

УДК 546.812.24 + 50.863.24

ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ SnTe-[AgSbTe₂]

¹Юсиров Ю.А., ¹Сем Кевсар Осман, ¹Бабанлы Н.Б., ²Алиев И.И.

¹Гянджинский государственный университет;

²Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, e-mail: aliyevimir@rambler.ru

Методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности исследован характер химического взаимодействия в системе SnTe-[AgSbTe₂] и построена ее T-x фазовая диаграмма. Установлено, что разрез SnTe-[AgSbTe₂] является частично квазибинарным сечением квазитройной системы SnTe-Ag₂Te-Sb₂Te₃. На основе SnTe образуются обширные области (10–100 мол.% SnTe) твердых растворов.

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

CHARACTER CHEMICAL INTERACTION IN THE SYSTEM SnTe-[AgSbTe₂]

¹Yusibov Y.A., ¹Cem Kevsar Osman, ¹Babanly N.B., ²Aliyev I.I.

¹Ganja State University;

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagieva National Academy
of Sciences of Azerbaijan, Baku, e-mail: aliyevimir@rambler.ru

T-x phase diagram of the SnTe-[AgSbTe₂] system was studied by using differential-thermal analysis, X-ray diffraction, microhardness and density measurements. It was found that the cut is SnTe-[AgSbTe₂] partially quasi-binary section ternary SnTe-Ag₂Te-Sb₂Te₃ system. Based SnTe formed an extensive areas (10–100 mol% SnTe) solid solutions.

Keywords: quasi-ternary, solidus, liquidus, eutectic, syngony

В последнее время наблюдается значительное увеличение интереса к сложным халькогенидам тяжелых металлов как перспективным функциональным материалам, которые обладают полупроводниковыми, термоэлектрическими и др. свойствами [6, 7, 8].

Известно, что халькогениды олова, свинца и твердые растворы на их основе являют подходящими термоэлектрическими материалами и широко применяются в преобразователях электрической энергии в тепловую [6, 8]. Поэтому поиск и разработка научных основ получения новых термоэлектрических материалов представляет научное и практическое значение.

Ранее нами были исследованы фазовые равновесия в квазитройных системах Ag₂X-PbX-Bi₂X₃ (X = Se, Te) в которых выявлены широкие области твердых растворов на основе селенида и теллурида свинца [1–4].

В данной работе представлены результаты исследования физико-химического взаимодействия в системе SnTe-[AgSbTe₂].

Соединение SnTe плавится конгруэнтно при 1080 К [5] и имеет кубическую решетку с параметрами: $a = 6,063 \text{ \AA}$, пр.гр. Fm3m-O_h⁵, плотность $\rho_{\text{пикн}} = 6,45 \text{ г/см}^3$, микротвердость $H_{\mu} = 440 \text{ МПа}$ [5].

По данным [5] [AgSbTe₂] плавится конгруэнтно при 843 К и кристаллизуется

в кубической сингонии типа NaCl с параметрами решетки: $a = 6,078 \text{ \AA}$, плотность $\rho = 7,12 \text{ г/см}^3$ и микротвердость 1600 МПа [5]. Однако установлено, что сплав состава [AgSbTe₂] состоит из двухфазной смеси Ag₂Te + [AgSbTe₂].

Материалы и методы исследования

Сплавы синтезировали непосредственным сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты ампульным методом в интервале температур 800–1000 °С с последующим медленным охлаждением при режиме выключенной печи. С целью достижения равновесного состояния образцы отжигали при 550 °С в течение 300 ч.

Исследование данной системы проводили методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также определением плотности и измерением микротвердости.

Термограммы записывали на низкочастотном терморегистре НТР-73 со скоростью нагревания 9 град/мин. Дифрактограммы снимали на установке D2 PHASER (Cu K_α-излучение). Микротвердость измеряли на микротвердомере Thixomet SmartDrive при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-8. Для травления шлифов сплавов использовали раствор состава 10 мл HNO₃ конц. + H₂O₂ = 1:2 – время травления составляло 15–20 с. Плотность определяли пикнометрическим методом. В качестве рабочей жидкости использовали толуол.

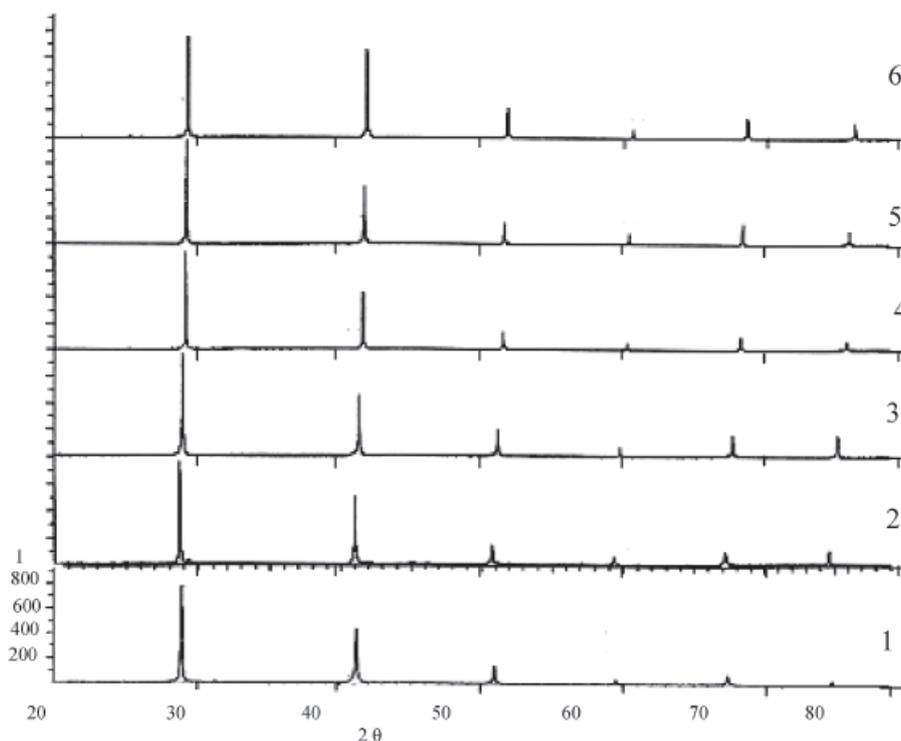


Рис. 1. Диффрактограммы сплавов системы $\text{SnTe}-[\text{AgSbTe}_2]$:
1 – SnTe ; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 90 мол. % $[\text{AgSbTe}_2]$

Результаты исследования и их обсуждение

Синтезированные сплавы системы $\text{SnTe}-[\text{AgSbTe}_2]$ – компактные серебристого цвета. Сплавы устойчивы по отношению к воздуху и воде. Концентрированные минеральные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) и щелочи разлагают их.

$\text{SnTe}-[\text{AgSbTe}_2]$. Результаты ДТА показали, что все фиксированные термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения отожженных сплавов обратимы. На термограммах обнаружены по два эндотермических эффекта соответствующие ликвидусу и солидусу системы.

Микроструктуру сплавов системы $\text{SnTe}-[\text{AgSbTe}_2]$ изучали после отжига. Результаты МСА показали, что в системе на основе SnTe образуются обширные области β -твердых растворов 10–100 мол. % SnTe сплавы с составами 90 мол. % SnTe состоят из двухфазной смеси $\beta + \text{Ag}_2\text{Te}$.

Для подтверждения результатов ДТА и МСА сплавов системы $\text{SnTe}-[\text{AgSbTe}_2]$ проводили РФА. На основании экспериментально вычисленных межплоскостных расстояний и интенсивностей линий сравнивали исходные соединения и промежуточные сплавы. Результаты РФА показали, что диффрактограммы сплавов системы

$\text{SnTe}-[\text{AgSbTe}_2]$ в пределах 0–90 мол. % $[\text{AgSbTe}_2]$ идентичны (рис. 1) и имеют диффракционные картины, характерные для кубической сингонии. Это показывает, что указанные сплавы представляют собой твердые растворы на основе SnTe .

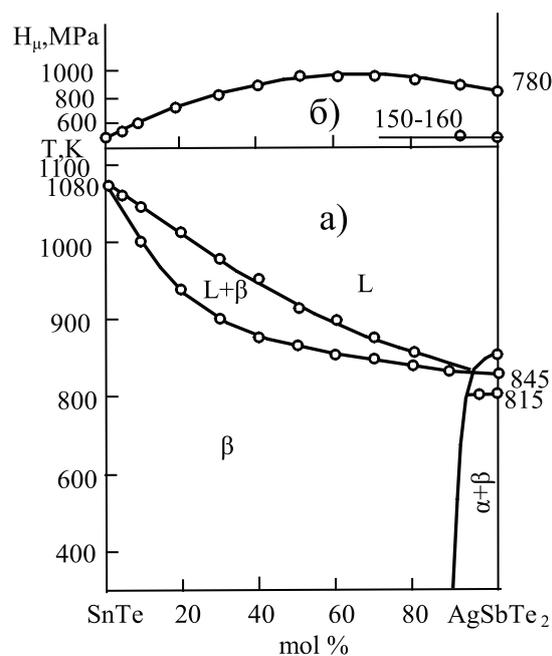


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{SnTe}-[\text{AgSbTe}_2]$

Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы SnTe-[AgSbTe₂]

Состав, мол. %		Термические эффекты нагрева, К	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	
SnTe	[AgSbTe ₂]			α	Ag ₂ Te
				P = 0,05 N	0,02 N
100	0,0	1080	6,45	500	–
95	5,0	1060	6,45	570	–
90	10	1015,1040	6,45	610	–
80	20	970,1010	6,45	700	–
70	30	930,975	6,45	840	–
60	40	910,950	7,12	900	–
50	50	880,915	7,12	950	–
40	60	870,890	7,12	900	–
30	70	870	7,12	860	–
20	80	865	7,12	820	–
10	90	850	7,12	800	160
0,0	100	815,845	7,12	780	150

При определении микротвердости сплавов системы SnTe-[AgSbTe₂] получено два ряда значений, на светлой фазе 780–1000 МПа, соответствующие β-твердым растворам на основе SnTe, на серой фазе 150–160 МПа, отвечающие Ag₂Te (рис. 2 б). Нагрузка для α- и β-твердых растворов составляла 0,05 и 0,02 Н, соответственно.

Для литых образцов выявлен значительный разброс значений микротвердости, который после 240 часового отжига при 500 °С стабилизировался.

Совокупность результатов ДТА, МСА, РФА, значений микротвердости и плотности позволила построить диаграмму состояния системы SnTe-[AgSbTe₂] (рис. 2 а).

Диаграмма состояния система SnTe частично квазибинарная. Ликвидус системы состоит из двух кривых, соответствующих первичному выделению β-твердых растворов на основе SnTe и α-фазы на основе Ag₂Te.

В интервале концентраций 10–100 мол. % SnTe ниже линии солидуса сплавы состоят из β-фазы, а в интервале 0–10 мол. % SnTe из двухфазной смеси β + Ag₂Te.

Список литературы

1. Алиев И.И., Бабанлы К. Н., Бабанлы Н.Б. Твердые растворы системы Ag₂Se-PbSe-Bi₂Se₃ // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 2008. – т. 44. – № 11. – С. 1310–1313.
2. Бабанлы Н.Б., Алиев И.И., Бабанлы К.Н., Юсубов Ю.А. Фазовые равновесия в системе Ag₂Te-PbTe-Bi₂Te₃ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56. – № 9. – С. 1547–1553.
3. Бабанлы Н.Б., Бабанлы К.Н., Алиев И.И. Новые нестехиометрические фазы в системах Ag₂X-PbX-Bi₂X₃ (X = Se, Te) // Функциональные и конструкционные материалы: тезисы Международной научно-технической конференции. – Донецк. 19–21 октября 2009. – С. 20.
4. Бабанлы М.Б., Алиев З.С., Амирасланов И.Р. Обзорный статья. Физико-химические аспекты разработки топологических изоляторов-новнго класса функциональных материалов // Аз. Хим. журн. – 2015. – № 3. – С. 6–44.
5. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник. – М.: Наука, 1979. – 399 с.
6. Шевельков А.В. Химические аспекты создание термоэлектрические материалов // Успехи химии. – 2008. – т. 77. – № 1. – С. 3–21.
7. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах Ge(Sn,Pb)Te-Bi₂Te₃ // Неорган. материалы. – 2004. – т. 40. – № 5. – С. 530–540.
8. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb): справочник. – М.: Наука, 1991. – 368 с.