

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Sb_2Se_3 - $Cu_2Cr_4Te_7$ **Алиев Имир Ильяс***д.х.н., проф., рук. лаб. Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиев НАН Азербайджана***Мамедов Эльман Идрис***д.х.н., проф. Кафедра химической технологии, переработки и экологии, АзТУ, Баку, Азербайджан***Юсубов Фахраддин Вели***д.т.н., проф. Заведующий кафедрой химической технологии, переработки и экологии АзТУ, Баку, Азербайджан***Масиева Ламан Фахири***аспирантка, кафедры химической технологии, переработки и экологии АзТУ, Баку, Азербайджан*

Аннотация. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также определением плотности и измерением микротвердости) исследованы системы Sb_2Se_3 - $Cu_2Cr_4Te_7$ и построена фазовая диаграмма. По данным предварительного термического анализа сплавов системы показало, что в системе обнаружены два и три эндотермические эффекты. Установлено, что диаграмма состояния системы частично квазибинарная. В системе Sb_2Se_3 - $Cu_2Cr_4Te_7$ на основе исходных компонентов обнаружены области твердых растворов. Установлено, что при твердом состоянии твердые растворы на основе Sb_2Se_3 простирается до 4 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$, а на основе $Cu_2Cr_4Te_7$ до-15 мол. % Sb_2Se_3 . Исследована зависимость микротвердости и плотности сплавов системы от состава.

Abstract. The Sb_2Se_3 - $Cu_2Cr_4Te_7$ systems were investigated by the methods of physicochemical analysis (DTA, XRD, MSA, as well as density determination and microhardness measurements) and a phase diagram was constructed. According to the preliminary thermal analysis of the alloys of the system, it has shown that two and three endothermic effects are found in the system. It was found that the state diagram of the system is partially quasi-binary. In the Sb_2Se_3 - $Cu_2Cr_4Te_7$ system on the basis of the initial components, regions of solid solutions have been found. It was found that, in the solid state, solid solutions based on Sb_2Se_3 extend to 4 mol. % $Cu_2Cr_4Te_7$, and on the basis of $Cu_2Cr_4Te_7$ up to -15 mol. % Sb_2Se_3 . The dependence of the microhardness and density of the alloys of the system on the composition has been investigated.

Ключевые слова: система, фаза, микротвердость, твердый раствор, сингония.

Key words: system, phase, microhardness, solid solution, crystal system.

Известно, что халькогениды основных элементов V подгруппы и тройные соединения и твердые растворы на их основе широко используются в оптических устройствах в микроэлектронике как материалы с высокой светочувствительностью и термоэлектрическими свойствами. $As_2X_3 \rightarrow Sb_2X_3 \rightarrow Bi_2X_3$ в ряду халькогенидные, соединения серы и селенида обладают светочувствительными [1-8], а соединения теллуриды повышают термоэлектрические свойства [9-14]. Соединения шпинельного типа, образующиеся при взаимодействии халькогенидов меди и хрома полученные соединений $CuCr_2Se_4$, $CuCr_2Te_4$, $Cu_2Cr_4Te_7$ и другие являются ферромагнитными полупроводниковые материалы [15-17]. Исходя с этого исследование взаимодействия между соединениями Sb_2Se_3 и $Cu_2Cr_4Te_7$ имеют научные и практические значение.

Целью данной работы является построение фазовой диаграммы системы Sb_2Se_3 - $Cu_2Cr_4Te_7$ и поиск новых фаз сложного состава.

Соединение Sb_2Se_3 получается с открытым максимумом и плавится конгруэнтно при 617°C, кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a= 11,633$; $b= 11,780$; $c= 3,985$ Å, пр. гр. $Pbnm-D_{2h}^{16}$, плотность $\rho= 5,843$ г/см³ и микротвердость $H\mu= 1200$ МПа [18]. Соединение $Cu_2Cr_4Te_7$ плавится инконгруэнтно при 1000°C и вблизи имеются большой области гомогенности [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов системы Sb_2Se_3 - $Cu_2Cr_4Te_7$ проводили как из бинарных соединений, так и из элементарных компонентов прямым одностепенным методом сплавления вакуумированных кварцевых ампулах. Исходными материалами служили сурьмы марки СУ-000, селен 99,999 %, мед 99,99%, хром 99,98 %, теллур марки ТА-1, дополнительно очищенный пятикратной зонной плавки. Полученные сплавы подвергали гомогенизирующий отжига при 450°C, в течение 350 ч.

Равновесные сплавов системы исследовали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного анализ (МСА) и определением плотности и измерением

микротвердости. ДТА проводили на пирометре марки НТР-73 с применением комбинированной Pt-Pt/Rh термопары. Рентгенофазовой анализ осуществляли путем съемки дифрактограммы на D2 PHASER. Микроструктурные исследования проводили на металлографическом микроскопе МИМ-8. Измерение микротвердости осуществляли на приборе марки ПМТ-3. Плотность полученных сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, в качестве рабочей жидкости был использован толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования системы $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$ синтезированы образцы в широком области концентраций каждый 5-10 мол. %. Охлаждение сплавов, которые проводили при включенной печи. Сплавы получаются в компактном виде. Цвет их меняется от серого до блестяще серого. Сплавы системы устойчивы по отношению к воде, воздуху органическим растворителям. Хорошо растворяются в минеральных кислотах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Рассмотрим каждый из методов физико-химического анализа.

ДТА сплавов системы $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$ показывают, что на термограммах почти всех сплавов имеются по три эффекта. В области 0-20 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$ получены по два эффекта нагревания. Изучение микроструктуры отожженных образцов показало, что только вблизи исходных компонентов существуют однофазные сплавы. Остальные сплавы системы двухфазные.

С целью уточнения результаты ДТА и МСА проводили рентгенофазовой анализ. Для сплавов, содержащих 4, 20, 70 и 85 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$ было снято рентгенограммы (рис. 1).

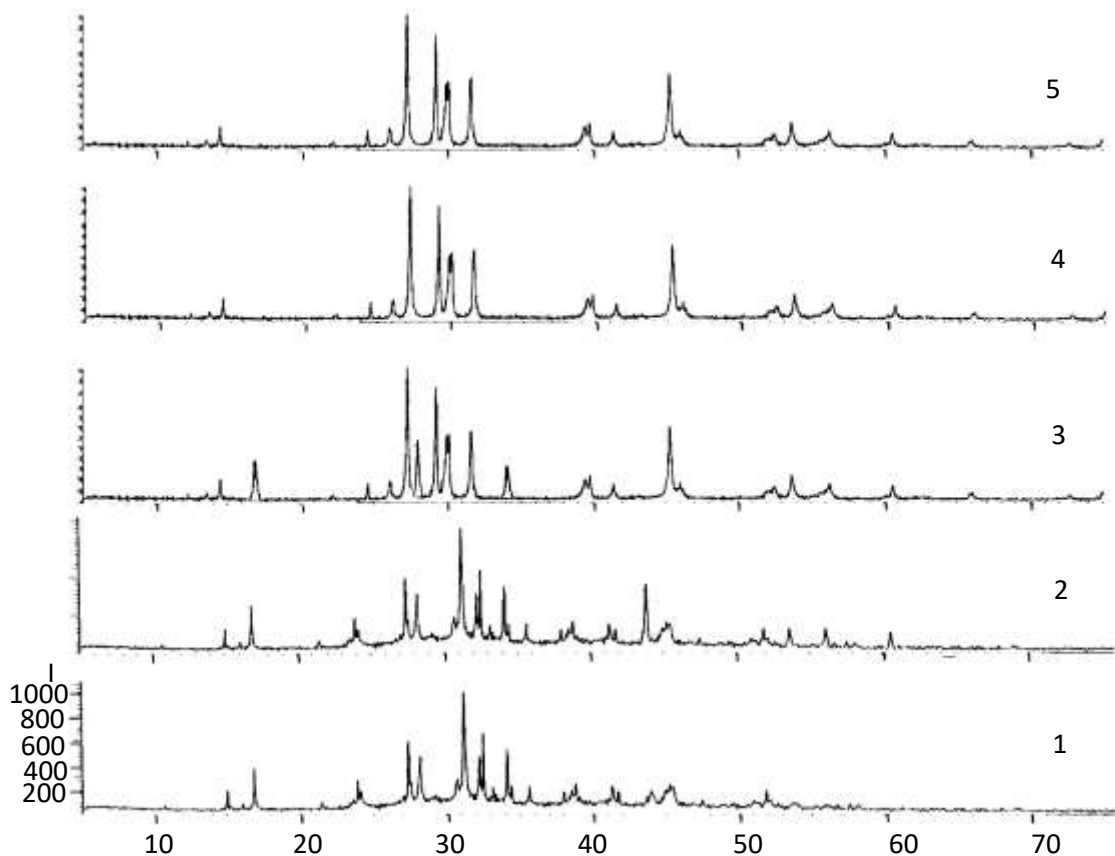


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$.

1- Sb_2Se_3 , 2-4, 3-20, 4-70, 5- 85, 6-100 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$.

РФА отожженных сплавов системы $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$ показал, что на дифрактограммах литых сплавов 20 и 70 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$ наблюдаются интенсивные дифракционные линии, которые состоят из дифракционной линии исходных компонентов. Значит, указанные образцы являются двухфазными сплавами. Дифракционные линии образца 4 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$ не отличаются от дифракционными линиями соединения Sb_2Se_3 , только отличаются межплоскостными расстояниями. Этот состав относится к области твердых растворов на основе Sb_2Se_3 , а образца 15 мол. % Sb_2Se_3 также относится к области твердых растворов на основе $Cu_2Cr_4Te_7$.

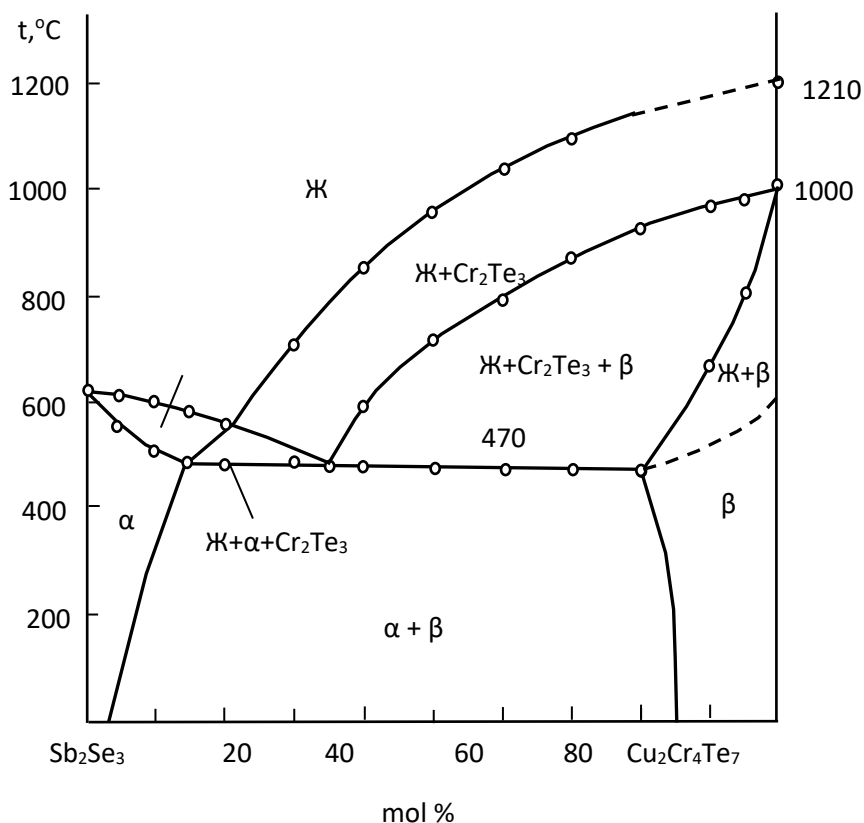


Рис.2. Фазовая диаграмма системы $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$.

Таким образом, результаты РФА хорошо согласуются результатами ДТА и МСА.

Фазовая диаграмма системы $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$ (рис. 1) построена на основе совокупности данных вышеуказанных методов физико-химического анализа. Диаграмма состояния системы частично квазибинарная. В системе $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$ происходит эвтектическое равновесие и перитектической превращения. На диаграмме имеется две ветви первичной кристаллизации фаз: ветви кристаллизации, α -фазы твердого раствора на основе Sb_2Se_3 и Cr_2Te_3 , которые пересекаются при 20 мол % $Cu_2Cr_4Te_7$ и $560^\circ C$. Далее происходит совместное выделение этих фаз из жидкости. Ниже ликвидуса существуют двухфазные сплавы ($Ж+\alpha$). Горизонтальная линия при $455^\circ C$ показывает температуры четырехфазного перитектического процесса: $L + Cr_2Te_3 \leftrightarrow \alpha + \beta$.

Протяженность α -твердых растворов на основе составляет 4 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$, а на основе $Cu_2Cr_4Te_7$ β -твердых растворов простираются до 15 мол. % Sb_2Se_3 .

Из литературы известно, что, хотя соединение $Cu_2Cr_4Te_7$ является перитектической, оно имеет широкую область гомогенности. В узкой области 10-35 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$ существуют трехфазные сплавы ($Ж+\alpha+Cr_2Te_3$). α -твердый раствор при высоких температурах разлагается на $M+Cr_2Te_3$. Двухфазные ($\alpha+\beta$) сплавы кристаллизуются ниже линии солидуса в диапазоне концентраций 4-85 мол. % $Cu_2Cr_4Te_7$. Зависимость плотности и микротвердости сплавов системы от состава представлена в таблице 1.

Табл.1.

Результаты ДТА, измерения микротвердости и плотности сплавов системы $Sb_2Se_3-Cu_2Cr_4Te_7$

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	
Sb ₂ Se ₃	Cu ₂ Cr ₄ Te ₇			α	β
				P=0,10 Н	P=0,15 Н
100	0.0	617	5,84	1200	-
95	5.0	560,610	5,90	1230	-
90	10	510,600	5,97	1250	-
85	15	470,590	6,02	1250	-
80	20	470,560	6,09	1250	-
70	30	470,710	6,22	1250	-
60	40	470,600,850	6,34	-	-

50	50	470,710,960	6,47	-	-
40	60	470,800,1040	6,59	-	2020
30	70	470,870,1100	6,72	-	2020
20	80	470,930	6,85	-	2020
10	90	670,970	6,97	-	2020
5,0	95	810,990	7,03	-	1990
0,0	100	1000,1210	7,10	-	1970

При измерении микротвердости сплавов системы были получены две серии значений (таблица 1). Как видно из табл.1, значение микротвердости для твердых растворов α -фазы на основе Sb_2Se_3 изменяется в пределах (1200-1250) МПа, а для твердых растворов β -фазы на основе $Cu_2Cr_4Te_7$ значение микротвердости изменяется от 1970 до 2020 г. МПа. Плотность сплавов в области твердых растворов растет. В двухфазной области изменяются линейно.

Список литературы

1. Dinesh Chandra SATI, Rajendra KUMAR, Ram Mohan MEHRA Influence of Thickness Oil Optical Properties of a: As_2Se_3 Thin Films // Turk J Phys. 2006. V.30. P.519- 527.
2. Lovu M., Shutov S., Rebeja S., Colomeyco E., Popescu M. Effect of metal additives on photodarkening kinetics in amorphous As_2Se_3 films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2000. V. 2. Issue: 1. P 53-58.
3. Jun J. Li Drabold. D. A.. Atomistic comparison between stoichiometric and nonstoichiometric glasses: The cases of As_2Se_3 and As_4Se_4 // Phys. Rev. 2001. V. 64. P. 104206-104213.
4. Chen C., Li W., Zhou Y., Chen C., Luo M., Liu X., Zeng K., Yang B., Zhang C., Han J., Tang J.. Optical properties of amorphous and polycrystalline Sb_2Se_3 thin films prepared by thermal evaporation // Applied Physics Letters. 2015. V. 107. № 4. P. 043905.
5. Chen C., Bobela D.C., Yang Y. et al. Characterization of basic physical properties of Sb_2Se_3 and its relevance for photovoltaics // Front. Optoelectron. 2017. V. 10. P. 18–30. <https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z>
6. Ju T., Koo B., Jo J. W., & Ko M. J. Enhanced photovoltaic performance of solution-processed Sb_2Se_3 thin film solar cells by optimizing device structure // Current Applied Physics, 2020. V. 20. № 2. P. 282-287. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.018>.
7. Kamruzzaman M., Chaoping Liu., Farid Ul Islam A.K.M., Zapien J.A. A comparative study on the electronic and optical properties of Sb_2Se_3 thin film // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51, вып. 12. P. 1673-1678.
8. Zhou Y., Wang L., Chen S., Qin S., Liu X., Chen J., Xue D.-J., Luo M., Cao Y., Cheng Y., Sargent E. H., and Tang J. Thin-film Sb_2Se_3 photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. Nature Photonics. 2015. V. 9. № 6. P. 409–415. doi:10.1038/nphoton.2015.78
9. Xiao-Yu Wang, Hui-Juan Wang, Bo Xiang, Liang-Wei Fu, Hao Zhu, Dong Chai, Bin Zhu, Yuan Yu, Na Gao, Zhong-Yue Huang, Fang-Qiu Zu. Thermoelectric Performance of Sb_2Te_3 -Based Alloys is Improved by Introducing PN Junctions // ACS Appl. Mater. Interfaces 2018. V.10. № 27. P. 23277-23284. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01719>.
10. Zybala R., Mars K., Mikula A., Boguslavski J., Sobon G., Sotor J., Schmidt M., Kaszyca K., Chmielewski M., Ciupinski L., Pietrzak K. Synthesis and characterization of antimony telluride for thermoelectric and optoelectronic applications // Arch. Metall. Mater. 2017. V.62. №2. P. 1067-1070. DOI: 10.1515/amm-2017-0155
11. Haixu Qin, Jianbo Zhu, Bo Cui, Liangjun Xie, Wei Wang, Li Yin, Dandan Qin, Wei Cai, Qian Zhang, Jiehe Sui. Achieving a High Average zT Value in Sb_2Te_3 -Based Segmented Thermoelectric Materials // ACS Applied Materials & Interfaces 2020. V. 12 № 1. P. 945-952. DOI: 10.1021/acsami.9b19798.
12. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Zinoviev D.A. et al. Thermoelectric Properties of Sb_2Te_3 -Based Nanocomposites with Graphite // Semiconductors 2019. V.53. P. 638–640. doi:10.1134/S1063782619050129.
13. Han M.-K.; Yu B.G.; Jin Y.; Kim S.J. A Synergistic effect of metal iodide doping on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 // Inorg. Chem. Front. 2017. № 4. P. 881–888.
14. Chen, S.; Cai, K.F.; Li, F.Y.; Chen, S.Z. The Effect of Cu Addition on the system stability and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 . J. Electron. Mater. 2014. V. 43. P. 1966–1971.
15. Бержанский В.Н., Гавричков С.А., Иванов В.И., Аминов Т.Г, Шабунина ГГ. Магнитный резонанс и валентные состояния ионов меди и хрома в $CuCr_2Se_4$ // ФТТ. 1979. Т. 21. № 8. С.2479-2481.
16. Белов К.П., Королева Л.И., Шалимова А. В. и др. Особенности электрических и магнитных свойств халькогенидной шпинельной системы $Cd_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ // ФТТ, 1975. Т. 17. № 11. С. 3156-3160.
17. Конешова Т. И., Кудряшов Н. И. Тройные теллуридные фазы, кристаллизующиеся по полутермическому неквазибинарному разрезу $Cu_2Cr_4Te_7$ -Te, в квазибинарной системе Cu_2Te - Cr_2Te_3 -Te // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 789-793.

18. 1. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Москва. Изд. Наука. 1979. 339 с.
19. Riedel E., Horvath E.Z. Roentgenographische Untersuchung der Systeme $\text{CuCr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ und $\text{CuCr}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_4$ // Anorg. Allg. Chem. 1973. V. 399. P. 219-223.