РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

Алиев И.И.¹, Мамедов Е.И.², Юсубов Ф.В.², Масиева Л.Ф.²Исследование характер химических взаимодействия в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ ¹Институт Катализа и Неорганической Химии им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана²Азербайджанский Государственный Технический университет (Азербайджан, Баку)

doi: 10.18411/sr-10-08-2021-10

Аннотация

Природа химического взаимодействия в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ исследована методами физико-химических анализов (ДТА, XRD, MSA, а также путем измерения микротвердости и определения плотности) и построена Т-х фазовая диаграмма. Выявлено, что система $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ частично является квазибинарной частью четвертичной системы Sb-Cr-S-Te . В системе образуются твердые растворы только на основе Sb_2S_3 , которые достигают 5 мол. % CrTe_3 , а твердых растворов на основе CrTe_3 практически не обнаружено.

Ключевые слова: система, эвтектика, фазовая диаграмма, солидус, ликвидус.

Известно, что халькогенидные соединения сурьмы типа Sb_2X_3 ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$) привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным полупроводниковым свойствам. Многие тройные и более сложные полупроводниковые соединения были получены с участием халькогенидов сурьмы. Халькогениды сурьмы и сплавы на их основе обладают оптическими, термоэлектрическими свойствами [1-8]. Эти полупроводниковые соединения являются перспективными материалами для создания нового типа термоэлементов и фоторезисторов для нужд микроэлектроники [9-11].

Халькогениды хрома и сплавы на их основе, полученные тройными соединениями меди, способны проявлять магнитные и фотомагнитные свойства [12, 13].

В настоящее время очень актуален поиск новых фотоэлектрических и магнитных полупроводников с использованием построения диаграмм состояния соответствующих систем.

Целью данной работы являются физико-химические исследования в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ с построением фазовой диаграммы, а также поиск новых полупроводниковых фаз.

Sb_2S_3 birləşməsi 550°C konqruent əriyir və rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 11,229$; $b = 11,310$; $c = 3,83 \text{ Å}$, fəza qr. Pbnm-D_{2h}^{16} , sıxlığı $\rho = 4,63 \text{ q/sm}^3$, mikrobərkliyi $H_\mu = 1400 \text{ MPa}$ [13].

CrTe_3 birləşməsi 480°C -də konqruent əriyir və rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 7,887$; $b = 11,22$; $c = 11,56 \text{ Å}$, pr.gr. $\text{P2}_1/\text{c}$ $\rho = 6,55 \text{ g/cm}^3$ [15].

Экспериментальная часть

Сплавы системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ синтезировали из компонентов Sb_2S_3 и CrTe_3 в вакуумированных до $0,133 \text{ Па}$ кварцевых ампулах в интервале температур $700\text{-}900^\circ\text{C}$. В качестве исходных элементарных веществ использовали сурьмы марки Sb-000 , теллур марки В4 и хрома $99,97$, сера ОСЧ . С целью, получение равновесного состояния сплавов проводили отжиг при 350°C в течение 150 ч .

Сплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА сплавов системы проводили на приборе TERMOSKAN-2 со скоростью нагревания 10 град/мин. Использовали калиброванные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил Al_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ сплавов проводили на рентгеновском приборе модели D-2 PHSER с использованием CuK_α -излучение, Ni-фильтр. МСА сплавов системы исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8.

Микротвердость сплавов системы измеряли, на микротвердомере ПМТ-3. При измерении микротвердости погрешность составляла 2,2-4,3%. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Результаты и их обсуждение

Сплавы системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ получают в виде компактных слитков от серого до черного цвета. Полученные сплавы устойчивы к воздействию воздуха и воды. Их разлагают сильные минеральные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3). Равновесные сплавы исследованы методами физико-химического анализа.

Дифференциально-термический анализ сплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ показывает, что на термограммах сплавов обнаружены два и три эндотермических эффекта.

Все фиксированные эффекты на кривых нагрева и охлаждения обратимы. Проведен микроструктурный анализ сплавов системы. В результате было установлено, что сплавы системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ в интервале 0-5 мол. % CrTe_3 однофазны, остальные сплавы двухфазные.

Для уточнения результатов ДТА и МСА был проведен рентгенофазовый анализ сплавов, содержащих 5, 50 и 70 CrTe_3 . Результаты рентгеноструктурного анализа сплавов представлены в виде дифрактограммы на рис. 1. Как видно из рис. 1, дифракционные линии на дифрактограмме образца, содержащего 5 мол. % CrTe_3 аналогичны дифракционным линиям соединения Sb_2S_3 .

Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы Sb_2S_3 - $CrTe_3$:
1- Sb_2S_3 , 2-5 $CrTe_3$, 3- 50, 4-70, 5-100 мол. % $CrTe_3$

Рис.2. T - x фазовая диаграмма системы Sb_2S_3 – $CrTe_3$

То есть сплав 5 мол. % $CrTe_3$ относится к области твердого раствора на основе соединения Sb_2S_3 . На дифрактограмме сплавов, содержащих 50 и 70 $CrTe_3$,

дифракционные линии состоят из дифракционных линий исходных компонентов. Это указывает на то, что сплавы двухфазные.

По результатам ДТА, МСА, РФА, значений микротвердости и плотности удалось построить Т-х фазовую диаграмму системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ (рис. 2).

Обнаружено, что система $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ частично квазибинарная. В системе происходит процесс эвтектического равновесия и перитектического преобразования.

Ликвидус системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ состоит из двух ветвей первичной кристаллизации: α -фазы (твердые растворы на основе Sb_2S_3) и соединения Cr_2Te_3 . В интервале концентраций 0-30 мол. % CrTe_3 первичная кристаллизация α -фазы происходит по линии ликвидуса. В интервале концентраций 30-100 мол. % CrTe_3 кристаллы Cr_2Te_3 в основном осаждаются из жидкости. Соединение CrTe_3 инконгруэнтно плавится при 480°C . Выше перитектической температуры CrTe_3 разлагается по реакции: $\text{CrTe}_3 \leftrightarrow \text{M} + \text{Cr}_2\text{Te}_3$. Следовательно, над линией солидуса образуются трехфазные области: $(\text{Ж} + \alpha + \text{Cr}_2\text{Te}_3)$ и $(\text{Ж} + \text{CrTe}_3 + \text{Cr}_2\text{Te}_3)$.

Таблица 1

Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$

Состав, мол %		Термические эффекты нагрева, °C	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Микротвердость фаз, МПа	
Sb ₂ S ₃	CrTe ₃			α	CrTe ₃
				P=0,15 Н	
100	0,0	550	4,63	1400	-
95	5,0	435,540	4,73	1430	-
90	10	355,530	4,82	1450	-
80	20	355,500	5,00	1450	-
70	30	355,420,650	5,20	1450	-
60	40	355,450,800	5,40	1450	-
50	50	355,415,890	5,60	1450	-
40	60	355,950	5,78		1680
30	70	355,425,980	5,97	-	1680
20	80	355,470,1000	6,17	-	1680
10	90	355,490,1020	6,36	-	1670
0.0	100	480.1030	6.55	-	1650

В интервале концентраций 0-5 мол. % CrTe_3 ниже линии солидуса образуются однофазные сплавы α -твердых растворов на основе GeTe . В диапазоне концентраций 5-100 мол. % CrTe_3 , кристаллизуются двухфазные сплавы $\alpha + \text{CrTe}_3$. Некоторые физико-химические свойства сплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ приведены в таблице.1. При определении микротвердости сплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ были получены два значения. Как видно из таблицы. 1 микротвердость сплавов из области α -твердых растворов на основе Sb_2S_3 колеблется в пределах (1400-1450) МПа. Для соединения CrTe_3 значение микротвердости составляет (1650-1680) МПа.

Заключение

Методами физико-химические анализов (ДТА, РФА, МСА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности) исследованы характер химическое взаимодействия в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ и построена Т-х фазовая диаграмма. Выявлено, что система $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CrTe}_3$ является частично квазибинарным сечением четверной системы Sb-Cr-S-Te . В системе только в стороны Sb_2S_3 образуется твердые растворы которые доходят до 5 мол. % CrTe_3 , а на основе CrTe_3 твердые растворы практически не обнаружены. Для сплавов системы исследованы микротвердость и плотность в зависимости от состава.

1. Hari P., Cheneya C., Luepkea G., Singha S., Tolka N., Sanghera J.S., Aggarwal D.. Wavelength selective materials modification of bulk As₂S₃ and As₂Se₃ by free electron laser irradiation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 270. P.265-268.
2. Полищук В.А. Структурные состояния и фотоэлектрические и электреты свойства аморфных конденсаторов на основе Sb₂S₃ Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: Харьковский политехн. ин-т. 1987. 20 с.
3. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Dachraoui M. Synthesis, structure and optical properties of Sb₂Se₃ // *Materials Science in Semiconductor Processing*. V. 16. Issue 1, February 2013. P. 179-184 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.04.019>
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 Sb₂Se₃ thin films prepared by thermal evaporation // *Applied Physics Letters*. 2015. V. 107. № 4. P. 043905.
5. Zhou Y, Wang L, Chen S, Qin S, Liu X, Chen J, Xue D J, Luo M, Cao Y, Cheng Y, Sargent E H, Tang J. Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries // *Nature Photonics*, 2015. V.9. № 6. P. 409–415.
6. Liangjun Xie, Haixu Qin, Jianbo Zhu, Li Yin, Dandan Qin, Fengkai Guo, Wei Cai, Qian Zhang, Jiehe Sui. Realizing Excellent Thermoelectric Performance of Sb₂Te₃ Based Segmented Leg with a Wide Temperature Range Using One-Step Sintering // *Advanced Electronic Materials* 2019. V. 83. P. 1901178. DOI: 10.1002/aelm.201901178
7. 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 Sb₂Te₃-Based Segmented Thermoelectric Materials // *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020. V. 12. № 1. P. 945-952. DOI: 10.1021/acsami.9b19798
8. Morikawa S1, Inamoto T, Takashiri M. Thermoelectric properties of nanocrystalline Sb₂Te₃ thin films: experimental evaluation and first-principles calculation, addressing effect of crystal grain size // *Nanotechnology*. 2018. V. 9. № 7. P. 075701. doi: 10.1088/1361-6528/aaa31f
9. Zhou, Y.; Wang, L.; Chen, S.; Qin, S.; Liu, X.; Chen, J.; Xue, D.-J.; Luo, M.; Cao, Y.; Cheng, Y.; et al. Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries // *Nat. Photonics* 2015. № 9. P. 409–415.
10. Kutasov, V.A. Shifting the maximum figure-of-merit of (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ thermoelectrics to lower temperatures. In *Thermoelectrics Handbook* CRC Press // Boca Raton, FL, USA, 2005; P. 37-18–37-31.
11. Fernandez, A.; Merino, M. Preparation and characterization of Sb₂Se₃ thin films prepared by electrodeposition for photovoltaic applications // *Thin Solid Films* 2000, 366, 202–206.
12. Takeshi Suzuyama, Junji Awaka, Hiroki Yamamoto, Shuji Ebisua, Masakazu Ito, Takashi Suzuki, Takao Nakama, Katsuma Yagasaki, Shoichi Nagata. Ferromagnetic-phase transition in the spinel-type CuCr₂Te₄ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179, № 1., P. 140-144. doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.07
13. Kononov V.P., Komalov A.S., Gavrichkov S.A., Popov G.P. Synthesis and properties of CuCr₂Te₄ films // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1986. V. 22. № 2. P.687-690.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. // М., Изд-во Наука, 1979, 339 с.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3Т: Т.2 // Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 2Т. 1022 с.

Казакова А.В., Толстунов М.И., Нестеров А.А.

Влияние допирования базовых фаз пьезоматериала ЦТС-19 на его электрофизические свойства

*Южный федеральный университет
(Россия, Ростов-на-Дону)*

doi: 10.18411/sr-10-08-2021-11

Аннотация

Керамические материалы на основе некоторых из фаз со структурой типа перовскита обладают практически важными электрофизическими свойствами. В частности, керамические материалы на основе фаз цирконата-титаната свинца (ЦТС). Их основной технологической проблемой является несовершенство известных способов синтеза порошков базовой фазы, вызванное удалением из системы PbO в процессе высокотемпературной обработки исходной шихты. В данной работе представлен способ улучшения технологии спекания керамики на основе ЦТС-19 за счет допирования базовой фазы с использованием в качестве добавки PbSO₄. Также