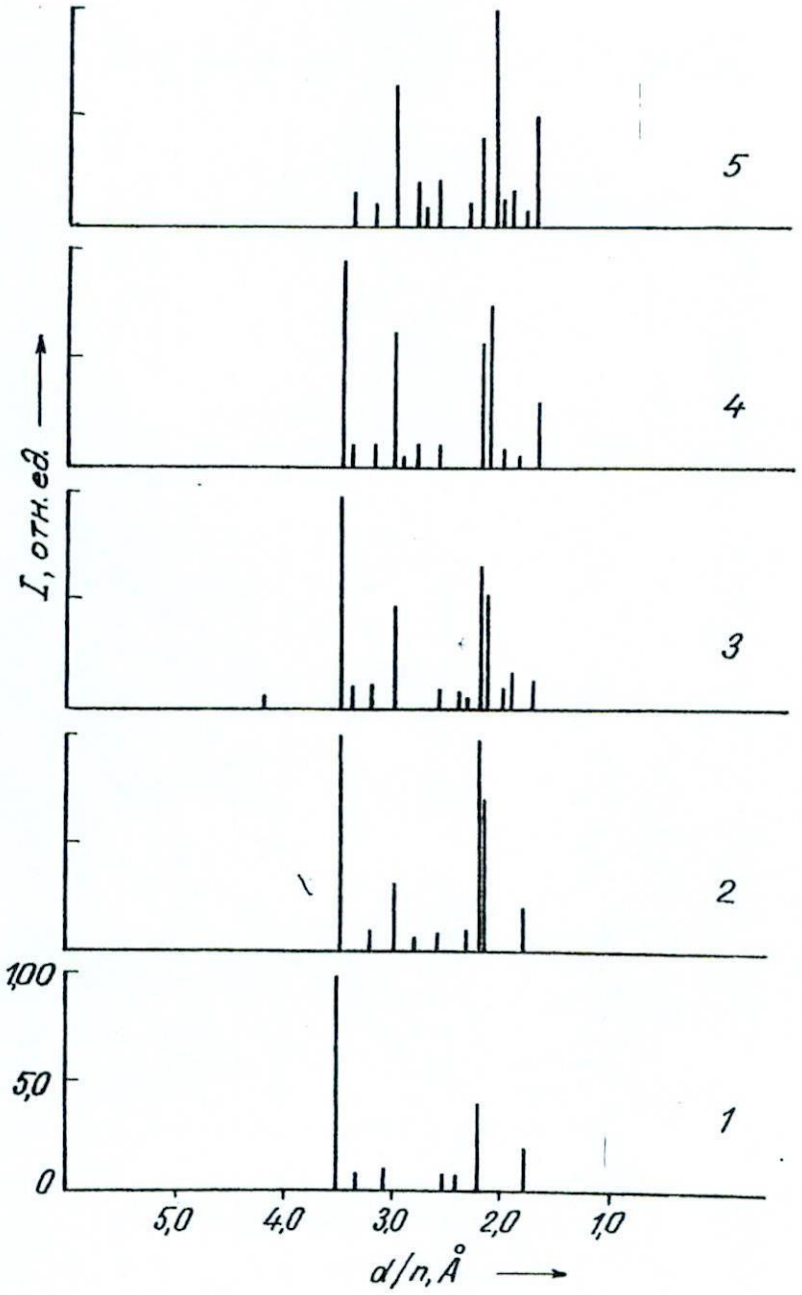



Рис.3.10.Штрихдиаграммы сплавов системы $In_2Te_3$-HoTe:
I- $\alpha$ -$In_2Te_3$ ; 2-70 мол.% $In_2Te_3$ ; 3-50 мол.
$In_2Te_3$ ; 4-30 мол.% $In_2Te_3$ ; 5-HoTe .

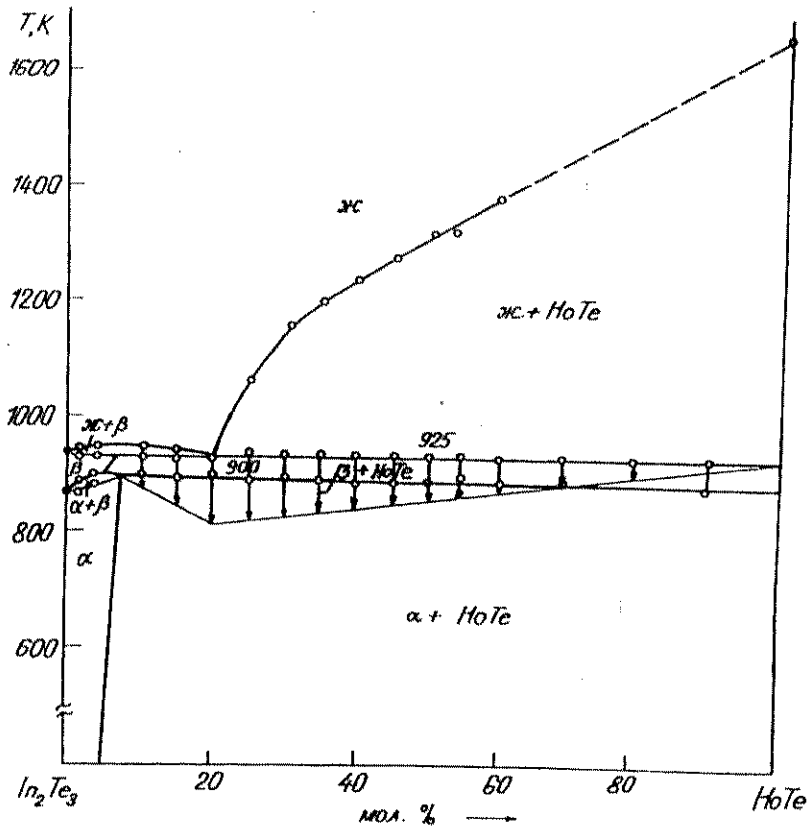



**Рис.3.II.** Диаграмма состояния системы $In_2Te_3$-HoTe •

Таким образом, построена диаграмма состояния системы $In_2Te_3$ – HoTe . Установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы Ho–In–Te . Диаграмма состояния ее относится к эвтектическому типу. Эвтектике системы отвечает составу 20 мол.% HoTe и температуре 925 К. Взаимная растворимость исходных компонентов при комнатной температуре ограниченная и на основе $In_2Te_3$ составляет всего 5 мол.% HoTe , а на основе HoTe растворимость практически не обнаружена.

### 3.5. Разрез InTe–$Ho_3In_5$ .

Для исследования равновесий методом ДТА приготовили образцы, содержащие 5,10,20,30,40,50,60,70,80 и 90 мол.% $Ho_3In_5$ (табл. 3.5. Синтез образцов проводили из лигатуры InTe, $Ho_3In_5$ при 950–1000 К. На кривых охлаждения всех составов присутствовали два четко выраженных экзотермических эффекта. Положение одного из них не изменялось в пределах точности измерений пирометра и составляло 650±5 К, что соответствует нонвариантной эвтектической горизонтали, а положение другого изменяется от 700 до 1400 К, что соответствует ликвидусу системы InTe–$Ho_3In_5$.

Экспериментальные данные приведены на рис.3.12 в виде диаграммы фазового равновесия системы InTe–$Ho_3In_5$ . Как видно, она также относится к эвтектическому типу. Эвтектическая точка, в соответствии с треугольником Таммана, содержит 15 мол.% $Ho_3In_5$ Поскольку эффект при 1000±5 К имеет максимальную величину у чистого $Ho_3In_5$ , можно предположить, что он связан с фазовым превращением соединения $Ho_3In_5$ /20/.

Обращает на себя внимание малый наклон ветви ликвидуса, примыкающей к соединению $Ho_3In_5$ , что указывает на большую величину энтальпии плавления.

Таблица 3.5

Результаты ДТА, измерения микротвердости и плотности сплавов системы $InTe-Ho_3In_5$.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см³ | Микротвердость, кГ/мм² | |
|---|---|---|---|---|---|
| InTe | $Ho_3In_5$ | | | Светлая фаза ($\alpha$) | Серая фаза ($Ho_3In_5$) |
| 100 | – | 969 | 6,29 | 96 | |
| 97 | 3,0 | 785,940 | 6,32 | 136 | |
| 96 | 4 | 725,920 | 6,48 | 140 | |
| 95 | 5 | 650,875 | 6,61 | 149 | |
| 90 | 10 | 650,825 | 6,78 | 149 | |
| 85 | 15 | 650 | 6,94 | эвтектика | |
| 80 | 20 | 675,725 | 7,20 | | |
| 75 | 25 | 650,800 | 7,46 | | 34 |
| 70 | 30 | 650,860 | 7,74 | | 34 |
| 60 | 40 | 650,950 | 7,96 | | 34 |
| 50 | 50 | 650,1050 | 8,20 | | 36 |
| 40 | 60 | 650,1125 | 8,58 | | 34 |
| 30 | 70 | 650,1205 | 8,66 | | 35 |
| 20 | 80 | 675,1260 | 8,74 | | 34 |
| 10 | 90 | 650,1325 | 8,80 | | 34 |
| – | 100 | 1370 | 8,83 | | 34 |

Области растворимости компонентов в твердом состоянии в интервале концентраций 90–100 мол.% $Ho_3In_5$ не исследовались. Учитывая неоднотипность кристаллических структур, различие в характере химической связи и валентном состоянии индия, можно предпо-

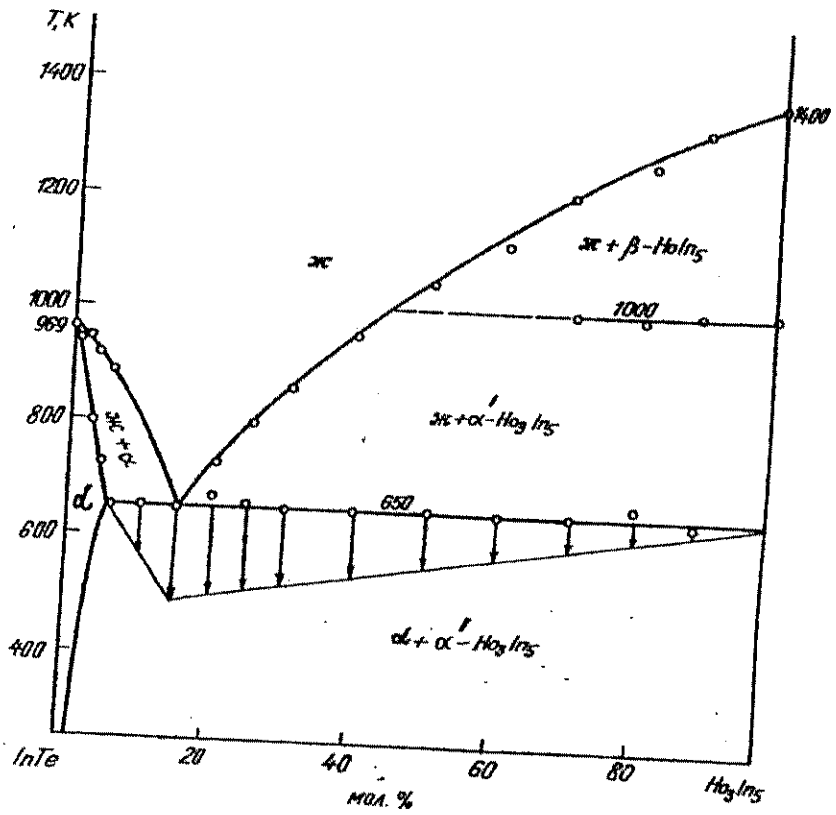



**Рис.3.12. Диаграмма состояния системы**

$InTe-Ho_3In_5$

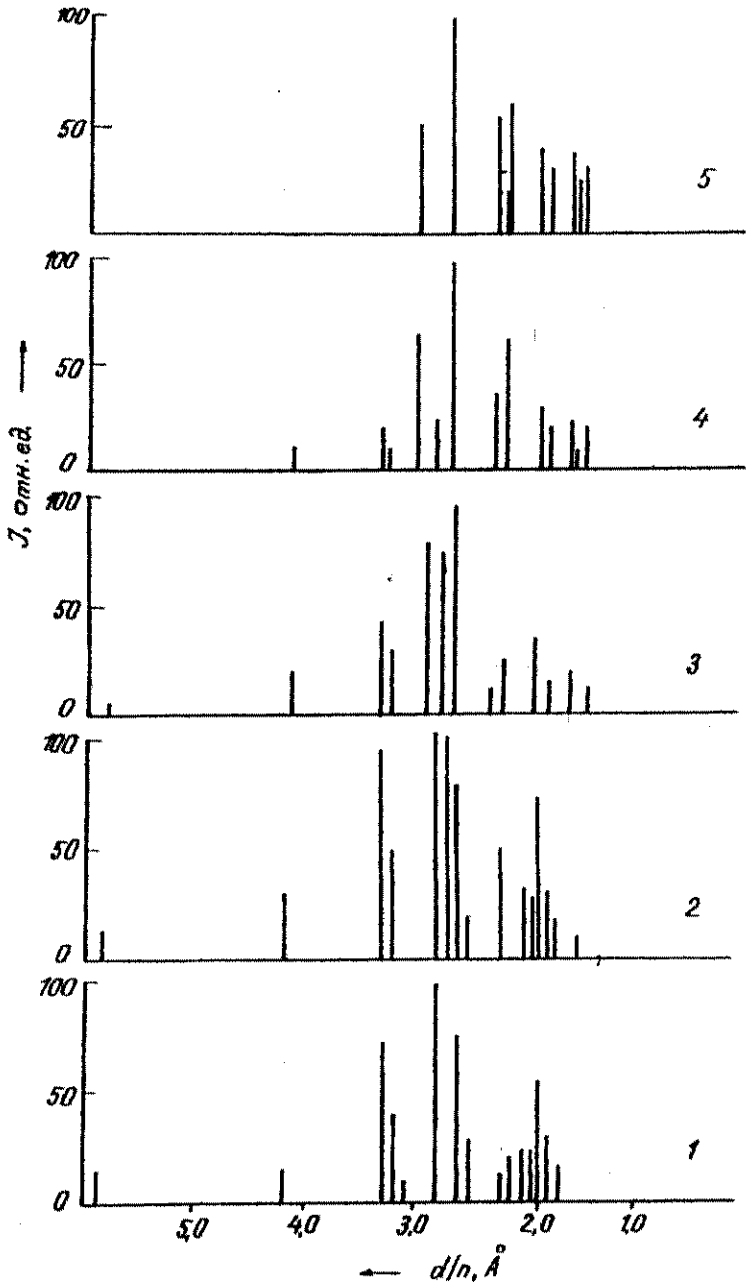



**Рис.3.13.** Штрихдиаграммы сплавов системы $InTe-Ho_3In_5$: 1- $InTe$ ; 2-80 мол.% $InTe$; 3-40 мол.% $InTe$ ; 4-20 мол.% $InTe$ ; 5- $Ho_3In_5$ .

жить, что растворимость в данном случае будет невелика. Рентгенографический анализ (рис.3.13) охлажденных препаратов не обнаруживал искажений кристаллической решетки, связанной образованием твердых растворов на основе $Ho_3In_5$, а растворимость на основе InTe составляет 1,5 мол.% $Ho_3In_5$.

Таким образом, разрез $InTe-Ho_3In_5$ является квазибинарным сечением тройной системы Ho-In-Te и диаграмма ее относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: состав- 15 мол.% $Ho_3In_5$ и температура плавления - 650 К.

### 3.6. Разрез InTe-Ho

Изучение данного разреза дает представление о характере химического взаимодействия, протекающего в тройной системе Ho-In-Te в области богатым гольмием.

При исследовании системы InTe-Ho синтезировали 24 сплавов (табл.3.6). Исходными веществами для синтеза сплавов служили металлический гольмий и лигатура InTe.

Все сплавы компактные, образцы богатые InTe - черного цвета. При комнатной температуре сплавы устойчивы по отношению к воздуху и органическим растворителям; в минеральных кислотах и щелочах растворяются.

Гомогенизирующий отжиг сплавов 0-67 мол.% Ho проводили при 400 К, а сплавов - 64-100 мол.% Ho при - 1100 К в течение 300 часов. Достижение равновесного состояния контролировали микроскопическим исследованием.

ДТА сплавов системы InTe-Ho указывает на сложное взаимодействие между Ho и теллуридом индия: на кривых нагревания и охлаждения имеются несколько обратимых эффектов (табл.3.6).

МСА сплавов проводили на полированных и травленных шлифах.

Таблица 3.6

Результаты ДТА и измерения микротвердости сплавов разреза InTe-Ho.

| Состав, мольн.% | | Термические эффекты нагревания, К | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| InTe | Ho | | I фаза ($\alpha$) | II фаза ( S ) | III фаза (HoIn) | IУ фаза (HoTe) | У фаза ($Ho_2In$) | УI фаза (Ho) |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| I00 | - | 969 | | | | | | |
| 97,5 | 2,5 | 750,900 | 96 | | | | | |
| 95 | 5 | 480,700,8I0 | 97 | | | | | |
| 90 | I0 | 480,700,750 | II5 | | | | | |
| 85 | I5 | 480,850 | II5 | | | | | |
| 80 | 20 | 480,680,770,850,960 | II5 | 209 | | | | |
| 75 | 25 | 480,700,I050 | | 209 | | | | |
| 70 | 30 | 480,700,I050 | | 209 | | | | |
| 65 | 35 | 480,700,800,II50 | | 209 | 229 | | | |
| 60 | 40 | 480,700,900,I240 | | 209 | 230 | | | |
| 55 | 45 | 480,700,990,I290 | | 209 | 229 | | | |
| 50 | 50 | 700,II00,I340 | | | 225 | | | |
| 45 | 55 | 700,II90,I400 | | | 229 | | | |
| 40 | 60 | 700,I300,I450 | | | 220 | | | |
| 38 | 62 | 700,I400,I500 | | | 229 | I30 | | |
| | | | | | 229 | I36 | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34 | 66 | I500,I550 | | | 229 | I35 | | |
| 32,5 | 67,5 | I200, I450,I550 | | | 229 | I30 | | |
| 30 | 70 | I200,I350, I550 | | | 229 | I34 | | |
| 28 | 72 | I200,I540 | | | | I30 | 228 | |
| 26 | 74 | I200,I430 | | | | I30 | 225 | |
| 25 | 75 | I450,I520 | | | | I30 | 227 | |
| 24 | 76 | I300,I430,I5I0 | | | | I30 | 228 | |
| 20 | 80 | I300,I450 | | | | I30 | 228 | I99 |
| I5 | 85 | I300 | | | | | 228 | I98 |
| I0 | 90 | I300,I420 | | | | | 228 | I98 |
| 5 | 95 | I300,I400 | | | | | | I98 |
| | I00 | I790 | | | | | | I98 |

В интервале концентраций 5-100 мол.% Но сплавы предотавлял собой механическую смесь трех фаз ( рис.3.14 ). Образцы, содержащие 2,5-5 мол.% Но - двухфазные, а образцы состава 0-2,5 мол.% Но - однофазные.

Сплавы состава 66 и 75 мол.% Но совпадают с точкой пересечения разрезов HoIn-HoTe , InTe-Ho и $Ho_2In$ -HoTe InTe-Ho и состоят из двух фаз, которые по значению микротвердости соответствуют HoIn , HoTe , $Ho_2In$ . Микроструктура сплавов состава 5-15 и 25-50 мол.% Но отражает перитектическое образование $HoInTe_2$( S ) . При определении микротвердости получено несколько рядов значений (табл.3.6).

Данные микроструктурного и термического анализов хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рис.3.15). Анализ рентгенограмм сплавов системы InTe-Ho показал, что в интервале концентраций 5-50 мол.% Но наблюдаются линии трех фаз - $\alpha$ , S -($HoInTe_2$) и HoIn ; в интервале концентрации 50-66 мол.% Но наблюдаются линии HoIn , HoTe и $HoInTe_2$ в интервале 66-75 мол.% Но - линии HoIn , HoTe и $Ho_2In$ и в интервале концентраций 75-100 мол.% Но - линии $Ho_2In$ , HoTe и Ho . На рентгенограммах сплавов состава 66 и 75 мол Но , которые являются точками пересечения, наблюдаются только линии HoIn , HoTe (в случае состава 66 мол.% Но ) и $Ho_2In$ , HoTe (в случае 75 мол.% Но) ( рис.3.15).

На основании описанных выше данных построена диаграмма состояния системы InTe-Ho ( рис.3.16).

Как видно из триангуляции тройной системы Ho-In-Te (рис.3.17), разрез InTe-Ho пересекает три подчиненных треугольника: $Ho_2In$ -HoTe -InTe , $Ho_2In$-Ho-HoTe и Ho-HoTe-HoIn , в связи с чем диаграмма состояния его сос

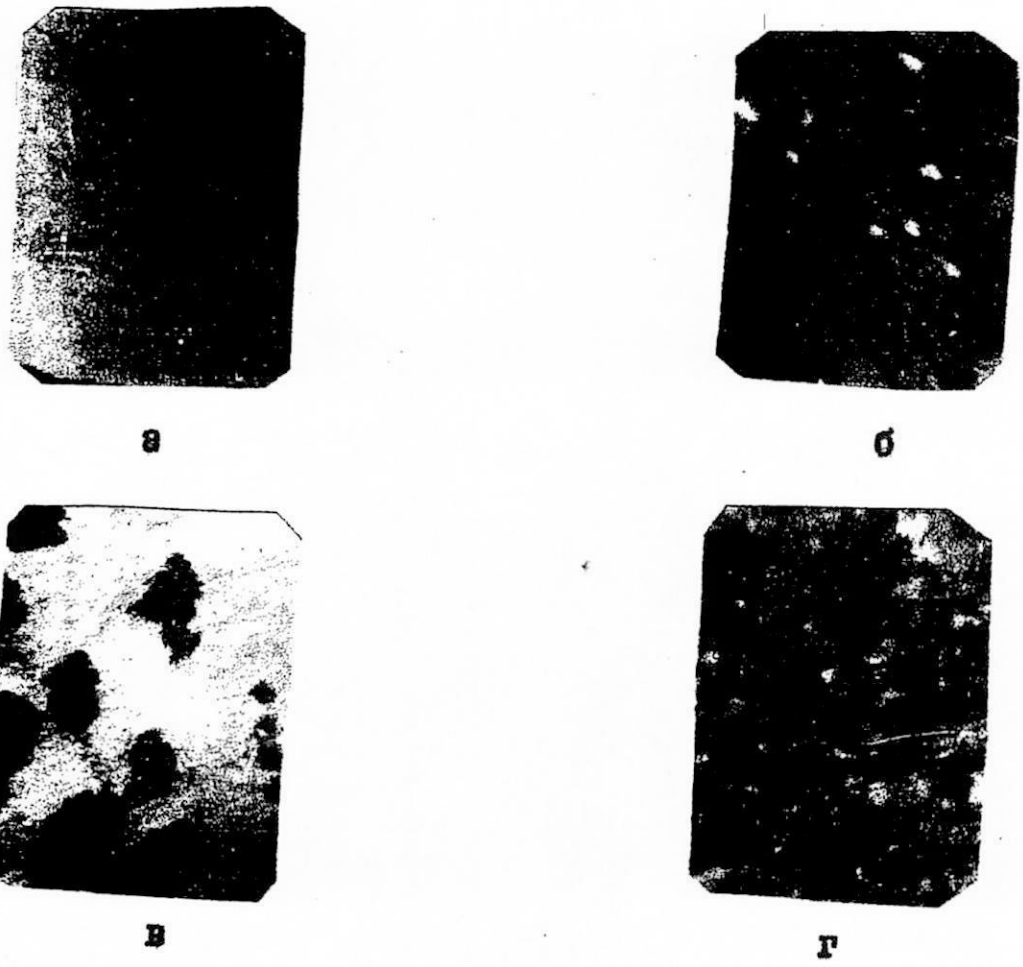



Рис.3.I4. Микроструктуры сплавов системы InTe-Ho :
а-2,5 мол.% Ho ; б-30 мол.% Ho ;
в-66 мол.% Ho; г-80 мол.% Ho .

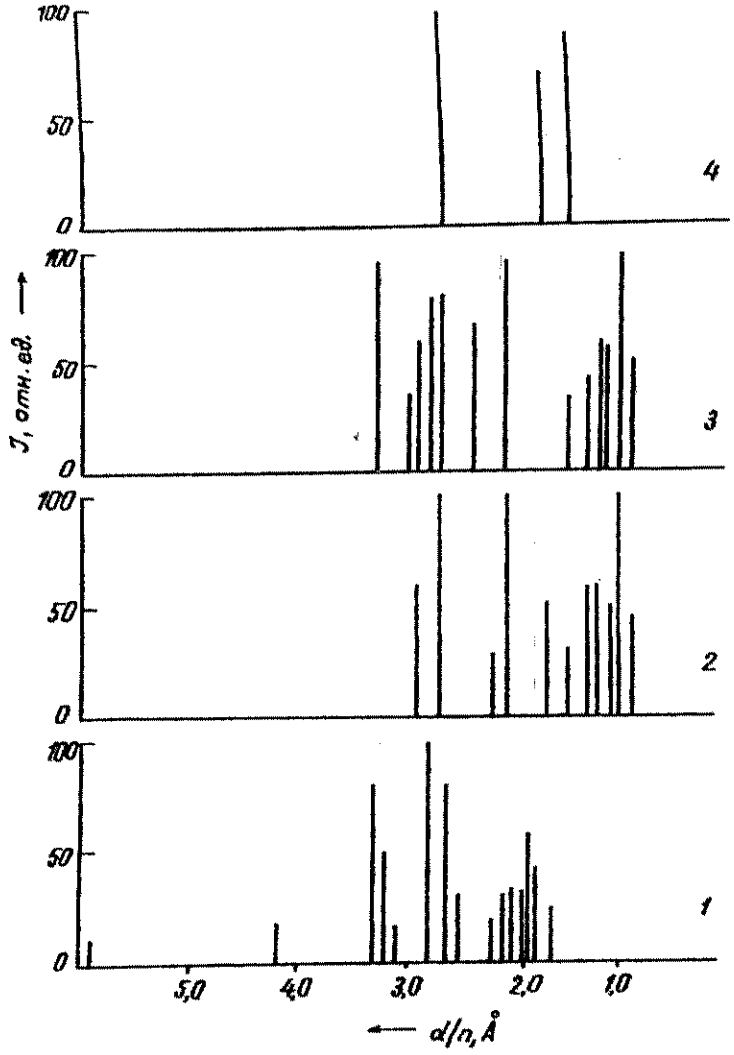



**Рис.3.15.** Штрихдиаграммы сплавов системы InTe-Ho : I-InTe ; 2- 66 мол.% Ho ; 3-75 мол.% Ho ; 4- Ho .

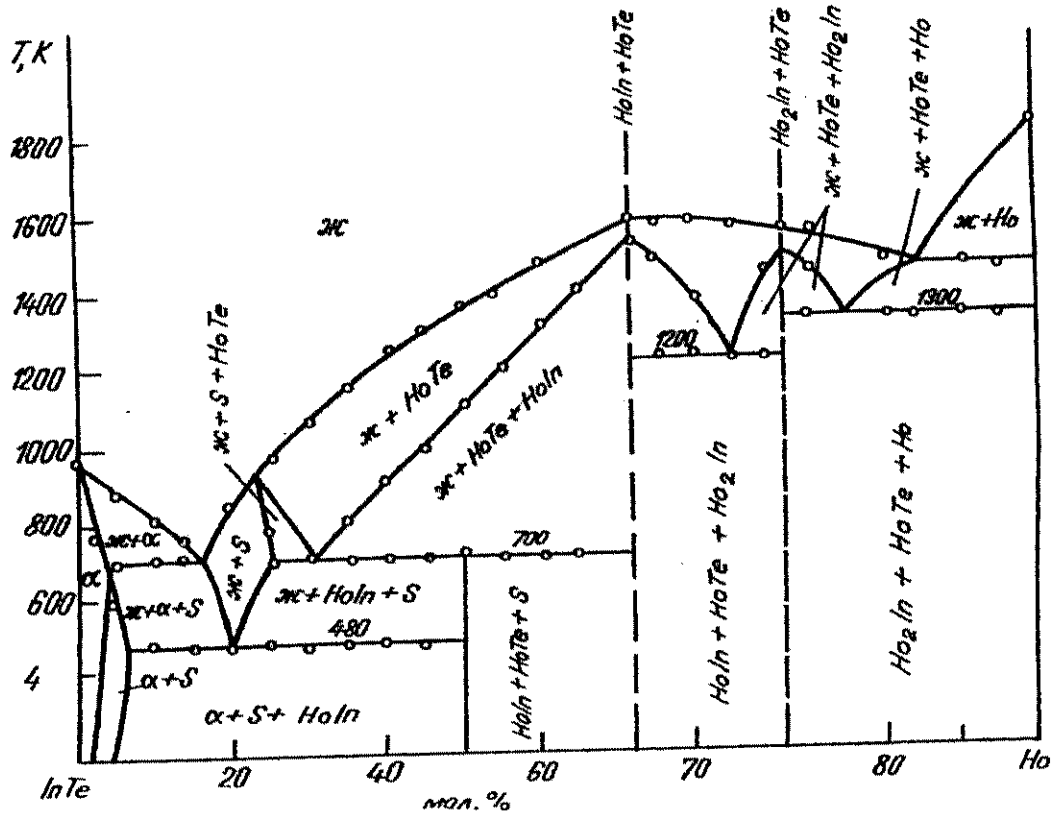



**Рис.3.16. Диаграмма состояния системы**

InTe-Ho

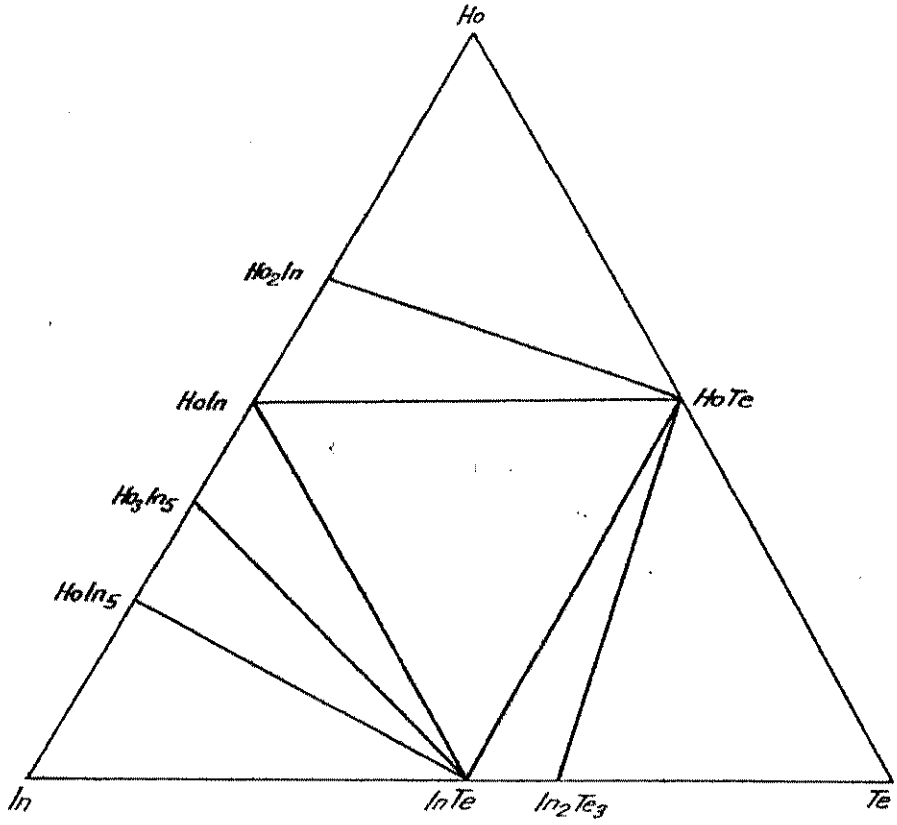



**Рис.3.17. Триангуляции тройной системы Ho–In–Te**

из трех частей.

Ликвидус части разреза, проходящей через тройную систему Ho-HoTe-InTe состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз: $\alpha$ - твердых растворов на основе InTe и тройного соединения $HoInTe_2$ ( $S$ ), пересекающихся при 700 К и 16 мол.% Ho, где начинается их совместная кристаллизация. С понижением температуры в интервале концентраций 25-65 мол.% Ho наблюдается вторичная кристаллизация HoIn и HoTe. Последний при температуре 700 К вступает в реакцию с жидкостью и по четырехфазной реакции $ж + HoTe \rightleftharpoons HoInTe_2 + HoIn$ образуется конгруэнтноплавящееся соединение $HoInTe_2$ ( $S$ ). С дальнейшим понижением температуры некоторое время сосуществуют $ж + HoIn + S$. Наконец, образующаяся фаза совместно кристаллизуется в составе тройной эвтектики при 480 К:

$$ж \rightleftharpoons \alpha + HoInTe_2(S) + HoIn$$

Итак, в этой части диаграммы состояния наблюдаются два нонвариантных процесса (изотермы при 700 и 480 К), из которых первый носит перитектический, а второй эвтектический характер. Все сплавы в интервале 5-66 мол.% Ho - трехфазные.

Вторая часть разреза в интервале 66-75 мол.% Ho пересекает вторичную тройную систему $Ho_2In$ -HoTe-HoIn. Ликвидус разреза в этой части треугольника состоит из ветви первичного выделения теллурида гольмия. При температуре 1200 К в сплавах происходит эвтектическая реакция

$$ж \rightleftharpoons HoIn + HoTe + Ho_2In$$

Сплавы в интервале 75-100 мол.% Ho пересекают вторичную тройную систему $Ho_2In$-Ho-HoTe. Ликвидус в этой части представляет собой две пересекающиеся ветви, соответствующие первичной

кристаллизации $HoTe$ и Ho . В указанной области концентрации сплавы заканчивают кристаллизацию при температуре 1300 К по эвтектической реакции:

$$ж \rightleftharpoons Ho_2In + HoTe + Ho$$

Затвердевание сплавов в пределах 85-97,5 мол.% $InTe$ происходит при температуре тройной перитектики 700 К ( ж + $\alpha$ + $HoInTe_2$ ). $InTe$ растворяет 2,5 мол.% Ho . Указанные твердые растворы с добавлением небольших количеств Ho распадаются и в интервале 95-97,5 мол.% Ho кристаллизуется совместно с $HoInTe_2$ ( $S$ ) .

Для уточнения границы существования твердых растворов на основе $InTe$ синтезировали сплавы состава 97; 97,2; 97,3; 97,4; 97,6 мол.% Ho . Сплавы отжигали 200 часов при температуре 450 К. Синтезированные сплавы подвергали термографическому, микроскопическому анализу. Выяснено, что в $InTe$ при комнатной температуре растворяется лишь 2,5 мол.% Ho , а со стороны гольмия растворимость практически отсутствует.

Таким образом, выявлено, что взаимодействие между Ho и $InTe$ носит сложный характер и протекает с образованием ряда промежуточных фаз по перитектическим реакциям. В связи с этим система $InTe$-Ho может быть отнесена к неквазибинарным сечениям тройной системы Ho-In-Te . Растворимость $InTe$ в Ho практически отсутствует, а Ho в $InTe$ составляет 2,5 мол.%.

### 3.7. Разрез $HoIn$-$InTe$ .

Для изучения $HoIn$-$InTe$ синтезировали 16 сплавов, которые получали из лигатуры ( $HoIn$, $InTe$) при температуре 1000-1050 К. На основании результатов ДТА (табл.3.7) установили,

Таблица 3.7

Результаты ДТА, измерения микротвердости и плотности сплавов системы HoIn–InTe.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см$^3$ | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| HoIn | InTe | | | Темная фаза (HoIn) | Светлая фаза ($\alpha$) |
| I00 | – | I540 | 8,64 | 229 | |
| 90 | I0 | 625,I525 | 8,60 | 229 | |
| 80 | 20 | 625,I470 | 8,56 | 229 | |
| 70 | 30 | 620,I290 | 8,48 | 229 | |
| 60 | 40 | 625,I270 | 8,24 | 229 | |
| 55 | 45 | 625,II90 | 8,I8 | 229 | |
| 50 | 50 | 625,II25 | 7,96 | 229 | |
| 40 | 60 | 625,I023 | 7,80 | не промеряется | |
| 35 | 65 | 580,625,890 | 7,66 | – " – | |
| 30 | 70 | 625,880 | 7,40 | – " – | |
| 25 | 75 | 625,695 | 7,I2 | эвтектика | |
| 20 | 80 | 625,695 | 6,94 | –"– | не промеряется |
| I5 | 85 | 625,820 | 6,70 | –"– | I20 |
| I0 | 90 | 685,870 | 6,6I | – | II8 |
| 5 | 95 | 820,925 | 6,47 | – | I20 |
| 2 | 98 | 895,940 | 6,32 | – | I20 |
| – | I00 | 969 | 6,29 | – | 96 |

что фиксированные эффекты на кривых нагревания и охлаждения всех сплавов являются обратимыми. Число эффектов указывает на неслож-ность взаимодействия между HoIn и теллуридом индия.

Образцы разреза HoIn-InTe плотные, сероватого цвета.

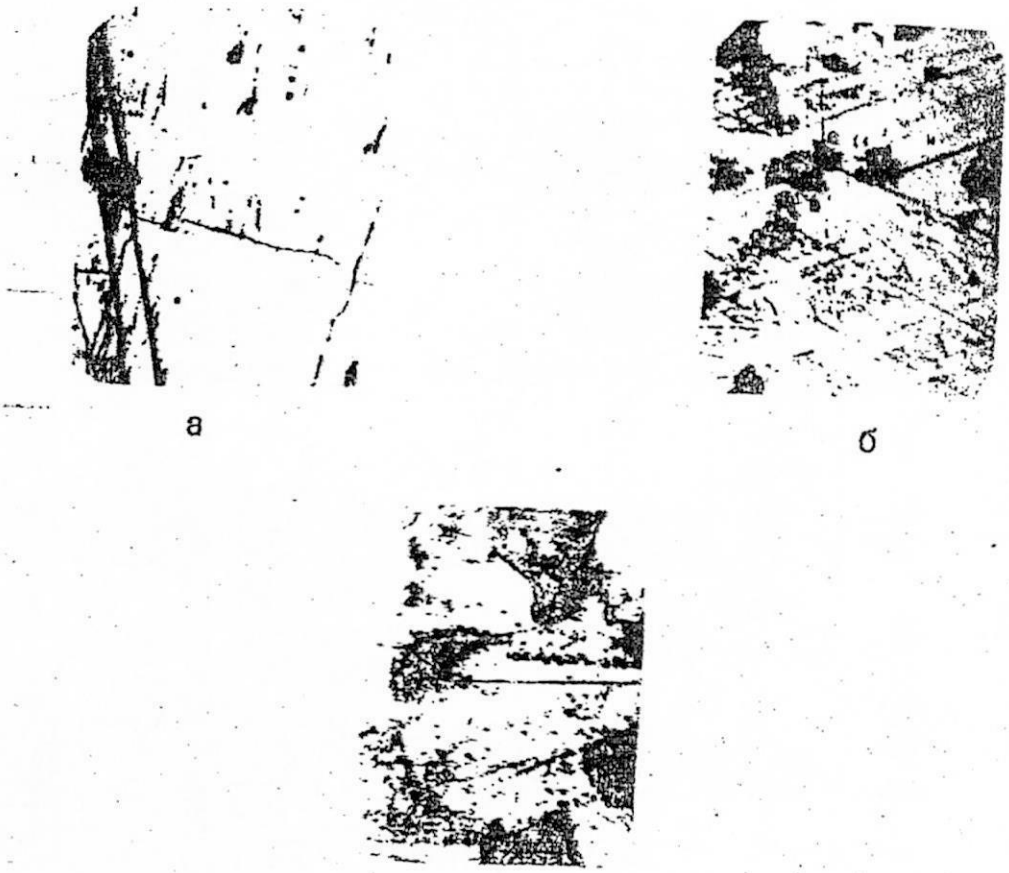
В качестве травителя использовали слабый раствор смеси 1N NaOH + 3% $H_2O_2$ в соотношении 3:1 . Изучение микроструктуры показало, что все сплавы за исключением близких к InTe , двухфазные (рис.3.18).

Сплавы состава 92-100 мол.% InTe имеют полигональную структуру ( рис.3.18,а). С увеличением содержания HoIn твердые растворы на основе InTe распадаются и в интервале концентрации 0-92 мол.% InTe совместно кристаллизуются HoIn и $\alpha$ -твердые растворы на основе теллурида индия.

Для каждой фазы системы HoIn-InTe измерена микротвердость, которая меняется в пределах 300-302 кГ/мм$^2$ для темной фазы ( HoIn ) при нагрузке 0,02 кг. Светлая фаза ( InTe ) характеризуется значением 96 ÷ 120 кГ/мм$^2$ при нагрузке 0,01 кг. Как видно из табл.3.7 , значение микротвердости в области концентрации 0-50 мол.% InTe почти не меняются, что подтверждает отсутствие области гомогенности на основе HoIn .

Результаты определения плотности сплавов системы HoIn-InTe показывает, что она плавно уменьшается от 8,64 г/см$^3$ (для HoIn ) до 6,29 г/см$^3$ ( для InTe ). Это подтверждает отсутствие в системе новой фазы.

Для подтверждения данных ДТА, МСА, а также измерения микротвердости был проведен рентгенофазовый анализ. Снимали порошкограммы исходных соединений и сплавов состава 20,50,80 и 92 мол.% InTe . Сопоставление рентгенограммы указанных сплавов с исходными компонентами показало, что сплавы 20,50 и 80 мол.% InTe со-



а б в

Рис.3.I8. Микроструктуры сплавов системы $HoI_n$–InTe :
а–8 мол.% HoIn ; б–40 мол.% HoIn ; в–60 мол.% HoIn .

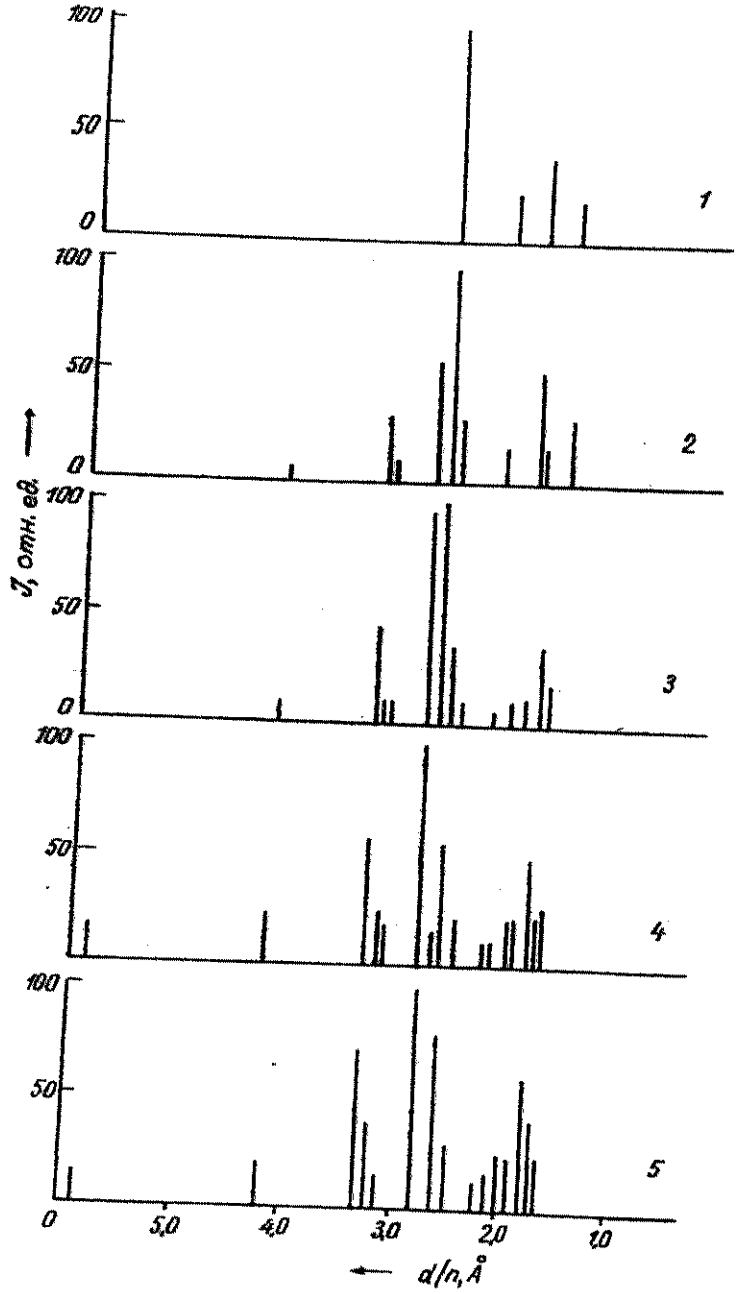



**Рис.3.19.** Штрихдиаграммы сплавов системы HoIn-InTe : 1-HoIn ; 2- 50 мол.% InTe ; 3-80 мол.% InTe; 4-92 мол.% InTe ; 5- InTe .

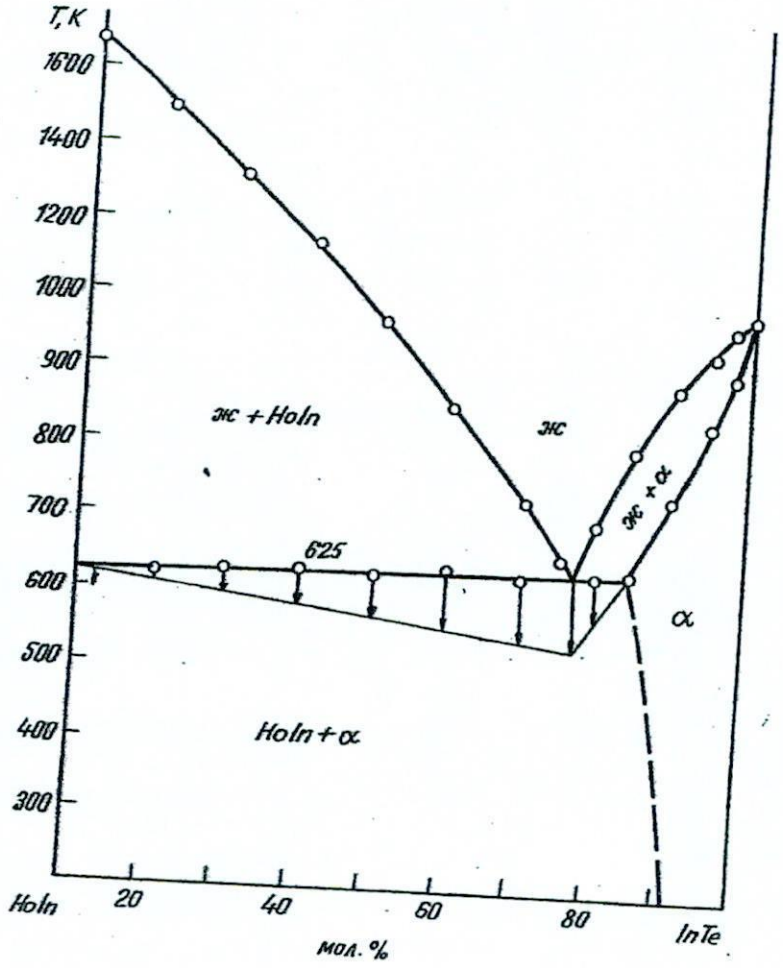



**Рис.3.20. Диаграмма состояния системы**

HoIn-InTe

держат лишь линии исходных компонентов, а рентгенограмма сплава содержащего 92-100 мол.% InTe идентична с рентгенограммами InTe доказывающими образование области гомогенности на основе InTe . Политермическая диаграмма сплавов системы HoIn-InTe представлена на рис.3.19 .

Таким образом, данные ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости хорошо согласуются между собой и дают основание для построения диаграммы состояния, представленную на рис.3.20 .

Ликвидус разреза HoIn-InTe состоит из двух ветвей. Часть ликвидуса в интервале концентраций 0-78 мол.% InTe соответствует первичному выделению HoIn . В интервале концентраций 78-100 мол.% InTe выделяются $\alpha$ - твердые растворы на основе InTe .

Кристаллизация сплавов заканчивается при температуре двойной эвтектики -625 К. Ниже линии солидуса сплавы состоят из двух фаз: HoIn + $\alpha$ . Состав эвтектики определен графическим путем - построения треугольника Таммана и соответствует 22 мол.% HoIn .

Таким образом установлено, что разрез HoIn-InTe является квазибинарным, диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу. На основе InTe образуются твердые растворы, содержащие 5 мол.% HoIn при комнатной температуре.

## 3.8. Разрез $In_3Te_4$-HoTe .

Для исследования фазового равновесия в системе $In_3Te_4$-HoTe приготовили ряд сплавов (табл.3.8). Синтез сплавов проводили из теллурида гольмия, металлического индия и теллура по стехиометрии 3:4 при температуре 800-900 К.

С целью достижения равновесного состояния образцы отжигали

Таблица 3.8

Результаты ДТА и измерения микротвердости сплавов разреза $In_3Te_4$-HoTe.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Светлая фаза | Темная фаза |
| $In_3Te_4$ | HoTe | | ($In_3Te_4$) | (HoTe) |
| 100 | - | 920, 960 | 190 | |
| 90 | 10 | 650,880,960 | 190 | |
| 80 | 20 | 650,780,950 | 190 | |
| 70 | 30 | 650,940 | не измеряется | |
| 60 | 40 | 650,900 | | 130 |
| 50 | 50 | 650,900,1100 | | 130 |
| 40 | 60 | 650,900,1200 | | 135 |
| 30 | 70 | 650,900,1300 | | 130 |
| 20 | 80 | 650,900,1450 | | 130 |
| 10 | 90 | 650,900,1590 | | 130 |
| - | 100 | 1640 | | 130 |

при температуре 600 К в течение 400 часов.

На кривых охлаждения всех составов присутствовали три четко выраженных экзотермических эффекта.

МСА отожженных сплавов показали, что все образцы двухфазные. При измерении микротвердости промежуточных фаз системы $In_3Te_4$ – HoTe обнаружены два ряда значений (табл.3.8).

На основании полученных данных построена диаграмма состояния системы $In_3Te_4$–HoTe, представленная на рис.3.21.

Изучение разреза $In_3Te_4$–HoTe интересно тем, что оно дает возможность проследить фазообразование в составном треугольнике HoTe–InTe–$In_2Te_3$.

Ликвидус разреза состоит из двух ветвей кристаллизации фаз : $In_2Te_3$ и HoTe, пересекающихся при 40 мол.% HoTe и 900 К. Процесс при температуре ~ 900 К отображает совместную кристаллизацию $In_3Te_4$ и HoTe. При температуре 650 К в сплавах происходит перитектическая реакция:

$$ж + In_2Te_3 \rightleftharpoons In_3Te_4 + HoTe$$

На основе компонентов растворимость практически отсутствует.

Таким образом, построена диаграмма состояния системы $In_3Te_4$–HoTe. Установлено, что она является неквазибинарным сечением тройной системы Ho–In–Te. В системе протекает нонвариантный перитектический процесс. Состав тройной перитектической точки 30 мол.% HoTe, температура 650 К.

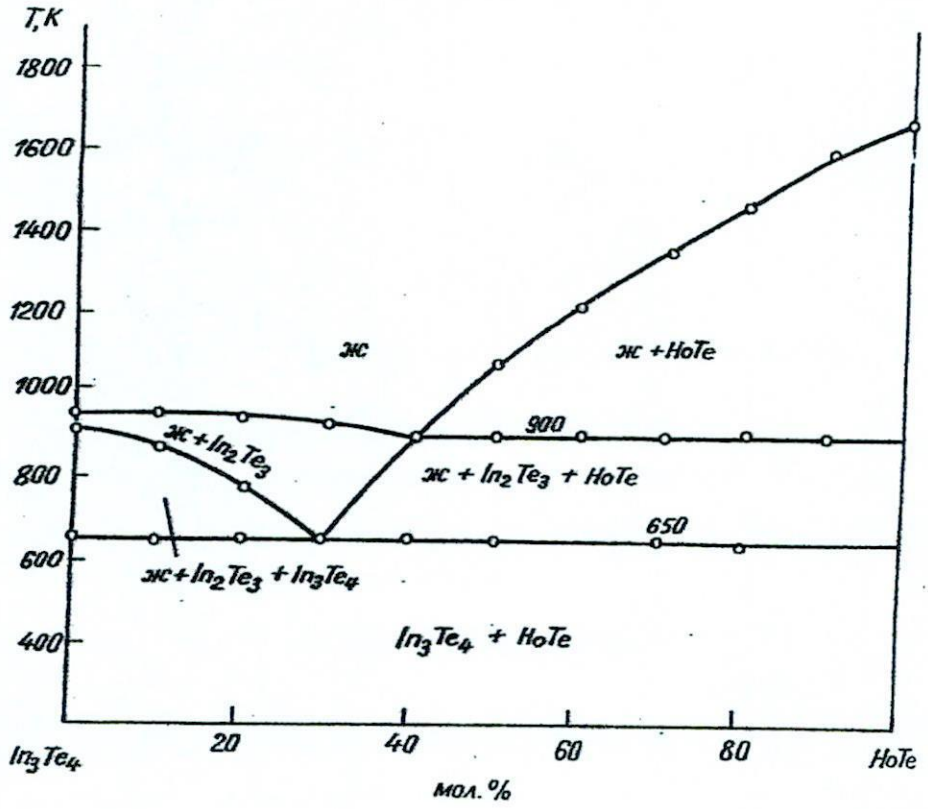



**Рис.3.21. Диаграмма состояния системы $In_3Te_4$-HoTe**

## 3.9. Разрез $HoInTe_2$–Te

Изучение характера взаимодействия между теллуром и тройным инконгруэнтно плавящимся соединением $HoInTe_2$ интересно тем, что разрез дает нам возможность проследить за ходом кристаллизации отдельных фаз, расположенных в составных треугольниках $HoTe–In_2Te_3–InTe$ и $HoTe–Te–In_2Te_3$.

При изучении данной системы был синтезирован 21 сплав (табл.3.9) из элементарных компонентов при температуре 1050–1100 К.

С целью достижения равновесного состояния сплавы в интервале 65 мол.% Te отжигались в течение 200 часов при температуре 450 К, сплавы 0–35 мол.% Te – при 650 К и 35–60 мол.% Te при 800 К в течение того ка промежутка времени. Равновесность сплавов контролировали микроструктурным анализом и измерением микротвердости.

Результаты термического анализа указывают на сложный характе химического взаимодействия происходящего между исходными компонентами, так как на термограммах сплавов имеются по несколько эффектов (табл.3.9). Все эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые. Эффекты при 500 К фиксировались слабо.

Исследование показало, что микроструктура почти всех сплавов представляет собой трехфазные механические смеси, кроме сплава 35 мол.% Te, состав которого совпадает с точками пересечения разреза $HoInTe_2$–Te со стабильным разрезом $HoTe–In_2Te_3$, поэтому под микроскопом наблюдаются две фазы.

При измерении микротвердости получены несколько рядов значений (табл.3.9). Для сплавов в интервале концентраций 0–35 мол.%Te

Таблица 3.9

Результаты ДТА и определения микротвердости сплавов разреза $HoInTe_2$-Te.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HoInTe_2$ | Te | | Iфаза (HoTe) | IIфаза ($HoInTe_2$) | IIIфаза ($\alpha$-$In_2Te_3$) | IVфаза ($Ho_2Te_5$) | Vфаза ($HoTe_3$) | VIфаза (Te) |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| I00 | - | 950, I670 | I30 | 209 | | | | |
| 95 | 5 | 700, 940, I630 | I30 | 209 | | | | |
| 90 | I0 | 700, 920, I6I0 | I30 | 209 | | | | |
| 85 | I5 | 700, 850, I590 | I30 | 209 | | | | |
| 80 | 20 | 700, 835, I560 | I30 | 209 | | | | |
| 75 | 25 | 700, 770, I500 | I30 | 209 | | | | |
| 70 | 30 | 700, I470 | I30 | 209 | | | | |
| 67,5 | 32,5 | 700, 860, I450 | I30 | | I66 | | | |
| 66 | 34 | 930, I440 | I32 | | I70 | не промеряется | | |
| 60 | 40 | 850, 950, I380 | I30 | | I66 | -"- | | |
| 55 | 45 | 850, 950, I345 | I30 | | I66 | -"- | | |
| 50 | 50 | 700, 850, 940, I300 | I30 | | I66 | - | | |
| 44 | 56 | 700, 840, 950, I220 | I30 | | I66 | 95 | | |
| 40 | 60 | 660, 700, 850, 940, II90 | I30 | | I66 | 95 | 58 | |

Продолжение табл.3.9

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 37 | 63 | 660,700,850,920,II50 | I30 | | I66 | | 60 | |
| 32 | 68 | 660,700,850,870,II00 | I30 | | I66 | | 60 | |
| 30 | 70 | 600,660,700,880,I085 | I35 | | I66 | | 60 | |
| 25 | 75 | 600,660,700,790,I025 | I30 | | I66 | | 60 | |
| 24 | 76 | 600,660,700,I015 | I30 | | I66 | | 60 | I8,4 |
| 20 | 80 | 500,600,660,700,970 | I30 | | I66 | | 60 | I8,4 |
| I5 | 85 | 500,650,775,8I0,920 | | | | | | I8,4 |
| I0 | 90 | 500,7I5,770,850 | | | | | | I8,4 |
| 5 | 95 | 500,620,775 | | | | | | I8,4 |
| 2,5 | 97,5 | 500,685 | | | | | | I8,4 |
| - | I00 | 720 | | | | | | I8,4 |
| | | | | | | | | I8,4 |
| | | | | | | | | I8,4 |

промеряются три значения микротвердости: I30, 209 и I66 кГ/мм$^2$, соответствующие фазам HoTe , $S$ ($HoInTe_2$) и $\alpha$-$In_2Te_3$ ; в интервале концентраций 35-I00 мол.% Te также промеряются три ряда значений микротвердости.

Согласно триангуляции системы Ho-In-Te ( рис.3.I7 ) разрез пересекает подчиненные тройные системы HoTe-InTe-$In_2Te_3$ и HoTe-Te-$In_2Te_3$ , поэтому диаграмма его состояния состоит из двух частей (рис.3.22).

В сплавах, расположенных во вторичной тройной системе HoTe-InTe-$In_2Te_3$ , имеет место только перитектическое равновесие. Ликвидус в этой части диаграммы состоит из ветви первичной кристаллизации HoTe . Затвердевают сплавы этой тройной системы при температуре тройной эвтектики 700 К по схеме:

$$ж \rightleftharpoons HoTe + S(HoInTe_2) + \alpha\text{-}In_2Te_3$$

Часть системы пересекает частный треугольник HoTe-Te-$In_2Te_3$, где сплавы претерпевают перитектическое и эвтектическое превращение. Ликвидус части разреза, пересекающий подчиненный треугольник HoTe-In-$In_2Te_3$ , состоит в основном из ветви первичной кристаллизации HoTe , а также $Ho_2Te_5$ и $HoTe_3$ .

Из анализа превращений, протекающих в сплавах состава 35-I00 мол.% Te следует, что в этой части разреза происходит довольно сложное взаимодействие. С понижением температуры в сплавах протекают последовательно при 850, 700, 660, 600 К перитектические реакции образования инконгруэнтных соединений $In_3Te_5$ , $In_2Te_5$ , $Ho_2Te_5$ и $HoTe_3$.

$$ж + HoTe \rightleftharpoons In_3Te_5 + In_2Te_3$$
$$ж + In_3Te_5 \rightleftharpoons HoTe + In_2Te_5$$
$$ж + In_2Te_5 \rightleftharpoons Ho_2Te_5 + HoTe$$
$$ж + Ho_2Te_5 \rightleftharpoons HoTe_3 + Te$$

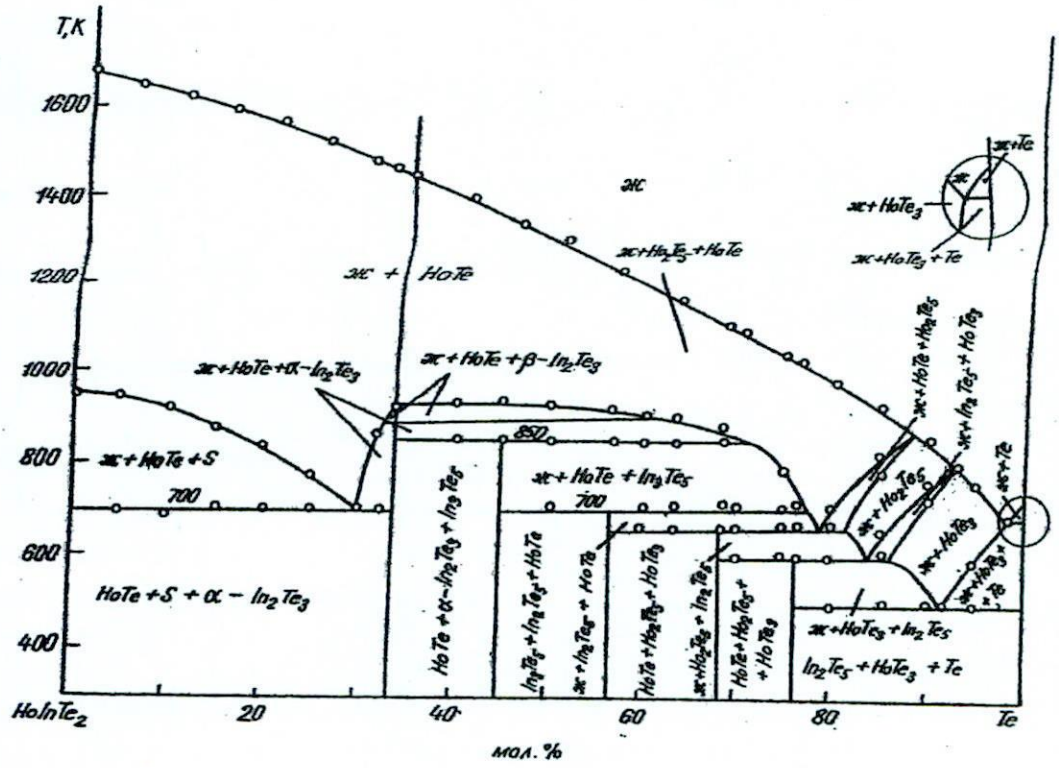



**Рис.3.22. Диаграмма состояния системы**

$HoInTe_2$-Te

Сплавы заканчивают кристаллизацию в тройной эвтектике при температуре 500 К:

$$ж \rightleftharpoons In_2Te_5 + Te + HoTe_3$$

Таким образом, изучено взаимодействие между $HoInTe_2$ и теллуром во всем интервале концентраций, построена диаграмма состояния. Установлено, что разрез является неквазибинарным сечением тройной системы Ho–In–Te . Изотермические горизонтали при температурах 500 и 700 К отражают эвтектические равновесия, а при 600 и 850 К перитектические.

### 3.10. Разрез HoTe–In .

По данному разрезу было синтезировано 29 сплавов. Синтез проводился из лигатуры HoTe и металлического индия. Состав и результаты термографических исследований приведены в табл.3.10 .

Сплавы 0–75 мол.% In отжигались при температуре 400 К в течение 300 часов, а сплавы 80–100 мол.% Te – при 400 К в течение 500 часов. Достижение равновесного состояния контролировалось микроструктурным анализом и измерением микротвердости. После отжига сплавы подвергались систематическому исследованию.

Результаты ДТА указывают, что в системе между компонентами протекает сложное химическое взаимодействие: на термограммах сплавов получены по три–четыре обратимых эффекта. Все эффекты на кривых нагревания эндотермические.

Исследование микроструктуры сплавов показало, что все сплавы, за исключением сплава состава 66; 73 и 80 мол.%In , которые являются точками пересечения, представляют собой трехфазные механические смеси. При изучении микротвердости сплавов получены не-

Таблица 3.10

Результаты ДТА и микротвердости сплавов системы HoTe-In.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Микротвердость, кГ / мм$^2$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HoTe | In | | I фаза (HoIn) | II фаза (HoTe) | III фаза (InTe) | IV фаза ($Ho_3In_5$) | V фаза ($HoIn_3$) | VI фаза (In) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 100 | - | 1640 | | 130 | | | | |
| 90 | 10 | 700,900 | 229 | 130 | | | | |
| 82,5 | 17,5 | 700,900 | 230 | 130 | | | | |
| 80 | 20 | 700;900 | 229 | 130 | | | | |
| 70 | 30 | 700,900,1220 | 229 | 130 | | | | |
| 67,5 | 32,5 | 700,900,1175 | 229 | 130 | | | | |
| 65 | 35 | 475,700,900,1160 | 229 | 130 | 96 | | | |
| 60 | 40 | 475,700,900,1100 | 229 | 130 | 97 | | | |
| 55 | 45 | 475,700,900,1050 | | | 96 | | | |
| 50 | 50 | 475,700,900,1000 | | | 96 | | | |
| 45 | 55 | 475,700,900,950 | | | 96 | | | |
| 40 | 60 | 475,700,880,930 | | | 96 | | | |
| 37 | 63 | 475,700,1010 | | | 96 | | | |
| 35 | 65 | 475,1060 | | | 96 | | | |
| 33,5 | 66,5 | 650,1075 | | | эвтектика | | | |

Продолжение табл.3.10

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 68 | 575,975 | | | 96 | | | |
| 30 | 70 | 575,625,725 | | | 96 | 34 | | |
| 28 | 72 | 575,700 | | | 96 | 35 | | |
| 27 | 73 | 570,700 | | | 96 | 30 | | |
| 25 | 75 | 500, 700 | | | | 34 | 50 | |
| 24 | 76 | 500,625,760 | | | | 34 | 50 | |
| 2I | 79 | 500,675,II00 | | | | 34 | 50 | |
| 20 | 80 | 725,II50 | | | | 34 | 52 | |
| I8 | 82 | 650,7I5,II00 | | | | | 50 | |
| I5 | 85 | 645,700,I0I5 | | | | | 50 | |
| I4 | 86 | 650,680,975 | | | | | 50 | |
| I0 | 90 | 433,600,850 | | | | | | |
| 7,5 | 92,5 | 433,600 | | | | | | |
| 5 | 95 | 433,600 | | | | | | |
| 2,5 | 97,5 | 433,600 | | | | | | |
| 0,0 | I00 | 433 | | | | | | |

сколько рядов значений (табл.3.IO).

На основании результатов ДТА, МСА и определения микротвердости, согласующихся между собой, построена диаграмма состояния системы HoTe-In (рис.3.23).

Как видно из рис.3.23 , ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации HoTe ,HoIn ,$Ho_3In_5$ и $HoIn_3$ . Согласно триангуляции тройной системы Ho-In-Te , разрез HoTe-I пересекает поля четырех подчиненных систем: HoTe-HoIn-InTe, HoIn-InTe-$Ho_3In_5$, $Ho_3In_5$-InTe-$HoIn_3$ и $HoIn_3$-InTe -In поэтому диаграмма состояния их состоит из четырех частей.

Ликвидус части разреза, проходящей через тройную систему HoTe-HoIn-InTe состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз: HoTe и HoIn , пересекающихся при 900 К и 57 мол.% In , где начинается их совместная кристаллизация. С понижением температуры в интервале концентраций 0-64 мол.% In наблюдается вторичная кристаллизация HoIn и HoTe . Последний при температуре 700 К вступает в реакцию с жидкостью и по четырехфазной реакции ж + HoTe $\rightleftharpoons$ $HoInTe_2$( S ) + HoIn образуется инконгруэнтное соединение $HoInTe_2$ . С дальнейшим понижением температуры, некоторое время сосуществуют ж + HoIn + $HoInTe_2$ и, наконец все сплавы подчиненного треугольника HoTe-HoIn-InTe заканчивают кристаллизацию по эвтектической схеме при температуре 475 К, что на диаграмме отражается изотермической линией при температуре 475 К:

$$ж \rightleftharpoons HoIn + InTe + S(HoInTe_2)$$

Часть разреза в интервале концентраций 66-73 мол.% In пересекает вторичную тройную систему HoIn-InTe-$Ho_3In_5$ . В сплавах этой подчиненной системы протекает только эвтектический процесс. Затвердевание сплавов в указанном интервале концентраций

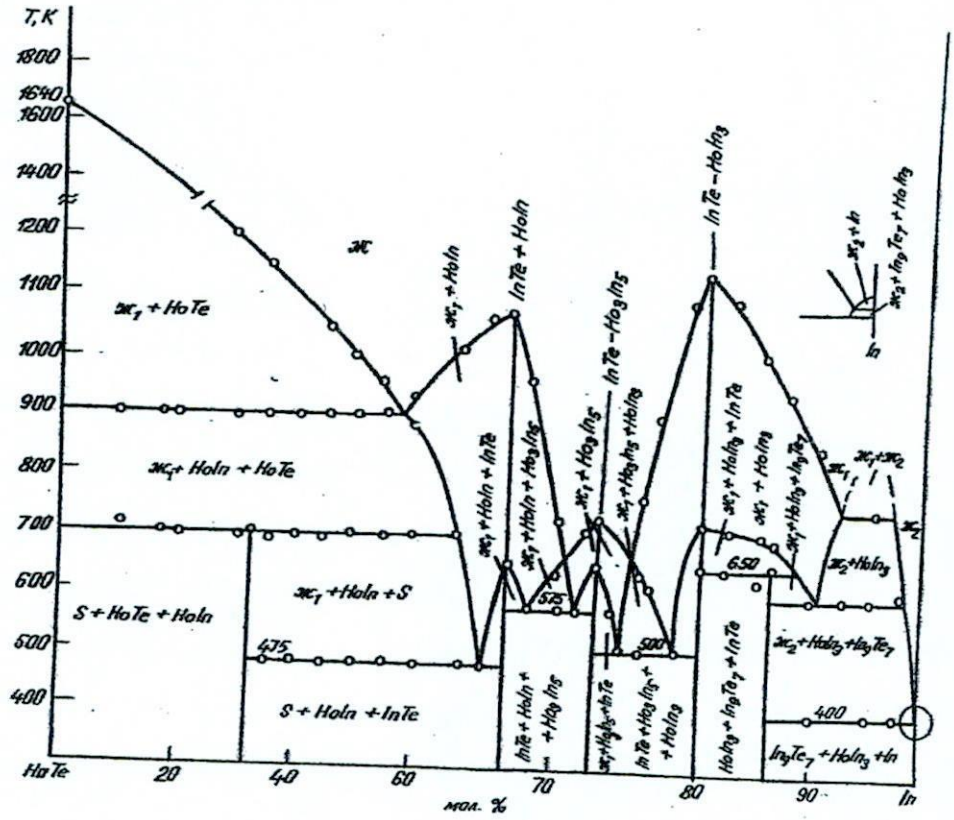



**Рис.3.23. Диаграмма состояния системы HoTe-In.**

окончательно завершается при 575 К по реакции:

$$ж \rightleftharpoons InTe + HoIn + Ho_3In_5$$

Третья часть разреза пересекает вторичную систему $Ho_3In_5$-InTe-$HoIn_3$. Во всех сторонах этой подчиненной системы ($Ho_3In_5$-InTe, $HoIn_3$-InTe, $Ho_3In_5$-$HoIn_3$) протекает эвтектический процесс, поэтому система $Ho_3In_5$-InTe-$HoIn_3$ характеризуется наличием одной нонвариантной эвтектической точки:

$$ж \rightleftharpoons InTe + Ho_3In_5 + HoIn_3$$

Эвтектическая реакция протекает при 500 К.

Наконец, часть разреза пересекает поля вторичной системы $HoIn_3$-In-InTe. В этой части разреза в интервале концентраций 92,5-97,5 мол.% In при температуре 750 К протекает монотектический процесс, поэтому диаграмма этой части осложняется. С понижением температуры совместно кристаллизуются $ж_2$, $In_9Te_7$ и $HoIn_3$. В интервале концентрации 80-88 мол.% In и температуре 650 К протекает перитектическая реакция образования $In_9Te_7$. Затвердевают сплавы этой тройной системы при температуре тройной эвтектики 400 К по реакции:

$$ж \rightleftharpoons In_9Te_7 + HoIn_3 + In$$

Растворимость на основе исходных компонентов практически не установлена.

Таким образом, построена диаграмма состояния системы HoTe-In, установлено, что она является неквазибинарным сечением тройной системы Ho-In-Te.

### 3.II. Разрез $Ho_2In$ -HoTe.

Сплавы разреза были синтезированы из соответствующих лига-

тур бинарных соединений в эвакуированных кварцевых ампулах при I250-I300 К. Отжиг сплавов проводили в течение I45 часов при I300 К. ДТА сплавов показал, что между $Ho_2In$ и HoTe протекает простое химическое взаимодействие (табл.3.II). В термограммах сплавов наблюдаются два ряда значений тепловых эффектов при I350 и I400-I645 К. Все эффекты на термограммах обратимые.

Шлифы для микроструктурного анализа полировались на оксиде магния; травителем служила смесь состава $K_2Cr_2O_7$ +конц.$H_2SO_4$ взятых в соотношении I:I .

Микроскопические исследования показали, что все сплавы системы $Ho_2In$-HoTe двухфазные.

Фазовый анализ в системе также проводился измерением микротвердости. Для сплавов получены два ряда значений микротвердости: для светлой фазы 223 кГ/мм$^2$ с нагрузкой 0,02 кг, а для темной фазы – I30 кГ/мм$^2$ при нагрузке 0,02 кг.

Указанные значения микротвердости практически не изменяются в зависимости от содержания HoTe , что подтверждает отсутствие твердых растворов на основе исходных компонентов.

Результаты РФА хорошо согласуются с данными ДТА и МСА. Как видно из рис.3.24 , в промежуточных сплавах наблюдаются только дифракционные линии $Ho_2In$ и HoTe , показывающие отсутствие в системе тройных фаз.

Построенная по результатам ДТА, РФА и МСА диаграмма состояния системы $Ho_2In$-HoTe представлена на рис.3.25 . Построение треугольника Таммана показало, что эвтектическая точка образуется при 40 мол.%HoTe и I350 К.

Ликвидус системы состоит из ветвей первичных выделений $Ho_2In$ и $H_oTe$ . Ниже солидуса все сплавы представляют собой механические смеси двух фаз. На основе исходных соединений растворимость практически не обнаружена.

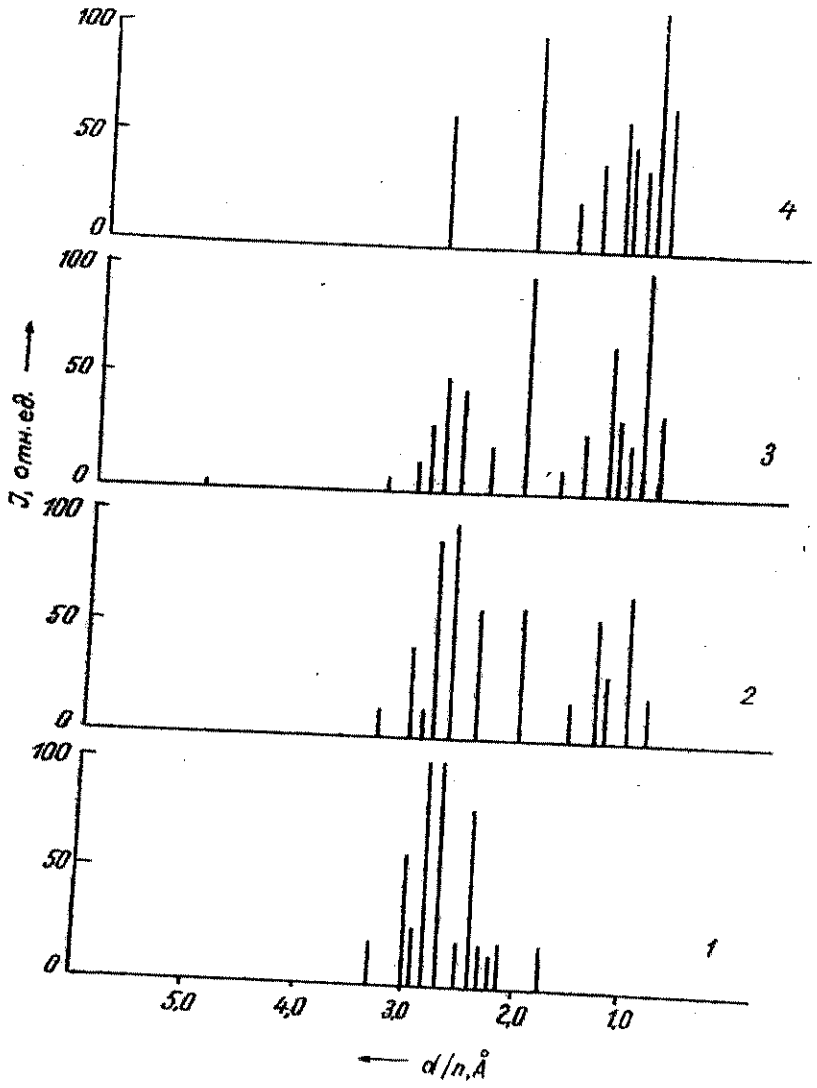



Рис.3.24. Штрихдиаграммы сплавов системы $Ho_2In$–HoTe: 1– $Ho_2In$ ; 2– 80 мол.% $Ho_2In$ ; 3– 40 мол.% $Ho_2In$; 4– HoTe .

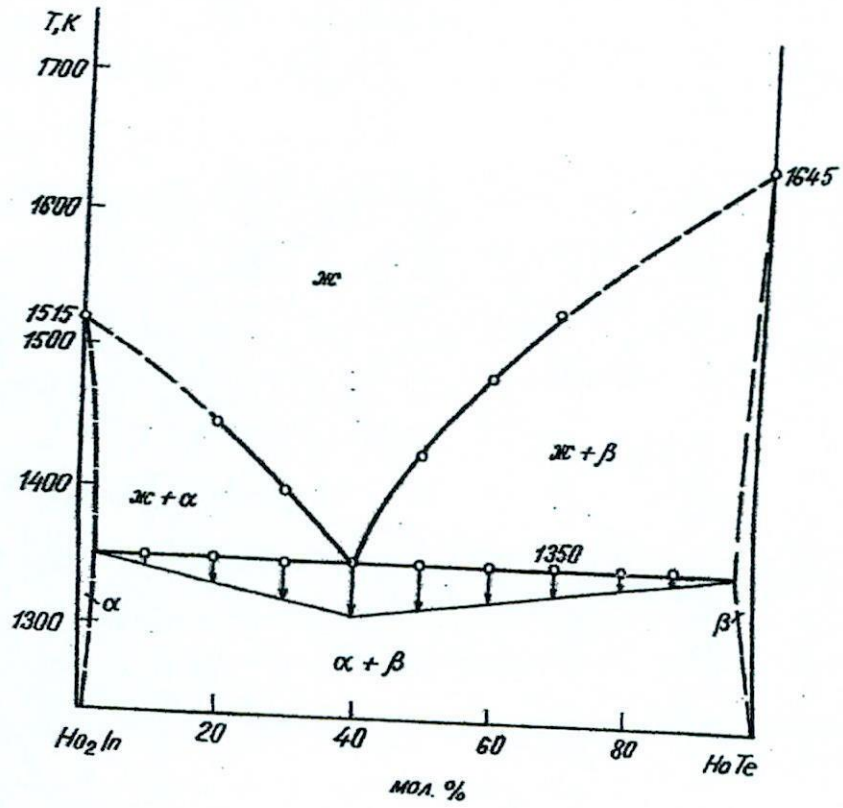



**Рис.3.25. Диаграмма состояния системы**

$Ho_2In$-HoTe

Таблица 3.II

Результаты ДТА, измерение микротвердости и плотности сплавов системы $Ho_2In$-HoTe.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см$^3$ | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ho_2In$ | HoTe | | | Светлая фаза ($Ho_2In$) | Темная фаза (HoTe) |
| 100 | – | 1515 | 9,05 | 228 | |
| 90 | 10 | 1350 | 9,60 | 228 | |
| 80 | 20 | 1350, 1450 | 9,60 | 227 | |
| 70 | 30 | 1350, 1400 | 9,94 | 228 | |
| 60 | 40 | 1350 | 9,92 | эвтектика | |
| 50 | 50 | 1350, 1425 | 9,90 | | 130 |
| 40 | 60 | 1350, 1485 | 9,88 | | 130 |
| 30 | 70 | 1350, 1530 | 9,86 | | 130 |
| 20 | 80 | 1350 | 9,85 | | 130 |
| 10 | 90 | 1350 | 9,82 | | 130 |
| – | 100 | | 8,80 | | 130 |

Таким образом, построена диаграмма состояния системы $Ho_2In$-HoTe и установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы Ho-In-Te и относится к простому эвтектическому типу.

## 3.12. Разрез $HoIn_3$-$In_9Te_7$

Для получения дополнительного сведения о характере химического взаимодействия протекающего в подчиненной тройной системе

HoIn -In-InTe был изучен разрез $HoIn_3$-$In_9Te_7$. Были синтезированы ряд сплавов из лигатуры $HoIn_3$ и сплава стехиометрического состава $In_9Te_7$ при температуре 1100 К. Гомогенизирующий отжиг сплавов проводили при 600 К в течение 245 часов.

Результаты термического исследования (табл.3.12) показали, что в системе протекает сложное химическое взаимодействие. Диаграмма состояния разреза $HoIn_3$-$In_9Te_7$ представлена на рис. 3.26. Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации фаз $HoIn_3$ и InTe. Ветви первичного выделения $HoIn_3$ и InTe пересекаются при 40 мол.% $In_9Te_7$ и температуре 850 К, где начинается их совместная кристаллизация. С уменьшением температуры в интервале концентрации 0–70 мол.% $In_9Te_7$ совместно кристаллизуются три фазы: ж + $HoIn_3$ + InTe, а в интервале 70–100 мол.% ж + InTe + $In_9Te_7$. При температуре 650 К и составе 70 мол.% $In_9Te_7$ протекает нонвариантная перитектическая реакция образования $In_9Te_7$:

$$ж + InTe \rightleftharpoons HoIn_3 + In_9Te_7$$

В связи с этим ниже солидуса совместно кристаллизуются две фазы: $HoIn_3$ и $In_9Te_7$.

Таким образом, построена диаграмма состояния разреза $HoIn_3$-$In_9Te_7$ и установлено, что она относится к неквазибинарным сечениям тройной системы Ho–In–Te. В разрезе протекает перитектический нонвариантный процесс. На основе исходных соединений взаимная растворимость компонентов при комнатной температуре не обнаружена.

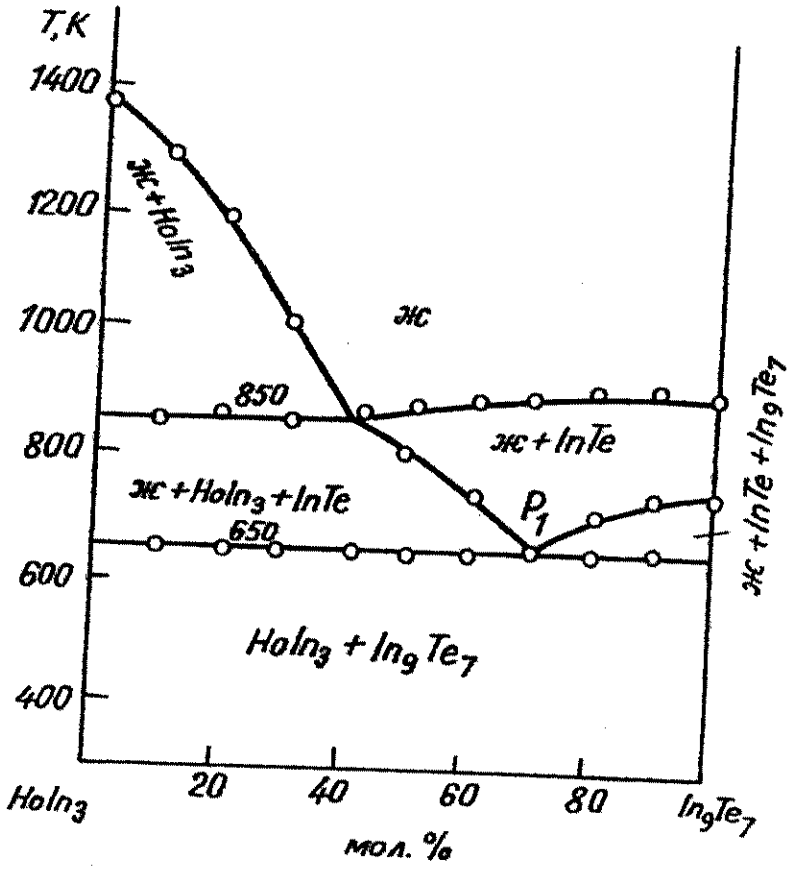



**Рис.3.26. Диаграмма состояния системы** $HoIn_3$–$In_9Te_7$ .

Таблица 3.12

Результаты ДТА, определения микротвердости и плотности сплавов разреза $HoIn_3$–$In_9Te_7$.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см³ | Микротвердость, кГ/мм² | |
|---|---|---|---|---|---|
| $HoIn_3$ | $In_9Te_7$ | | | Светлая фаза ($HoIn_3$) | Темная фаза ($In_9Te_7$) |
| 100 | – | 1380 | 8,85 | 50 | |
| 90 | 10 | 650, 850, 1280 | 8,40 | 50 | |
| 80 | 20 | 650, 850, 1190 | 7,95 | 50 | |
| 70 | 30 | 650, 850, 1010 | 7,70 | 50 | |
| 60 | 40 | 650, 860 | 7,45 | 50 | |
| 50 | 50 | 650, 800, 880 | 7,20 | | |
| 40 | 60 | 650, 750, 890 | 6,80 | | 190 |
| 30 | 70 | 650, 900 | 6,55 | | 190 |
| 20 | 80 | 650, 710, 910 | 6,30 | | 190 |
| 10 | 90 | 650, 750, 910 | 5,98 | | 190 |
| | 100 | 910 | 5,79 | | 190 |

## 3.13. Разрез $In_3Te_5$–HoTe .

Изучение разреза $In_3Te_5$–HoTe интересно тем, что оно дает представление о фазовом равновесии протекающего в подчиненной тройной системе Ho Te –Te–$In_2Te_3$ .

Сплавы для изучения синтезированы из лигатуры HoTe и элементарных компонентов In и Te, взятых в стехиометрическом

соотношении 3:5 . Синтез проводили при 950-1000 К. Сплавы с целью гомогенизации отжигались при 650 К в течение 340 часов. Термическое исследование показало, что в системе протекает сложное химическое взаимодействие (табл.3.13). На термограммах образцов фиксируются по три обратимых тепловых эффектов.

Таблица 3.13

Результаты ДТА, определения микротвердости и плотности сплавов системы $In_3Te_5$-HoTe.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см$^3$ | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $In_3Te_5$ | HoTe | | | светлая фаза ($In_3Te_5$) P=0,01 кг | серая фаза (HoTe) P=0,02 кг |
| 100 | - | 750,940 | 5,87 | 167 | |
| 90 | 10 | 700,750,900 | 6,05 | 167 | |
| 80 | 20 | 700,850 | 6,32 | 167 | |
| 70 | 30 | 700,800,850 | 6,60 | | |
| 60 | 40 | 700,800,960 | 6,94 | | 130 |
| 50 | 50 | 700,830,1070 | 7,35 | | 130 |
| 40 | 60 | 700,800,1190 | 7,60 | | 130 |
| 30 | 70 | 700,800,1300 | 7,98 | | 130 |
| 20 | 80 | 700,800,1400 | 8,46 | | 130 |
| 10 | 90 | 700,800,1490 | 8,70 | | 130 |
| | 100 | 1640 | 8,80 | | 130 |

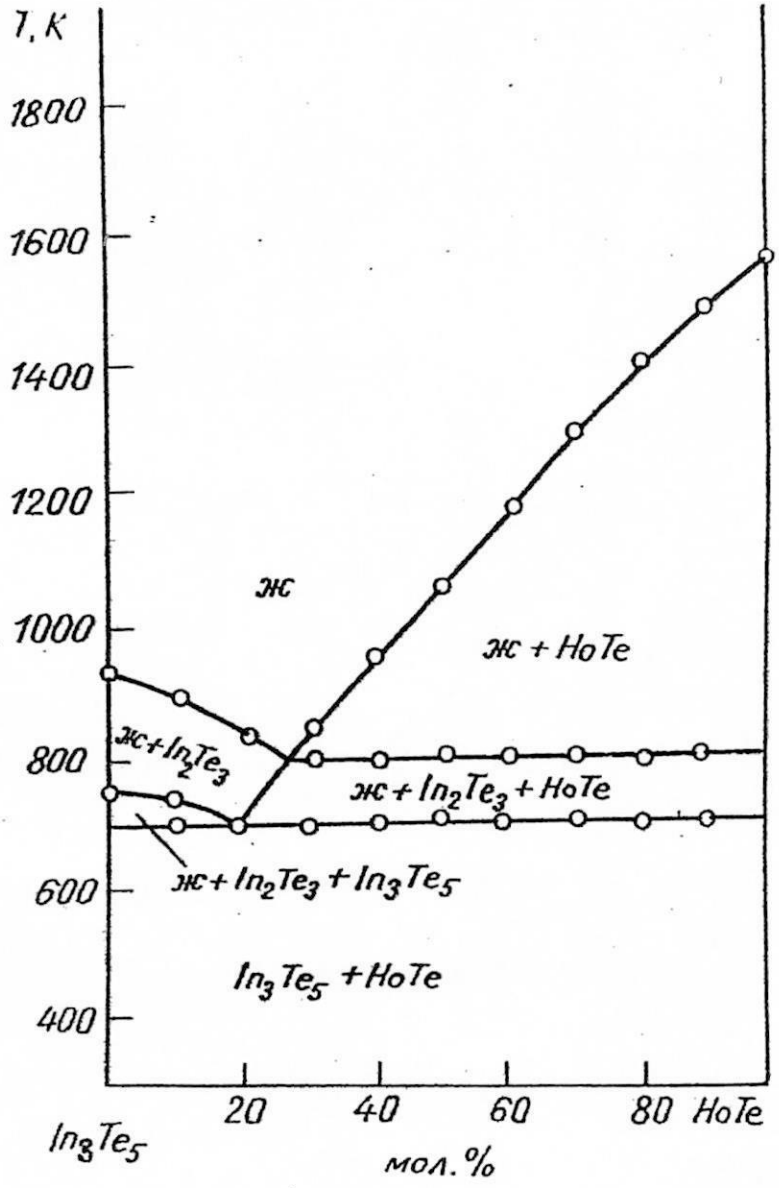



Рис.3.27. Диаграмма состояния системы $In_3Te_5$–HoTe

Микроструктурное исследование показало, что сплавы разреза $In_3Te_5$–HoTe состоят из двух фаз, аналогичные результаты были получены и при определении микротвердостей сосуществующих фаз. Были получены два ряда значений: соответствующие фазам $In_3Te_5$ и HoTe соответственно.

На основании результатов ДТА, МСА и определения микротвердости построена диаграмма состояния разреза $In_3Te_5$–HoTe, представленная на рис.3.27.

Как видно из рисунка, ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации $In_2Te_3$ и HoTe, которые пересекаются при 25 мол.% HoTe и 800 К. В интервале концентрации 0–20 мол.% HoTe совместно кристаллизуются три фазы ж + $In_2Te_3$ + $In_3Te_5$, а в интервале 20–100 мол.% HoTe фазы ж + $In_2Te_3$ + HoTe.

С понижением температуры в системе протекает четырехфазная перитектическая реакция образования $In_3Te_5$:

$$ж + In_2Te_3 \rightleftharpoons In_3Te_5 + HoTe$$

Нонвариантная перитектическая точка имеет координаты: 20 мол.% HoTe и 700 К.

Ниже солидуса совместно кристаллизуются фазы $In_3Te_5$ и HoTe.

На основе исходных теллуридов область гомогенности практически не обнаружена.

### 3.14. Разрез HoIn–HoTe

Сплавы данного разреза были синтезированы из лигатуры HoIn и HoTe при температуре 1300 К. С целью достижения равновесного состояния и получения однородных сплавов образцы отжигали при температуре 1150 К в течение 400 часов. Микроструктурный анализ отожженных образцов показал, что термообработка привела к более

Таблица 3.14

Результаты ДТА, определения микротвердости и плотности сплавов системы HoIn-HoTe.

| Состав, мол.% | | Термические эффекты нагревания, К | Плотность, г/см$^3$ | Микротвердость, кГ/мм$^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| HoIn | HoTe | | | светлая фаза (HoIn) | темная фаза (HoTe) |
| 100 | - | 1545 | 8,64 | 229 | |
| 90 | 10 | 1415, 1525 | 8,68 | 231 | |
| 80 | 20 | 1415, 1490 | 8,70 | 232 | |
| 70 | 30 | 1415, 1440 | 8,72 | 232 | |
| 65 | 35 | 1415 | 8,72 | эвтектика | |
| 60 | 40 | 1415, 1450 | 8,75 | | не промеряется |
| 50 | 50 | 1415, 1505 | 8,77 | | 135 |
| 40 | 60 | 1415 | 8,78 | | 135 |
| 30 | 70 | 1415 | 8,78 | | 135 |
| 20 | 80 | 1415 | 8,79 | | 135 |
| 10 | 90 | 1415 | 8,80 | | 135 |
| - | 100 | 1640 | 8,80 | | 130 |

равновесному состоянию сплавов.

На термограммах образцов снятых на установке ВДТА имеется по два тепловых эффекта (табл.3.14), указывающие на несложное взаимодействие между исходными компонентами.

Микроструктурное исследование показало, что на основе компонентов образуются узкие области гомогенности, однако из-за получения образцов в виде спека, границы растворимости не установле-

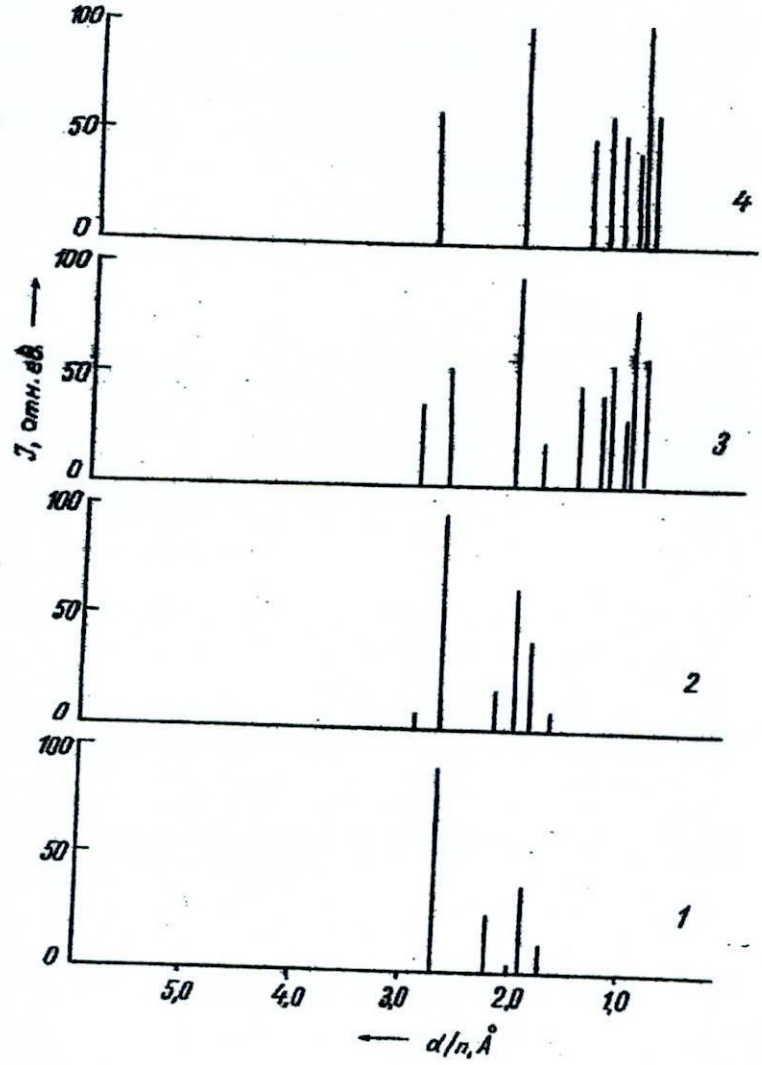



**Рис.3.28. Штрихдиаграммы сплавов системы** HoIn–HoTe **:**
I– HoIn , 2–80 **мол.%** HoIn ,
3–20 **мол.%** HoIn , 4– HoTe .

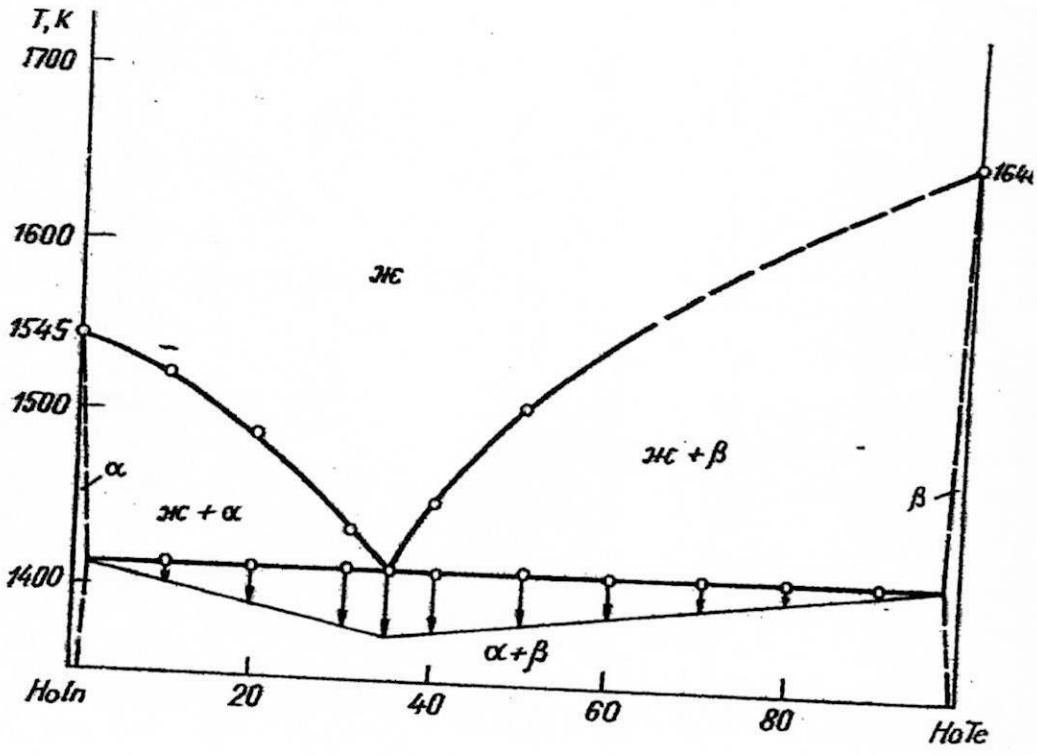



**Рис.3.29. Диаграмма состояния системы**

HoIn–HoTe

ны.

Результаты рентгенографического анализа согласуются с данными ДТА и МСА. Как видно из рис.3.28 , рентгенограммы промежуточных сплавов состоят из суммы рентгенограмм исходных соединений.

На основании данных, полученных вышеуказанными методами физико-химического анализа, построена диаграмма состояния разреза $HoIn-HoTe$ (рис.3.29).

Как видно, разрез $HoIn-HoTe$ является квазибинарным, диаграмма состояния относится к эвтектическому типу. Ликвидус разреза состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз $HoIn$ и $HoTe$ , которые пересекаются в двойной эвтектической точке.

Эвтектическая точка характеризуется равновесием:

$$ж \leftrightharpoons HoIn_{(тв.)} + HoTe_{(тв.)}$$

Координаты эвтектики: 35 мол.% $HoTe$ и 1415 К. На основе $HoIn$ и $HoTe$ растворимость составляет 0,5 мол.% при комнатной температуре.

## 3.15. Ликвидус тройной системы $Ho-In-Te$ .

По результатам изучения описанных выше разрезов системы $Ho-In-Te$ , а также литературных данных соответствующих двойных систем построили проекцию поверхности ликвидуса тройной системы $Ho-In-Te$ (рис.3.30, табл.3.15).

При построении проекции поверхности ликвидуса составы сплавов всех систем пересчитаны на атомные проценты, которые представлены в приложении. Кривые моновариантного равновесия построили по точкам пересечения соответствующих кривых первичной кристаллизации фаз. Экстраполяцией направления кривых моновариантного рав-

Таблица 3.15

Переходные точки в тройной системе Ho-In- Te.

| Система | Краткая точка | Твердые фазы, находящиеся в равновесии | Температура, К | Состав, ат.% | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Ho | In | Te |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| In-Ho | $e_1$ | In, $HoIn_3$ | 433 | 20 | 80 | |
| | $e_2$ | $HoIn_3$, $Ho_3In_5$ | I353 | 33,3 | 66,7 | |
| | $e_3$ | $Ho_3In_5$, HoIn | I360 | 44,4 | 55,6 | |
| | $e_4$ | HoIn , $Ho_2In$ | I525 | 60 | 40 | |
| | $e_5$ | $Ho_2In$ , Ho | I400 | 75 | 25 | |
| Ho-Te | $e_6$ | Ho , HoTe | I383 | 66,7 | 33,3 | |
| | $p_5$ | $HoTe_3$ , $Ho_2Te_5$ | I053 | 27,3 | 72,7 | |
| | $p_6$ | HoTe, $HoTe_3$ | I073 | 33,3 | 66,7 | |
| | $e_7$ | Te , $HoTe_3$ | 728 | 20 | 80 | |
| In-Te | $p_I$ | In, $In_9Te_7$ | 735 | | 58,8 | 4I,2 |
| | $M_I, M_2$ | In , $In_9Te_7$ | 433-699 | | 58,8 | 4I,2 |
| | $e_9$ | InTe , $In_3Te_4$ | 922 | | 44,4 | 55,6 |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_2$ | $In_3Te_4, In_2Te_3$ | 735 | | 4I,7 | 58,3 |
| | $P_3$ | $In_2Te_3, In_3Te_5$ | 898 | | 38,5 | 6I,5 |
| | $P_4$ | $In_3Te_5, In_2Te_5$ | 740 | | 33,3 | 66,7 |
| | $e_8$ | $In_2Te_5, Te$ | 700 | | 25 | 75 |
| | $e_{I7}$ | $In_9Te_7, In$ | 433 | | | |
| | $E_8$ | $In, HoIn_3, In_9Te_7$ | 400 | | | |
| HoTe-InTe | $e_{I5}$ | $HoInTe_2$, (InTe) | 720 | I6,7 | 33,3 | 50 |
| | $P_7$ | HoTe, InTe | 940 | 25 | 25 | 50 |
| InTe-$HoIn_3$ | $e_{I2}$ | InTe, $HoIn_3$ | 640 | I6,7 | 66,6 | I6,7 |
| $In_2Te_5$-HoTe | $P_6$ | $In_2Te_5$, HoTe | 600 | II,I | 22,2 | 66,7 |
| $In_2Te_3$-HoTe | $e_{I6}$ | HoTe, $In_2Te_3$ | 925 | I4,3 | 28,6 | 57,I |
| InTe-$Ho_3In_5$ | $e_{I3}$ | InTe, $Ho_3In_5$ | 650 | 30 | 60 | I0 |
| InTe-Ho | $E_I$ | Ho, Ho In, HoTe | I300 | 66,7 | I6,7 | I6,6 |
| | $E_2$ | $Ho_2In$, HoIn, HoTe | I200 | 57,2 | 28,6 | I4,2 |
| | $P_2$ | HoIn, HoTe, $HoInTe_2$ | 700 | 42,9 | I4,2 | 42,9 |
| | $E_5$ | InTe, HoIn, $HoInTe_2$ | 500 | 25 | 37,5 | 37,5 |
| HoIn-InTe | $e_{I4}$ | HoIn, InTe | 625 | 25 | 50 | 25 |
| $In_3Te_4$-HoTe | $P_4$ | $HoInTe_2, In_3Te_4, In_2Te_3$ | 650 | 6,3 | 37,5 | 56,2 |
| $HoInTe_2$-Te | $E_6$ | HoInTe2, InTe, $In_3Te_4$ | 700 | I8,2 | 27,3 | 54,5 |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_7$ | $Ho_2Te_5$, $HoTe$, $In_2Te_3$, | 850 | 2I,4 | I4,3 | 64,3 |
| | $P_8$ | $Ho_2Te_5$, $HoTe_3$, $In_2Te_3$ | 750 | I8,75 | I2,5 | 68,75 |
| | | | 500 | I0 | 20 | 70 |
| | $E_7$ | $In_2Te_3$, Te, $HoTe_3$ | 500 | I4,3 | 7I,4 | I4,3 |
| HoTe-In | $E_3$ | InTe, $Ho_3In_5$, $HoIn_3$ | 500 | 28,6 | 64,3 | 7,I |
| | $E_4$ | InTe, HoIn, $Ho_3In_5$ | 575 | 33,3 | 58,33 | 8,33 |
| Ho In -HoTe | $e_{I0}$ | $Ho_2In$, HoTe | I350 | 60 | 20 | 20 |
| $HoIn_3$-$In_9Te_7$ | $P_I$ | HoIn, InTe, $In_9Te_7$ | 650 | 4,55 | 59,09 | 36,36 |
| $In_3Te_5$-HoTe | $P_5$ | $In_2Te_3$, HoTe, $In_3Te_5$ | 700 | 6,67 | 33,33 | 60 |
| HoIn-HoTe | $e_{II}$ | HoIn, HoTe | I4I5 | 50 | 25 | 25 |

новесия получены точки нонвариантного равновесия. Путем построения проекций кривых моновариантного равновесия на сторону In-Te концентрированного треугольника (рис.3.30) графически уточнили составы и температуры точек нонвариантного равновесия. Изотермы на диаграмме ликвидуса нанесены путем графической интерполяции через каждые 100 К.

В тройной системе Ho-In-Te имеются 17 полей первичной кристаллизации отдельных фаз, обозначение и весовое соотношение площадей которых представлены в табл.3.16 . Расслаивание, имеющее место в двойной системе In-Te , проникает в тройную и занимает в ней незначительную область.

Сплавы систем $Ho_2In$-HoTe, HoIn-HoTe, HoTe-InTe, HoTe-$In_2Te_3$, InTe-Ho и HoIn-InTe имеют максимальные для данной тройной системы температуры плавления, которые постоянно снижаются от Ho(5) к HoTe(6) , HoIn(3) , $Ho_2In$(4) , $HoIn_3$(I) , $Ho_3In_5$(2), $Ho_2Te_5$(I3) и HoTe(I4) .

Область первичной кристаллизации гольмия расположена в углу Ho и простирается до 75 ат.% Ho вдоль стороны Ho-Te. Поле первичной кристаллизации перитектического соединения $In_9Te_7$(I6) вплотную подходит к вершине In .

Область первичной кристаллизации HoTe(6) является самой тугоплавкой и занимает обширную часть кристаллизационного поля тройной системы Ho-In-Te и примыкает к стороне Ho-Te . Области первичной кристаллизации перитектических соединений $In_9Te_7$(I6) , $In_3Te_5$(II), $In_2Te_5$(I2) , $In_3Te_4$(.9) , $Ho_2Te_5$(I3) и HoTe(I4) очерчены ориентировочно. Области инконгруэнтных соединений $In_3Te_5$( II), $In_2Te_5$(I2) , примыкают к стороне In-Te , а области перитектических соединений $Ho_2Te_5$(I3) и $HoTe_3$(I4) - к стороне Ho-Te .

Так как в двойной системе In-Te со стороны индия эвтекти-

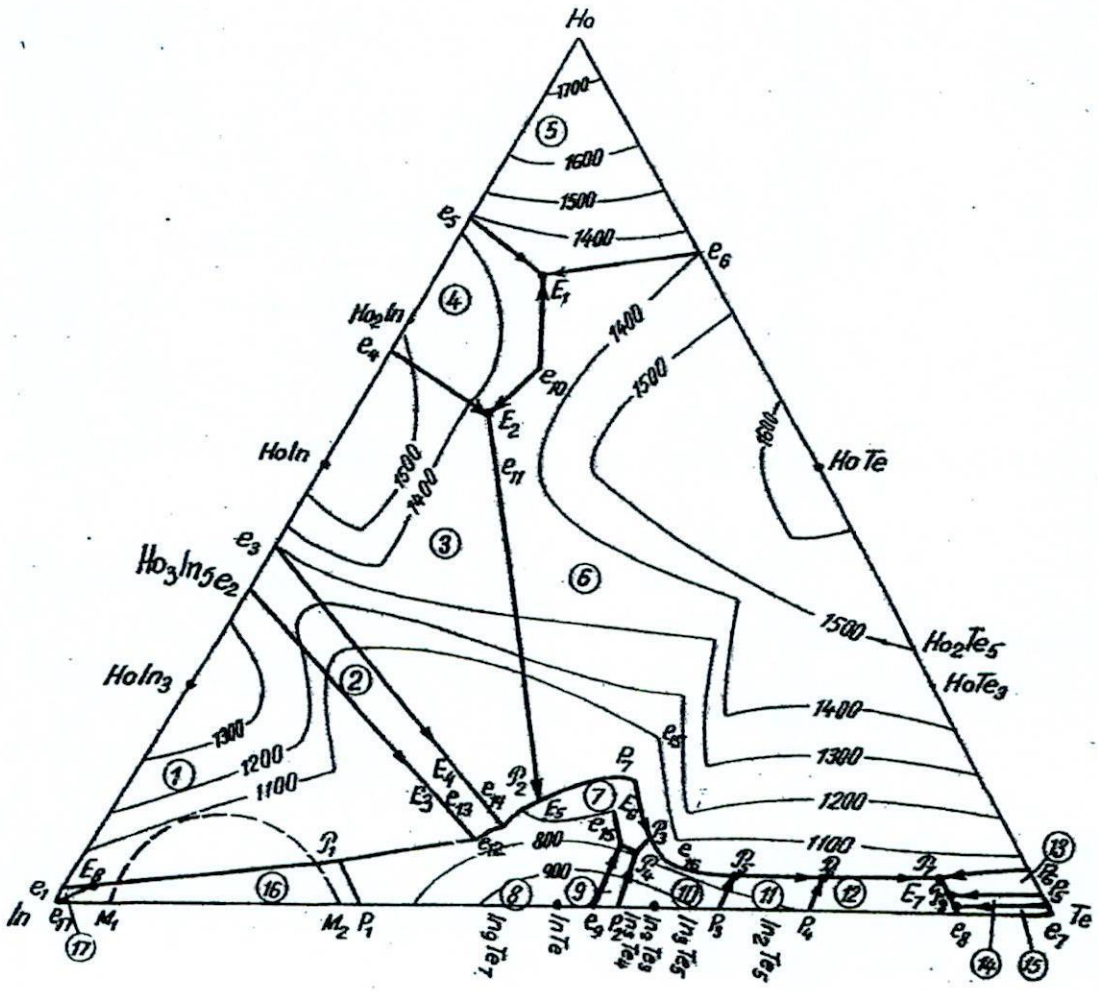



**Рис.3.30. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы** Ho–In–Te .

Таблица 3.16

Обозначение и соотношение площадей, занимаемые полями фаз в тройной системе Ho-In-Te.

| Обозначение полей | Ф а з ы | Процентное соотношение, вес.% |
|---|---|---|
| I | $HoIn_3$ | 13,19 |
| 2 | $Ho_3In_5$ | 3,12 |
| 3 | HoIn | I5,23 |
| 4 | $Ho_2In$ | 4,05 |
| 5 | Ho | 6,39 |
| 6 | HoTe | 45,96 |
| 7 | $HoTnTe_2$ | 0,98 |
| 8 | InTe | 4,36 |
| 9 | $In_3Te_4$ | 0,32 |
| I0 | $In_2Te_3$ | I,I0 |
| II | $In_3Te_5$ | 0,69 |
| I2 | $In_2Te_5$ | I,09 |
| I3 | $Ho_2Te_5$ | 0,49 |
| I4 | $HoTe_3$ | 0,4I |
| I5 | Te | 0,2I |
| I6 | $In_9Te_7$ | I,87 |
| I7 | In | 0,89 |

ка вырожденная, поле первичного выделения In сравнительно мало и примыкает к стороне In–Ho , подходя вплотную к вершине ин-ия.

В тройной системе In-Ho-Te имеются 3I кривых моновариантного равновесия. Кривая совместной кристаллизации Ho(5) и HoTe(6

проходит от $e_6$ до точки $E_1$. По кривой $e_5E_1$ совместно кристаллизуются Ho(5) и $Ho_2In$(4). Совместное выделение $Ho_2In$(4) и HoTe(6) наблюдается по кривой $E_1e_{10}E_2$; с HoIn(3) по кривой $e_4E_2$.

Совместная кристаллизация HoIn(3) с HoTe(6) происходит по кривой $E_2e_{11}P_2$, с $HoInTe_2$ по кривой $P_2E_5$, с InTe(8) – по кривой $E_4e_{14}E_5$; с $Ho_5In_5$(2) по кривой $e_3E$. Совместное выделение $Ho_5In_5$(2) с InTe(8) протекает по кривой $E_3e_{13}E_4$; с $HoIn_3$(I) по кривой $e_2E_3$. Поля $HoIn_3$(I) и InTe(8) разделяются по кривой $P_1e_{12}E_3$; с $In_9Te_7$(16) по кривой $e_1P_1$; по кривой $p_1P_1$ совместно кристаллизуется InTe(8) и $In_9Te_7$(16). Совместное выделение InTe(8) и $HoInTe_2$(7) протекает по кривой $E_5e_{15}E_6$, с $In_3Te_4$(9) – по кривой $e_9E_6$; совместное выделение $HoInTe_2$(7) с HoTe(6) наблюдается по кривой $P_2p_7P_3$, с $In_3Te_4$(9) – по кривой $E_6P_4$, с $In_2Te_3$(10) – по кривой $P_3P_4$. Поля HoTe(6) и $In_2Te_3$(10) разделяются по кривой $P_3e_{16}P_5$, с $In_3Te_5$(11) – по кривой $P_5P_6$, с $In_2Te_5$(12) – по кривой $P_6P_7$, а $Ho_2Te_5$(13) – по кривой $p_6P_7$. Совместное выделение $In_2Te_5$(12) с $Ho_2Te_5$(13) наблюдается по кривой $P_8P_7$, с $HoIn_3$(14) – по кривой $P_8E_7$ и с Te(15) – по кривой $e_8E_7$. Совместная кристаллизация $Ho_2Te_5$(13) и $HoTe_3$ протекает по кривой $p_8P_8$.

Кривые $p_1P_1$, $p_2P_4$, $p_3P_5$, $p_4P_6$, $p_5P_8$, $p_6P_7$, $p_7P_2$ и $p_7P_3$ отражают перитектические превращения, по которым образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения $In_9Te_7$, $In_3Te_4$, $In_3Te_5$, $In_2Te_5$, $HoTe_3$, $Ho_2Te_5$ и $HoInTe_2$.

В системе имеются 16 точек нонвариантного равновесия, из них $E_1 \div E_8$ являются точками тройной эвтектики, а $P_1 \div P_8$ – точками тройной перитектики.

В табл.3.17 приведены линии моновариантных равновесий,

Таблица 3.17

Моно- и нонвариантные реакции, протекающие в сплавах тройной системы

| Обозначение кривых и точек | Реакция | Температура, К |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| $e_1P_1$ | ж $\rightleftharpoons$ $In_9Te_7$ + $HoIn_3$ | 433–650 |
| $e_2E_3$ | ж $\rightleftharpoons$ $HoIn_3$ + $Ho_3In_5$ | 1353–433 |
| $e_3E_4$ | ж $\rightleftharpoons$ $Ho_3In_5$ + HoIn | 1360–575 |
| $e_4E_2$ | ж $\rightleftharpoons$ HoIn + $Ho_2In$ | 1525–1200 |
| $e_5E_1$ | ж $\rightleftharpoons$ $Ho_2In$ + Ho | 1400–1300 |
| $e_6E_1$ | ж $\rightleftharpoons$ Ho + HoTe | 1383–1300 |
| $E_1e_{10}E_2$ | ж $\rightleftharpoons$ $Ho_2In$ + HoTe | 1300–1350–1200 |
| $E_2e_{11}P_2$ | ж $\rightleftharpoons$ HoIn + HoTe | 1200–1415–700 |
| $p_1P_1$ | ж + InTe $\rightleftharpoons$ $In_9Te_7$ | 735–650 |
| $p_1e_{12}E_3$ | ж $\rightleftharpoons$ $HoIn_3$ + InTe | 650–640–575 |
| $E_3e_{13}E_4$ | ж $\rightleftharpoons$ $Ho_3In_5$ + InTe | 575–650–500 |
| $E_4e_{14}E_5$ | ж $\rightleftharpoons$ HoIn + InTe | 500–625–480 |
| $P_2E_5$ | ж $\rightleftharpoons$ HoIn + $HoInTe_2$ | 700–480 |
| $P_2p_7P_3$ | ж $\rightleftharpoons$ HoTe + $HoInTe_2$ | 700–940–650 |
| $E_5e_{15}E_6$ | ж $\rightleftharpoons$ InTe + $HoInTe_2$ | 480–720–700 |
| $e_9E_6$ | ж $\rightleftharpoons$ InTe + $In_3Te_4$ | 922–700 |
| $P_4E_6$ | ж $\rightleftharpoons$ $In_3Te_4$ + $In_2Te_3$ | 710–700 |
| $p_2P_4$ | ж + $In_2Te_3$ $\rightleftharpoons$ $In_3Te_4$ | 735–710 |
| $P_4P_3$ | ж $\rightleftharpoons$ $HoInTe_2$ + $In_2Te_3$ | 710–650 |
| $P_3e_{16}P_5$ | ж $\rightleftharpoons$ $In_2Te_3$ + HoTe | 650–925–700 |
| $p_3P_5$ | ж + $In_2Te_3$ $\rightleftharpoons$ $In_3Te_5$ | 898–700 |
| $p_4P_6$ | ж + $In_3Te_5$ $\rightleftharpoons$ $In_2Te_5$ | 740–650 |
| $P_5P_6$ | ж $\rightleftharpoons$ HoTe + $In_3Te_5$ | 700–650 |
| $P_6P_7$ | ж $\rightleftharpoons$ HoTe + $In_2Te_5$ | 650–850 |

Продолжение табл.3.I7

| I | 2 | 3 |
|---|---|---|
| $p_6P_7$ | ж + $HoTe_3 \rightleftharpoons Ho_2Te_5$ | I073–850 |
| $p_5P_8$ | ж + $Ho_2Te_5 \rightleftharpoons HoTe_3$ | I053–750 |
| $e_7E_7$ | ж $\rightleftharpoons HoTe_3$ + Te | 728–500 |
| $e_8E_7$ | ж $\rightleftharpoons$ Te + $In_2Te_5$ | 700–500 |
| $P_7P_8$ | ж $\rightleftharpoons Ho_2Te_5$ + $In_2Te_5$ | 850–750 |
| $P_8E_7$ | ж $\rightleftharpoons HoTe_3$ + $In_2Te_5$ | 750–500 |
| $e_{I7}E_8$ | ж $\rightleftharpoons$ In + $In_9Te_7$ | 433–400 |
| $E_I$ | ж $\rightleftharpoons$ Ho + $Ho_2In$ + HoTe | I300 |
| $E_2$ | ж $\rightleftharpoons Ho_2In$ + HoIn + HoTe | I200 |
| $E_3$ | ж $\rightleftharpoons HoIn_3 + Ho_3In_5$ + InTe | 500 |
| $E_4$ | ж $\rightleftharpoons Ho_3In_5$ + HoIn + InTe | 575 |
| $E_5$ | ж $\rightleftharpoons$ HoIn + InTe + $HoInTe_2$ | 500 |
| $E_6$ | ж $\rightleftharpoons$ InTe + $In_3Te_4$ + $HoInTe_2$ | 700 |
| $E_7$ | ж $\rightleftharpoons$ Te + $HoTe_3$ + $In_2Te_5$ | 500 |
| $E_8$ | ж $\rightleftharpoons HoIn_3$ + In + $In_9Te_7$ | 400 |
| $P_I$ | ж + InTe $\rightleftharpoons In_9Te_7$ + $HoIn_3$ | 650 |
| $P_2$ | ж + HoTe $\rightleftharpoons$ $HoInTe_2$ + HoIn | 700 |
| $P_3$ | ж + HoTe $\rightleftharpoons$ $HoInTe_2$ + $In_2Te_3$ | 650 |
| $P_4$ | ж + $In_2Te_3 \rightleftharpoons In_3Te_4$ + $HoInTe_2$ | 7I0 |
| $P_5$ | ж + $In_2Te_3 \rightleftharpoons In_3Te_5$ + HoTe | 700 |
| $P_6$ | ж + $In_3Te_5 \rightleftharpoons In_2Te_5$ + HoTe | 650 |
| $P_7$ | ж + HoTe $\rightleftharpoons$ $Ho_2Te_5$ + $In_2Te_5$ | 850 |
| $P_8$ | ж + $Ho_2Te_5 \rightleftharpoons HoTe_3$ + $In_2Te_5$ | 750 |

нонвариантные точки тройной системы Ho-In-Te и реакций, соответствующие этим равновесиям.

При изучении разрезов тройной системы Ho-In-Te установлено, что семь из них являются квазибинарными сечениями. HoTe-InTe, HoTe-$In_2Te_3$, HoIn-InTe, $HoIn_3$-InTe, HoIn-HoTe и $Ho_2In$-HoTe.

Таким образом, данная тройная система может быть разбита на восемь вторичных тройных систем: I) $Ho_2In$-Ho-HoTe; 2) $Ho_2In$-HoTe-HoIn; 3) HoIn-HoTe-InTe; 4) HoIn-InTe-$Ho_3In_5$; 5) $Ho_3In_5$-InTe-$HoIn_3$; 6) $HoIn_3$-In-InTe; 7) HoTe-InTe-$In_2Te_3$ и HoTe-Te-$In_2Te_3$. Характер химического взаимодействия по отдельным вторичным тройным системам заключается в следующем:

I. Система $Ho_2In$-Ho-HoTe характеризуется наличием одной нонвариантной точки $E_I$. Поле кристаллизации этой системы в основном представлено областями Ho и HoTe, а также полем $Ho_2In$.

Кривая $e_6E_I$ отделяет область выделения Ho от поля HoTe, а кривые $e_5E_I$ и $e_{10}E_I$ разделяют поля первичной кристаллизации Ho и $Ho_2In$, $Ho_2In$ и HoTe соответственно. В этом составном треугольнике протекает следующий химический процесс:

$$ж \rightleftharpoons Ho + HoTe + Ho_2In \quad (E_I)$$

2. Система $Ho_2In$-HoTe-HoIn также характеризуется одним нонвариантным эвтектическим превращением $E_2$, где сходятся три кривых моновариантного равновесия $e_{10}E$, $e_4E_2$ и $e_{II}E_2$. Поверхность кристаллизации этой системы занята полями HoTe, $Ho_2In$, и HoIn. В нонвариантной точке $E_I$ протекает реакция:

$$ж_2 \rightleftharpoons HoTe + HoIn + Ho_2In \ (E_2)$$

3. Система HoIn–HoTe–InTe характеризуется двумя нонвариантными точками $E_5$ и $P_2$, где сходятся пять кривых моновариантного равновесия $e_{II}P_2$, $P_7P_2$, $P_2E_5$, $e_{I5}E_5$ и $e_{I4}E_5$. Поверхность кристаллизации этой системы в основном занимает HoTe, HoIn, InTe область инконгруэнтного соединения $HoInTe_2$, которое образуется по следующей химической реакции:

$$ж + HoTe \rightleftharpoons HoInTe_2 + HoIn(P_2)$$

В нонвариантной эвтектической точке $E_5$ протекает следующий процесс:

$$ж \rightleftharpoons InTe + HoIn + HoInTe_2 \ (E_5)$$

4. Система HoIn–InTe–$Ho_3In_5$. В сплавах этого составного треугольника протекает только эвтектическое превращение:

$$ж \rightleftharpoons InTe + HoIn + Ho_3In_5 \ (E_4)$$

Кристаллизационное поле этого треугольника занимает $Ho_3In_5$, HoIn, а также небольшое количество InTe.

5. Система $Ho_3In_5$–InTe–$HoIn_3$. Сплавы этого составного треугольника в ходе кристаллизации претерпевают только эвтектические превращения. В связи с этим система $Ho_3In_5$–InTe–$HoIn_3$ характеризуется одной тройной эвтектической точкой $E_3$. В точке $E_3$ сходятся три кривые моновариантного равновесия $e_2E_3$, $e_{I2}E_3$ и $e_{I3}E_3$. Наибольшую часть кристаллизационного поля системы $Ho_3In_5$–InTe–$HoIn_3$ занимает область $HoIn_3$.

6. Система $HoIn_3$–In–InTe характеризуется наличием одной нонвариантной точки, где сходятся кривые $e_{I2}P_I$, $P_IP_I$ и $e_IP_I$.

Кривые совместной кристаллизации $e_1P_1$ ограничивают поле индия. Расслаивание во вторичной тройной системе $HoIn_3$-In-InTe занимает незначительную область. Поле $HoIn_3$ охватывает обширную область составного треугольника.

7. Система $HoTe$-$InTe$-$In_2Te_3$. В сплавах этого составного треугольника происходят перитектические и эвтектические превращения, поэтому данная система характеризуется наличием трех нонвариантных точек $E_6$, $P_3$ и $P_4$. В нонвариантных точках протекают следующие реакции:

$$ж + HoTe \rightarrow HoInTe_2 + In_2Te_3 \ (P_3)$$

$$ж + In_2Te_3 \rightarrow In_3Te_4 + HoInTe_2 \ (P_4)$$

$$ж \rightarrow HoInTe_2 + InTe + In_3Te_4 \ (E_6)$$

Поле кристаллизации этой системы в основном представлено областью $HoTe$, $In_2Te_3$, $InTe$, а также полями инконгруэнтных соединений $In_3Te_4$ и $HoInTe_2$. Области инконгруэнтных соединений примыкают к стороне $In$-$Te$.

8. Система $HoTe$-$Te$-$In_2Te_3$ характеризуется наличием пяти нонвариантных точек $P_5$, $P_6$, $P_7$, $P_8$ и $E_7$. В тройной эвтектической точке сходятся моновариантные кривые $e_8E_7$, $e_7E_7$ и $P_8E_7$. Поверхность кристаллизации этой системы в основном занимает $HoTe$.

# Г Л А В А IУ

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Ho-In-S и Ho-Ca-S.

Известно, что халькогениды элементов подгруппы галлия отличаются высокой фоточувствительностью, поэтому изучение характера фазообразования в системах Ho-In-S и Ho-Ca-S представляет как научный, так и практический интерес. Тройные системы Ho-Ca- и Ho-In-S изучены по разрезам $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$, CaS-HoS, CaS-Ho и $Ho_2S_3$-$In_2S_3$. Ниже представляются результаты исследования указанных систем.

### 4.I. Фазовая диаграмма системы $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$.

Исходными реагентами для получения промежуточных составов системы $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$ служили полуторные сульфиды гольмия и галлия. Методика их получения и химический анализ описаны в работах /I32, I33/.

Промежуточные образцы системы получали сплавлением исходных сульфидов в эвакуированных кварцевых ампулах при I270-I370 К. Для достижения равновесного состояния (о чем судили по данным РФА) полученные сплавы отжигали при I000-II00 К в течение 400-500 ч. в области составов 0-50 мол.% $Ca_2S_3$ и в течение 320 часов для образцов, содержащих 50-I00 мол.% $Ca_2S_3$.

Так как в литературе температура плавления $Ho_2S_3$, а также температура полиморфного перехода $\delta$-$Ho_2S_3$ ⟶ $\gamma$-$Ho_2S_3$ отсутствуют, поэтому записывали кривые нагревания и охлаждения $Ho_2S_3$.

На термограмме $Ho_2S_3$ обнаружили три обратимых эффектов, из которых I920 К - соответствует температуре плавления $\delta$-$Ho_2S$ а I7I0 К - полиморфному переходу $\gamma$-$Ho_2S_3$ ⟶ $\beta$-$Ho_2S_3$. Эффект при I540 К не расшифрован, поэтому на диаграмме $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$ не н

ел своего отражения.

Фазовую диаграмму построили по данным ДТА, МСА и РФА, отож-женных и закаленных образцов. Для некоторых составов в области 0-20 мол.% $Ca_2S_3$ использовали термографические данные, получен ные только из кривых нагревания.

Фазовая диаграмма системы $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$ изображена на рис.4.I. В системе обнаружены следующие тройные тиогаллаты голь-мия: $Ho_3CaS_6$, $HoCaS_3$, $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$.

$Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ единственное в системе конгруэнтно плавящееся соединение ($T_{пл}$=1435 К). Эвтектика между $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ и тиогал-латом гольмия имеет состав 30 мол.% $Ca_2S_3$ и плавится при 1265 К.

Систему $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$ условно можно представить в виде двух частных систем: $Ho_2S_3$-$Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ и $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$- $Ca_2S_3$

Частная система $Ho_2S_3$-$Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ относится к системам харак теризующимся инконгруэнтно плавящимся соединения. В этой частной системе установлено образование тройного соединения $Ho_3CaS_6$ по реакции:

$$ж + \delta\text{-}Ho_2S_3 \rightleftharpoons Ho_3CaS_6$$

Соединение $Ho_3CaS_6$ плавится с разложением при температу 1370 К. В этой части диаграммы переход $\delta$-$Ho_2S_3$ в $\gamma$-$Ho_2S_3$ осуществляется эвтектоидно при температуре 1680 К. В связи с фазо вым переходом, относящиеся к $Ca_2S_3$ в частной системе $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$-$Ca_2S_3$ происходит сложное химическое взаимодейст-вие. В этой части системы установлено образование по перитектиче-ской реакции $ж + Ho_6Ca_{10/3}S_{14} \rightleftharpoons HoCaS_3$ тройного соединения $HoCaS_3$, плавящегося инконгруэнтно при 1250 К. Сплавы в интервале составов 50-100 мол.% $Ca_2S_3$ окончател но затвердевают при двойной эвтектической точке:

$$ж \rightleftharpoons HoCaS_{3(тв.)} + \gamma_{(тв.)}$$

Координаты эвтектической точки: 25 мол.% $Ho_2S_3$ и 1155 К. Переход $\beta$-$Ca_2S_3 \rightleftharpoons \gamma$-$Ca_2S_3$ протекает при 1050 К по эвтектоидной реакции. Растворимость на основе $\beta$-$Ca_2S_3$ при комнатной температуре составляет 1,5 мол.% $Ho_2S_3$, а на основе $\gamma$-$Ca_2S_3$ - 10 мол.% $Ho_2S_3$.

Изучение микроструктуры сплавов показало, что за исключением составов 25; 38; 50 и 98,5 - 100 мол.% $Ca_2S_3$, сплавы двухфазные (рис.4.2). Общий ход изменения микротвердости хорошо согласуется с данными МСА и ДТА. В частной системе $Ho_2S_3$-$Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ получены три ряда значений микротвердости, соответствующие $Ho_2S_3$ (470 кГ/мм$^2$), $Ho_3CaS_6$ (345 кГ/мм$^2$) и $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ (295 кГ/мм$^2$); в частной системе $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ также наблюдается три ряда значений: 295, 420 и 510 кГ/мм$^2$, соответствующих соединениям $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$, $HoCaS_3$ и $\beta$-твердому раствору на основе $\beta$-$Ca_2S_3$ (рис.4.3).

В области, где отсутствует гомогенность , , микротвердость изменяется почти линейно(рис.4.3).

Результаты ДТА, МСА и измерения микротвердости системы $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$ хорошо согласуются с данными РФА. Штрихдиаграммы сплавов системы, составленные на основании некоторых промежуточных сплавов и исходных сульфидов, приведены на рис.4.4 .

Как видно из рисунка, у дифрактограммы сплавов составов 25; 38 и 50 мол.%$Ca_2S_3$ имеются дифракционные линии, отличающиеся от линий исходных сплавов. Это свидетельствует об образовании в системе $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$ трех тройных соединений следующих составов $Ho_3CaS_6$, $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ и $HoCaS_3$.

Таким образом, впервые построена диаграмма состояния системы

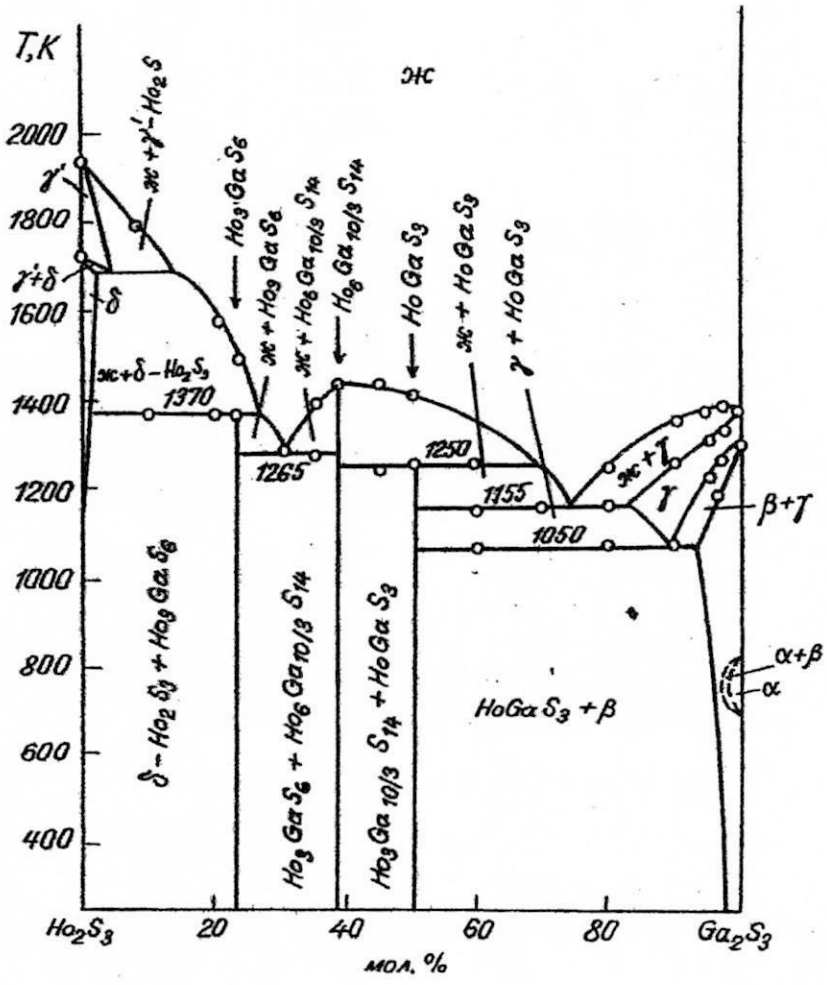



Рис.4.I.Диаграмма состояния системы $Ho_2S_3 - Ga_2S_3$.



а



б



в

Рис.4.2 . Микроструктура сплавов разреза $Ho_2S_3 - Ga_2S_3$:
а–25 мол.% $Ga_2S_3$,
б–38 мол.% $Ga_2S_3$,
в–I,5 мол.% $Ga_2S_3$.

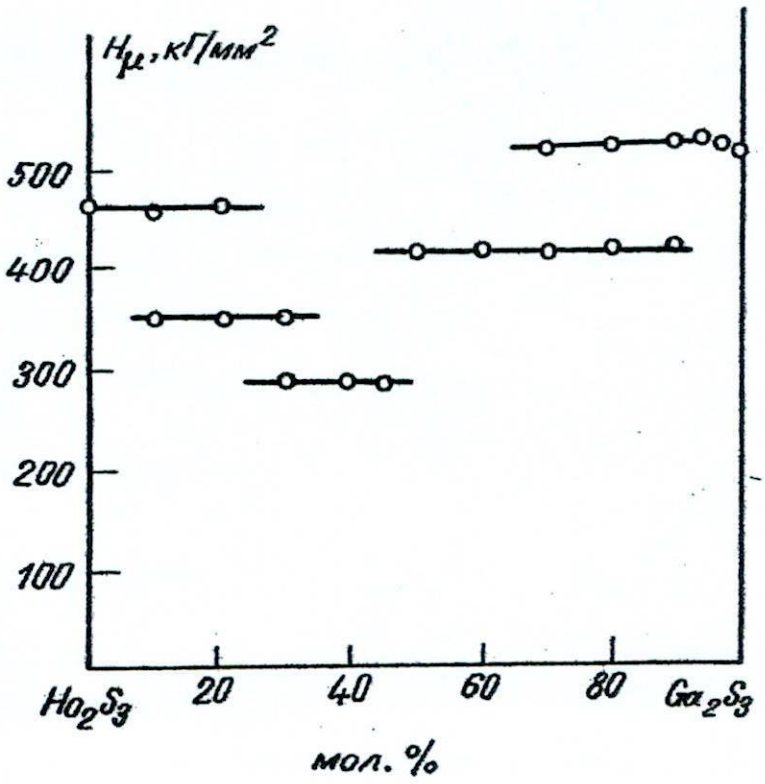



Рис.4.3. Микротвердость сплавов системы $Ho_2S_3$–$Ga_2S_3$.

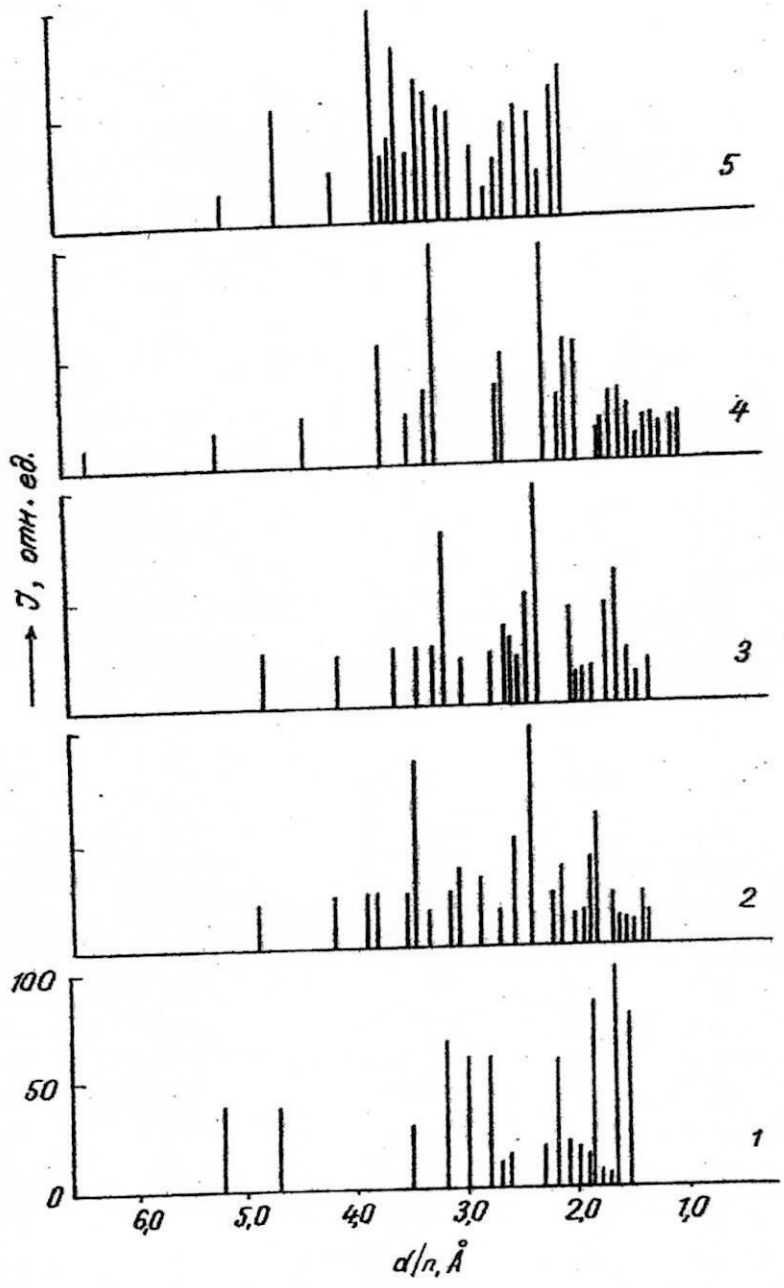



Рис.4.4. Штрихдиаграмма сплавов разреза $Ho_2S_3$ – $Ca_2S_3$:

I – $\alpha$ – $Ca_2S_3$,

2 – 50 мол.% $Ca_2S_3$ ,

3 – 38 мол.% $Ca_2S_3$ ,

4 – 25 мол.% $Ca_2S_3$ ,

5 – $\gamma$ – $Ho_2S_3$ .

$Ho_2S_3$ - $Ga_2S_3$ ; установлено образование трех тройных соединений и узкой области гомогенности на основе полуторного сульфида галлия.

### 4.2. Исследование части диаграмм состояния GaS-HoS и GaS-Ho вблизи GaS .

Известно, что моносульфид галлия образует слоистые кристаллы желтого цвета, является весьма перспективным материалом с практической точки зрения. Так как в нем наблюдается фото- и электролюминесценция, генерация света и т.д.

Исследование ряда полученных твердых растворов показало, что легированием GaS можно улучшить практически важные свойства до уровня, удовлетворяющего требованиям современной полупроводниковой техники, а порой такие растворы преобладают по ряду свойств существующие полупроводниковые аналоги /158/. Исходя из этого, мы считали необходимым изучение части диаграмм состояний систем GaS -HoS и GaS -Ho вблизи GaS .

Синтез образцов систем GaS -HoS и GaS -Ho осуществили по методу, разработанному в работе /133/. Количество загрузки составляло 3-5 г. на один прием. Эвакуированную ампулу длиной 23-25 см и диаметром 2-2,5 см помещали в наклонную под углом 20-25° печь так, чтобы 1/3 часть ампулы оставалась на воздухе. Температуру в печи поднимали со скоростью 0,16-0,20 К/сек и выше температуры плавления синтезируемого вещества.

По мере протекания реакции, ампулу постепенно помещали в печь. Необходимо также во время процесса синтеза периодически перемешивать расплав вращением ампулы вдоль своей оси. После прекращения доступа паров серы, печь переводили в вертикальное положение и производили плавку в режиме однотемпературного синтеза. При тем-

пературе плавления расплав держали один час. Охлаждение расплава производили в отключенной печи или программным медленным охлаждением.

Всего синтезировали 20 составов по каждой системе через интервал 0,1 мол.%.

Микроструктурное исследование сплавов системы $CaS-Ho_2S_3$ показало, что кроме образцов содержащих 0-0,18 мол.% $Ho_2S_3$, все сплавы двухфазные (рис.4.5). Измерение микротвердости показало, что в интервале составов 0-0,18 мол.% $Ho_2S_3$ наблюдается только одно значение -40÷45 кГ/мм$^2$, относящееся к $\beta$ -твердым растворам на основе $CaS$. С увеличением содержания $Ho_2S_3$ эти твердые растворы распадаются, в связи с этим в интервале 0,18-1,2 мол.% $Ho_2S_3$ наблюдаются два набора значений микротвердости 40÷45 и 380 кГ/мм$^2$, относящиеся к фазам $CaS$ ($\beta$ -твердые растворы) и $Ho_2S_3$ соответственно.

На основании данных ДТА, МСА и измерения микротвердости построена часть диаграммы состояния системы $CaS-Ho_2S_3$ со стороны $CaS$ (рис.4.6).

Растворимость со стороны $CaS$ при комнатной температуре составляет 0,18 мол.%, а при 1200 К - 0,5 мол.% $Ho_2S_3$.

Проведенные исследования показали, что разрез $CaS-Ho$ является неквазибинарным сечением соответствующей тройной системы; в системе протекает обменная реакция с образованием моносульфида гольмия. Это можно объяснить, что электроотрицательности атомов гольмия (1,2) намного меньше атомов галлия (1,82). В сплавах системы $Ca-Ho$ наблюдались следующие фазы: Ca, Ca и Ho до концентрации 40 ат.% Ho.

Как показали ДТА, РФА и измерение микротвердости при концентрации 40 ат.%Ho существует две фазы: Ca и Ho, образованные в результате твердофазной реакции:



а



б

Рис.4.5.Микроструктуры сплавов системы

Ca S -Ho S :

а-0,I8 мол.% Ho S ;

б-I мол.% Ho S .

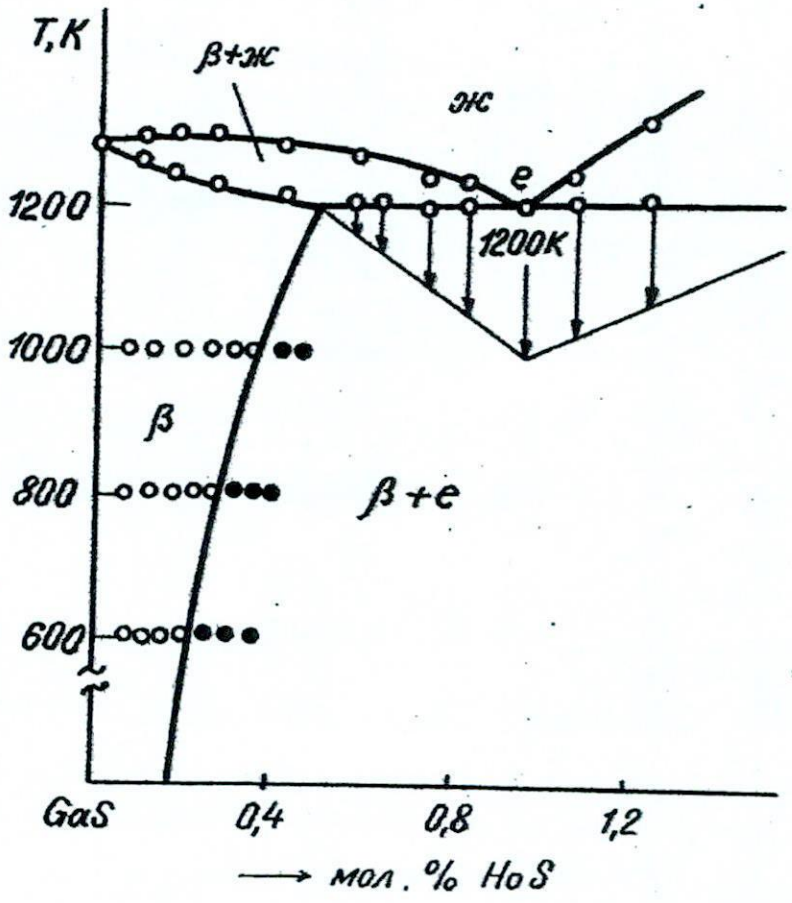



Рис.4.6. Часть диаграммы состояния системы Ca S –Ho S вблизи Ca S .

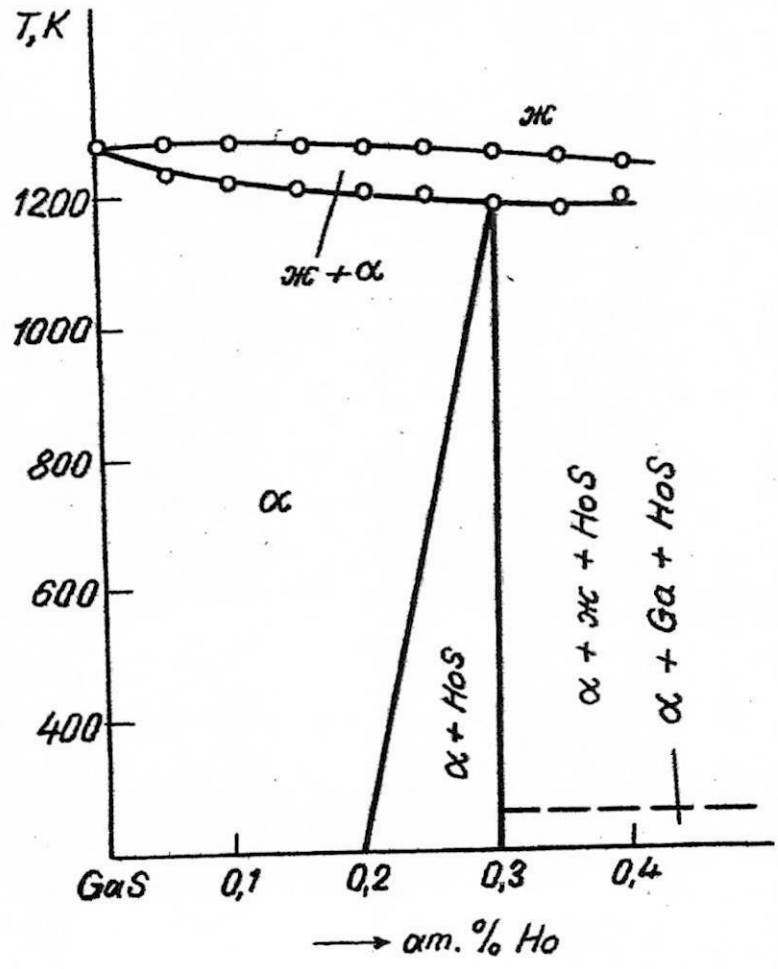



Рис.4.7. Часть диаграммы состояния системы $GaS$-$Ho$ вблизи $GaS$.

$$Ca\,S_{(тв)} + Ho_{(тв)} \xrightarrow{918K} Ca_{(ж)} + Ho\,S_{(тв)}$$

Температуру начала реакции установили по результатам ДТА процесса хода записи синтеза соответствующего сплава. Выделившийся галлий присутствует в сплавах в состоянии ликвации. Нужно подчеркнуть, что ввиду присутствия в сплавах легкоплавкого компонента (галлий), шлифование и полирование образцов для микроструктурного анализа проводили под струей проточной воды. Под микроскопом наблюдали застывшие капли металлического галлия.

При травлении образцов использовали водным раствором $CH_3COOH$ (действует на моносульфид гольмия); время травления 60–I20 сек.

Построенная по данным физико-химического анализа часть диаграммы состояния системы $Ca\,S$ –Ho со стороны $Ca\,S$ представлена на рис.4.7 , на которой видно, что на основе $Ca\,S$ имеется область растворимости гольмия. При комнатной температуре растворимость Ho в Ca не превышает 0,20 ат.%. Сплав содержащий 0,2 ат.% Ho , является однофазным. В интервале концентрации 0,2–0,3 ат.% Ho совместно кристаллизуются фазы $\alpha$– и $Ho\,S$ , а в интервале 0,3–40 ат.% Ho кристаллизуются три фазы. $\alpha$ + Ca + $Ho\,S$ .

Таким образом установлено, что разрез $Ca\,S$ –Ho является квазибинарным; в моносульфиде галлия растворяется всего 0,2 ат.% Ho .

4.3. Исследование фазообразования в системе

$$Ho_2S_3\text{–}In_2S_3 .$$

Фазовое равновесие в этой системе исследовали методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости. Были приготовлены I6 сплавов различного состава. Синтез проводили из предварительно синтезированных бинарных сульфидов $In_2S_3$ и $Ho_2S_3$ в полунаклонной

двухтемпературной печи по методу, предложенному в /133/. Суммарная навеска во всех случаях составляла 2 г. Разработан следующий режим синтеза: образцы нагревали со скоростью 300° в ч. Затем при 1470 К выдержали 1,6 ч. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи.

Для достижения равновесного состояния сплавы отжигали в двух режимах: сплавы из области 0–50 мол.% $In_2S_3$ при 1070 К в течение 240 ч., а 50–100 мол.% $In_2S_3$ при 600 К в течение 360 ч. Равновесия их контролировали методами МСА и РФА.

Микроскопическое исследование показало, что сплавы составов 32, 50 и 62,5 мол.% $In_2S_3$ – однофазные, четко видны границы зерен полигональной структуры. Сплавы вблизи $In_2S_3$ (до 1,5 мол.% $In_2S_3$) также состоят из одной фазы, характерной для твердых растворов. С увеличением содержания второго компонента ($Ho_2S_3$) твердые растворы распадаются и кристаллизуются в виде двухфазной смеси.

Результаты МСА подтверждаются измерением микротвердости. В системе $Ho_2S_3$–$In_2S_3$ различаются пять рядов значений микротвердости: 470, 390, 215, 270 и 280÷285 кГ/мм$^2$, соответствующие фазам $\gamma$-$Ho_2S_3$, $Ho_3InS_6$, $HoInS_3$, $Ho_3In_5S_{12}$ и $\alpha$-твердым растворам на основе $\alpha$-$In_2S_3$.

Результаты РФА сплавов системы $Ho_2S_3$–$In_2S_3$ в виде штрихдиаграмм представлены на рис.4.8. Сравнение рентгенограмм $\gamma$-$Ho_2S_3$, $\alpha$-$In_2S_3$ и промежуточных сплавов дает состояние допустить образования соединений составов: $Ho_3InS_6$, $HoInS_3$ и $Ho_3In_5S_{12}$.

На основании совокупности полученных результатов построили диаграмму состояния системы $Ho_2S_3$–$In_2S_3$, представленной на рис.4.9.

Из Т–х диаграммы состояния видно, что система $Ho_2S_3$–$In_2S_3$

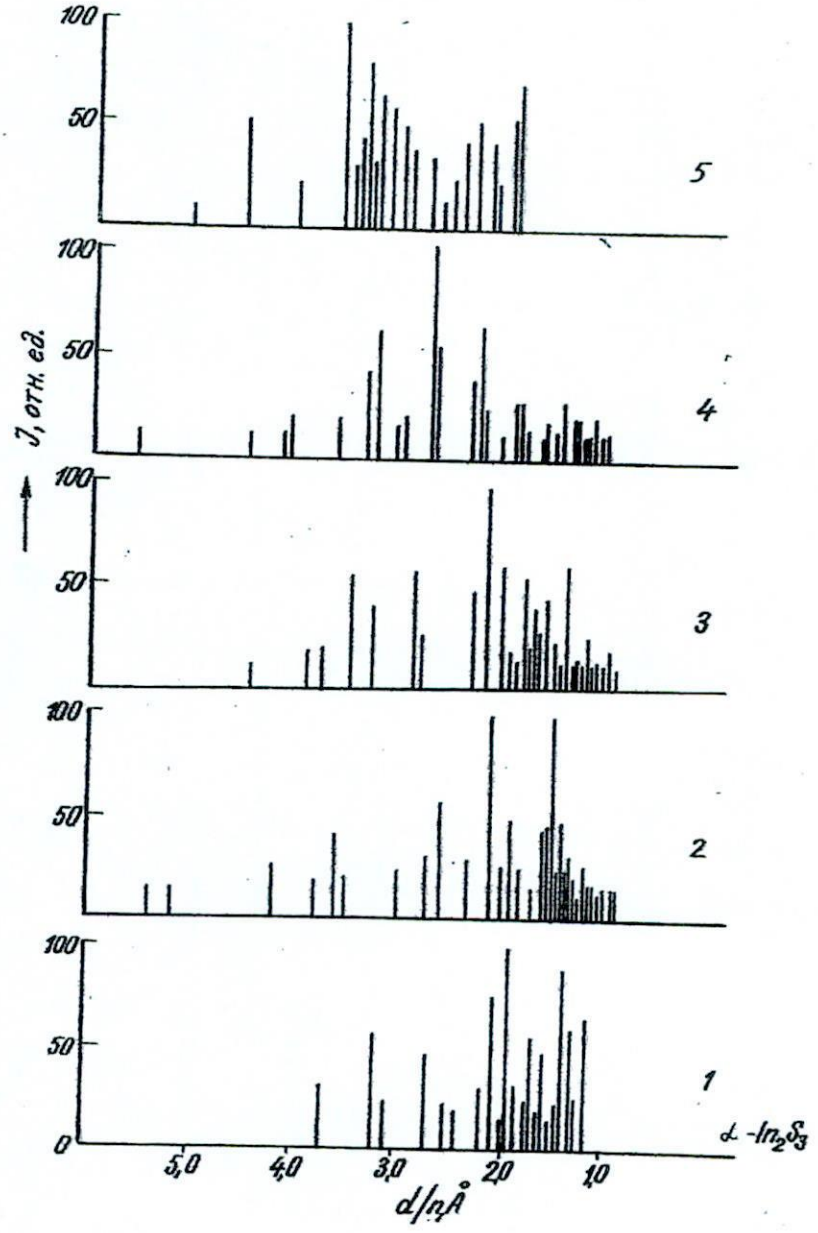



Рис. 4.8. Штрихдиаграммы сплавов системы $Ho_2S_3$-$In_2S_3$:
1- α-$In_2S_3$; 2- 62,5 мол.% $In_2S_3$; 3-50 мол.% $In_2S_3$;
4- 32 мол.% $In_2S_3$; 5- δ-$Ho_2S_3$.

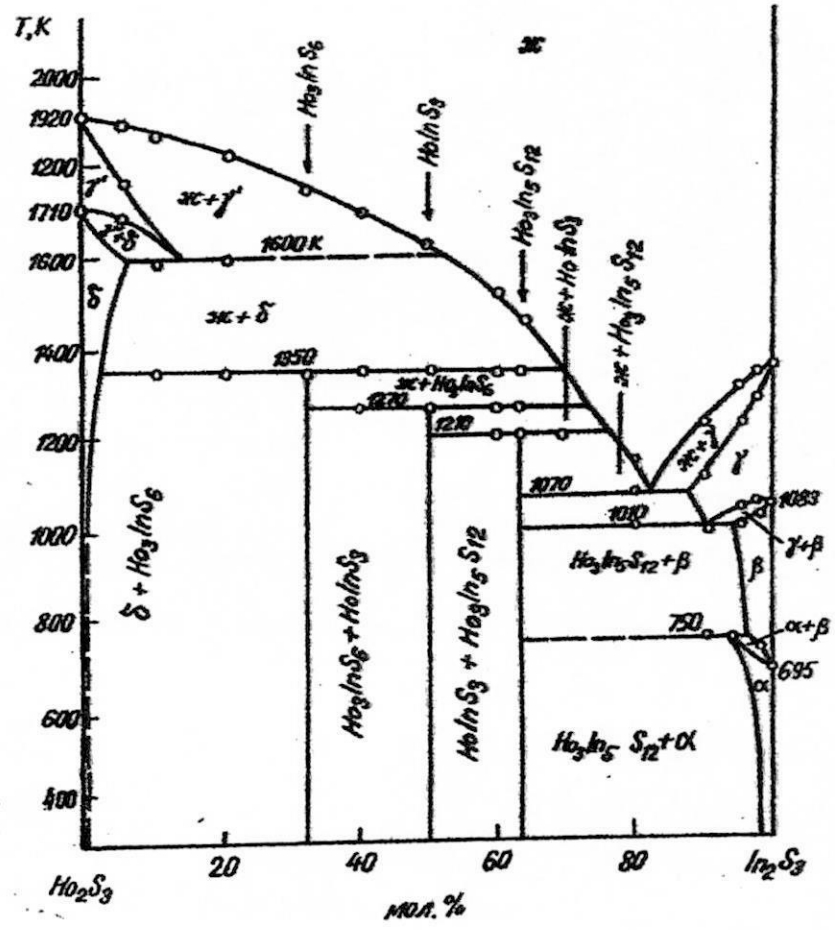



Рис. 4.9. Диаграмма состояния системы $Ho_2S_3$-$In_2S_3$.

является квазибинарным сечением тройной системы Ho–In–S . По разрезу обнаружили соединения составов $Ho_3InS_6$ , $HoInS_3$ и $Ho_3In_5S_{12}$ , образующихся по перитектическим реакциям:

$$ж + \delta\text{-}Ho_2S_3 \rightleftharpoons Ho_3InS_6$$

$$ж + Ho_3InS_6 \rightleftharpoons HoInS_3$$

$$ж + HoInS_3 \rightleftharpoons Ho_3In_5S_{12}$$

Температуры инконгруэнтного плавления соединений $Ho_3InS_6$ , $HoInS_3$ , $Ho_3In_5S_{12}$ составляют I350, I270 и I2I0 К соответственно.

Ликвидус системы состоит из ветвей первичной кристаллизации $\gamma'$ - и $\delta$ - $Ho_2S_3$ , $HoInS_3$ , $Ho_3InS_6$ , $Ho_3In_5S_{12}$ и $\gamma$ -$In_2S_3$. Эвтектика $Ho_3In_5S_{12}$ + $\gamma$-$In_2S_3$ , завершает кристаллизацию при составе I8 мол.% $Ho_2S_3$ и I070 К.

Соединение $In_2S_3$ имеет три модификации: $\alpha$-$In_2S_3$ , $\beta$ -$In_2S_3$ и $\gamma$-$In_2S_3$ . В области концентрации 82–98,5 мол.% $In_2S_3$ при охлаждении из жидкости выделяются первичные кристаллы твердого раствора на основе $\gamma$-$In_2S_3$ .

Добавление $Ho_2S_3$ к $In_2S_3$ уменьшает температуру перехода полиморфных превращений. Фаза $\gamma$-$In_2S_3$ взаимодействует с соединением $Ho_3In_5S_{12}$ по эвтектоидным реакциям при температуре I0I0 К. Переход $\beta$ -$In_2S_3$ в $\gamma$-$In_2S_3$ в присутствии $Ho_3In_5S_{12}$ происходит перитектоидно при 750 К. Присутствие тиоиндатов гольмия понижает температуру перехода $\gamma'$-$Ho_2S_3$ в $\delta$ -$Ho_2S_3$ на II0 К.

Области сосуществования твердых растворов $\alpha + \beta$ незначительны.

Области растворимости компонентов на основе $Ho_2S_3$ в твердом состоянии не исследованы. Учитывая неоднотипность кристалличе

ских структур, различие в характере химической связи, можно предположить, что растворимость в данном случае будет невелика. Рентгенографическим анализом охлажденных образцов не обнаружено искажений кристаллической решетки, связанных с образованием твердых растворов на основе сосуществующих в данной системе фаз $Ho_2S_3$, $Ho_3InS_6$, $HoInS_3$ и $Ho_3In_5S_{12}$.

Таким образом, впервые изучено химическое взаимодействие в системе $Ho_2S_3$-$In_2S_3$ и построена его Т-х диаграмма состояния. Установлено образование в системе трех тиоиндатов гольмия и ограниченной области твердых растворов на основе полуторного сульфида индия. Все обнаруженные тройные фазы плавятся инконгруэнтно. Прослежен характер полиморфных превращений $Ho_2S_3$ и $In_2S_3$ в тройных сплавах.

## 4.4. Физико-химические свойства фаз, обнаруженных по разрезам $Ho_2S_3$-$Ga_2S_3$ и $Ho_2S_3$-$In_2S_3$.

При изучении диаграммы состояний $Ho_2S_3$-$Ga_2S_3$ и $Ho_2S_3$-$In_2S_3$ установлены образования тиогаллатов и тиоиндатов гольмия составов $Ho_3GaS_6$, $HoGaS_3$, $Ho_6Ga_{10/3}S_{14}$, $Ho_3InS_6$, $Ho_3In_5S_{12}$. Все перечисленные соединения, кроме $Ho_6Ga_{10/3}S_{14}$ неустойчивы, т.е. плавятся с разложением, а перитектическая реакция образования их протекает при высокой температуре. Поэтому для выращивания монокристаллов этих соединений применяли метод химической транспортной реакции (ХТР) /190/. ХТР известен давно и применяется для получения кристаллов самых различных веществ. Его распространение связано с простотой технического оборудования, возможностью получения тугоплавких и разлагающихся соединений. ХТР также позволяет получать различные кристаллические модификации вещества. Метод обычно применяется

при использовании исходного вещества определенной степени чисто-
ты, в технологическом процессе одновременно с ростом кристалла
происходит очистка от примесей. Эти преимущества часто предопре-
деляют его использование.

В основе метода ХТР лежит гетерогенная химическая реакция,
суть которой - взаимодействие вещества (или компонентов) в твер-
дом или жидком состояниях по обратимой реакции с каким-либо газо-
образным продуктом. При этом образуются только газообразные сост-
вы, которые после переноса в другую часть контейнера при изменении
условий равновесия разлагаются с выделением (кристаллизацией)
исходного соединения.

Технологический процесс получения сульфидов $Ho_3Ca(In)S_6$,
$HoCaS_3$, $HoInS_3$, $Ho_3In_5S_{12}$ и $Ho_6Ca_{10/3}S_{12}$ разработан
для случая кварцевых контейнеров длиной 150-160 мм и диаметром
16-22 мм. Навеска вещества составляла 3-4 г., концентрация тран-
портера (иод) 4-5 мг/см$^3$. Меньшие концентрации иода малоэффектив-
ны, а большие приводят к увеличению числа сростков из-за большой
скорости переноса. Следует отметить, что эта методика приемлема
при использовании в качестве исходной навески заранее синтезиро-
ванного вещества. Мы на примере $Ho_3In_5S_{12}$ попытались подо-
брать условия транспорта совмещением реакции синтеза и роста мо-
нокристаллов в едином технологическом цикле. При этом в ампулу
загружались исходные элементы высокой степени чистоты в заданном
стехиометрическом соотношении и навеска переносчика. Для предо-
твращения потери иода при откачке ампула охлаждалась сухим
льдом.

Технологический процесс роста кристаллов $Ho_3CaS_6$,
$Ho_3InS_6$, $HoCaS_3$, $HoInS_3$, $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ и $Ho_3In_5S_I$
проводился в двухсекционных печах, позволяющих устанавливать и
поддерживать стабильно температуру источника ($T_I$) и кристаллиза-

тора ($T_2$). Наблюдения за процессом транспорта вещества из паровой фазы при взаимодействии иода с соединениями $Ho_3GaS_3$, $Ho_3InS_6$, $Ho_3In_5S_{12}$ или со смесьями $Ho_2S_3+Ga_2S_3(In_2S_3)$ или Ho+Ga(In) + S показали, что интенсивная реакция образования иодидов происходит при низких температурах. В частности, для $Ho_3InS_6$ значения температур равны 660, 500 и 450 К соответственно применяемым смесям. При этих температурах идет быстрое образование иодидов индия. Интенсивное взаимодействие иода с гольмием происходит при температуре 735 К. В случае загрузки смеси галлиевые соединения - иод взаимодействие последнего с галлием обнаружено при 365-480 К; при загрузке элементарных компонентов быстрое исчезновение паров иода во время его реакции с галлием наблюдается при ~ 523 К.

Судя по имеющимся данным, в случае индиевых и галлиевых соединений наиболее вероятны реакции:

$$2Ho + 3J_2 = 2HoJ_3 \; ; \qquad 2Ho + 3J_2 = 2HoJ_3 \; ;$$

$$2In + 3J_2 = 2InJ_3 \; ; \qquad 2Ga + 3J_2 = 2GaJ_3 \; ;$$

$$2S_{тв.} = S_2 \; ; \qquad 2S_{тв} = S_2 \; ;$$

$$3HoJ_3 + GaJ_3 + 3S_2 = Ho_3GaS_6 + 6J_2 ;$$

$$3HoJ_3 + 5InJ_3 + 6S_2 = Ho_3In_5S_{12} + 12J_2 ;$$

При высоких температурах возможно также образование монойодидов галлия и индия.

Согласно результатам опытов по получению тиогаллатов и тиоиндатов гольмия установлены оптимальные температурные режимы для газотранспортной реакции ( табл.4.I ).

Таким образом, на основании приведенных многократных опытов определен оптимальный технологический режим роста кристаллов тиогаллатов и тиоиндатов гольмия.

Монокристаллы из области твердых растворов $(GaS)_{1-x}(HoS)_x$,

Таблица 4.I

Условия роста кристаллов тиогаллатов и тиоиндатов гольмия

| Соединение | $T_1$, К | $T_2$, К | Кол-во транспортера, $C_{T_2}$, г/см³ | Время роста, час. | Размер кристаллов (мм) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ho_3Ga\,S_6$ | II00 | I000 | 4,5 | 96 | 0,6x0,2x4 |
| $Ho_3In\,S_6$ | II00 | I000 | 5,0 | II0 | I x 0,4x0,8 |
| $Ho_6Ga_{I0/3}\,S_{I4}$ | II50 | I020 | 4,0 | I20 | 0,75x0,4x0,5 |
| $HoIn\,S_3$ | I050 | 960 | 5,0 | 80 | 0,6x0,4x0,2 |
| $Ho_3In_5\,S_{I2}$ | 950 | 650 | 5,0 | I40 | 0,5x0,7x0,2 |
| $(Ga\,S)_{1-x}(Ho\,S)_x$ x=0,005; 0,00I 0,05 | I250-I270 | 760 | - | - | 4,0x2,0 |
| $(Ga\,S)_{1-x}Ho_x$ x=0,005; 0,0I; 0,2 | I260 | 780 | - | - | 3,5x2,0 |

и $(Ga\,S)_{1-x}Ho_x$ выращены по методу направленной кристаллизации (метод Бриджмена-Стокбаргера). Режимы роста описаны в табл.4.I .

Состав выращенных кристаллов контролировали химическим анализом.

Навеску (0,22 г.) монокристалла $Ho_3In_5\,S_{12}$ в химическом стакане емкостью $0{,}2\cdot10^{-3}$ м³ растворяли обработкой 5 мл.конц. $HNO_3$ . Для полного растворения монокристалла к раствору при-

бавляли еще I мл.конц. $HClO_4$ и выпаривали на водяной бане до образования влажных солей. Осадок растворяли в дистиллированной воде и в мерной колбе объем доводили до I00 мл.Из этого раствора брали по 25 мл.и перенесли в химический стакан.К раствору добавляли по 5 мл.конц.$HClO_4$, разбавляли дистиллированной водой до I50 мл. Растворы нагревали на водяной бане при 330 К и к ним добавляли по 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Растворы оставляли на водяной бане I2 ч., затем осадок отфильтровывали промыванием 2%-ным раствором щавелевой кислоты, подкисленный $HClO_4$ до pH 0,5 . Осадок прокаливали при 970 К и взвешивали в виде $Ho_2O_3$ /I9I/.

Фильтрат от осаждения гольмия щавелевой кислотой выпаривали примерно до I00 мл. Раствор нагревали до 368-370 К и $SO_4^{-2}$-ион осаждали нагреванием до 368-370 К 5%-ным раствором $BaCl_2$ . Осадок промывали и прокаливали при 870-I070 К и взвешивали в виде $BaSO_4$ /I9I/.

Фильтрат после осаждения $SO_4^{-2}$- ионов в виде $BaSO_4$ выпаривали досуха. Сухой осадок при нагревании растворяли в 0,5 Н $HNO_3$ . Индий в этом растворе осаждали в виде $In(OH)_3$ - осаждением его из горячего раствора I0%-ным $NH_4OH$ . Осадок промывали, прокаливали при 970 К и взвешивали в виде $In_2O_3$ /I9I/ (табл.4.2).

Таблица 4.2

Результаты химического анализа монокристаллов $Ho_3InS_6$ и $Ho_3In_5S_{I2}$.

| Соединение | Содержание компонентов, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | теоретическое | | | экспериментальное | | |
| | In | Ho | S | In | Ho | S |
| $Ho_3InS_6$ | 0,I432 | 0,6I7I | 0,2397 | 0,I430 | 0,6I69 | 0,2390 |
| | 0,I432 | 0,6I72 | 0,2397 | 0,I43I | 0,6I70 | 0,2397 |
| | 0,I432 | 0,6I70 | 0,2397 | 0,I430 | 0,6I7I | 0,2395 |

Продолжение табл.4.2.

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ho_3In_5S_{12}$ | 0,3949 | 0,3404 | 0,2646 | 0,3947 | 0,3403 | 0,2649 |
| | 0,3948 | 0,3404 | 0,2647 | 0,3948 | 0,3403 | 0,2648 |
| | 0,3948 | 0,3402 | 0,2649 | 0,3948 | 0,3402 | 0,2649 |

На основании химического анализа вывели простейшую формулу монокристалла, отвечающего $Ho_3In_5S_{12}$.

Рентгеноструктурное исследование показало, что $Ho_3CaS_6$ изоструктурно соединению $Er_3CaS_6$ /179/ и кристаллизуется в ромбической сингонии в пространственной группе $Cmc2_1$ (табл.4.3).

Таблица 4.3

Кристаллические характеристики тиогаллатов и -индатов гольмия

| Соединение | Сингония | Периоды решетки, Å | | | Z | V, Å$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | a | в | c | | |
| $Ho_3CaS_6$ | ромб. | 10,40 | 13,20 | 6,44 | 4 | 884,08 |
| $HoCaS_3$ | ромб. | 6,84 | 9,92 | 3,08 | 2 | 208,98 |
| $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ | гексаг. | 9,62 | – | 6,04 | | 558,97 |
| $Ho_3InS_6$ | ромб. | 16,80 | 13,76 | 3,92 | 4 | 906,18 |
| $HoInS_3$ | ромб. | 3,50 | 11,42 | 19,78 | 8 | 790,61 |
| $Ho_3In_5S_{12}$ | монокл. | 10,90 | 21,18 | 3,80 | 2 | 877,28 |
| | | | | $\beta = 95,7^0$ | | |

В структуре $Ho_3Ca\,S_6$ атомы серы образуют гофрированные слои перпендикулярно оси $z$, между которыми расположены остальные атомы. Атом Ca окружен четырьмя атомами серы по тетраэдру. Атомы гольмия координированы семью атомами серы.

$Ho_6Ca_{IO/3}\,S_{I4}$ изоструктурно соединению $Ce_6AI_{IO/3}\,S_{I4}$ /I6I/ и кристаллизуется в гексагональной сингонии (табл.4.3).

Важное значение имеет определение устойчивости полученных полупроводниковых веществ к различным реагентам, так как она позволяет установить методы хранения и возможности применения данных веществ в различных условиях. Было исследовано поведение упомянутых соединений, в частности, $Ho_3Ca\,S_6$, $Ho_3InS_6$, $Ho_6Ca_{IO/3}\,S_{I4}$, $HoIn\,S_3$, $HoCa\,S_3$ и $Ho_3In_5\,S_{I2}$ в кислотах, щелочах и воде при комнатной температуре, а также их устойчивость при длительном хранении на воздухе.

Установлено, что рассматриваемые соединения не растворяются в воде даже при длительном кипении. Они растворяются медленно при 300 К и бурно при нагревании в разбавленных минеральных кислотах, за исключением $Ho_3In\,S_6$, которое растворяется слабо даже в концентрированной $HNO_3$. Под действием минеральных кислот выделяется сероводород:

$$Ho_3Ca\,S_6 + I2HCI = 3HoCI_3 + CaCI_3 + 6H_2S\uparrow$$

$$HoIn\,S_3 + 6HNO_3 = Ho(NO_3)_3 + In(NO_3)_3 + 3H_2S\uparrow$$

При действии щелочей растворение происходит выпадением гидроокисей. Указанные тройные соединения при длительном хранении в сухом и влажном воздухе остаются без изменений.

# Г Л А В А У

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$, $(In_2Te_3)_{1-x}(HoTe)_x$, $(CaS)_{1-x}(Ho)_x$, $(CaS)_{1-x}(HoS)_x$

### 5.1. Термоэлектрические свойства твердого раствора $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$.

Исследование термоэлектрических свойств теллурида индия представляет научный интерес, что связано как со слоистой структурой, имеющей сильную анизотропию физических свойств, а также практический, так как в соединениях и на его основе твердых растворов возможно создание эффективных материалов для термоэлектрических преобразователей.

Система HoTe-InTe , в которой основным компонентом является теллурид индия исследуется впервые.

Перед настоящими исследованиями были поставлены следующие задачи:

- выяснить влияние HoTe на термоэлектрические свойства теллурида индия;
- выяснить перспективность твердого раствора в качестве материалов для термоэлектрических преобразователей.

Согласно результатам физико-химического анализа системы HoTe-InTe (см.рис.3.3), растворимость HoTe в теллуриде индия не превышает 1,5 мол.% при 300 К. Исследовались термоэлектрические свойства, электропроводность ( $\sigma$ ), коэффициент термо-э.д.с. ( $\alpha$ ), общая теплопроводность ( $\lambda$ ) и коэффициент Холла ( $R_x$ ) и вычислялись Холловская подвижность ( $U$ ) и концентрация носителей тока ( n ).

Учитывая вышеизложенное в работе изучили термоэлектрические

параметры твердых растворов как вдоль, так и перпендикулярно кристаллографической оси "с".

На рис.5.I приведены концентрационные зависимости коэффициентов термо-э.д.с. и Холла при комнатной температуре.

Из рис.5.I видно, что коэффициент термо-э.д.с. с увеличением содержания HoTe в сплавах 99,9 мол.% InTe - 0,I мол.% He достигает значения ~ I65 мкВ/град.

Коэффициент Холла, как и коэффициент термо-э.д.с. в исследуемых твердых растворах растет. Так $R_x$ для теллурида индия составляет 0,I5 $см^3$/кул, а для сплава 99,9 мол.% InTe- 0,I мол HoTe -0,47 $см^3$/кул; т.е. в три раза выше. При этом электропроводность возрастает более чем в два раза, в то же время концентрация носителей тока, вычисленная из коэффициента Холла, убывает три раза ( рис.5.2 ).

Подвижность носителей тока, определяемая по формуле $U = R_x\sigma$ , аналогично электропроводности и коэффициенту термо-э.д.с. растет непрерывно с ростом содержания растворяемого компонента HoTe ( рис.5.3 ).

Общая теплопроводность в зависимости от состава HoTe в сплавах уменьшается (рис.5.4).

Таким образом, из приведенного анализа следует, что рост содержания HoTe в теллуриде индия приводит к значительному изменению термоэлектрических параметров (параллельно кристаллографической оси "с") даже при комнатной температуре.

При исследовании температурной зависимости термоэлектрических параметров и эффекта Холла твердых растворов $(InTe)_{I-x}$ - $(HoTe)_x$ основное внимание уделили тем сплавам, которые интересны с практической точки зрения. Поэтому изучили температурные зависимости теплопроводности и эффект Холла как для теллурида

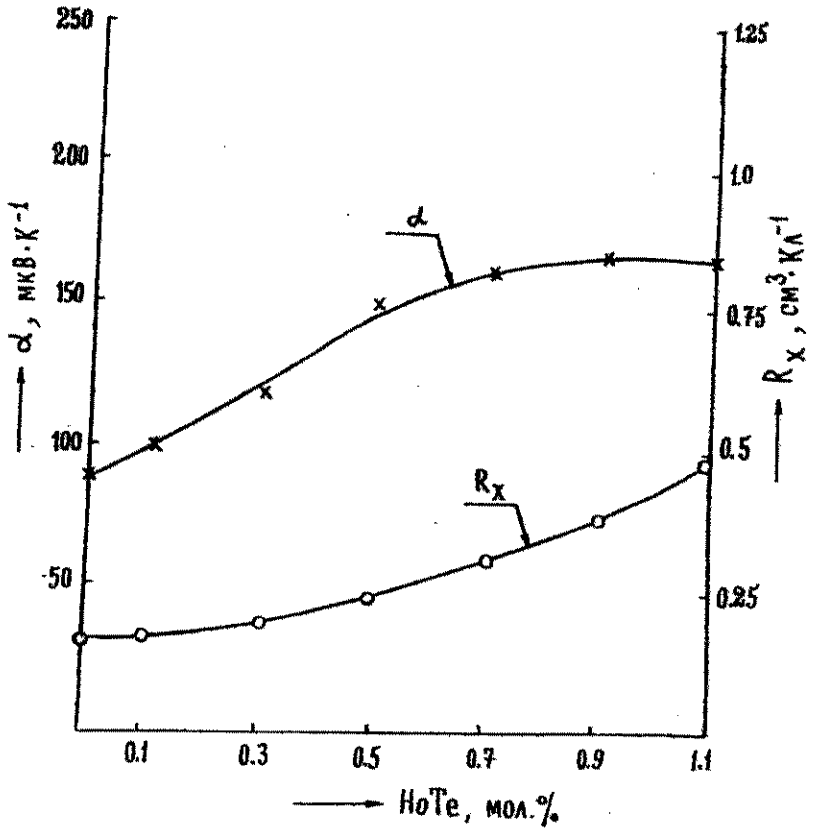



Рис.5.I. Зависимости коэффициента термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) и коэффициента Холла ( $R_X$ ) от состава для твердого раствора $(InTe)_{1-x}$ $(HoTe)_x$ при 300 К (параллельно оси "с").

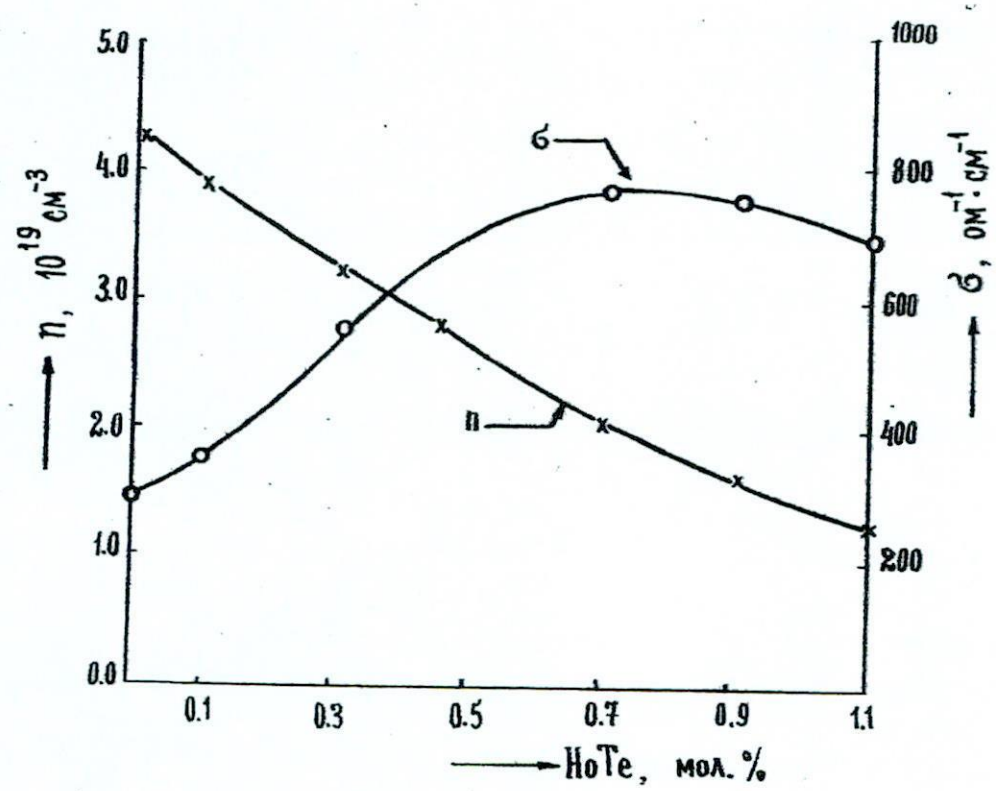



Рис.5.2. Зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) и концентрации носителей тока ( n ) от состава для твердых растворов $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$ при 300 К (параллельно оси "с").

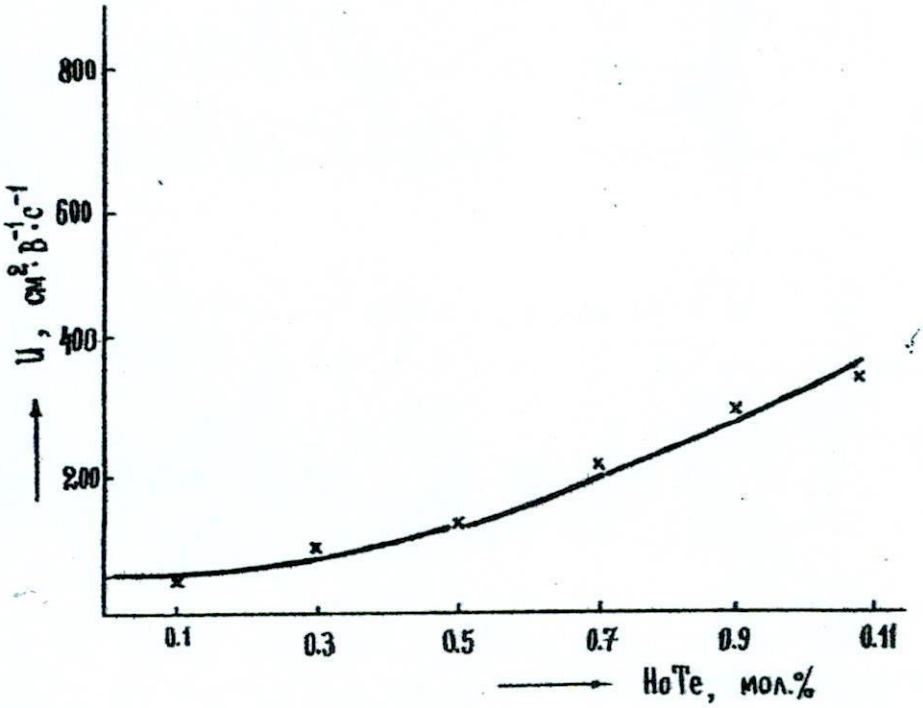



Рис.5.3. Зависимость Холловской подвижности носителей тока от состава для твердого раствора $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$ при 300°К (параллельно оси "с").

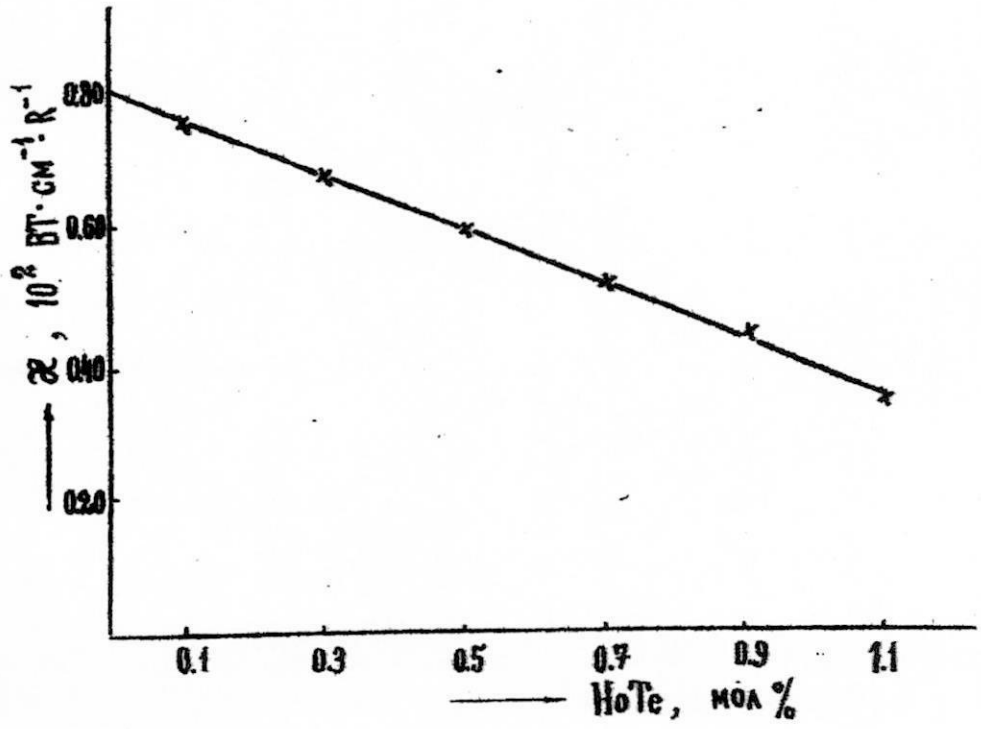



Рис.5.4. Зависимость общей теплопроводности ( $\chi$ ) от состава для твердого раствора $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$ при 300 К. (параллельно оси "с").

индия (параллельно кристаллографической оси), 99,7 мол.% InTe – 0,3 мол.% HoTe , так и для состава 99,5 мол.% InTe – 0,5 мол.% HoTe и 98,9 мол.% InTe – I,I мол.% HoTe .

Как видно из рис.5.5 , для указанных твердых растворов и теллурида индия ход температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. в интервале от 77 до ~300 К идентичен, а выше – для твердого раствора круче. В интервале 77 ÷ 300 К коэффициент термо-э.д.с. для теллурида индия составляет от ~40 до 90 мкВ/град., для сплава же 99,5 мол.% InTe – 0,5 мол.% HoTe от ~ 60 до I50 мкВ/град., а выше ( 300 ÷ 670 К) от 90 до I20 и от I50 до 360 мкВ/град., соответственно. При этом наблюдается непрерывный рост максимального значения $\alpha$ (T) и минимального $\sigma$ (T) при увеличении процентного содержания HoTe в InTe и смещение максимума в сторону более высоких температур, что по-видимому, связано с изменением общей концентрации носителей тока (рис.5.6).

Как показали исследования, характер изменения электропроводности твердых растворов в зависимости от температурных областей и концентрации HoTe в отличие от монотеллурида индия стремится к линейному ( рис.5.5 ).

Результаты исследования коэффициентов термо-э.д.с. и электропроводности показывают, что в системе HoTe-InTe термоэлектрически более эффективными могут быть сплавы состава 99,5 мол.% InTe – 0,5 мол.% HoTe в связи с чем представляет интерес измерение теплопроводности этого состава сплава с целью определения температурного интервала максимальной эффективности параметра $\alpha$ для данного материала.

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности теллурида индия и сплава 99,5 мол.% InTe – 0,5 мол.% HoTe представлены на рис.5.7 . Исследования теплопроводности производились

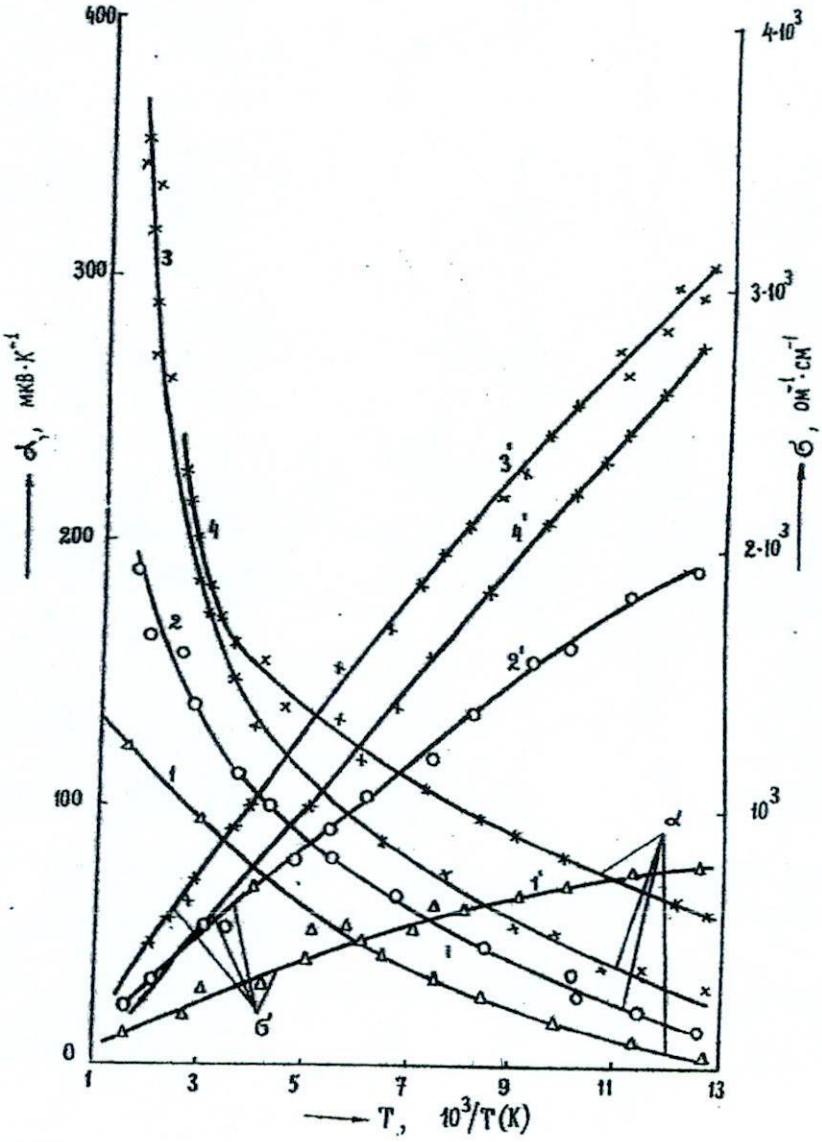



Рис.5.5. Температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. ( $\alpha$ ), электропроводности ( $\sigma$ ) теллурида индия (I) и твердого раствора $(InTe)_{I-x}(HoTe)_x$
2-X=0,3; 3-X=0,5; 4-X=0,I
I,2,3,4-кривые $\alpha$ (T),
I , 2 , 3 , 4 - кривые $\sigma$ (T).

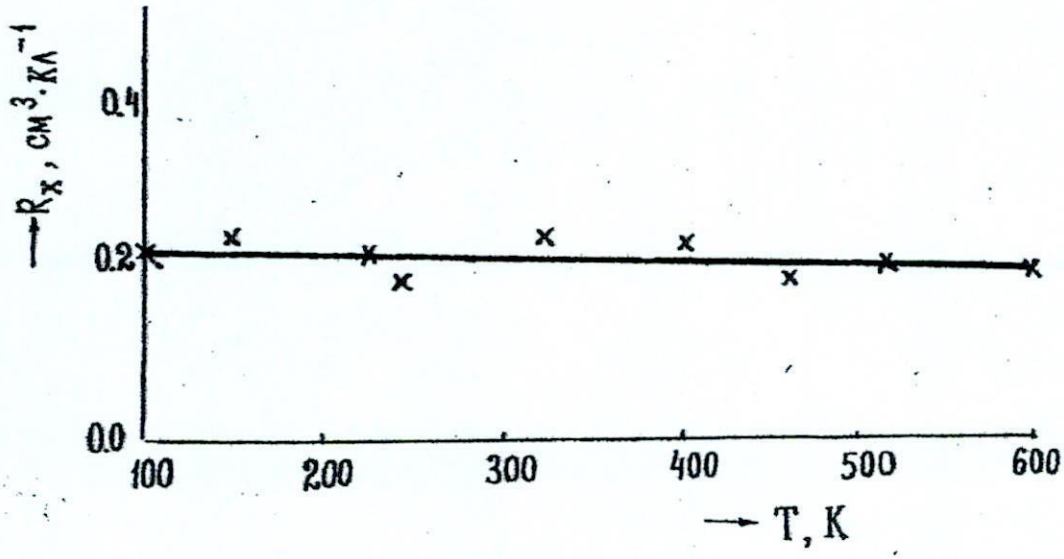



Рис.5.6. Зависимость коэффициента Холла ( $R_x$ ) от температуры для твердых растворов $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$ x=0,5 ( параллельно оси "c" ).

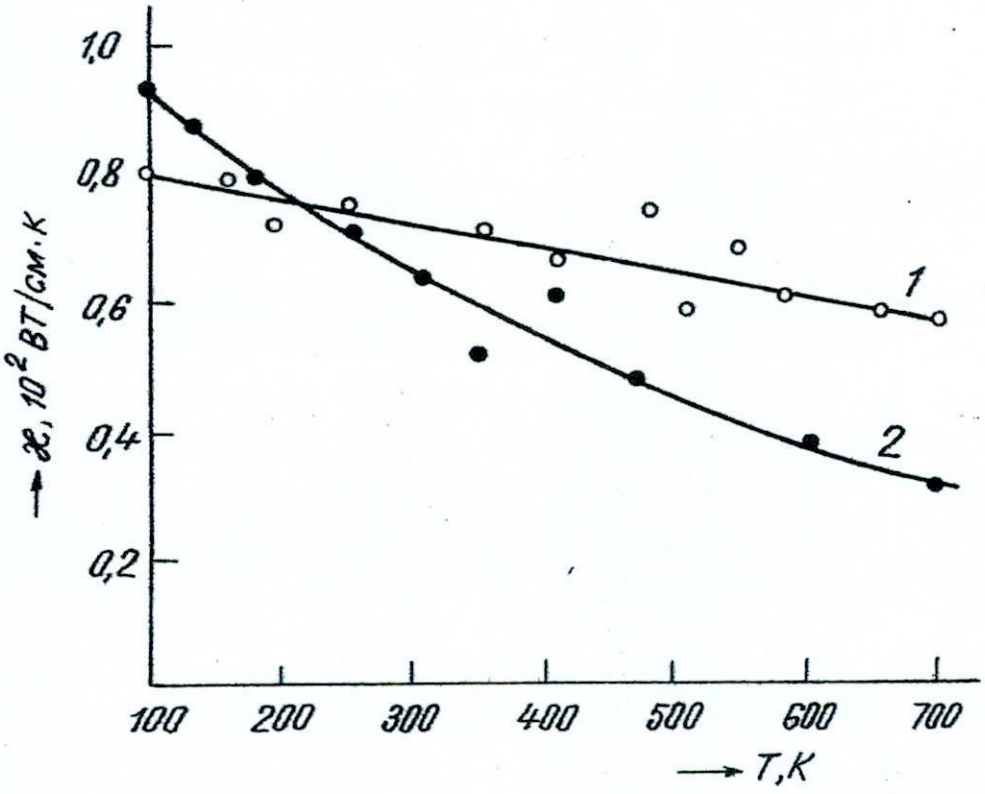



Рис.5.7. Зависимости общей теплопроводности ( $\varkappa$ ) от температуры для теллурида индия (I) и твердых растворов $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$ 2-x=0.5 (параллельно оси "c").

в стационарном режиме как в прямом, так и в обратном температурном ходе. Воспроизводимость полученных данных находится в пределах расчетных погрешностей измерений. Из рис.5.7 видно, что для теллурида индия в интервале температур 70÷700 К теплопроводность практически линейно изменяется с температурой, что хорошо согласуется с результатами в /I92/. Теплопроводность сплава 99,5 мол.% InTe - 0,5 мол.% HoTe по сравнению с теллуридом индия резко уменьшается с ростом температуры.

Следует отметить, что результаты измерения теплопроводности не могут претендовать на высокую точность, так как в случае теллурида индия /I93/, как и сплава 99,5 мол.% InTe - 0,5 мол.% HoTe , в некоторых областях температур наблюдаются аномалии.

На основе температурной зависимости электропроводности, термо-э.д.с. и теплопроводности (параллельно кристаллографической оси "с") вычислены значения термоэлектрической эффективности $Z$ ( $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$ ) для сплава 99,5 мол.% InTe - 0,5 мол.% HoTe в интервале температур I00 ÷ 700 К ( рис.5.8 ).

Параметр $Z$ для указанного состава с ростом температуры увеличивается, достигая максимального значения $Z \simeq 2 \cdot 10^{-4}$ $К^{-I}$ при 700 К, в то время как для теллурида индия (параллельно оси "с") при той же температуре $Z \simeq 0{,}02 \cdot 10^{-4}$ $К^{-I}$.

Таким образом, обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод о перспективности сплава 99,5 мол.% InTe - 0,5 мол.% HoTe в качестве материала для термоэлектрических преобразователей.

На рис.5.9 представлены температурные зависимости коэффициентов термо-э.д.с. и электропроводности в направлении перпендикулярном кристаллографической оси "с" как для теллурида индия, так и для твердого раствора 99,5 мол.% InTe - 0,5 мол.% HoTe в интервале температур I00 ÷ 700 К.

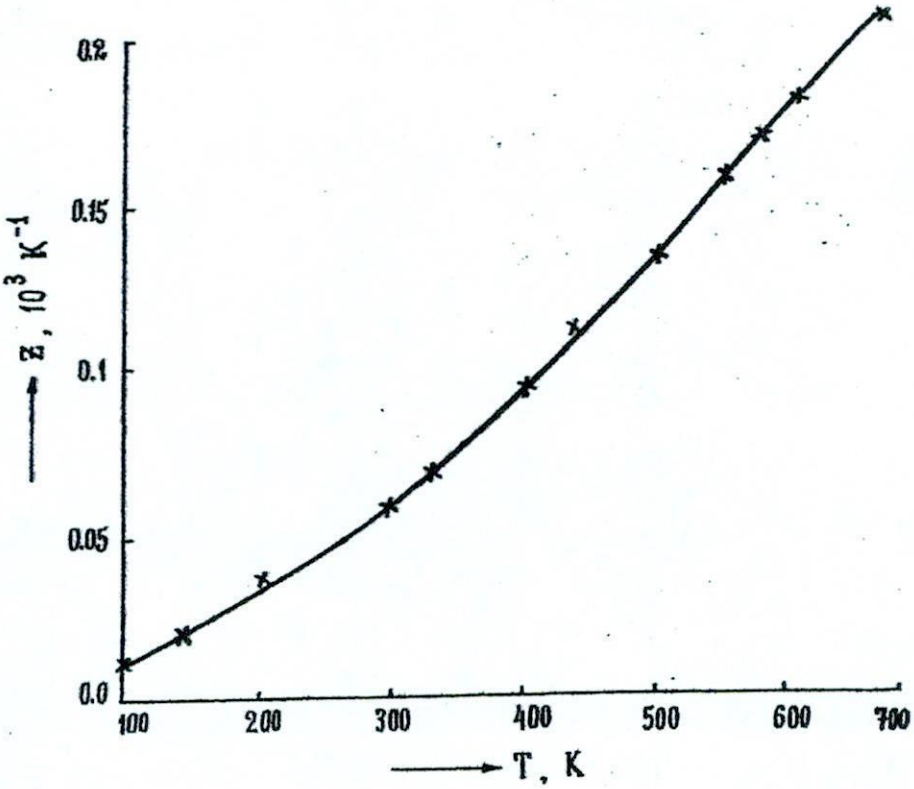



Рис.5.8. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности твердого раствора 99,5 мол.% InTe – 0,5 мол.% HoTe (параллельно оси "c").

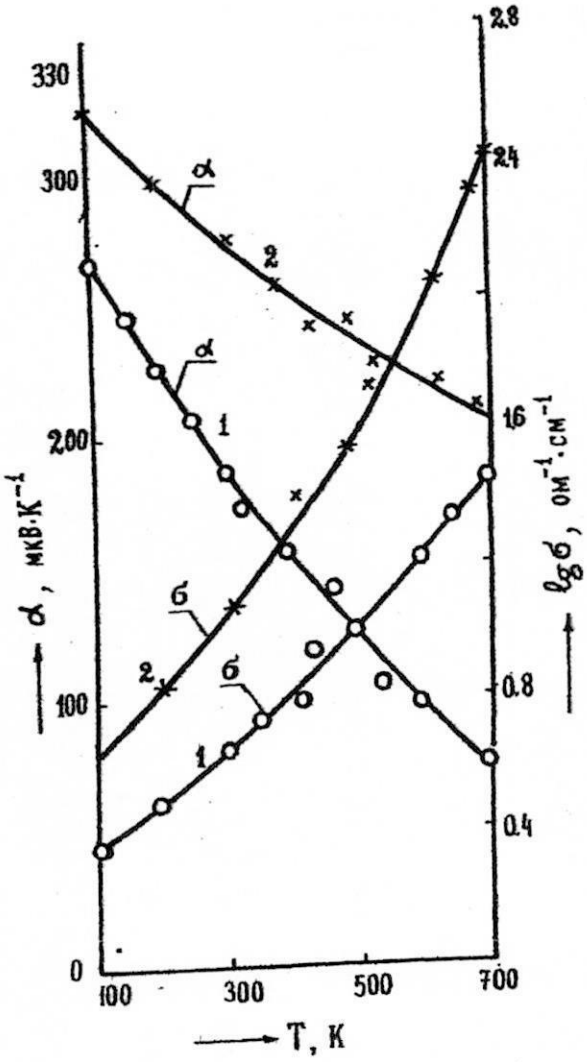



Рис.5.9. Температурная зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) и термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) теллурида индия (I) и сплава 99,5 мол.% InTe-0,5 мол.% HoTe (2) (перпендикулярно оси "c").

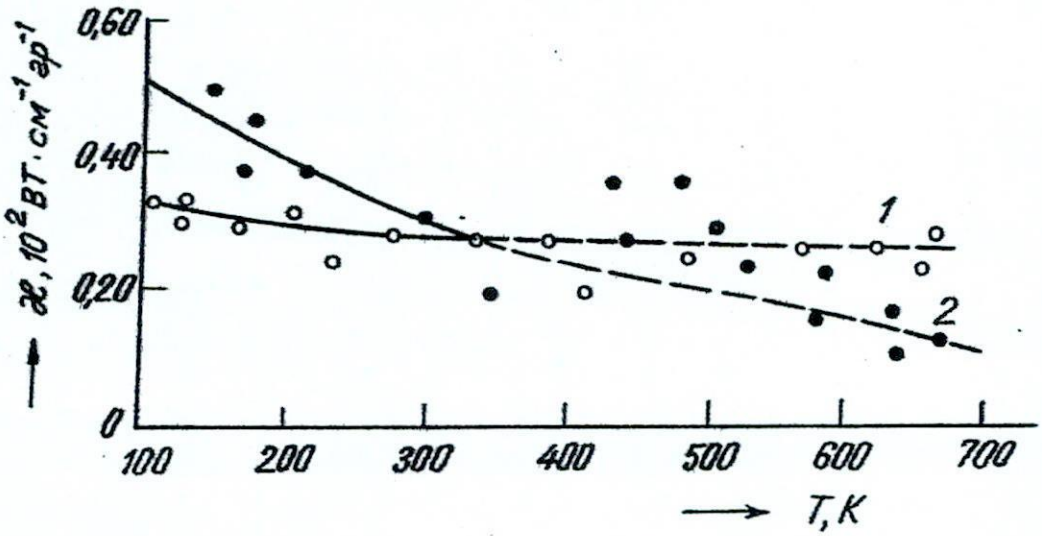



Рис.5.10. Зависимости общей теплопроводности от температуры для теллурида индия (I) и состава твердых растворов $(InTe)_{1-x}(HoTe)_x$ 2-x=0,5 (перпендикулярно оси "c").

Из сравнения параметров $\alpha$ и $\sigma$ указанных сплавов видно, что электропроводность с ростом температуры растет, причем чем ниже температура, тем сильнее рост этого параметра.

Термо-э.д.с. с температурой уменьшается, что может быть связано с ростом концентрации носителей заряда.

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности (перпендикулярно кристаллографической оси "с") теллурида индия и состава 99,5 мол.% InTe - 0,5 мол.% HoTe представлены на рис.5.10 , из которого видно, что в интервале температур 100 ÷ 700 К наблюдается линейное уменьшение для InTe , а сильное уменьшение наблюдается для состава 99,5 мол.% InTe - 0,5 мол.% HoTe .

На основе термоэлектрических характеристик ( $\alpha$ , $\sigma$ и $\chi$ ) определена термоэлектрическая эффективность (перпендикулярно кристаллографической оси "с"), максимум которой достигается при температуре 700 К и составляет $Z = 3 \cdot 10^{-4}$ $K^{-1}$ .

Подытоживая вышесказанное, можно сделать вывод о том, что слоистая структура теллурида индия, имеющая сильную анизотропию термоэлектрических свойств, позволяет при введении в нее теллурида гольмия получить высокоэффективный термоэлектрический материал с анизотропными свойствами и наилучшими параметрами, которое могло бы успешно использоваться в термоэлектрических преобразователях.

## 5.2. Электрические свойства твердого раствора $(In_2Te_3)_{1-x}(HoTe)_x$

В настоящем разделе приводятся результаты электрических свойств как монокристаллической $\alpha$-$In_2Te_3$, так и твердых растворов 99,7 мол.% $In_2Te_3$ - 0,3 мол.% HoTe и 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe, с целью сопоставления их параметров и выяснения роли влияния теллурида гольмия на электрические свойства $\alpha$-$In_2Te_3$.

Были, в частности, исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ), температурные зависимости коэффициентов электропроводности $\sigma$ (T), термо-э.д.с. $\alpha$(T), Холла $R$(T) и теплопроводности $\varkappa$ (T) в интервале температур 77 ÷ 800 К.

На рис.5.II представлены (в двойном логарифмическом масштабе) темновые вольтамперные характеристики (ВАХ) для структур In-$In_2Te_3$-In при различных температурах и значениях напряжений электрических полей. При температуре 77 К наблюдаются два участка, из которых на первом участке выполняется закон Ома ( $J \sim U$ ), вслед за омическим участком следует переход к квадратичной зависимости тока от напряжения ( $J \sim U^2$ ). С увеличением температуры наблюдается уменьшение второго участка.

В вольтамперной характеристике твердого раствора 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe ( рис.5.I2 ) по сравнению с $In_2Te_3$ наблюдается резкая зависимость тока от напряженности электрического поля и ВАХ состоят из трех частей: участка, где выполняется закон Ома ( $J \sim U$ ), квадратичного ( $J \sim U^2$ ), а затем кубического участков ( $J \sim U^3$ ).

На рис.5.I3 показана зависимость коэффициента Холла ( $R$ ) от температуры для $\alpha$-$In_2Te_3$ стехиометрического состава и твер.

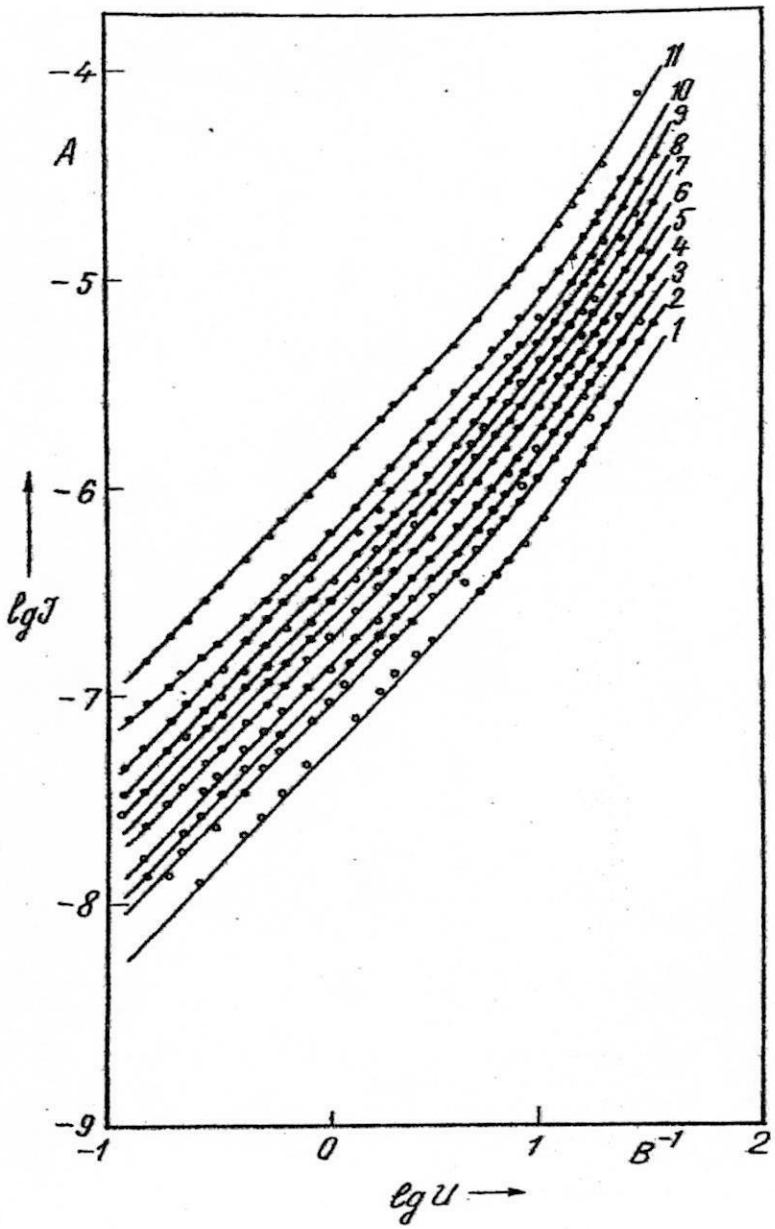



Рис.5.II. Темновые ВАХ монокристаллов $\alpha$ -$In_2Te_3$ при различных температурах (T,K):
I-77; 2-II0; 3-I35; 4-I57; 5-I78; 6-I95; 7-2I5; 8-230;
9-247; I0-270; II-307.

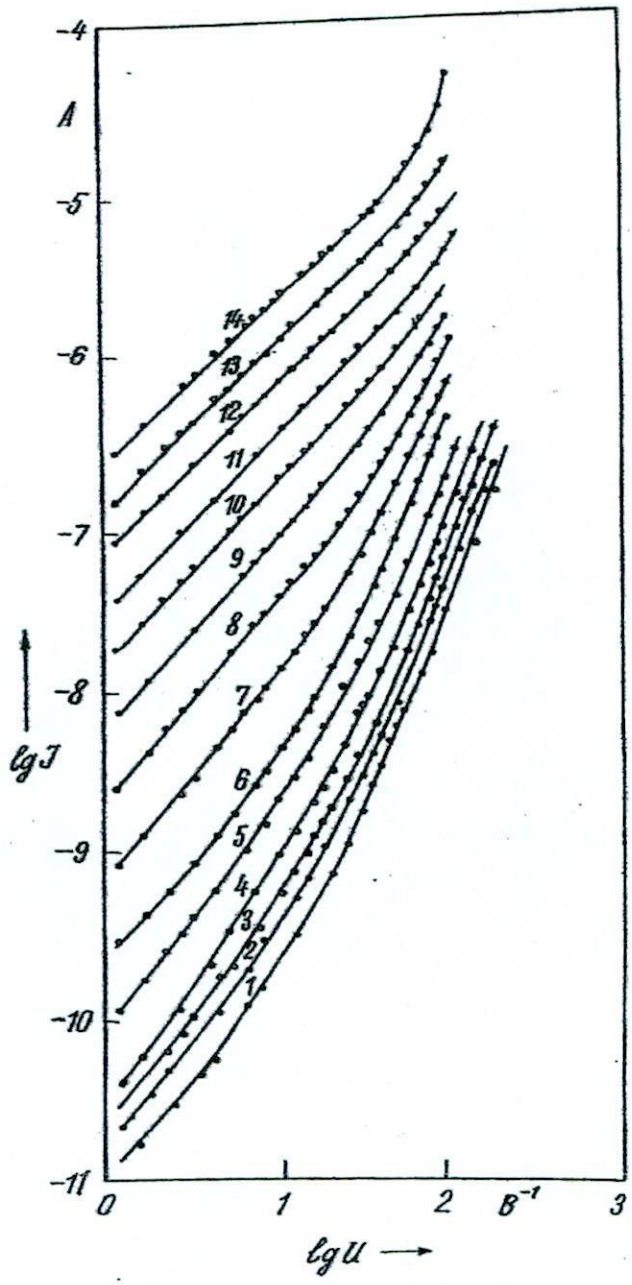



Рис.5.I2. Темновые ВАХ монокристалла твердого раствора $(In_2Te_3)_{I-x}(HoTe)_x$ x=0,5 при различных температурах (T,K):
I-77; 2-I06; 3-I3I; 4-I54; 5-I74; 6-I94,5; 7-2I0; 8-225,5; 9-240,5; I0-255; II-270; I2-282,75; I3-285; I4-307,75 .

дых растворов 99,7 мол.% $In_2Te_3$ - 0,3 мол.% HoTe и 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe . Знак коэффициента $R$ отрицателен, что соответствует электронной проводимости. Как для $\alpha$ -$In_2Te_3$ , так и для указанных твердых растворов с увеличением температуры коэффициент Холла уменьшается, но для твердых растворов максимум $R$ (T) смещается в сторону более высоких температур.

На этом же рисунке показано как с температурой изменяются электропроводность ( $\sigma$ ) и величина произведения $|R|\sigma$ . Электропроводность указанных твердых растворов с увеличением температуры растет сильнее, чем $\alpha$ -$In_2Te_3$ . В интервале 200-673 К наблюдается собственная проводимость. Наклон прямой $lg\sigma = f(\frac{1}{T})$ как для $In_2Te_3$ , так и для твердых растворов 99,7 мол.% $In_2Te_3$ - 0,3 мол.% HoTe и 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe не изменяется вплоть до температуры плавления 940 К.

Следует отметить, что при проведении измерения в атмосфере кислорода температуры 520-670 К, как наблюдали авторы /38/ для $\alpha$ -$In_2Te_3$ на поверхности образцов (в результате окисления или потери теллура) образуются тонкие, хорошо проводящие слои, шунтирующие образцы, происходят необратимые изменения электрических свойств, в результате чего сильно искажаются зависимости электропроводности и коэффициента Холла от температуры. После удаления поверхностного слоя шлифовкой или травлением, как правило, исходные свойства полностью восстанавливаются (в атмосфере чистого аргона или водорода); образцы $\alpha$ -$In_2Te_3$ и твердых растворов, не изменяют своих свойств вплоть до температуры плавления.

Эффективная подвижность ( $|R|\sigma$ ) ( рис.5.13 ) пропорциональна в области собственной проводимости разности Холловских под-

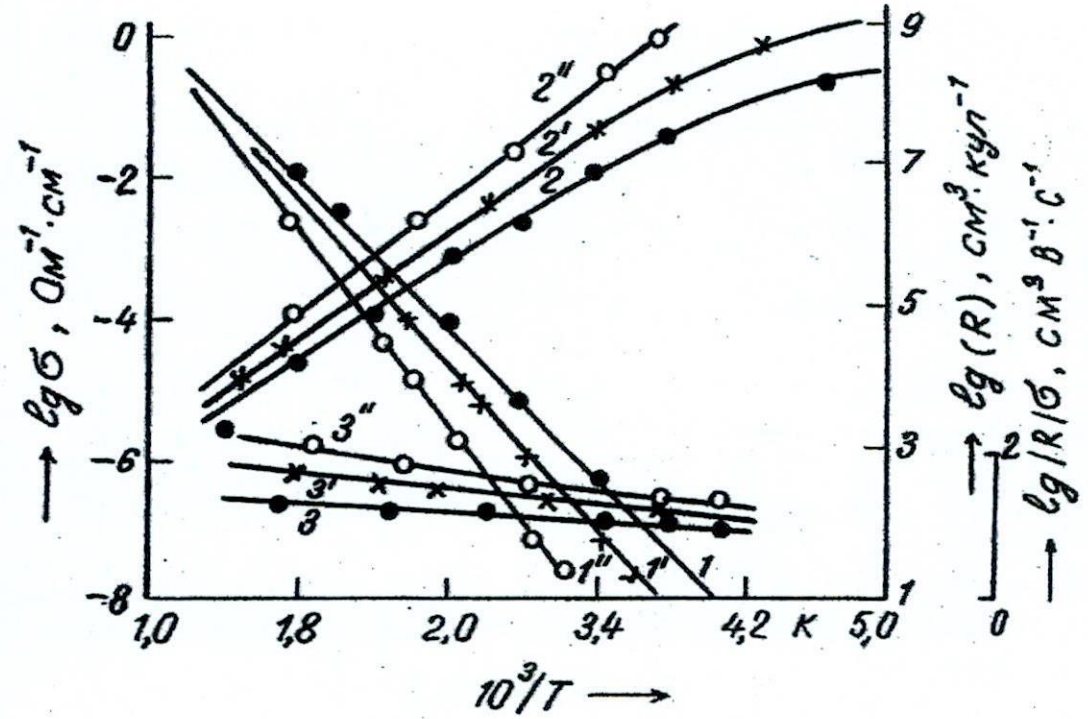



Рис.5.I3. Зависимость электропроводности ( $lg\sigma$ ), коэффициента Холла ($lg|R|$) и эффективной подвижности ($lg|R|\sigma$) от температуры для $\alpha$ -$In_2Te_3$ и твердых растворов на его основе.

I,2,3-кривые $lg\sigma$ , $lg|R|$ , $lg|R|\sigma$ для $\alpha$ -$In_2Te_3$ соответственно,

$I^{I}$, $2^{I}$, $3^{I}$-кривые $lg\sigma$ , $lg|R|$ , $lg|R|\sigma$ для твердого раствора 99,7 мол.% $In_2Te_3$ - 0,3 мол.% HoTe , соответственно.

$I^{II}$, $2^{II}$ , $3^{II}$-кривые $lg\sigma$ , $lg|R|$ , $lg|R|\sigma$ для твердого раствора 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe , соответственно.

вижностей носителей тока $U_n - U_p = -\frac{8}{3n} R\sigma$ /38/. Обращает внимание независимость этой величины от температуры для $\alpha$-$In_2Te_3$ во всей области собственной проводимости, а для твердых растворов с увеличением температуры величина $|R|\sigma$ растет.

Зависимость коэффициента термо-э.д.с. монокристаллического $\alpha$-$In_2Te_3$ и твердых растворов 99,7 мол.% $In_2Te_3$ -0,3 мол.% HoTe и 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe от температуры приведена на рис.5.I4 . С ростом температуры коэффициенты термо-э.д.с. указанных сплавов, сохраняя знак, соответствующий электронной проводимости, сильно уменьшаются. При этом значение $\alpha(T)$ для твердых растворов больше, чем для $\alpha$-$In_2Te_3$ и с увеличением содержания теллурида гольмия в $In_2Te_3$ максимум $\alpha(T)$ как в случае для $R(T)$, смещается в сторону высоких температур.

Как известно, величина теплопроводности очень чувствительна к всевозможным искажениям кристаллической решетки, поэтому было интересно выяснить, будет ли заметно различие в $\alpha$-$In_2Te_3$ и твердых растворов указанных составов.

Как известно, общую теплопроводность полупроводника можно представить в следующем виде

$$\varkappa_{общ.} = \varkappa_р + \varkappa_{эл.}$$

где $\varkappa_р$ - теплопроводность кристаллической решетки; $\varkappa_{эл.}$ - электронная часть теплопроводности ( $\varkappa = L\sigma T$ ; $L$ - число Лоренца).

В случае $\alpha$-$In_2Te_3$ образцы стехиометрического состава и указанных твердых растворов имеют электропроводность порядка $10^{-6}$-$10^{-7}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при 300 К. Поэтому, при расчете мы можем не учитывать $\varkappa_{эл.}$ и считать, что измеряемая на опыте теплопроводность есть $\varkappa_р$ .

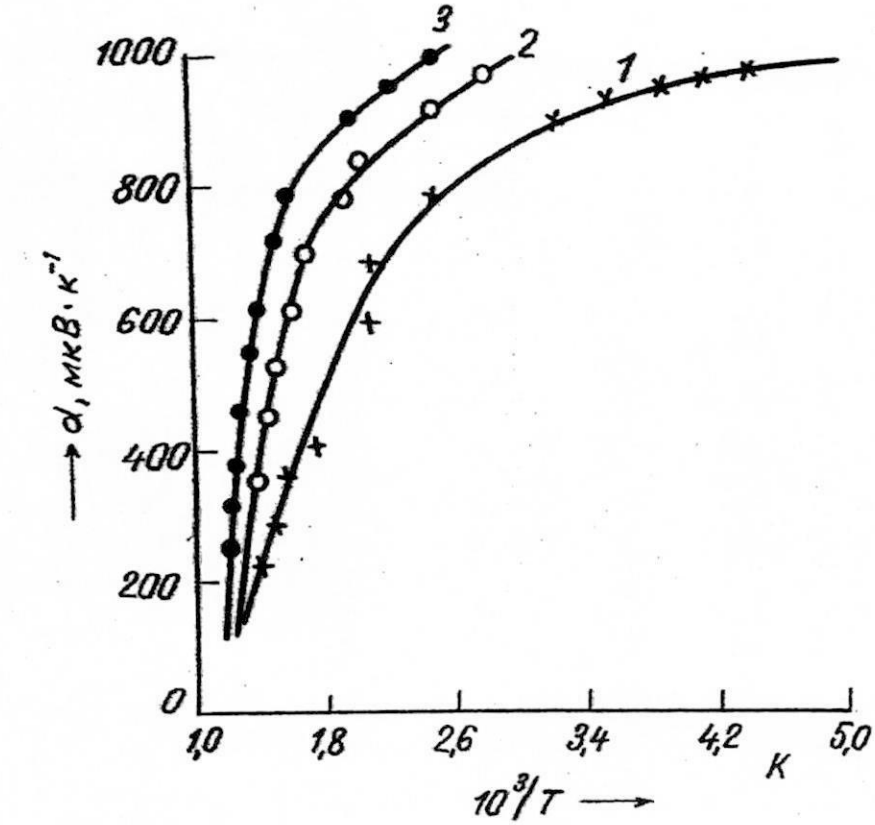



Рис.5.14. Зависимость коэффициента термо-э.д.с. от температуры для $\alpha$ -$In_2Te_3$(I), твердых растворов 99,7 мол.% $In_2Te_3$- 0,3 мол.% HoTe (2) и 99,5 мол.% $In_2Te_3$ 0,5 мол.% HoTe(3) в интервале температур 200-800 К.

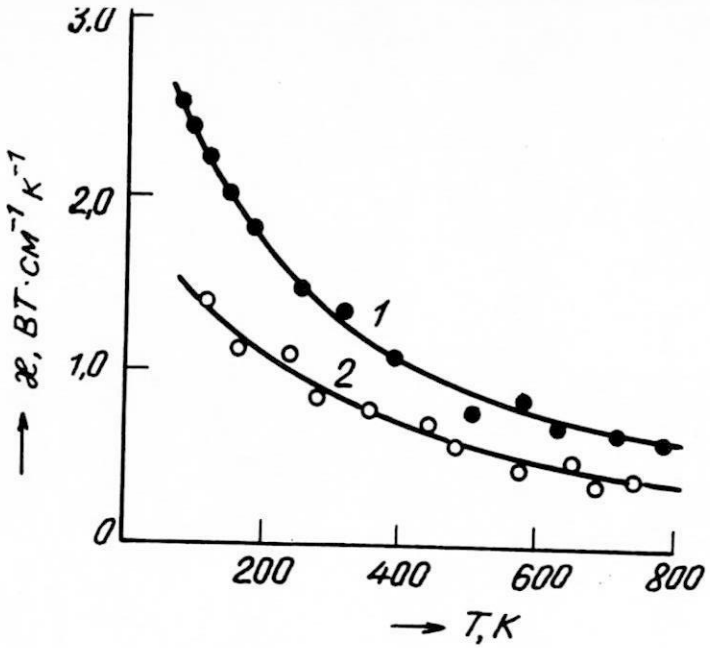



Рис.5.I5. Зависимости теплопроводности от температуры для $\alpha$-$In_2Te_3$ (I) и состава 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,05 мол.% HoTe (2) в интервале температур 77-800 К.

На рис.5.15 приведены значения теплопроводности $\alpha$ -$In_2Te_3$ и твердого раствора 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe в интервале температур 77 ÷ 800 К.

Из рисунка видно, что ход изменения решеточной доли теплопроводности с температурой для состава 99,5 мол.% $In_2Te_3$ - 0,5 мол.% HoTe слабее, чем для $\alpha$ -$In_2Te_3$. Как указано в работе /14/ теплопроводность $In_2Te_3$ возрастает по мере роста упорядоченности кристаллической решетки. Из этого следует, что при введении теллурида гольмия в $\alpha$-$In_2Te_3$ искажение кристаллической решетки слабее, чем в $\alpha$-$In_2Te_3$ и это приводит к слабой зависимости $\lambda_p$ от температуры.

Таким образом, из вышесказанного можно сделать вывод о том, что введение теллурида гольмия значительно влияет на электрические свойства $\alpha$ -$In_2Te_3$, что позволяет варьировать их параметры в широком интервале температур.

## 5.3. Электрические и спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов Ga S, активированных Ho и Ho S.

Исследование широкозонных полупроводников Ga S, активированных редкоземельными элементами, имеет практическое значение для создания фото- и электролюминесцентных материалов, а также приборов, работающих при высоких температурах, больших рабочих напряжениях и способных регистрировать и генерировать как видимое, так и инфракрасное излучение.

Перспектива создания различных приборов, учитывающих благоприятное сочетание ряда электрических, люминесцентных и оптических свойств слоистых полупроводников типа Ga S, активированных редкоземельным элементом ( Ho ) и соединением Ho S важна

для современной техники.

Для достижения поставленной цели необходимо было исследовать некоторые их электрические и спектрально-люминесцентные характеристики.

При измерении электрических свойств образцы изготовляли скалыванием с крупных слитков и точечные контакты изготовили вплавлением или напылением в вакууме индия на противоположные перпендикулярные кристаллографической оси " с " зеркальные поверхности. Растояние между контактами 2 мм, диаметры их I мм. Такая точность совмещения контактов по обеим сторонам образца необходима для устранения дополнительных сигналов при электрических измерениях из-за их неэквипотенциальности. Одновременно на двух самописцах измеряли температурные зависимости токов и разности потенциалов, наведенных токовыми контактами в двух направлениях.

Для изготовления диодных структур применяли монокристаллический $CaS$ р-типа, легированный гольмием с удельным сопротивлением $\sim 10^2$ Ом·см и концентрацией $4\cdot10^{14} \div 2\cdot10^{15}$ $см^{-3}$ при 291 К. Подложки скалывали с монокристаллических слитков и имели толщину $\sim 90 \div 100$ мкм.

На рис.5.16 представлены темновые вольтамперные характеристики в двойном логарифмическом масштабе монокристаллов $CaS$ : 0,2 ат.% Ho от приложенного электрического поля ($3{,}38 \div 5 \cdot 10^4$ В/см) при различных температурах. Как видно из рисунка, наблюдаются участки линейного $J \sim U$ (выполняется закон Ома), квадратичного $J \sim U^2$, кубического $J \sim U^3$ и резкого $J \sim U^4$ роста тока. Аналогичная картина сохраняется в широком интервале температур.

На рис.5.17 представлены температурные зависимости электропроводности для монокристалла $CaS$ , легированного различными кон-

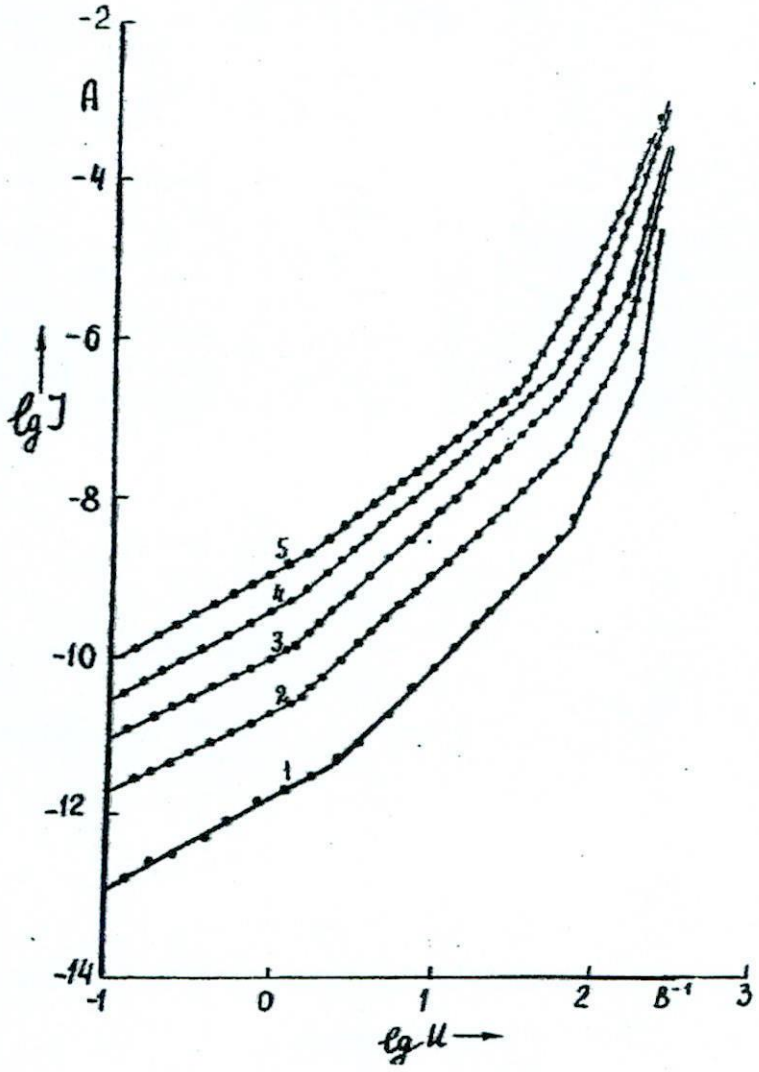



Рис.5.I6. ВАХ монокристаллов Ca S : 0,2 ат.% Hё для разных температур (К: I-2I5; 2-29I; 3-322; 4-349; 5-36I).

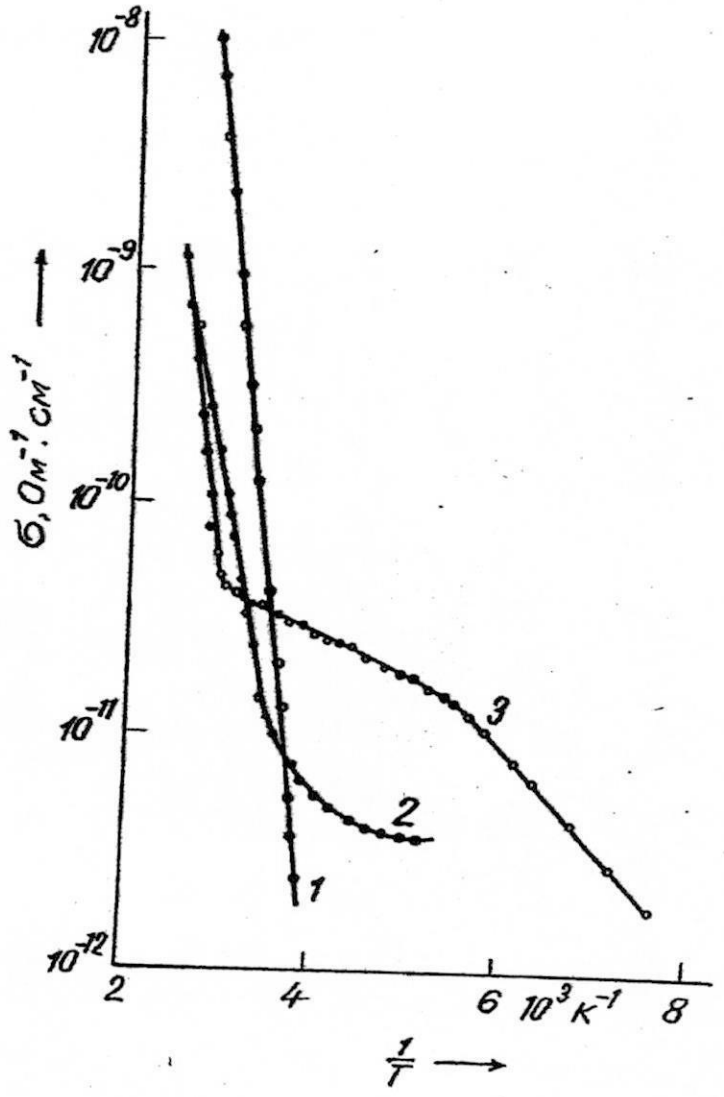



Рис.5.I7. Температурная зависимость электропроводности для CaS , нелегированного (I) и легированного различными концентрациями гольмия ($см^{-3}$) 2-8·$I0^{I6}$, 3-I,7·$I0^{I8}$.

центрациями гольмия. Из рисунка видно, что особые изменения в электропроводности при высоких температурах не наблюдаются. Во всех исследованных образцах при высоких температурах из наклона электропроводности были вычислены три серии (0,44; 0,60; 0,70 эВ) уровней. Представленный на рис.5.I7 уровень 0,44 эВ относится к монокристаллу $CaS$ : 0,2 ат.% Ho .

Уменьшение энергии активации (при увеличении концентрации гольмия от $8 \cdot 10^{16}$ до $1,7 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$) обусловлено по-видимому дефектными уровнями, образовавшимися при легировании гольмием.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) неактивированных монокристаллов сульфида галлия при 77 К представлены на рис.5.I8. Полоса I связана с непрямым краем, а 2 - с переходом электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни /I94-I99/.

Кроме этих полос исследованные кристаллы изучали в области 0,85 ÷ I,65 мкм, где было обнаружено два максимума при I,20 (2) и I,43 мкм (3). Насколько нам известно, в литературе эти полосы не исследовались. Полосы охватывают очень большой интервал энергии. Энергетическое положение полос с максимумом при I,20 и ,42 мкм соответствует электронно-дырочной рекомбинации на донорно-акцепторных парах.

В сульфиде галлия активированных редкоземельным элементом гольмием при облучении его лазерным излучением с длиной волны $\lambda$ =0,44I6 мкм интенсивность фотолюминесценции широких полос уменьшается и в спектре появляются более узкие линии, относящиеся к внутрицентровым переходам введенной примеси редкоземельного гольмия.

На рис.5.I9 представлены спектры Фл $Ho^{+3}$ в $CaS$ при 77 К и 300 К (2), соответствующие внутрицентровым переходам $Ho^{+3}$ в CaS. Видно из рисунков, спектры как в видимой, так и в ближней инфракрасной (ИК) области состоят из очень узких групп линий.

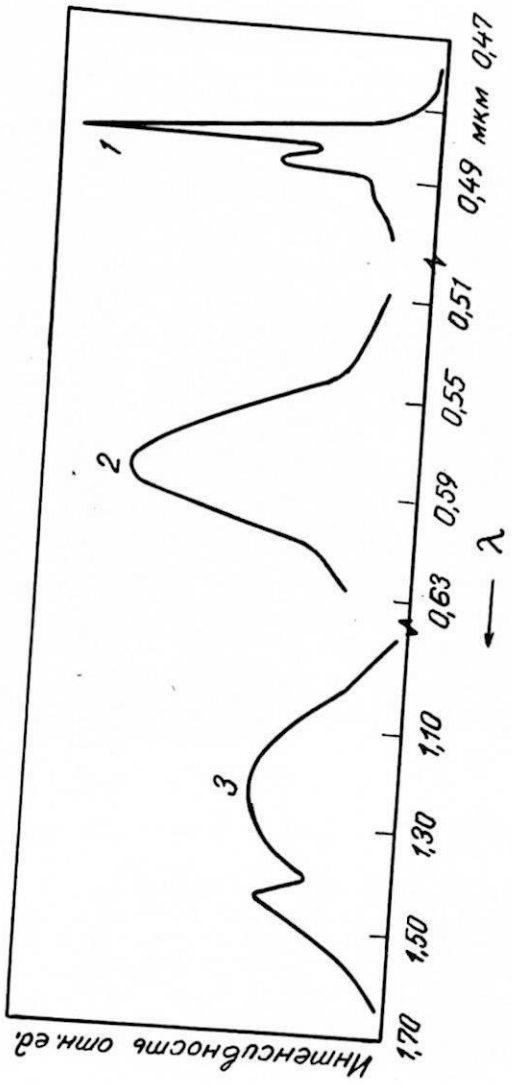



Рис.5.I8. Спектры люминесценции монокристаллов GaS при T=77 K.

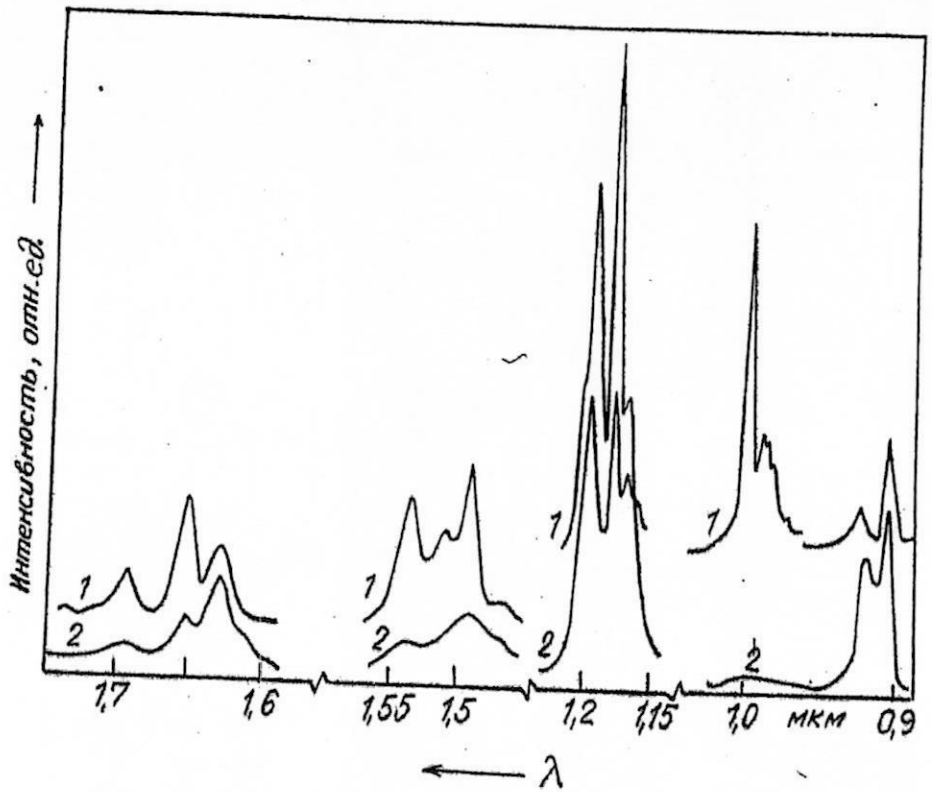



Рис.5.I9. Спектры люминесценции $Ho^{3+}$ в CaS при 77 (I) и 300 К (2).

В случае $CaS$ :0,2 ат.% Ho высокочастотная линия перехода $^5F_5 \rightarrow {}^5F_7$ с увеличением температуры усиливается.

Из температурных зависимостей люминесценции монокристаллов сульфида галлия, активированных гольмием видно, что интенсивность люминесценции всех полос с повышением температуры (77-250)К уменьшается, по крайней мере, на порядок ( рис.5.20 ) интенсивности ФЛ кристалл фокусировался в каждой экспериментальной точке, т.е. при каждой температуре, тем самым исключалась ошибочная информация, связанная с преломлением света при прохождении паров азота (с увеличением температуры плотность паров азота в определенном месте дьюара меняется).

Рассмотрим физические процессы, происходящие в монокристалле $CaS$ : 0,2 ат.% Ho при облучении его лазерным излучением с длиной волны $\lambda$ =0,4416 мкм. Образовавшиеся в объеме кристалла свободные носители могут рекомбинировать на межзонных переходах (при $\lambda_1$=0,483 мкм) /198/ и через локальные состояния в запрещенной зоне (при $\lambda_2$ =0,575 и $\lambda_3$ =0,585 мкм) ( рис.5,18, кривые 2,3) /199/.

Как видно из рис.5.21 интенсивность всех этих полос существенно уменьшается, при легировании $CaS$ -0,2ат.%Ho появляются интенсивные линии внутрицентровых переходов $Ho^{+3}$ . При появлении этих линий важную роль играют локальные состояния в запрещенной зоне, так как вероятность прямого захвата носителей на стабильные состояния $Ho^{+3}$ мала (из-за гибридизации $f$ - состояний с зонными состояниями).

При электронно-дырочном механизме передачи энергии с уменьшением ширины запрещенной зоны вероятность термической ионизации локализованных носителей на ловушках увеличивается и с уменьшением температуры ее можно свести к прежней величине, с уменьшением температуры ( 300 ÷ 77 К) интенсивность люминесценции увеличивает-

ся (рис.5.21).

"Разгрузка" заполненных донорно-акцепторных состояний через внутрицентровой рекомбинационный канал $Ho^{+3}$ приводит к заметному уменьшению интенсивности люминесценции широких полос, относящихся к самой матрице $CaS$.

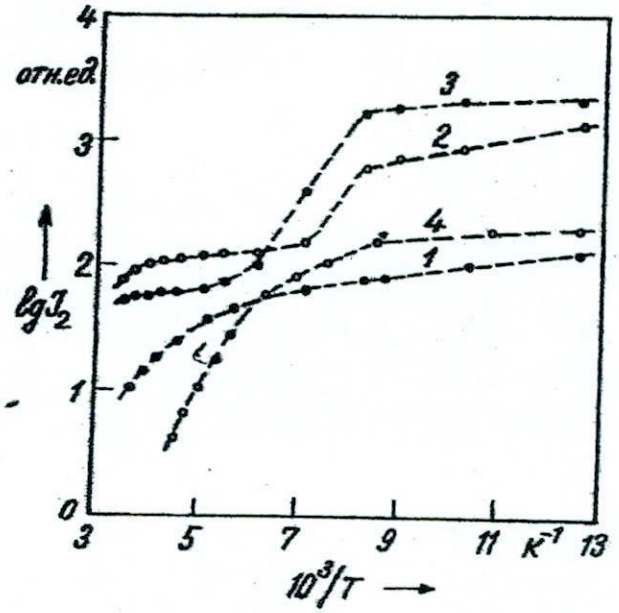



Рис.5.20. Температурные зависимости ФЛ монокристаллов $CaS$, активированных Ho:
1. $^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ $Ho^{+3}$ в $CaS$:Ho
2. $S_2 \rightarrow {}^5I_8$ $Ho^{+3}$ в $CaS$:Ho
3. Широкая полоса при $\lambda$ =0,58 мкм ($CaS$:Ho) и $^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ $Ho^{+3}$ в $CaS$:Ho.

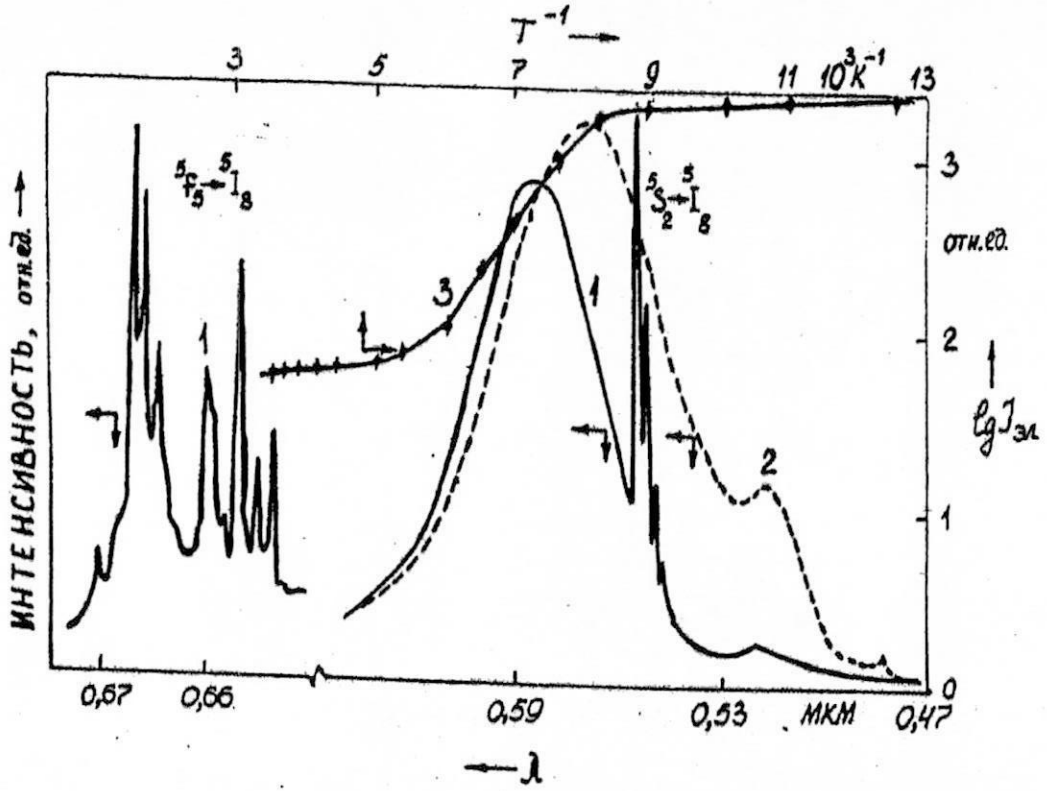



Рис.5.21. I-спектр люминесценции монокристаллов Ca S - 0,2 ат.% Ho .
2-спектр люминесценции монокристаллов Ca S .
3-температурная зависимость интенсивности излучения $Ho^{+3}$ ( $^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ )
в Ca S .

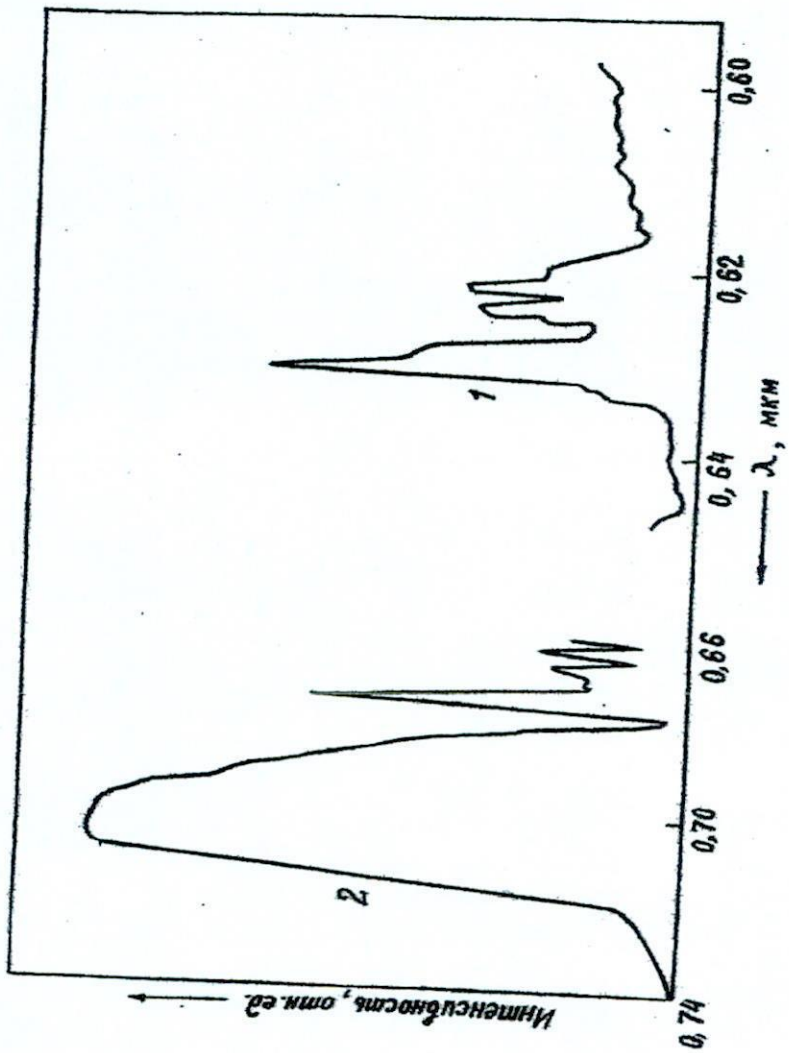



Рис.5.22. Фотолюминесценции кристаллов Ca S -0,05 мол.% Ho S при температуре 77 К.

В спектрах излучения исследованных кристаллов активированных $Ho^{+3}$ наблюдается целый ряд полос излучения. Таким образом, возникает задача идентификации спектров излучения $Ho^{+3}$.

В случае $Ho^{+3}$, переходы в области 0,53 ÷ 0,56 мкм требуют дополнительного анализа.

На рисунке 5.22 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов 99,95 мол.%Ca S : 0,05 мол.% Ho S при температуре 77 К. Спектр состоит из двух узкополосных ( 0,60 ÷ 0,64 и 0,66 ÷ 0,68 мкм) и одного широкополосного излучения (0,68 ÷ 0,74 мкм). Узкополосные излучения обусловлены $S_2^5 \longrightarrow F_8^5$ (0,60 ÷ 0,64 мкм) и $F_5^5 \longrightarrow F_8^5$ (0,66 ÷ 0,68 мкм) внутрицентровыми переходами $Ho^{+3}$. Широкополосное излучение в области 0,68 ÷ 0,74 мкм, по-видимому, обусловлено переходами электронов из валентной зоны на акцепторный уровень.

Таким образом, при исследовании электрических и спектрально-люминесцентных свойств монокристалла сульфида галлия, активированного гольмием или сульфидом гольмия видно, что при возбуждении их лазерными лучами и электрическим полем в интервале температур 77 ÷ 300 К обнаруживается излучение, которое может быть использовано в различных приборах как источник излучения.

## Термоэлектрический преобразователь на основе Ca S, активированный гольмием и сульфидом гольмия.

Как указано в § 5.2 и видно из рис.5.19 - 5.22 в спектрах излучения исследованных монокристаллов Ca S, активированных гольмием или сульфидом гольмия наблюдается

ряд полос излучения, которые зависят от внешних факторов: температуры, света и значения напряжения электрического поля. Эти свойства указанных материалов были использованы для создания термоэлектрического преобразователя, как источника излучения, принципиальная схема которого приведена на рис.5.23 .

Устройство ( рис.5.23 ) содержит чувствительный элемент I из монокристаллического сульфида галлия, активированного гольмием (0,2 ат.% Ho ) или сульфидом гольмия ( 0,05 мол.% $Ho_2S_3$ ), термоэлемент 2, лазер 3, источник постоянного (переменного) тока 4, генератор звукового сигнала 5, трансформатор 6, преобразователя: монохроматор 7, фотоумножитель 8, усилитель постоянного тока 9 и блок измерения: самописец I0 или вольтметр II.

Для осуществления нагрева и охлаждения термоэлемента 2 и, соответственно, чувствительного элемента I (в зависимости от направления тока и поставленной задачи) термоэлемент 2 последовательно подключен к источникам импульсного напряжения I2 и при этом рабочий спай термоэлемента 2 через тепловой мост соединен с рабочим объемом сосуда Дьюара I3, заполненного криогенной жидкостью.

Устройство работает следующим образом:
Чувствительный элемент I раамещается на рабочем спае термоэлемента 2, с помощью термоэлемента 2 и объемным сосудом Дьюара I3, заполненного криогенной жидкостью поддерживается при определенной температуре ( в зависимости от чувствительного материала и его состава) и облучается лазерным излучением 3 соответствующей длиной спектра и энергии. В этих условиях возбужденный чувствительный элемент I переходит из одного состояния в другое и начинает излучать в спектральной области соответствующей длины волны активированного редкоземельного элемента. При уменьшении температуры чувствительного элемента I (при сохранении действия лазерных

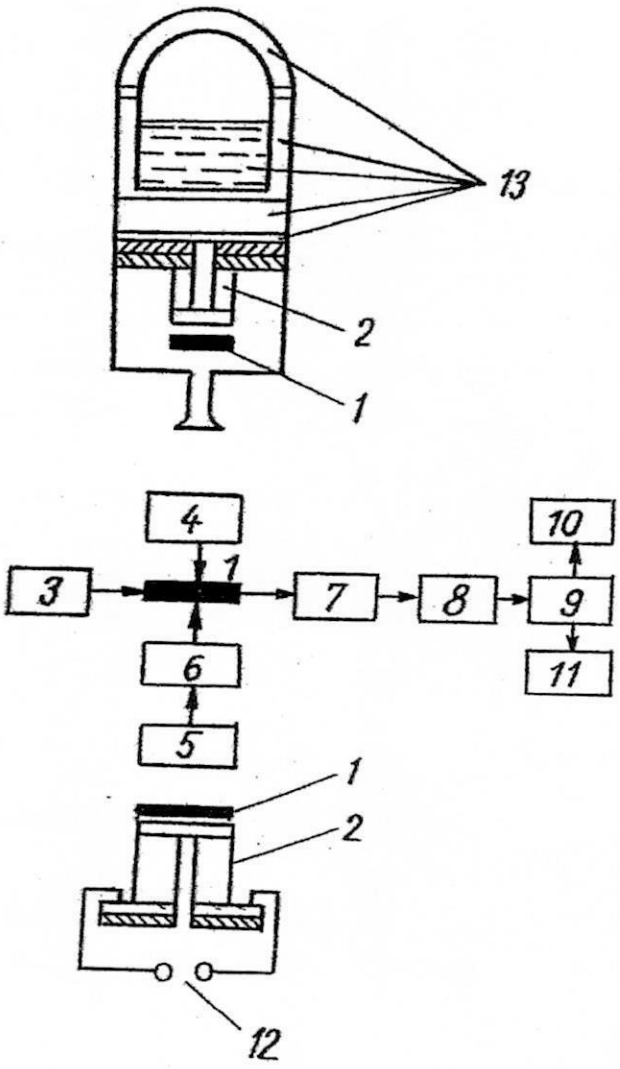



Рис.5.23. Термоэлектрический преобразователь.

лучей) пропускнаяспособность излучения увеличивается. Для регистрации излучения чувствительного элемента I используется монохроматор 7, на выходе которого имеется охлаждаемый парами жидкого азота фотоумножитель 8 (в видимой или ближней инфракрасной области), а затем передается на усилитель постоянного тока 9 и с выхода усилителя сигнал передается либо на самописец I0, либо регистрируется с помощью цифрового вольтметра II.

До возбуждения чувствительного элемента I соответствующими значениями напряженности электрических полей 4 (постоянного и переменного), чувствительный элемент I должен находиться в высокоомном состоянии. В случае нахождения его в низкоомном состоянии чувствительный элемент I кратковременным импульсом возбуждается, в результате чего чувствительный элемент I переходит в высокоомное состояние. Возбужденный чувствительный элемент I переходит с высокоомного в низкоомное состояние и пропускает соответствующей длине волны излучения.

С увеличением воздействия электрического поля 4 на чувствительный элемент I, интенсивность излучения экспоненциально увеличивается. При одновременном увеличении приложенного электрического поля 4 (до определенного значения) и уменьшении температуры 2, I3 чувствительного элемента I, интенсивность излучения больше, чем при воздействии каждого в отдельности.

При возбуждении чувствительного элемента I переменным электрическим полем 4 сигнал с низкоомного генератора 5 предварительно усиливается трансформатором 6.

Таким образом, при создании соответствующих условий и изменении воздействующих факторов, возникает излучение в широкой области спектра и их длиной волны и амплитудой можно управлять.

В качестве чувствительного элемента использован монокристаллический сульфид галлия, активированный редкоземельного элемента

гольмием и сульфидом гольмия толщиной 50-200 мкм и с удельным сопротивлением $10^{9}$-$10^{10}$ Ом·см.

Контакт из индия наносят на зеркально-параллельные поверхности монокристаллического чувствительного элемента, при этом расстояние между контактами варьируется от 0,5 до I мм.

Чувствительный элемент из монокристаллического сульфида галлия, активированного гольмием ( 0,2 ат.% Ho ) (см.рис.5.I9)или сульфидом гольмия ( 0,05 мол.% Ho S ) (см.рис.5.22) размещается на рабочем спае термоэлемента и имеет тепловой контакт с рабочим спаем термоэлемента. От источника сигнала на термоэлемент подается такой величины и знака сигнал, который приводит к нагреванию спая термоэлемента (соответственно и чувствительный элемент) до 300 К. В этих условиях чувствительный элемент-монокристаллический Ga S , активированный гольмием или сульфидом гольмия облучается лазерным лучом с длиной волны 0,44I6 мкм. При этом блок излучения регистрирует излучение чувствительного элемента.

С помощью термоэлемента (в присутствии лазерного возбуждения) монокристаллический Ga S , активированный Ho S или гольмием, постепенно охлаждается и регистратор фиксирует увеличение интенсивности чувствительного элемента. С помощью термоэлемента (до своей возможности) и через тепловой мост, соединенный с рабочим объемом сосуда Дьюара, заполненного криогенной жидкостью, чувствительный элемент охлаждается до 77 К. В этом случае пропускная способность излучения чувствительного элемента резко увеличивается (см.рис.5.I9 кривые I). При этом спектр кристалла Ga S : 0,05 мол.% Ho S как указано в § 5.3 состоит из двух узкополосных и одного широкополосного излучения (см.рис.5.22 , кривые I и 2).

При отключении лазерного действия излучение чувствительного элемента прекращается.

Нахождение монокристаллического $CaS$, активированного $HoS$ или $Ho$ при 77 К и одновременное приложение на него электрического поля со значением $3,88 \cdot 10^3$ В/см приводит к дополнительному увеличению интенсивности чувствительного элемента. При дальнейшем увеличении величины напряженности электрического поля (постоянной или переменной) до $5 \cdot 10^4$ В/см интенсивность излучения увеличивается.

Нахождение чувствительного элемента при 77 К и одновременное воздействие на него лазерного луча с длиной волны 0,4416 мкм и электрического поля со значением $5 \cdot 10^4$ В/см, приводит к резкому увеличению интенсивности излучения чувствительного элемента.

Одновременное воздействие на чувствительный элемент лазерного луча с длиной волны 0,4416 мкм и электрического поля (постоянного или переменного) со значением $5 \cdot 10^4$ В/см и постепенное увеличение температуры его до 300 К приводит к уменьшению интенсивности чувствительного элемента ( см. рис.5.19, кривая 2). При этом уменьшение интенсивности излучения чувствительного элемента меньше, чем воздействие каждого в отдельности. Таким образом, варьируя материалы и параметры преобразователя можно обеспечить и управлять его работой в широком интервале температур, длин волн, амплитуды и электрического поля.

## ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

I. Методами ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости изучен характер химического взаимодействия в тройных системах Ho-Ca-S, Ho-In-S, Ho-In-Te по разрезам: CaS-Ho, CaS-HoS, $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$, $Ho_2S_3$-$In_2S_3$, HoTe-InTe, HoTe-$In_2Te_3$, HoIn-HoTe, $Ho_3In_5$-InTe, InTe-$HoIn_3$, $In_2Te_5$-HoTe, InTe-Ho, HoIn-InTe, $In_3Te_4$-HoTe, $HoInTe_2$-Te, HoTe-In, $Ho_2In$-HoTe, $HoIn_3$-$In_9Te_7$, $In_3Te_5$-HoTe и построены их фазовые диаграммы. Установлено, что разрезы CaS-Ho, HoTe-$In_2Te_5$, InTe-Ho, $In_3Te_4$-HoTe, $HoInTe_2$-Te, HoTe-In, HoIn-$In_9Te_7$, $In_3Te_5$-HoTe являются квазибинарными сечениями соответствующих тройных систем.

2. Впервые построена проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ho-In-Te; очерчены поля первичной кристаллизации фаз, определены реакции нонвариантных равновесий, протекающих в них.

3. Установлено наличие тройных соединений $Ho_3CaS_6$, $HoCaS_3$, $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$, $HoInS_3$, $Ho_3InS_6$, $Ho_3In_5S_{12}$ и $HoInTe_2$, причем характер образования их определен впервые. Соединение $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$ плавится с открытым максимумом при 1435 К, а $Ho_3CaS_6$, $HoCaS_3$, $HoInS_3$, $Ho_3InS_6$, $Ho_3In_5S_{12}$ и $HoInTe_2$ разлагаются инконгруэнтно при 1370, 1250, 1270, 1350, 1210, 940 и 890 К соответственно.

4. Разработан оптимальный режим и выращены монокристаллы соединений $Ho_3CaS_6$, $Ho_3InS_6$, $Ho_6Ca_{10/3}S_{14}$, $HoInS_3$, $Ho_3In_5S_{12}$ и твердых растворов $(CaS)_{1-x}(HoS)_x$

($x=0,005$; $0,01$; $0,05$); $(GaS)_{1-x}Ho_x$ ($x=0,005$; $0,01$; $0,2$). Установлено, что соединения $HoGaS_3$, $Ho_3GaS_6$, $Ho_3InS_6$ и $HoInS_3$ кристаллизуются в ромбической ($Ho_3GaS_6$ - $a=10$, $b=13,20$, $c=6,44$ Å, $z=4$; $HoGaS_3$ - $a=6,84$, $b=9,92$, $c=3,08$ Å, $z=2$; $Ho_3InS_6$ - $a=16,80$, $b=13,76$, $c=3,92$ Å, $z=4$; $HoInS_3$ - $a=3,50$, $b=11,42$, $c=19,78$ Å, $z=8$, соединение $Ho_6Ga_{10/3}S_{14}$ в гексагональной ($a=9,62$, $c=6,04$ Å), а соединение $Ho_3In_5S_{12}$ в моноклинной ($a=10,90$, $b=21,18$, $c=3,80$ Å, $z=2$, $\beta=95,7^0$) сингонии.

5. Полученные на основе $InTe$ с добавкой теллурида гольмия твердые растворы представляют собой термоэлектрические материалы и могут быть рекомендованы для изготовления ветвей термоэлементов.

6. Показано, что введение теллурида гольмия значительно влияет на электрические свойства $\alpha$ -$In_2Te_3$, что позволяет варьировать их параметрами в широком интервале температур.

7. Установлено, что при возбуждении монокристаллов сульфида галлия, активированного гольмием или сульфидом гольмия лазерными лучами и электрическим полем в интервале температур 77÷300 К обнаруживается излучение, которое может быть использовано в различных приборах как источник излучения.

# ЛИТЕРАТУРА


I. Медведева З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. - М.: Наука, 1968. -216 с.

2. Grochowski E.G., Mason D.R., Schmitt G.A., Smith P.H. The phase diagram for the binary system Indium - Tellurium and electrical properties of $In_3Te_5$ // J. Phys. Chem. Solids. - 1964. - V.25. - No 6. - P.551-558.

3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. - М.: Металлургия, 1962. - Т.II. -С.915-916.

4. Geller S., Jayaraman A., Hull G.W. Crystal chemistry and superconductivity of pressure-induced phases in the In-Te system // J. Phys. Chem. Solids. - 1965. - V.26. - No 2. - P.353-361.

5. Jayaraman A., Geller S., Mc Whan D.B., Hull G.W. Superconducting phases in the system In - Te // J. Metals. - 1964. - V.16. - No 1. - P.72.

6. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.

7. Bever M.B., Howlett B.W., Misra S., Robinson R.N., Beardmore P. Tech. Rept. AFCRL-64-624 (AD 447260). - 1964.

8. Thomassen L., Mason D.R., Rose G.D., Savage J.C., Schmitt G.A. The phase diagram for the pseudo-binary system CdTe - $In_2Te_3$ // J. Electrochem. Soc. - 1963. - V.110. - No 11. - P.1127-1131.

9. Чижевская С.Н., Глазов В.М. Исследование химического взаимодействия между индием и теллуром в жидком состоянии.//ДАН СССР. - 1962. - Т.145. - С.115-118.

I0. Глушко В.П. Термические контакты веществ. вып.5. - М.: ВИНИТИ, 1971. - С.114.

II. Дерид О.П. и др. Физико-химические свойства некоторых сплавов системы индий-селен-теллур-кадмий.//Изв.АН СССР. Серия физич. - 1964. - Т.28. - № 6. -С.1053-1056.

I2. Герасимов Я.И. и др. Исследования термодинамических свойств теллуридов индия.//ДАН СССР.-1962. - Т.147. - № 4.-С.835-838.

I3. Parthe E. Cristallochimie des structures tetraedriques. - Paris, Gordon-Breach, 1972. - 295 p.

I4. Заславский А.И., Сергеев В.М. О полиморфизме $In_2Te_3$. // ФТТ. - 1960. - Т.2. - № II. - С.2872.

I5. Holmes P.J., Jennings I.C., Parrot J.E. Precipitation phenomena in $In_2Te_3$ // J. Phys. Chem. Solids. - 1962. - V.23. - P.1-5.

I6. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. (Справочник). - М.: Металлургия, 1970. - Т.1-2. - С.400 .

I7. Banus M.D., Hanneman R.E., Strongin M., Gooen K. High-pressure transitions in $A^{(III)}B^{(VI)}$ compounds: Indium Telluride // Science. - 1963. - V.142. - No 3593. - P.662-663.

I8. Darnell A.J., Libby W.F. Artificial metals: InSb, the Sn. Alloys with InSb, and metallic InTe. // Phys. Rev. - 1964. - V.135. - No 5A. - P.1453-1459.

I9. Solar C.B., Carrison L.C., Schwartz C.M. High-pressure metallic Indium Telluride: Preparation and crystal structure // Science. - 1964. - V.143. - No 3604. - P.352-353.

20. Darnell A.J., Libby W.F., Yencha A.J. Indium- telluride metal // Science - 1963. - V.141. - No 3582. - P.713-714.

21. Руманс К. Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях. -М.: Изд-во Мир, 1968. - 207 с.

22. Libby W.F. Theory of metallic diamond // Phys. Rev.- 1963. - V.130. - No 2. - P.548.

23. Декснис А.П., Сакалаускайте Д.А., Толутис В.Б. Исследование процесса образования фазы $In_3Te_4$ в полуфазном слое системы In-Te . //Лит.физ. сб. - 1968. - Т.8. -№ 5-6.-С.917.

24. Bleris G.L., Karakostas Th., Economan N.A., Ridden R.D. The ordered state of $In_2Te_3$ and its relation to the transition state // Phys. Status Solids (a). - 1978. - V.50. - P.579-586.

25. Bleris G.L., Karakostas Th., Stoemeros J., Economon N.A. On the short-range order arrangement at the transition state of $\beta$ - $In_2Te_3$ // Phys. Status Solidi (a) - 1976. - V.34. - No 1. - P.243-254.

26. Svensson C., Albertsson J. X-ray study of a mixed indium chalcogenide $In_{2.01}X_3$ (X = S, Se, Te); The occurrence of indium (I) in indium (III) chalcogenides // J. Solid State Chem. - 1983. - V.46. - No 1. - P.46-55.

27. Sutherland H.H., Hogg J.A., Walton P.D. Indium polytelluride $In_2Te_5$ // Acta crystallogr. - 1976. - V.B32. - No 8. - P.2539-2541.

28. Walton P.D., Sutherland H.H., Hogg J.H.C. Indium polytelluride $In_2Te_5$ (II) // Acta Crystallogr. - 1978. - B34. - No 1. - P.41-45.

29. Ман Л.И., Иманов Р.М., Семилетов С.А. Типы кристаллических структур халькогенидов Ge, In и Tl. //Кристаллография.-1976.-Т.21.-№ 3.-С.628-639.

30. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники.-М.: Советское радио, 1968. - 267 с.

31. Newman H. Ordering in $A_2^{III}B_3^{VI}$ compounds // J. Phys. Chem. Solids - 1962. - V.23. - No 1/2. - P.19-23.

32. Дмитриев Ю.Н., Кулик В.Н., Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М. Неустойчивость точечных дефектов в кристаллах типа $In_2Te_3$ //ФТТ.-1975. -Т.17. - № 12. - С.3685-3688.

33. Finkman E., Tauc J., Kershaw R., Weld A. Lattice dynamics of tetrahedrally bonded semiconductors containing ordered vacant sites // Phys. Rev. B. Solid State - 1975. - V.11. - No 10. - P.3785-3794.

34. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. - 240 с.

35. Доника Ф.Г., Житарь В.Ф., Радауцан С.И. Полупроводники системы $ZnS - In_2S_3$. - Кишинев: Штиинца, 1980. - 148 с.

36. Палатник Л.С., Кошкин В.М., Комник Ю.Ф. К вопросу о химической связи в полупроводниках типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ // В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах.-Из-во АН БССР Минск,1965. - 366 с.

37. Радауцан С.И. Исследование алмазоподобных полупроводников.//Автореф.дис. ... докт.техн.наук.-Л.: 1966. -29 с.

38. Жуае В.П., Сергеева В.М., Шелых А.И. Электрические свойства $In_2Te_3$ - полупроводника с дефектной структурой.//ФТТ.

-1960. -Т.II.-№ II.-С.2858-2871.

39. Драбкин И.А., Мойжес Б.Я., Сапфиров Ю.З. Об электрической неактивности примесей в полупроводниковых соединениях типа $In_2Te_3$ .//Физ. и техн.полупр.-1979.-Т.13. - № I. -С.134-137.

40. Радауцан С.И. Исследование некоторых электрических свойств соединений $In_2Se_3$ и $In_2Te_3$ . //Изв.Молдавского филиала АН СССР.-№ 3.-С.49-52.

41. Меттфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники.-М.: Мир, 1972. - 405 с.

42. Горюнова Н.А., Григорьева В.С., Коноваленко Б.М. и др. Фотоэлектрические свойства некоторых соединений по структурой цинковой обманки.//ЖТФ.-1955.-Т.25.-С.1675-1679.

43. Hughes O.H., Mixolic P.M., Doran G.J., Viiatoviess S.S. The optical properties of $In_2Te_3$ // Phys. Status Solidi - 1975. - V.71(B). - No 1. - P.105-109.

44. Петрусевич В.А., Сергеева В.М., Смирнов И.А. О связи тепловых и оптических свойствах $In_2Te_3$ . //ФТТ.-1960.//ФТТ. -1960.-Т.2.-№ II. С.2894-2898.

45. Кошкин В.М., Атрощенко Л.В., Фрейман Ю.А. Примеси в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями.//ДАН СССР.-1968. -Т.183.-№ I. -С.83-86.

46. Атрощенко Л.В., Кошкин В.М. О растворимости примесей в $In_2Te_3$ . // Изв.АН СССР. Неорганические материалы.-1966. -Т.2.-№ 2. -С.405-408.

47. Гераминенко В.С., Грушко Г.Г., Шеремет Г.Г. Решеточное поглощение в модифицированном примесями $In_2Te_3$ .//Неорганические материалы.-1984.-Т.20.-№ 8.-С.1323.

48. Серегин П.П., Насрединов Ф.С., Нистирюк П.В. и др. Природа электрической неактивности примесных атомов олова в $In_2Te_3$.

//Физ. и техн. полупроводников.-1982.-Т.16.-№ 2.-С.227.

49. Кошкин В.М., Фрейман Б.А., Антоненко Л.В. Термодинамическая модель растворения примесей и отклонений от стехиометрии в кристаллах со стехиометрическими вакансиями.//Физ.твердого тела.-1967.-Т.9.-№ 11. -С.3120.

50. Вацимбовский И.М., Кошкин В.М., Кунаткин И.А. и др. Рентгеноспектральное исследование электронного состояния примеси олова в полупроводниках типа $In_2Te_3$ .//Физ. и техн. полупроводников.-1980.-Т.14.-№ 11.-С.2081.

51. Эккерман В.М., Гергузин Я.Е., Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М. Самодиффузия кадмия в кристалле $In_2Te_3$ .//В сб.: Легированные полупроводники.- М.: Наука, 1975.- С.31-32.

52. Овечкина Е.Е. Растворимость Mn в $In_2Te_3$ .// В сб.: Монокристаллы и техника. Харьков, 1973. -Т.I. - С.57-61.

53. Соболев В.В., Донецких В.И., Загайнов Е.Ф., Крюгеру С.Г., Ковалик З.Д., Огородник А.Д.//В сб.,Хим.связь в кристаллах и их физ.свойства. Минск, Наука и техн., 1976.-Т.I.-С.246-252.

54. Suzuki S. Electrical properties of InTe // Mineralog. - 1957. - No 2. - P.63.

55. Fehling P., Fischer G., and Mooser E.J. Semiconductors of the type $A^{III}B^{VI}$ // Phys. Chem. Solids. - 1959. - V.8. - P.434-437.

56. Hamel H.E. et al. Superconductivity of metallic indium telluride // Science. - 1963. - V.141. - No 3582. - P.714.

57. Matyas M. Die Magnetische suszeptibilität der ternärer systeme halbleitender verbindungen // Czechoslovak J. of Physics. - 1960. - V.10. - No 1. - P.52-59.

58. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Евгеньев С.Б. Объемные изменения при плавлении и нагреве расплавов теллурида галлия и индия.//Изв.АН СССР.Неорганич.материалы.-1967.-Т.4. - № 5. -С.678.

59. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. - М.: Наука, 1967.- 244 с.

60. Яценко С.П. Индий: Свойства и применение. - М.: Наука, 1987. -256 с.

61. Глазов В.М., Евсеев В.А., Говорков А.С. Термоэлектрические свойства монотеллуридов галлия и индия в твердом и жидком состояниях.//Изд-во АН СССР Неорганич.материалы. - 1970. - Т.6. - № 7. - С.1260-1263.

62. Riede V., Neumann, Sabotta H. Infrared optical properties of InTe // Solid State Commun. - 1981. - V.38. - No 1. - P.71-74.

63. Полтавцев Ю.Г., Позднякова В.М. Структура ближнего порядка расплавленного и аморфного монотеллурида индия.//Журн.физич. химии.- 1976. - Т.50. - № 3. - С.577-579.

64. Krishna Sastry D.V., Jayarama Reddy P. Optical absorption studies on InTe and InSe // Solid State Commun. - 1983. - V.45. - No 2. - P.199-204.

65. Багиров С.Б., Мамедов К.П., Мамедалиева Г.Г., Нифтиев Г.М., Гасанов Г.Ш. Рентгенографическое и электрическое исследование $\beta$ - $In_2Te_3$ //Изв.АН Азерб.ССР. Серия физ.техн. и мат. наук.-1981.-№ 2. - С.66-70.

66. Mathur P.C., Kumar A. Growth and electrical transport properties of $In_2Te_3$ thin films // Thin Solid Films - 1981. - V.78. - No 4. - P.377-383.

67. Szuzgot M., Karniewcz M. Microscopic observations of as-grown surfaces of InSe crystals // VI Междун. конф. по росту кристаллов. – Москва, 1980. – С.74–76.

68. Nizametdinova M.A. Raman spectrum of InTe and TlSe single crystals // Phys. Status Solidi. – 1980. – B.97. – No 1. – P.9–12.

69. Соболев В.В., Алексеева С.А., Зайчиков Е.Ф. и др. Спектры отражения и оптические функции кристаллов $In_2Te_3$ и InTe . //Электрон. спектроскопия. Материалы 3-го Всесоюзн. совещ. Киев: 1977. Киев: 1979. – С.108–118.

70. Guzzetti G., Meloni F. Electronic properties of the random defect $M_2^{III}X_3^{VI}$ semiconductors // Nuovo Cim. – 1982. – D1. – No 4. – P.503–518.

71. Омельченко А.В., Сошников В.И. Полиморфизм и кривая плавления теллурида индия.//Хим.термодинам. и термохимия.–М.: 1979. – С.130–132.

72. Соболев В.В., Крамарь В.М., Кица М.С., Габаленко Н.П. Спектры отражения $In_6Se_7$ , $In_6S_7$ , $In_6Te_7$ .//Укр. физич.журн. – 1983. – Т.28. – № 4. – С.610–612.

73. Мамедов А.С., Мамедов К.П., Гасанов Г.Ш., Багиров С.Б., Нифтиев Г.М. Исследование $\alpha$ –$In_2Te_3$ .//Изв.АН СССР. Неорган.материалы.–1977. – Т.13. – № 11.–С.1987–1990.

74. Петрусевич В.А., Сергеева В.М. Оптические и фотоэлектрические свойства $In_2Te_3$ .//Физ.твердого тела.–1960.–Т.2. – № 11. – С.2881–2884.

75. Кошкин В.М., Усоскин А.М., Кулаков В.А. Время жизни носителя заряда в кристаллах типа $In_2Te_3$ . Радиационная стойкость.// В сб.: Физика и химия кристаллов.–Харьков. 1977. – С.48–51.

76. Koshkin V.M., Gal'chinetski L.P., Kulik V.N., Ulmanis V.A.

Radiation stability of $A_2^{III}B_3^{VI}$ - semiconductors // Radiat. Eff. - 1976. - V.29. - No 1. - P.1-6.

77. Воль А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. - М.: Наука, 1976. - Т.3. - 814 с.

78. Альфер С.А. Термодинамические свойства расплавов германия и теллура ср-элементами III-У групп периодической системы. Автореф.дисс. ... канд.хим.наук. Минск: Белорус.ун-т, 1982. -24 с.

79. Карпенко Л.С., Савицкий А.А., Мечковский Л.А. и др. Энтальпии смешения в системе индий-висмут-теллур.//Жур.физ. химии. 1976. - Т.50. - № 3. - С.623-625.

80. Lendelli A. Sui composti di formula MX formati dalle terre rare con P, As, Sb, Bi, S, Se, Te composti del tublo e de lutesic // Rend-Accad. Lincei. - 1964. - V.37. - No 3-4. - P.160-164.

81. Bruzzone G. Structure and magnetic properties of MX compounds from holmium and metalloids of the fifth and sixth // Atti. Accad. Nasl. Lencei classe Sci. Fis. Nate. Nat. - 1961. - V.30. - P.208-213.

82. Flahaut J., Laruelle P., Pardo M.P., Guittard M. Les sulfures, seleniures et tellurures $L_2X_3$ de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhombiques du type $Se_2S_3$ // Bull. Soc. Chem. France. - 1965. - No 5. - P.1399-1404.

83. Dusmukes J.P., White J.C. Rare earth sesquiselendes and sesquitellurides with $Se_2S_3$ structure//Inorg.Chem.-1965.-N 4.-P.970

84. Ярембаш Е.И., Вигилева Е.С., Елисеев А.А. и др.//Всесоюзн. конф. по физико-химическому анализу полупроводниковых материалов: Тез.докл.-Баку, Элм, 1972.-С.78.

85. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов.-М.: Наука, 1975. - 256 с.

86. Eatough N.T., Webb A.W., and Hall H.T. High-pressure $Th_3P_4$-type polymorphs of rare earth sesquichalcogenides // Inorgan. Chem. - 1969. - V.8. - No 10. - P.2069-2072.

87. Klemm W., Vogel H. Uber die chalcogenide von gallium and indium // Zs. anorgan. allgem. Chem. - 1934. - Bd.219. - No 1. - S.45-64.

88. Hahn H., Klingler W. Uber die Kristallstructuren des $In_2S_3$ und $In_2Te_3$ // Z. anorg. und allgem. Chem. - 1949. - Bd.260. - No 1-3. - S.97-109.

89. Wooley J.C., Pamplin B.R. The ordered crystal structure of $In_2Te_3$ // J. Less-Common Metals. - 1959. - V.1. - No 5. - P.362-376.

90. Палатник А.С., Белова Е.К. Исследование диаграммы состояния GaSe .//Изв.АН СССР Неорг.материалы. 1966.-Т.2.-№ 4. -С.770-772.

91. Wooley J.C., Pamplin B.R. On some properties of $In_2Te_3$ and $Ga_2Te_3$ // J. Electrochem. Soc. - 1961. - V.108. - No 9. - P.884-879.

92. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник (под ред.Н.Х.Абрикосов, Глазов В.М. и др.) - М.: М.: Наука, 1979. - 338 с.

93. Паценко И.М. Особенности получения и физические свойства некоторых анизотропных полупроводников. Автореф.канд.дисс. ... - Черновцы ЧГУ, 1966.-

94. Shubert K., Anderko K., Kluge M., Beskov H., Helmer M., Dörre E. Kristallchmische ergebnisse an phase aus B-elementen // Naturwissenschaften. - 1954. - Bd.41. - No 19. - S.448-451.

95. Yerkelis J.J. Single crystals of $In_2Te_5$ // Natur. Res. Bull. - 1974. - V.9. - No 8. - P.1063-1065.

96. Семилетов А., Власов В.А. Электронографическое исследование фаз в системе галлий-теллур.//Кристаллография.-1063.-Т.8.-вып.6-С.877-883.

97. Karakostas Th., Flevaris N.P., Vlachavicos N., Blares G.L., Economou N.A. The ordered state of $In_3Te_4$ // Acta crystallogr. - 1978. - V.34A. - No 1. - P.123-126.

98. Семилетов С.А., Имамов Р.М., Ман Л.И., Караханян Р.К., Ибрагимов И.И. //Всесоюзная конференция по физико-химическому анализу полупроводниковых материалов. Тез.докл.-Баку, Элм, 1972.-С.94.

99. Brixner T.H. Structure and electrical properties of some new rare-earth arsenides, antimonides and tellurides // J. Inorg. Chem. - 1960. - V.15. - P.199.

100 Cax W.L., Steinfink H., Bradley W.F. The structure refinement of $La_2Te_3$ and $Th_3P_4$ type structure // Inorgan. Chem. - 1966. - V.5. - P.318-319.

101. Pardo M.P., Flahaut J., Domange L. Les tellurures $L_3Te_4$ et $L_2Te_3$ des elements des terres rares possedant de cristallin du phosphore de thorium $Th_3P_4$ // C.r.Acad.Sci. - 1963. - V.256(6). P.1793.

102. Pardo M.P., Flahaut J. Les tellurures superieurs des elements des terres rares, de formules $L_2Te_5$ et $LTe_3$ // Bull. Soc. chim. France. - 1967. - No 10. - P.3558-3664.

103. Pardo M.P., Goreshov O., Flahaut J., Domange L. Les tellurures $LTe_3$ des elements des terres rares // Compt. rend. Acad. Sci. - 1965. - V.260. - No 6. - P.1666-1669.

I04. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973.-304 с.

I05. Кост М.Е., Шилов А.А., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983. - 270 с.

I06. McClure J.W. The electronic structure of rare earth monosulfides // J. Phys. Chem. Solids. - 1963. - V.24. - No 7. - P.871-880.

I07. Gschneidner K.A. Rare earth research. - N.Y., 1965. - 153 p.

I08. Landelli A. Rare earth research / Ed. E.V. Kleber. - The Macmillan Company. - N.Y., 1961. - P.135-141.

I09. Fischer P., Schobinger-Papamantellos P., Kaldis E., Ernst A. Magnetic ordering of rare earth monochalcogenides: II. Neutron diffraction investigation of terbium sulphide, telluride and holmium telluride // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1977. - V.10. - No 18. - P.3601-3611.

II0. Семянников А.А., Яценко С.П. Диаграмма состояния бинарных систем Gd - In и Ho - In .//В кн.: Синтез и свойства соединений редкоземельных элементов.-Свердловск, 1982. -С.I23-I26.

III. Семянников А.А., Яценко С.П., Шакаров Х.О., Алуф А.А. Фазовые равновесия и термодинамический анализ в системах РЗМ- In .//IУ Всесоюзн.конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: Тез.докл.-Свердловск УНЦ АН СССР,1960. - ч.II. - С.422-424.

II2. Диева З.Н. Растворимость редкоземельных металлов в жидких

металлах и сплавах./ В сб.: Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов.-Свердловск: УНЦ АН СССР.-1974.-С.98-104.

II3. Delfino S., Saccone A., Ferro R. Alloying behaviour of indium with rare earths // J. Less-Common Metals. - 1984. - V.102. - No 2. - P.289-310.

II4. Palenzona A. The crystal structure and lattice constants of $RE_2In$ and some $RE_5In_3$ compounds // J. Less-Common Metals. - 1968. - V.16. - No 24. - P.379-384.

II5. Moriarty J.L., Gordon R.O., Humphreys J.E. Some new intermetallic compounds of holmium and erbium with Ag, Au, Pt, Al, In, Tl, and Ge // Acta Crystallographica. - 1965. - V.19. - No 2. - P.285-286.

II6. Delfino S., Saccone A., Mazzone D., Ferro R. The $R_3In_5$ and $R_3Tl_5$ phases of the rare earths // J. Less-Common Metals. - 1981. - V.81. - No 1. - P.45-53.

II7. Кузьма Ю.Б. и Маркив В.Я. Кристаллические структуры соединений $RIn_3$ в системах редкоземельный метал-индий.//Кристаллография.-1064.-Т.9.-вып.1-3.-С.279-280.

II8. Ямщиков Л.Ф., Лебедев В.А., Распопин С.П., Архипов П.А. Термодинамические свойства сплавов гольмия с индием.//Изв. вузов.Цвет.металлургия.-1984.-№ 5. - С.122-124.

II9. Лебедев В.А. Термодинамика интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ).//Термодинамические свойства интерметаллических фаз: Сб.научн.трудов.-Киев, 1982.-38-47.

I20. Talik E., Heimann J., Chelkowski A. X-ray, electrical, magnetic and pressure experiments on R/n/R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho and Er. // J. Less-Common Metals. - 1988. - V.138. - No 1. - P.15-19.

I2I. Czopnik M., Stalinski B. Specific heat of $HoIn_3$ and $ErIn_3$ compounds // Phys. Stat. Sol. (a) - 1986. - V.94. - No 1. - P.13-16.

I22. Stalinski B. Magnetic properties of some simple metallic and semimetallic compounds of f-electron metals with main groups elements // Magn. Mat. - 1974. - No 4. - P.490-503.

I23. Семянников А.А. Взаимодействие галлия и индия с редкоземельными металлами в бинарных системах.//Автореф.дис. ... канд.хим.наук. - Свердловск: УНЦ АН СССР, I979.-24 с.

I24. Ямщиков Л.Ф., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. и др.//В сб.: Получение металлических покрытий из расплавленных солей. -Свердловск. УНЦ АН СССР, I982, С.48-49.

I25. Ямщиков Л.Ф., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. и др.//В сб.: Термодинамика металлических. систем.-Алма-Ата. Наука, I979. -ч.2.-С.I8I-I85.

I26. Федорова Е.Г. Исследование фазовых равновесий и физико-химические свойства сплавов и соединений в двойных системах с иттрием, европием, диспрозием.Автореф.дис. ...канд. хим.наук.-Свердловск: УНЦ АН СССР,I983.-I7 с.

I27. Brukl A., Ortner G.D. Le sulfide des Galliums // Naturwiss. - 1930. - No 18. - S.293.

I28. Bezak Jo Lel, Pruchnik Zenon. Opracowanie warunkow syntezy siarczku galu // Lesz. nauk. PSL. - 1979. - No 596. - P.152.

I29. Рустамов П.Г. Халькогениды галлия.-Баку: Элм,I968.-220 с.

I30. Гальчинецкий Л.П., Катрунов К.А., Овечкина Е.Е. Синтез и некоторые свойства соединения $Ga_2S_3$ //Сб.научн.трудов в ВНИИ монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чист. хим. веществ, I984.-№I2.-С.60-65.

I3I. Lieth R.M., Heiden C.W., Kessel J.W. Preparation purity and electrical single conductivity of gallium sulphide single crystals // J. Cryst. Growth. - 1969. - V.5. - No 4. - P.251-258.

I32. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды.- М.: Металлургия, I972.-304 с.

I33. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. О методах синтеза сплавов и соединений с участием серы. ДАН Азерб.ССР.-I964.- № 9. - Т.20. - С.I3-I5.

I34. Заргарова М.И., Гамидов Р.С. О получении некоторых соединений индия с серой.//Изв.АН СССР. Неорганические материалы. -I967.-Т.3.-С.I085.

I35. Collin Gaston, Flahaut Jean, Guittard Micheline, Loireau-Lozach Anne-Marie. Preparation et structure de $Ga_2S_3$ $\alpha$ -type wurtzite lacunaire//Mater.Res.Bull.-1976.-V.11.-N 13.-P.285.

I36. Семилетов С.А. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации $In_2Se_3$ .//Кристаллография.-I96I.-Т.6.-№ 2. -С.200-203.

I37. Rooymans C.J. A new type of cation-vacancy ordering in the spinel lattice of $In_2S_3$ // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1959. - V.11. - No 1. - P.78-79.

I38. Likforman A., Guittard M., Tomas A., Flahaut J. Mise en evidence d'une solution solide de type spindle dans le diagramme de phase dy systeme In-S // J. Solid State Chem.- 1980. - V.34. - No 3. - P.353-359.

I39. Hatwell H., Offergeld G., Herinckx C., Gakenberghe J. Mise en evidence d'un reaction d'ordonnance des lacunes dans le sulfure d'indium $In_2S_3$ // C. r. Acad. Sci. -

1961. - V.252. - No 23. - P.3586-3588.

I40. Goodyear J., Steigmann G.A. Twinning in a cation-deficient spinel structure // Proc. Phys. Soc. - 1961. - V.78. - No 4. - P.491-495.

I4I. Гасанов Г.Ш., Мамедов К.П., Сулейманов З.И. Исследование фазовых состояний в $In_2S_3$ рентгенографическим и термографическим методами.//Изв.АН Аз.ССР,сер.физ.-техн. и мат.н. -1973.-№ 3.-С.38-43.

I42. Мафизаде Р.Б., Эфендиев Э.Г., Алиев Ф.И. Электронографическое исследование пленок $In_2S_3$ полученных вакуумным осаждением.//Кристаллография.-1973.-Т.18.-№ 3.-С.660-661.

I43. Доникэ Ф.П., Радауцан С.И., Тэзлэван В.А. Рентгенографическое исследование сплавов системы $(CdS)_{3x}(In_2S_3)_{1-x}$ // В кн.: III Научно-техн.конф.КПИ. Материалы докладов. Кишинев: РИСО АН МССР,1967.-С.II9-I20.

I44. Радауцан С.И., Житарь В.Ф., Тэзлэван В.Е., Доникэ Ф.Г. Исследование структуры и некоторые свойства сплавов на основе $In_2S_3$ и сульфидов цинка и кадмия.//В кн.: Химическая связь в кристаллах.-Минск: Наука и техника, 1969. -С.423-426.

I45. Collin G., Loriers J. Les oxysulfures et sesquisulfures de terbium, holmium, thulium et lutetium // C.R. Acad. Sci. Paris. - 1965. - V.260. - No 19. - P.5043-5047.

I46. Гризик А.А., Елисеев А.А., Бородуленко Г.П., Кузьмичева Г.М. Тольстова В.А. О родственных $\delta$-$Ho_2S_3$ полуторных сульфидах $InS_3$ .//Ж.неорганическ.химии.- 1976.-Т.2I.-№ I2. -С.3208-32II.

I47. Баданов С.С., Ручкик Е.Д., Травкина Л.Н., Копанева Л.И.,

Соколов В.В., Камарзин А.А. Полиморфные превращения при ударном сжатии сульфидов редкоземельных металлов.//Ж.структур.химии.-1975.-Т.16.-№ 4. - С.698-701.

148. Гризик А.А., Бородуленко Г.П. Получение сульфидов редкоземельных элементов и иттрия роданидным способом.//Цвет.металлы.-1975.-№ 1.-С.47-48.

149. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера.//Изв.АН СССР.Неорганичес.материалы.-1967.-Т.3.-№ 3.-С.479-480.

150. Hahn H., Frank G. Uber die Kristallstructur des GaS // Z. anorg. allgem chem. - 1955. - B.278. - No 8. - S.340-348.

151. Гросс Е.Ф., Новиков Б.В., Разбирин Б.С., Суслина Л.Г. Спектры поглощения кристаллов некоторых халькогенидов галлия.//Оптика и спектроскопия.-1959.-Т.6-/в.3.-С.569-572.

152. Goodyear J., Steigmann G.A. The crystal structure of - $Ga_2S_3$ // Acta Crystallogr. - 1963. - V.16. - No 10. - P.946-949.

153. Diehl R., Mitsche R. Vapour growth of three $In_2S_3$ modifications by iodine transport // J. Cryst. Growth. - 1975. - V.28. - No 3. - P.306-310.

154. Steight A.W. and Prewitt C.T. Crystal chemistry of the rare earth sesquisulfides // Inorganic Chem. - 1968. - V.7. - No 11. - P.2282-2288.

155. White J.G., Vecom P.N., and Lerner S. Structure determination and crystal preparation of monoclinic rare earth sesquisulfides // Inorgan. Chem. - 1967. - V.6. - No 10. - P.1872-1875.

I56. Webb A.W., Hall H.T. High-pressure synthesis of rare earth polysulfides // Inorgan. Chem. - 1970. - V.9. - No 5. - P.1084.

I57. Коломиец Б.Т., Рывкин С.М., Караман М.И. Фотоэлектрические свойства сульфида и селенида индия.//ЖТФ.-1947.-Т.17.-вып.9. -С.987.

I58. Мушинский В.П., Караман М.И. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия.-Кишинев: Штиинца, 1975.-79 с.

I59. Кейсерухская Л.Г., Лужная Н.П., Караев З.Ш. Система $Nd_2S_3$ - $Ga_2S_3$ .//Изв.АН СССР. Неорган.материалы.-1970.-Т.6.-№10.-С.1869-1871.

I60. Алиев О.А. Разработка научных основ синтеза тройных редкоземельных полупроводниковых фаз, производных от структур типа $Yb_3S_4$ и $Y_5S_7$ : Автореф. дис. ... д-ра хим.наук. Свердловск, 1985.- 47с.

I61. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Халькогалантанаты редких элементов.-М.: Наука, 1989.-47 с.

I62. Алиев О.М. Некоторые закономерности химического взаимодействия между халькогенидами элементов ША и ШБ подгрупп.//Изв. АН СССР. Неорган.материалы.-1980.-Т.16.-№9.-С.1514-1518.

I63. Деметрашвили Ц.Г., Рустамов П.Г., Алиев О.М., Нонобашвили Е. Получение и исследование свойств тиоиндатов редкоземельных элементов цериевой подгруппы.//Сообщ.АН ГССР.-1978.-Т.89. -№ 1.-С.89-92.

I64. Деметрашвили Ц.Г., Нанобашвили Е.М., Алиев О.М., Гусейнов Г. Синтез и исследование тиоиндатов РЗЭ.//Там же.-1979.-Т.93. - № 2.-С.349-352.

I65. Guittard M., Carre D., Rabre T.S. Etude les combinaisons

intermediaires formees dans les systemes $R_2S_3$ - $In_2S_3$ (R-terres rares) // Mater. Res. Bull. - 1978. - V.13. - No 4. - P.279-286.

I66. Рустамов П.Г., Халилов А.О., Алиджанов М.А., Алиев О.М. Исследование твердых растворов моноселенида самария в InSe . //Изв.АН СССР. Неорган.материалы.-1978.-Т.14. -№ 7.-С.1261-1264.

I67. Алиев О.М. Взаимодействие моноселенида иттербия с $In_2Se_3$ и InSe .//Там же-1980.-Т.16.-№ 4.-С.616-619.

I68. Алиев О.М., Гусейнова Г.А. Фазовые равновесия в системах EuTe - $In_2Te_3$ и EuTe - InTe .//Там же.-1985.-Т.21.-№ 9. -С.1476-1476.

I69. Guseinova G.A., Aliyev O.M., Agayev A.B., Rustamov P.G. Equilibrium diagram for YbTe - $In_2Te_3$ and $YbIn_2$ - YbTe systems // Mater. Res. Bull. - 1986. - V.21. - P.1155-1158.

I70. Гусейнова Г.А. Физико-химическое исследование систем Ln - In - Te (где Ln = Eu, Yb ): Автореф.дис. ... канд. хим.наук.-Баку: ИНФХ АН Азерб.ССР, 1990.-19 с.

I7I. Гамидов Р.С. Синтез, кристаллохимические и некоторые физико-химические исследования новых полупроводниковых соединений на основе элементов III группы.//Автореф.дис. ... д-ра хим.наук.-Баку, 1973.-45с.

I72. Алиева О.М., Рустамова П.Г. Взаимодействие халькогенидов европия и иттербия с халькогенидами галлия и индия.//В сб.: Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов.-Новосибирск: Наука, 1979.-С.194-197.

I73. Алиев О.М. и др. Исследование халькогенидных систем элементов IIIA и IIIБ подгрупп.//Азерб.хим.ж.-1980.-№ 3.-С.137-142.

I74. Алиев О.М., Курбанов Т.Х., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А. Получение и свойства халькогаллатов и халькоиндатов Eu и Yb .//Изв.АН СССР.Неорган.материалы.-1976.-Т.12.-№ 11. -С.1944-1947.

I75. Carre D., Structure Cristalline du sulfure d'Indium et de Terbium $Tb_3In_5S_{12}$ // Acta Crystallogr. -B1977. - V.33. - Part 4. - P.1163-1166.

I76. Carre Daniel, Guittard Micheline7 Adolfe Glaude. Structure cristalline du sulfure de lanthane et d'indium $La_3InS_6$ // Acta crystallogr. - 1978. - V.34B. - No 12. - P.3499-3501.

I77. Messain D., Carre D., Laruelle P. Structure Cristalline du sulfure de samarium et d'indium $Sm_3InS_6$ // Ibid. - 1977. - V.33. - No 8. - P.2540-2542.

I78. Алиева О.А. Физико-химические свойства халькогаллатов и халькоиндатов самария.//Дис. ... канд.хим.наук. Баку: 1990.-244 с.

I79. Jaulmes S., Laruelle P. Structure Cristalline du sulfure d'Erbium - Gallium, $Er_3GaS_6$ // Acta crystallogr. - 1973 B. - V.29. - No 1-8. - P.352-354.

I80. Алиев О.М., Рустамов П.Г., Ильясов Т.М. Система Yb-Ga-Te .//Журн.неорган.химии-1984.-Т.29.-№ 5. -С.1280-1284.

I8I. Guseinov G.M., Niftiev G.M., Shakhtakhtinskii M.G. Effect of illumination of current-voltage characteristics of $GdIn_3S_6$ single crystals // Phys. Stat. Sol. (a) - 1983. - V.79. - P.53-55.

I82. Zaleska E. // Rocz. chem. - 1970. - V.44. - No 2. - S.279-282.

I83. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу полукристаллов.-М.: Изд-во физ.мат.литературы.-1961.-863 с.

I84. Азаров Л., Бургер М.Дж. Метод порошка в рентгенографии.-М.: ИЛ.-1961.-363с.

I85. Глазов В.М., Вигдарович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников.-М.: Металлургия, 1967.-976 с.

I86. Харитонов Л.Г. Определение микротвердости.-М.: Металлургия, 1967.-280 с.

I87. Бонштедт-Куплетская Э.М. Определение удельного веса минералов.-М.: 1951.-128 с.

I88. Трощенко В.Г., Руденко В.М. Прочность металлокерамических материалов и методы ее определения.-Киев.Техника,1965.-189с.

I89. Шарло Г. Методы аналитической химии,количественный анализ неорганических соединений.-М.: Химия, 1967.-976 с.

I90. Шефер Г. Химические транспортные реакции.-ИЛ,1964.-189 с.

I91. Гиллебранд В.Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Химия,1966.-1111 с.

I92. Федоров В.И., Мочуев В.И. Теплопроводность теллурида индия.//ФТТ.-1968.-Т.10.-вып.7.-С.2263-2265.

I93. Schubert K., Dörre E., Kluge M. Kristalcimie des B-Metallc III Metallkinde. III Kristallstruktur von GaSe und InTe // Z. Metallkinde. - 1955. -V.46.-No 3.-P.216-222.

I94. Catalano I.M., Cingolani A., Minafra A. Anti-stokes photon excitation // Solid Stat. Communs. - 1977. - V.22. - No 4. - P.225-226.

I95. Catalono I.M., Ferrare M., Tantalo P. Luminescence and photocurrent of gallium sulphide // Phys. State Sol, (a)- 1973. - V.20. - No 2. - P.135K-138K.

I96. Ахундов Г.А., Аксянов И.Г., Касумов Г.М. Электролюминесценция монокристаллов GaS //ФТТ.-1969.-Т.3.-№6. -С.912-913.

I97. Lieth R.M.A. and Van der Maesen F. A model for n-type and p-type gallium sulphide // Phys. Stat. Sol. (a). - 1972. - V.10. - P.73-82.

I98. Riseberg L.A., Moos H.W. Multiphonon orbitlattice relaxation of excited states of rare ions in crystals // Phys. Rev. - 1968. - V.174. - P.429-438.

I99. Springford M. The luminescence characteristics of some group III-VI compounds // Proc. Phys. Soc. - 1963. - V.82. - P.1020-1028.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза HoTe–InTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| HoTe | InTe | Ho | In | Te | HoTe | InTe |
| 100 | 0,0 | 50 | – | 50 | | |
| 90 | 10 | 45 | 5 | 50 | 91,57 | 8,43 |
| 80 | 20 | 40 | 10 | 50 | 82,84 | 17,16 |
| 75 | 25 | 37,5 | 12,5 | 50 | 78,35 | 21,05 |
| 70 | 30 | 35 | 15 | 50 | 73,79 | 26,21 |
| 60 | 40 | 30 | 20 | 50 | 64,13 | 35,59 |
| 55 | 45 | 27,5 | 22,5 | 50 | 59,59 | 40,41 |
| 50 | 50 | 25 | 25 | 50 | 54,68 | 45,32 |
| 45 | 55 | 22,5 | 27,5 | 50 | 49,68 | 50,32 |
| 40 | 60 | 20 | 30 | 50 | 37,60 | 62,40 |
| 35 | 65 | 17,5 | 32,5 | 50 | 39,39 | 60,62 |
| 30 | 70 | 15 | 35 | 50 | 34,09 | 65,91 |
| 25 | 75 | 12,5 | 37,5 | 50 | 28,68 | 71,32 |
| 20 | 80 | 10 | 40 | 50 | 23,18 | 76,82 |
| 15 | 85 | 7,5 | 42,5 | 50 | 17,56 | 82,44 |
| 10 | 90 | 5 | 45 | 50 | 11,82 | 88,18 |
| 5 | 95 | 2,5 | 47,5 | 50 | 5,97 | 94,03 |
| 3 | 97 | 1,5 | 48,5 | 50 | 3,60 | 96,40 |
| 1 | 99 | 0,5 | 49,5 | 50 | 1,20 | 98,80 |
| 0 | 100 | – | 50 | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $InTe-HoIn_3$.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| InTe | $HoIn_3$ | Ho | In | Te | InTe | $HoIn_3$ |
| 100 | - | - | 50 | 50 | 0 | |
| 99 | 1,0 | 0,50 | 50,50 | 49,00 | 97,88 | 2,12 |
| 97,5 | 2,5 | 1,22 | 51,22 | 47,56 | 94,89 | 5,11 |
| 95 | 5,0 | 2,38 | 52,38 | 45,24 | 90,04 | 9,96 |
| 90 | 10 | 4,55 | 54,54 | 40,91 | 81,07 | 18,93 |
| 85 | 15 | 6,52 | 56,52 | 36,96 | 72,99 | 27,01 |
| 80 | 20 | 8,33 | 58,33 | 33,34 | 65,56 | 34,44 |
| 75 | 25 | 10 | 60 | 30 | 58,81 | 41,19 |
| 70 | 30 | 11,54 | 61,54 | 26,92 | 52,62 | 47,38 |
| 65 | 35 | 12,96 | 62,97 | 24,07 | 46,92 | 53,08 |
| 60 | 40 | 14,29 | 64,29 | 21,42 | 41,65 | 58,35 |
| 66,7 | 33,3 | 12,49 | 62,49 | 25,02 | 48,80 | 51,20 |
| 55 | 45 | 15,52 | 65,52 | 18,96 | 36,77 | 63,23 |
| 50 | 50 | 16,66 | 66,67 | 16,67 | 32,25 | 67,75 |
| 45 | 55 | 17,74 | 67,74 | 14,52 | 28,03 | 71,97 |
| 40 | 60 | 18,75 | 68,75 | 12,5 | 24,09 | 75,91 |
| 30 | 70 | 20,59 | 70,59 | 8,82 | 16,34 | 83,06 |
| 20 | 80 | 22,22 | 72,22 | 5,56 | 10,63 | 89,37 |
| 10 | 90 | 23,68 | 73,68 | 2,64 | 5,02 | 94,98 |
| - | 100 | 25 | 75 | - | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $In_2Te_3$-HoTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $In_2Te_3$ | HoTe | Ho | In | Te | $In_2Te_3$ | HoTe |
| 100 | - | - | 40 | 60 | | |
| 99 | 1,0 | 0,20 | 39,92 | 59,88 | 99,52 | 0,48 |
| 97,5 | 2,5 | 0,51 | 39,59 | 59,90 | 98,79 | 1,21 |
| 90 | 10 | 2,13 | 38,30 | 59,57 | 94,98 | 5,02 |
| 85 | 15 | 3,30 | 37,36 | 59,34 | 92,23 | 7,77 |
| 80 | 20 | 4,55 | 36,36 | 59,09 | 89,36 | 10,64 |
| 75 | 25 | 5,88 | 35,30 | 58,82 | 86,30 | 13,70 |
| 70 | 30 | 7,32 | 34,14 | 58,54 | 83,05 | 16,95 |
| 65 | 35 | 8,86 | 32,91 | 58,23 | 79,54 | 20,46 |
| 60 | 40 | 10,53 | 31,58 | 57,89 | 75,91 | 24,09 |
| 55 | 45 | 12,33 | 30,14 | 57,53 | 71,97 | 28,03 |
| 50 | 50 | 14,29 | 28,57 | 57,14 | 67,68 | 32,32 |
| 40 | 60 | 18,75 | 25,00 | 56,25 | 58,26 | 41,74 |
| 30 | 70 | 24,14 | 20,70 | 55,16 | 47,29 | 52,71 |
| 20 | 80 | 30,77 | 15,38 | 53,85 | 34,36 | 65,64 |
| 10 | 90 | 39,13 | 8,70 | 52,17 | 18,87 | 81,13 |
| - | 100 | 50 | - | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $In_2Te_5$-HoTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $In_2Te_5$ | HoTe | Ho | In | Te | $In_2Te_5$ | HoTe |
| 100 | - | - | 28,57 | 71,43 | | |
| 95 | 5 | 0,74 | 28,15 | 71,11 | 98,26 | 1,74 |
| 90 | 10 | 1,54 | 27,69 | 70,77 | 96,39 | 3,61 |
| 80 | 20 | 3,33 | 26,67 | 70 | 92,23 | 7,77 |
| 70 | 30 | 5,46 | 25,46 | 69,08 | 87,38 | 12,62 |
| 60 | 40 | 8 | 24 | 68 | 81,65 | 18,35 |
| 50 | 50 | 11,11 | 22,22 | 66,67 | 74,79 | 25,21 |
| 40 | 60 | 15 | 20 | 65 | 66,41 | 33,59 |
| 30 | 70 | 20 | 17,14 | 62,86 | 55,97 | 44,03 |
| 20 | 80 | 26,67 | 13,33 | 60 | 42,58 | 57,42 |
| 10 | 90 | 36 | 8 | 56 | 24,79 | 75,21 |
| - | 100 | 50 | - | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $InTe-Ho_3In_5$.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $InTe$ | $Ho_3In_5$ | Ho | In | Te | $InTe$ | $Ho_3In_5$ |
| 100 | - | - | 50 | 50 | | |
| 97 | 3,0 | 4,13 | 51,38 | 44,49 | 88,00 | 12,00 |
| 96 | 4 | 4,36 | 51,78 | 42,86 | 84,48 | 15,52 |
| 95 | 5 | 6,52 | 52,17 | 41,31 | 81,17 | 18,83 |
| 90 | 10 | 11,53 | 53,85 | 34,62 | 67,12 | 32,88 |
| 85 | 15 | 15,52 | 55,17 | 29,31 | 56,24 | 43,76 |
| 80 | 20 | 18,75 | 56,25 | 25 | 47,57 | 52,43 |
| 75 | 25 | 21,43 | 57,14 | 21,43 | 40,49 | 59,51 |
| 70 | 30 | 23,68 | 57,90 | 18,42 | 34,61 | 65,39 |
| 60 | 40 | 27,27 | 59,09 | 13,64 | 25,38 | 74,62 |
| 50 | 50 | 30 | 60 | 10 | 18,49 | 81,51 |
| 40 | 60 | 32,14 | 60,71 | 7,15 | 13,13 | 86,87 |
| 30 | 70 | 33,87 | 61,29 | 4,84 | 8,86 | 91,14 |
| 20 | 80 | 35,29 | 61,77 | 2,94 | 5,37 | 94,63 |
| 10 | 90 | 36,49 | 62,16 | 1,35 | 2,46 | 97,54 |
| - | 100 | 37,5 | 62,5 | | | |

Таблица

Обозначения и состав сплавов разреза InTe–Ho.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| InTe | Ho | Ho | In | Te | InTe | Ho |
| 100 | - | - | 50 | 50 | - | - |
| 97,5 | 2,5 | 1,27 | 49,37 | 49,3 | 98,28 | 1,72 |
| 95 | 5 | 2,56 | 48,72 | 48,72 | 96,54 | 3,46 |
| 90 | 10 | 5,26 | 47,37 | 47,37 | 92,97 | 7,03 |
| 85 | 15 | 8,11 | 45,95 | 45,94 | 89,28 | 10,72 |
| 80 | 20 | 11,11 | 44,44 | 44,45 | 85,46 | 14,54 |
| 75 | 25 | 14,29 | 42,86 | 42,85 | 81,51 | 18,49 |
| 70 | 30 | 17,65 | 41,18 | 41,17 | 77,42 | 22,58 |
| 65 | 35 | 21,21 | 39,39 | 39,40 | 73,19 | 26,81 |
| 60 | 40 | 25 | 37,5 | 37,5 | 68,80 | 31,20 |
| 55 | 45 | 29,03 | 35,48 | 35,49 | 64,24 | 35,76 |
| 50 | 50 | 33,33 | 33,33 | 33,34 | 59,61 | 40,49 |
| 45 | 55 | 37,93 | 31,04 | 31,03 | 54,60 | 45,40 |
| 40 | 60 | 42,86 | 28,57 | 28,57 | 49,49 | 50,51 |
| 38 | 62 | 44,93 | 27,54 | 27,53 | 47,39 | 52,61 |
| 34 | 66 | 49,25 | 25,37 | 25,38 | 43,09 | 56,91 |
| 32,5 | 67,5 | 50,94 | 24,53 | 24,53 | 41,44 | 58,56 |
| 30 | 70 | 53,85 | 23,08 | 23,07 | 38,65 | 61,35 |
| 28 | 72 | 56,25 | 21,88 | 21,87 | 36,37 | 63,63 |
| 26 | 74 | 58,73 | 20,63 | 20,64 | 34,67 | 65,33 |
| 25 | 75 | 60 | 20 | 20 | 32,88 | 67,12 |
| 24 | 76 | 61,29 | 19,36 | 19,35 | 21,31 | 78,69 |
| 20 | 80 | 66,67 | 16,67 | 16,66 | 26,87 | 73,13 |
| 15 | 85 | 73,91 | 13,04 | 13,05 | 20,60 | 79,40 |
| 10 | 90 | 81,82 | 9,09 | 9,09 | 14,04 | 85,96 |
| 5 | 95 | 90,48 | 4,76 | 4,76 | 7,18 | 92,82 |
| - | 100 | | | | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза HoIn-InTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| HoIn | InTe | Ho | In | Te | HoIn | InTe |
| I00 | - | 50 | 50 | - | | |
| 90 | I0 | 45,00 | 50,00 | 5,0 | 9I,22 | 8,78 |
| 80 | 20 | 40,00 | 50,00 | I0,00 | 82,I9 | I7,8I |
| 70 | 30 | 35,00 | 50,00 | I5 | 72,92 | 27,08 |
| 60 | 40 | 30 | 50 | 20 | 63,38 | 36,62 |
| 55 | 45 | 27,5 | 50 | 22,5 | 58,5I | 4I,49 |
| 50 | 50 | 25 | 50 | 25 | 53,57 | 46,43 |
| 40 | 60 | 20 | 50 | 30 | 43,48 | 56,52 |
| 35 | 65 | I7,5 | 50 | 32,5 | 38,32 | 6I,68 |
| 30 | 70 | I5 | 50 | 35 | 33,09 | 66,9I |
| 25 | 75 | I2,5 | 50 | 37,5 | 27,78 | 72,22 |
| 20 | 80 | I0 | 50 | 40 | 22,39 | 77,6I |
| I5 | 85 | 7,5 | 50 | 42,5 | I6,92 | 83,08 |
| I0 | 90 | 5 | 50 | 45 | II,36 | 88,64 |
| 5 | 95 | 2,5 | 50 | 47,5 | 5,73 | 94,27 |
| 2 | 98 | I | 50 | 49 | 2,30 | 97,70 |
| - | I00 | - | 50 | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $In_3Te_4$-HoTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $In_3Te_4$ | HoTe | Ho | In | Te | $In_3Te_4$ | HoTe |
| 100 | - | | 42,86 | 57,14 | | |
| 90 | 10 | 1,75 | 43,37 | 50,88 | 96,34 | 3,66 |
| 80 | 20 | 3,33 | 40 | 56,67 | 92,12 | 7,88 |
| 70 | 30 | 5,46 | 38,18 | 56,36 | 87,20 | 12,80 |
| 60 | 40 | 8 | 36 | 56 | 81,42 | 18,58 |
| 50 | 50 | 11,11 | 33,33 | 55,56 | 72,65 | 27,35 |
| 40 | 60 | 15 | 30 | 55 | 66,08 | 33,92 |
| 30 | 70 | 20 | 25,71 | 54,29 | 55,60 | 44,40 |
| 20 | 80 | 25 | 18,75 | 56,25 | 42,22 | 57,78 |
| 10 | 90 | 36 | 12 | 52 | 24,51 | 75,49 |
| - | 100 | 50 | - | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $HoInTe_2$-Te.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $HoInTe_2$ | Te | Ho | In | Te | $HoInTe_2$ | In |
| 100 | - | 25 | 25 | 50 | | |
| 95 | 5 | 24,68 | 24,67 | 50,65 | 98,76 | 1,24 |
| 90 | 10 | 24,32 | 24,33 | 51,35 | 97,42 | 2,58 |
| 85 | 15 | 23,94 | 23,95 | 52,11 | 95,96 | 4,64 |
| 80 | 20 | 23,53 | 23,54 | 52,94 | 94,37 | 5,63 |
| 75 | 25 | 23,08 | 23,07 | 53,85 | 92,64 | 7,36 |
| 70 | 30 | 22,58 | 22,58 | 54,84 | 90,73 | 9,27 |
| 67,5 | 32,5 | 22,31 | 22,32 | 55,37 | 89,70 | 10,30 |
| 66 | 34 | 22,15 | 22,14 | 55,71 | 89,06 | 10,94 |
| 60 | 40 | 21,43 | 21,43 | 57,14 | 86,26 | 13,74 |
| 55 | 45 | 20,76 | 20,75 | 58,49 | 83,67 | 16,33 |
| 50 | 50 | 20 | 20 | 60 | 80,74 | 19,26 |
| 44 | 56 | 18,97 | 18,96 | 62,07 | 76,71 | 23,29 |
| 40 | 60 | 18,18 | 18,18 | 63,64 | 73,65 | 26,35 |
| 37 | 63 | 17,54 | 17,53 | 64,93 | 71,12 | 28,88 |
| 32 | 68 | 16,33 | 16,32 | 67,35 | 66,36 | 33,64 |
| 30 | 70 | 15,79 | 15,79 | 68,42 | 64,24 | 35,76 |
| 25 | 75 | 14,29 | 14,28 | 71,43 | 58,29 | 41,71 |
| 24 | 76 | 13,95 | 13,96 | 72,09 | 56,97 | 43;03 |
| 20 | 80 | 12,5 | 12,5 | 75 | 51,17 | 48,83 |
| 15 | 85 | 10,35 | 10,34 | 79,31 | 42,52 | 57,48 |
| 10 | 90 | 7,69 | 7,69 | 84,62 | 31,78 | 68,22 |
| 5 | 95 | 4,35 | 4,35 | 91,30 | 18,08 | 81,92 |
| 2,5 | 97,5 | 2,33 | 2,32 | 95,35 | 9,71 | 90,29 |
| - | 100 | | | | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза HoTe-In.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| HoTe | In | Ho | In | Te | HoTe | In |
| 100 | - | 50 | - | 50 | | |
| 90 | 10 | 47,37 | 5,26 | 47,37 | 95,82 | 4,18 |
| 82,5 | 17,5 | 45,21 | 9,59 | 45,20 | 92,31 | 7,69 |
| 80 | 20 | 44,44 | 11,11 | 44,45 | 91,06 | 8,94 |
| 70 | 30 | 41,18 | 17,65 | 41,17 | 85,60 | 14,40 |
| 67,5 | 32,5 | 40,30 | 19,40 | 40,30 | 84,10 | 15,90 |
| 65 | 35 | 39,39 | 21,22 | 39,39 | 82,55 | 17,45 |
| 60 | 40 | 37,5 | 25 | 37,5 | 79,26 | 20,74 |
| 55 | 45 | 35,48 | 29,04 | 35,48 | 75,69 | 24,31 |
| 50 | 50 | 33,33 | 33,33 | 33,34 | 71,81 | 28,19 |
| 45 | 55 | 31,03 | 37,93 | 31,04 | 67,58 | 32,42 |
| 40 | 60 | 28,57 | 42,86 | 28,57 | 62,94 | 37,06 |
| 37 | 63 | 27,01 | 45,99 | 27,00 | 59,94 | 40,06 |
| 35 | 65 | 25,93 | 48,15 | 25,92 | 57,84 | 42,16 |
| 33,5 | 66,5 | 25,09 | 49,81 | 25,10 | 56,21 | 43,79 |
| 32 | 68 | 24,24 | 51,52 | 24,24 | 54,52 | 45,48 |
| 30 | 70 | 23,08 | 53,85 | 23,07 | 52,20 | 47,80 |
| 28 | 72 | 21,88 | 56,25 | 21,87 | 49,77 | 50,23 |
| 27 | 73 | 21,26 | 57,48 | 21,26 | 48,51 | 51,49 |
| 25 | 75 | 20 | 60 | 20 | 45,92 | 54,08 |
| 24 | 76 | 19,36 | 61,29 | 19,35 | 44,58 | 55,42 |
| 21 | 79 | 17,36 | 65,29 | 17,35 | 40,38 | 59,62 |
| 20 | 80 | 16,67 | 66,67 | 16,66 | 38,91 | 61,09 |
| 18 | 82 | 15,25 | 69,49 | 15,26 | 35,87 | 64,13 |
| 15 | 85 | 13,04 | 73,91 | 13,05 | 31,01 | 68,99 |
| 14 | 86 | 12,28 | 75,44 | 12,28 | 29,32 | 70,68 |
| 10 | 90 | 9,09 | 81,82 | 9,09 | 22,06 | 77,94 |
| 7,5 | 92,5 | 6,98 | 86,05 | 6,97 | 17,12 | 82,88 |
| 5 | 95 | 4,76 | 90,48 | 4,76 | 11,82 | 88,18 |
| 2,5 | 97,5 | 2,44 | 95,12 | 2,44 | 6,13 | 93,87 |
| 0,0 | 100 | - | | | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $Ho_2In$–HoTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $Ho_2In$ | HoTe | Ho | In | Te | $Ho_2In$ | HoTe |
| 100 | – | 66,67 | 33,33 | | | |
| 90 | 10 | 65,52 | 31,03 | 3,45 | 93,19 | 6,81 |
| 80 | 20 | 64,29 | 28,57 | 7,14 | 85,88 | 14,12 |
| 70 | 30 | 62,96 | 25,93 | 11,11 | 78,01 | 21,99 |
| 60 | 40 | 61,54 | 23,08 | 15,38 | 69,51 | 30,49 |
| 50 | 50 | 60 | 20 | 20 | 60,32 | 39,68 |
| 40 | 60 | 58,33 | 16,67 | 25 | 50,33 | 49,67 |
| 30 | 70 | 56,62 | 13,05 | 30,33 | 39,45 | 60,55 |
| 20 | 80 | 54,55 | 9,09 | 36,36 | 27,54 | 72,46 |
| 10 | 90 | 52,38 | 4,76 | 42,86 | 14,45 | 85,55 |
| – | 100 | 50 | | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $HoIn_3$-$In_9Te_7$.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $HoIn_3$ | $In_9Te_7$ | Ho | In | Te | $HoIn_3$ | $In_9Te_7$ |
| I00 | - | 25 | 75 | - | | |
| 90 | I0 | I7,3I | 69,23 | I3,46 | 70,4I | 29,59 |
| 80 | 20 | I2,5 | 65,63 | 2I,87 | 5I,40 | 48,60 |
| 70 | 30 | 9,2I | 63,I5 | 27,64 | 38,I6 | 6I,84 |
| 60 | 40 | 6,82 | 6I,36 | 3I,82 | 28,40 | 7I,60 |
| 50 | 50 | 5 | 60 | 35 | 20,9I | 79,09 |
| 40 | 60 | 3,57 | 58,93 | 37,5 | I4,98 | 85,02 |
| 30 | 70 | 2,42 | 58,07 | 39,5I | I0,I8 | 89,82 |
| 20 | 80 | I,47 | 57,35 | 4I,I8 | 6,20 | 93,80 |
| I0 | 90 | 0,68 | 56,76 | 42,56 | 2,85 | 97,I5 |
| - | I00 | - | 56,25 | 43,75 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $In_3Te_5$-HoTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $In_3Te_5$ | HoTe | Ho | In | Te | $In_3Te_5$ | HoTe |
| 100 | - | - | 37,5 | 62,5 | | |
| 90 | 10 | 1,07 | 29,10 | 69,83 | 96,80 | 3,20 |
| 80 | 20 | 2,94 | 35,29 | 61,77 | 94,41 | 3,59 |
| 70 | 30 | 4,84 | 33,87 | 61,29 | 88,68 | 11,32 |
| 60 | 40 | 7,14 | 32,14 | 60,72 | 83,44 | 16,56 |
| 50 | 50 | 10 | 30 | 60 | 77,06 | 22,94 |
| 40 | 60 | 13,64 | 27,27 | 59,09 | 69,13 | 30,87 |
| 30 | 70 | 18,42 | 23,68 | 57,90 | 59,02 | 40,98 |
| 20 | 80 | 25 | 18,75 | 56,25 | 45,64 | 54,36 |
| 10 | 90 | 34,61 | 11,54 | 53,85 | 27,18 | 72,82 |
| - | 100 | 50 | - | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза HoIn-HoTe.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| HoIn | HoTe | Ho | In | Te | HoIn | HoTe |
| 100 | - | 50 | 50 | - | | |
| 90 | 10 | 50 | 45 | 5 | 89,59 | 10,41 |
| 80 | 20 | 50 | 40 | 10 | 79,28 | 20,72 |
| 70 | 30 | 50 | 35 | 15 | 69,05 | 30,95 |
| 65 | 35 | 50 | 32,5 | 17,5 | 63,98 | 36,02 |
| 60 | 40 | 50 | 30 | 20 | 58,92 | 41,08 |
| 50 | 50 | 50 | 25 | 25 | 46,26 | 53,74 |
| 40 | 60 | 50 | 20 | 30 | 38,93 | 61,07 |
| 30 | 70 | 50 | 15 | 35 | 29,07 | 70,93 |
| 20 | 90 | 50 | 5 | 45 | 9,60 | 90,40 |
| - | 100 | 50 | - | 50 | | |

Таблица

Обозначение и состав сплавов разреза $Ho_2S_3$-$Ca_2S_3$.

| Состав | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| мол.% | | ат.% | | | вес.% | |
| $Ho_2S_3$ | $Ca_2S_3$ | Ho | Ca | S | $Ho_2S_3$ | $Ca_2S_3$ |
| 0,0 | I00 | 40 | - | - | | |
| I0 | 90 | | | | | |
| 20 | 80 | 32 | 8 | 60 | 6,47 | 93,53 |
| 25 | 75 | 30 | I0 | 60 | I2,I5 | 87,85 |
| 30 | 70 | 28 | I2 | 60 | I5,57 | 84,43 |
| 88 | 62 | 24,8 | I5,2 | 60 | I9,I6 | -80,84 |
| 40 | 60 | 24 | I6 | 60 | 25,32 | 74,68 |
| 50 | 50 | 20 | 20 | 60 | 26,94 | 73,06 |
| 60 | 40 | I6 | 24 | 60 | 35,6I | 64,39 |
| 70 | 30 | I2 | 28 | 60 | 56,39 | 43,66 |
| 75 | 25 | I0 | 30 | 60 | 62,39 | 37,6I |
| 80 | 20 | 8 | 32 | 60 | 68,87 | 3I,I3 |
| 90 | I0 | 4 | 36 | 60 | 83,27 | I6,73 |
| 95 | 5 | 2 | 38 | 60 | | |
| 97 | 3 | I,2 | 38,8 | 60 | 9I,3I | 8,69 |
| 99 | I | 0,4 | 39,6 | 60 | 98,2I | I,79 |
| 99,8 | 0,2 | 0,08 | 39,92 | 60 | 99,64 | 0,36 |
| 99,95 | 0,05 | 0,02 | 39,98 | 60 | 99,9I | 0,09 |
| I00 | 0,0 | - | 40 | 60 | | |