

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.19.24+763.24

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ As_2Te_3 — Cr_2Te_3

© 2022 г. И. И. Алиев^а, *, С. Ш. Исмаилова^а, К. Н. Бабанлы^а, С. Т. Мехтиева^б

^аИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
ул. Г. Джавида, 113, Баку, AZ1143 Азербайджан

^бГянджинский государственный университет, ул. Хатаи, 187, Гянджа, AZ2003 Азербайджан

*e-mail: aliyevimir@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 14.09.2021 г.

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерение микротвердости и определение плотности) изучены химические взаимодействия между As_2Te_3 и Cr_2Te_3 в системе As_2Te_3 — Cr_2Te_3 и построена ее T - x -фазовая диаграмма, которая является квазибинарным сечением тройной системы As—Cr—Te. В системе As_2Te_3 — Cr_2Te_3 образуется одно химическое соединение состава CrAsTe_3 , инконгруэнтно плавящееся при 375°C. Микроструктурный анализ показал, что при комнатной температуре твердые растворы на основе As_2Te_3 простираются до 3.5 мол. % Cr_2Te_3 , а на основе Cr_2Te_3 — до 5 мол. % As_2Te_3 . В системе α -фаза (твердые растворы на основе As_2Te_3) и CrAsTe_3 при температуре 335°C образуют эвтектику состава 15 мол. % Cr_2Te_3 . В результате рентгенографического анализа установлено, что соединение CrAsTe_3 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной решетки: $a = 14.246$, $c = 5.993$ Å, $\rho_{\text{пикн}} = 6.57$ г/см³, $\rho_{\text{рентг}} = 6.96$ г/см³.

Ключевые слова: система, эвтектика, сингония, солидус, ликвидус

DOI: 10.31857/S0044457X22040031

ВВЕДЕНИЕ

Стеклообразные халькогениды мышьяка и сплавы на их основе являются полупроводниками, которые обладают фоточувствительными [1–7], акустооптическими [8–10] и люминесцентными [11–13] свойствами и используются в ИК-оптике, цветном телевидении и ячейках памяти.

Волокна, изготовленные на основе халькогенидных соединений мышьяка As_2X_3 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), нашли применение в качестве компактной нелинейной среды, позволяющей осуществлять романовское усиление и оптическую генерацию [14–17]. Соединение As_2Te_3 также обладает фото- и термоэлектрическими свойствами [18–22].

Халькогениды хрома и тройные соединения на его основе обладают сильными магнитными свойствами [22–29]. Последние годы халькогениды хрома и полученные на их основе шпинели привлекают к себе пристальное внимание исследователей, поэтому изучение фазовых равновесий в системе As_2Te_3 — Cr_2Te_3 , а также физико-химических свойств образующихся фаз весьма актуально.

Цель настоящей работы — физико-химическое исследование системы As_2Te_3 — Cr_2Te_3 , поиск новых фаз и твердых растворов.

Соединение As_2Te_3 плавится с открытым максимумом при 381°C и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 14.339$, $b = 4.006$, $c = 9.873$ Å, $\beta = 95^\circ$, пр. гр. $C2/m$, $\rho = 6.23$ г/см³ [1].

Исходное соединение Cr_2Te_3 плавится конгруэнтно при 1283°C [27] и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной решетки: $a = 6.811$, $c = 12.062$ Å, пр. гр. $hP20$, $P31c$ [30]. Однако в работах [31, 32] указывается, что соединение Cr_2Te_3 плавится инконгруэнтно при 461°C. Такие низкие температуры плавления соответствуют температуре конгруэнтного плавления CrTe_3 . Результаты работы [27] хорошо согласуются с нашими данными о плавлении соединения Cr_2Te_3 при 1280°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные компоненты As_2Te_3 и Cr_2Te_3 синтезировали из элементного мышьяка марки В-4 (99.9999%), Cr (99.98%) и Te (99.9998%). При синтезе соединения Cr_2Te_3 из элементов получают неоднородные слитки. Поэтому после синтеза полученный слиток измельчали до порошка и далее прессовали при давлении 200 атм. виде таб-

Таблица 1. Кристаллографические данные соединения CrAsTe_3 , интенсивности (I), межплоскостные расстояния (d) и индексы решетки (hkl)

I	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$	$1/d_{\text{эксп}}^2$	$1/d_{\text{выч}}^2$	hkl
5	7.1228	7.1228	0.0197	0.0197	100
9	5.9931	5.9931	0.0278	0.0278	001
24	3.2625	3.3300	0.0939	0.0918	321
100	2.9996	2.9961	0.1111	0.1114	002
38	2.9497	2.9299	0.1149	0.1165	331
5	2.7738	2.7618	0.1300	0.1311	202
6	2.5369	2.5343	0.1554	0.1557	302
21	2.3251	2.3218	0.1850	0.1855	441
14	2.2471	2.2524	0.1980	0.1971	620
9	2.0693	2.0646	0.2335	0.2346	501
7	2.0041	2.0020	0.2490	0.2495	631
14	1.9738	1.9757	0.2541	0.2562	640
12	1.9559	1.9570	0.2614	0.2611	720
5	1.8359	1.8343	0.2967	0.2972	732
5	1.8266	1.8260	0.2997	0.2999	313
5	1.7841	1.7863	0.3142	0.3134	541
5	1.7616	1.7669	0.3222	0.3203	810
10	1.7226	1.7277	0.3370	0.3350	820
7	1.6703	1.6674	0.3584	0.3597	630
14	1.6311	1.6356	0.3758	0.3738	503
24	1.4983	1.4982	0.4454	0.4455	004
4	1.4821	1.4820	0.4552	0.4553	114
5	1.4425	1.4390	0.4806	0.4829	770

летки. Полученные таблетки подвергали твердофазному синтезу при 700°C в течение 5 сут.

Тройные сплавы системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ синтезировали ампульным методом из компонентов As_2Te_3 и Cr_2Te_3 в интервале температур $800\text{—}1200^\circ\text{C}$ в зависимости от состава. Температурный режим сплавления определяли по снятым термограммам. После синтеза проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 330°C в течение 250 ч. Отожженные сплавы системы исследовали методами физико-химического анализа.

Термический анализ сплавов системы проводили на приборе Termoskan-2 в интервале температур от комнатной до 1100°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Погрешность измерения составляла $2^\circ\text{—}3^\circ$. Микроструктуру исследовали на микроскопе МИМ-8 на предварительно отшлифованных и полированных образцах. Для выявления микроструктуры в качестве травителя использовали смесь $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$, время травления составляло 20 с.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре D2 Phaser (CuK_α -излучение) в интервале углов $0^\circ\text{—}70^\circ$. Параметры кристаллических решеток рассчитывали с помощью компьютерной программы TOPAS 3.0. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Погрешность измерения составляла $3\text{—}5\%$. Плотность полученных сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы, богатые As_2Te_3 , в интервале концентраций $0\text{—}50$ мол. % Cr_2Te_3 компактные, серого цвета, остальные сплавы тугоплавкие, в виде спека темно-серого цвета. Сплавы системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ при комнатной температуре устойчивы, не взаимодействуют с водой и органическими растворителями, минеральные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) сильно разлагают их с выделением H_2Te .

Согласно результатам термического анализа сплавов системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$, на термограммах сплавов имеется два и три эндотермических эффекта.

Микроструктурный анализ (МСА) сплавов системы проводили после отжига при 330°C в течение 250 ч. В результате изучения микроструктуры сплавов установлено, что, кроме сплавов из области концентраций $0\text{—}3.5$, 50 и $95\text{—}100$ мол. % Cr_2Te_3 , все сплавы двухфазные.

В системе $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ на основе исходных компонентов обнаружены ограниченные области твердых растворов. При комнатной температуре твердые растворы на основе As_2Te_3 составляют 3.5 мол. %, а на основе $\text{Cr}_2\text{Te}_3\text{—}4$ мол. %.

Для подтверждения существования соединения CrAsTe_3 проводили рентгенофазовый анализ сплавов, содержащих 30 , 50 и 80 мол. % Cr_2Te_3 . Установлено, что дифракционные максимумы и межплоскостные расстояния, обнаруженные на дифрактограмме 50 мол. % Cr_2Te_3 , отличаются от исходных соединений (рис. 1). Это доказывает, что в системе образуется новое соединение состава CrAsTe_3 .

Рентгенографический анализ показал, что соединение CrAsTe_3 кристаллизуется в тетрагональной сингонии. С помощью компьютерной программы TOPAS 3.0 рассчитаны параметры элементарной ячейки: $a = 14.246$, $c = 5.993 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{пикн}} = 6.57 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рентг}} = 6.96 \text{ г/см}^3$. В табл. 1 приведены кристаллографические данные для сплавов системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$.

На основании результатов физико-химического анализа была построена $T\text{—}x$ -фазовая диаграмма системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{—Cr}_2\text{Te}_3$ (рис. 2). Диаграм-

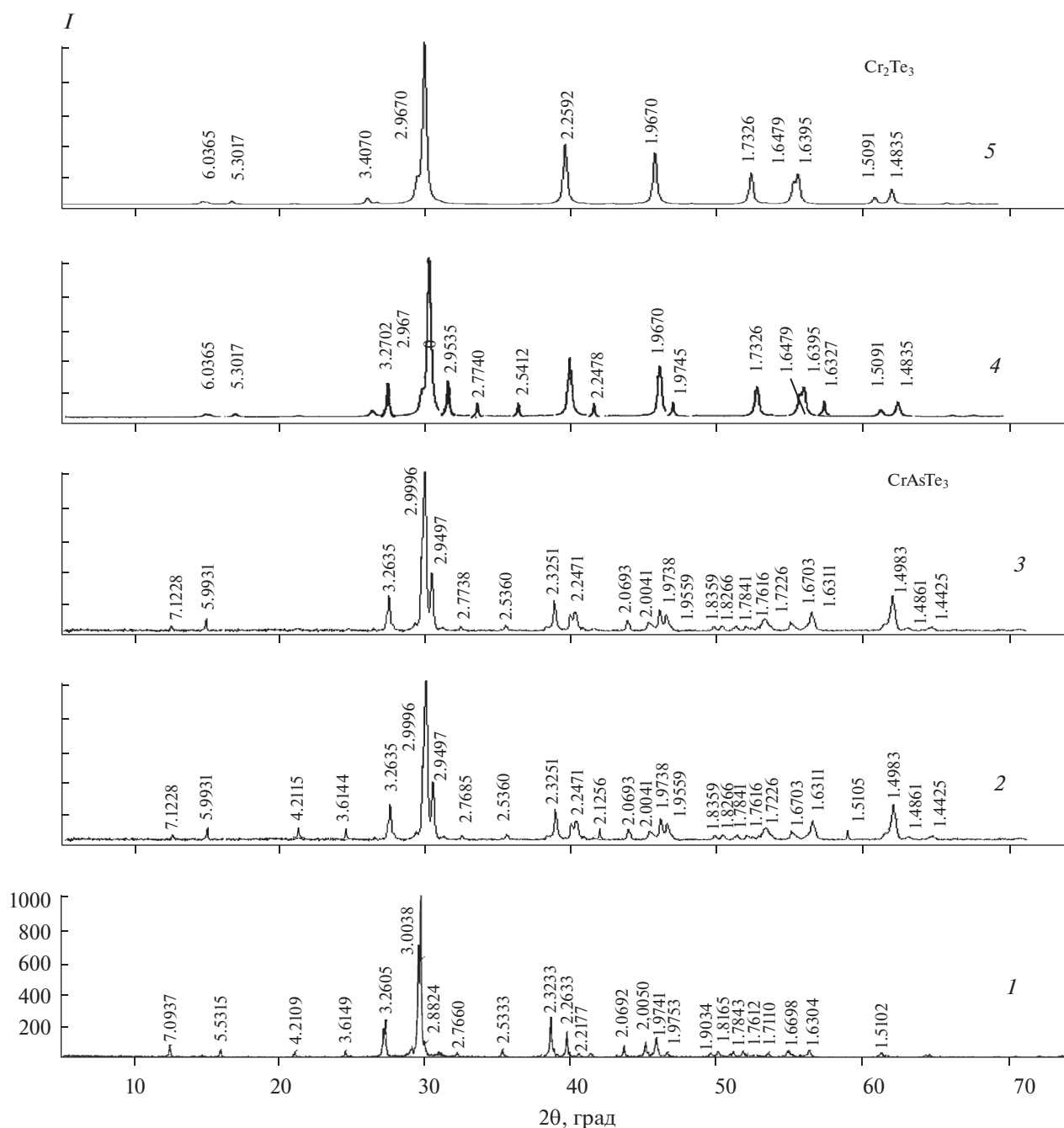


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы As_2Te_3 – Cr_2Te_3 : 1 – As_2Te_3 , 2 – 30, 3 – 50 (CrAsTe_3), 4 – 80, 5 – 100 мол. % Cr_2Te_3 .

ма состояния системы характеризуется наличием одного химического соединения CrAsTe_3 , плавящегося инконгруэнтно при 375°C .

Ликвидус системы As_2Te_3 – Cr_2Te_3 состоит из кривых моновариантных равновесий α -фазы (твердые растворы на основе As_2Te_3), CrAsTe_3 и β -фазы (твердые растворы на основе Cr_2Te_3). α -Фаза и CrAsTe_3 совместно кристаллизуются в эвтектической точке с координатами 15 мол. % Cr_2Te_3 ,

$t_{\text{пл}} = 335^\circ\text{C}$. В области концентраций 3.5–50 мол. % Cr_2Te_3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\alpha + \text{CrAsTe}_3$), а в области 50–96 мол. % – Cr_2Te_3 –($\beta + \text{CrAsTe}_3$). В системе обнаружено три ряда значений микротвердости: 1650–1760 МПа соответствуют микротвердости α -фазы, т.е. твердым растворам на основе As_2Te_3 , 800–850 МПа – новой фазе CrAsTe_3 , 3250 МПа – β -твердым растворам на основе Cr_2Te_3 .

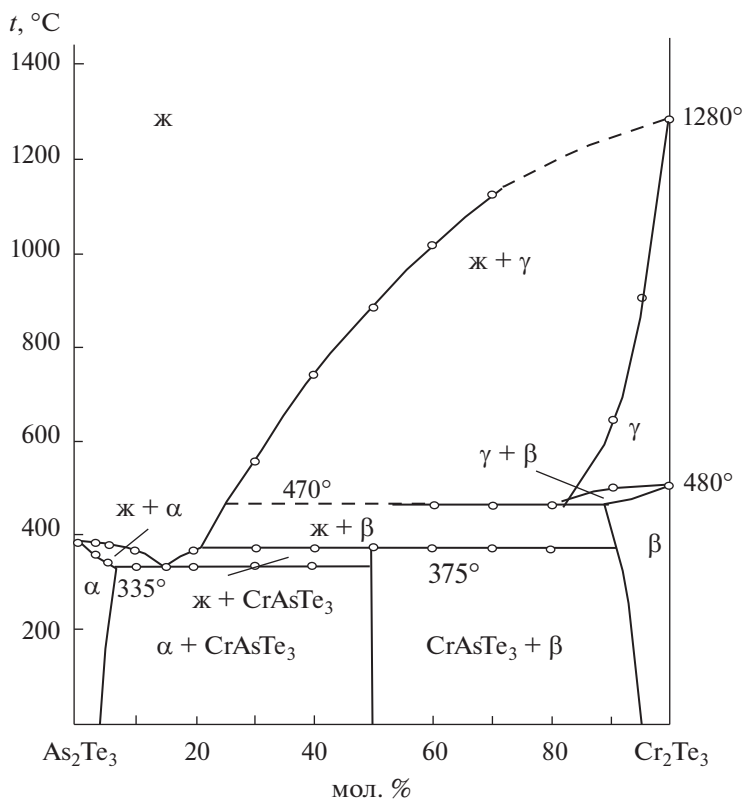


Рис. 2. T - x -фазовая диаграмма системы As_2Te_3 – Cr_2Te_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью выяснения химического взаимодействия между As_2Te_3 и Cr_2Te_3 в широком интервале концентраций исследована система As_2Te_3 – Cr_2Te_3 и построена T - x -фазовая диаграмма. Установлено, что система As_2Te_3 – Cr_2Te_3 квазибинарная, эвтектического типа. В системе при соотношении компонентов 1 : 1 по перитектической реакции $\text{ж} + \text{Cr}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{CrAsTe}_3$ при 375°C образуется одно новое химическое соединение состава CrAsTe_3 . МСА показал наличие ограниченных областей твердых растворов на основе исходных компонентов, которые на основе As_2Te_3 составляют 3.5 мол. % Cr_2Te_3 , а на основе Cr_2Te_3 – 5 мол. % As_2Te_3 . α -Фаза и CrAsTe_3 образуют между собой эвтектику с координатами 15 мол. % Cr_2Te_3 и 335°C . В системе As_2Te_3 – Cr_2Te_3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\alpha + \text{CrAsTe}_3$) и ($\beta + \text{CrAsTe}_3$). Рентгенографические данные показали, что соединение CrAsTe_3 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 14.246$, $c = 5.993$ Å, плотность $\rho_{\text{пикн}} = 6.57$ г/см³, $\rho_{\text{рентг}} = 6.96$ г/см³.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хворестанко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии “Физические и химические свойства твердого тела”. М., 1972. 92 с.
2. Sati D.C., Kumar R., Mehra R.M. // Turk. J. Phys. 2006. V. 30. P. 519.
3. Hineva T., Petkova T., Popov C. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007. V. 9. № 2. February. P. 326.
4. Kandpal S., Kushwaha R.P.S. // Indian Academy of Sciences. Pramana J. Phys. 2007. V. 69. № 3. P. 481.
5. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С., Пушкин А.А. др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 501. [Churbanov M.F., Shiryayev V.S., Pushkin A.A. et al. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 4. P. 436.]
6. Алиев И.И., Багиева М.Р., Бабанлы М.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 498. [Aliiev I.I., Bagieva M.R., Babanly M.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 3. P. 478.]
7. Kassem M., Le Coq D., Fourmentina M. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. № 2. P. 210.
8. Lee S.S., Kim H.S., Hwang I.K. et al. // Electron. Lett. 2003. V. 39. P. 1309.

9. Engan H.E. // IEEE Ultrasonics Symposium. 2000. V. 1. P. 625.
10. Diez A., Birks T.A., Reeves W.H. et al. // Optics Lett. 2000. V. 25. P. 1499.
11. Любин В.М., Коломиец В.Т. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 2. С. 401.
12. Алиев И.И., Магаммедрагимова Р.С., Алиев О.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 421. [Aliiev I.I., Magammedragimova R.S., Aliev O.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 527. <https://doi.org/10.1134/S003602361904003X>]
13. Алиев И.И., Мамедова Н.А., Садыгов Ф.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1386. [Aliiev I.I., Mamedova N.A., Sadygov F.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100010>]
14. Hari P., Cheneya C., Luepkea G. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 270. P. 265.
15. Bhawana Dabas, Sinha R.K. // ICOP 2009 – International Conference on Optics and Photonics Chandigarh. 2009. P. 386.
16. Moon J.A., Schaafsma D.T. // Optics. 2000. V. 19. P. 201.
17. Slusher R.E., Lenz G., Hodelin J. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2004. V. 21. P. 1146.
18. Fu L.B., Rochette M., Ta'eed V. et al. // Opt. Express. 2005. V. 13. P. 7637.
19. Scheidmantela T.J., Badding J.V. // Solid State Commun. 2003. V. 127. P. 667.
20. Mahan G.D. // San Diego: Academic Press, 1998. P. 82.
21. Vaney J.B., Carreaud J., Delaizir G. et al. // J. Electron Mater. 2016. V. 45. P. 1447. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4063-3>
22. Aliyev I.I., Ismailova S.Sh., Kuluzade E.S., Gashimov Kh.M. // Res. Dev. Material Sci. 2020. V. 14 № 4. RDMS. 000844. <https://doi.org/10.31031/RDMS.2020.14.000844>
23. Globus T.R., Gaskill D.K., Groshens T. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 486. P. 391.
24. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В. и др. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 3106.
25. Кунькова З.Э. Оптические и магнитооптические свойства магнитных полупроводников ACr_2X_4 (A = Cd, Hg; X = Se, S). Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. М., 1985. 21 с.
26. Север Г.Н. // ФТП. 1983. Т. 17. № 8. С. 1505.
27. Шумилкин Н.С. Взаимодействие в системах Cu–In–Cr–Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения (Tc). Дис. ... канд. хим. наук. М., 2002. 121 с.
28. Аминов Т.Г. Синтез и магнитные свойства сложных халькогенидов хрома. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2002. 421 с.
29. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г. и др. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1047. [Aminov T.G., Busheva E.V., Shabunina G.G. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 10. P. 993. <https://doi.org/10.1134/S0020168520100015>]
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. Т. 3. 1023 с.
31. Venkatraman M., Neumann J.P. // J. Less-Comm. Met. 1983. V. 19. P. 473.
32. Ispier H., Komarek K., Klepp K.O. // J. Less-Comm. Met. 1983. V. 92. P. 265.