

УДК 548.736.398:546.682

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ InTe-Sb₂Te₃

¹Мамедова Н.А., ¹Алиев И.И., ²Мехтиева С.Т., ³Амирасланов И.Р.

¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, e-mail: aliyevimir@rambler.ru;

²Гянджинский государственный университет, Гянджа;

³Институт физики НАН Азербайджана

В данной работе комплексными методами физико-химического анализа изучено взаимодействие компонентов и построена T-x-фазовая диаграмма системы InTe-Sb₂Te₃. Система квазистабильная и в субсолидусе кристаллизуются два двухфазных сплава ($\alpha + \text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$) и ($\beta + \text{InSb}_2\text{Te}_4$). В системе образуются два соединения составов $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ и InSb_2Te_4 . Соединение $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ плавится конгруэнтно при 575 °С, а соединение InSb_2Te_4 инконгруэнтно при 590 °С. В системе определена узкая область твердых растворов на основе исходных компонентов. Область твердых растворов на основе InTe простирается до 3 мол.%, а на основе Sb₂Te₃ – до 5 мол.%. Результаты рентгенографических данных показали, что соединение $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами решетки: a = 4,2248; b = 4,2248; c = 30,3229 Å. пр.гр. R-3m. Соединение InSb_2Te_4 изоструктурно с $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ и кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 4,2374; b = 4,2374; c = 30,3938 Å. пр.гр. R-3m. Часть диаграммы состояния системы $\alpha + \text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ образует эвтектику состава 17 мол.% Sb₂Te₃ и плавится при 525 °С. Соединения $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ и InSb_2Te_4 между собой образуют эвтектику состава 32 мол.% Sb₂Te₃ и плавится при 550 °С. Для определения полупроводникового характера и области применения полученных образцов изучены электрофизические свойства в интервале температур 25–300 °С. Изучены температурная зависимость электропроводности и термо-э.д.с. твердых растворов (Sb₂Te₃)_{1-x}(InTe)_x (где x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,05). Концентрационная зависимость электрофизических параметров указывает на процесс компенсации носителей зарядов при малых содержаниях InTe в Sb₂Te₃. Полученные сплавы твердых растворов на основе Sb₂Te₃ являются полупроводниками р-типа проводимости.

Ключевые слова: система, твердый раствор, квазибинарный, эвтектика, солидус

INVESTIGATION OF INTERACTION IN InTe-Sb₂Te₃ SYSTEM

¹Mamedova N.A., ¹Aliiev I.I., ²Mekhtieva S.T., ³Amiraslanov I.R.

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, e-mail: aliyevimir@rambler.ru;

²Ganja State University, Ganja;

³Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan

In this work, the interaction of components was studied by complex methods of physicochemical analysis and the T-x phase diagram of the InTe-Sb₂Te₃ system was constructed. The system is quasistable and two biphasic alloys ($\alpha + \text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$) and ($\beta + \text{InSb}_2\text{Te}_4$) crystallize in the subsolidus. Two compounds of the compositions $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ and InSb_2Te_4 are formed in the system. The $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ compound melts congruently at 575 °C, and the InSb_2Te_4 compound is incongruent at 590 °C. In the system was defines a narrow region of solid solutions based on the starting components. The region of solid solutions based on InTe extends to 3 mol%, and the based Sb₂Te₃ – up to 5 mol%. The results of X-ray diffraction data showed that the $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ compound crystallizes in a rhombohedral system with lattice parameters: a = 4.2248; b = 4.2248; c = 30.3229 Å. sp.gr.R-3m. The InSb_2Te_4 compound is structural with $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ and crystallizes in a rhombohedral system with unit cell parameters: a = 4.2374; b = 4.2374; c = 30.3938 Å. sp.gr. R-3m. Part of the state diagram of the $\alpha + \text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ system forms a eutectic with a composition of 17 mol% Sb₂Te₃ and melts at 525 °C. Compounds $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ and InSb_2Te_4 with each other form a eutectic composition of 32 mol% Sb₂Te₃ and melts at 550 °C. To determine the semiconductor nature and field of application of the obtained samples, the electrophysical properties were studied in the temperature range 25-300 °C. The temperature dependence of electrical conductivity and thermo-emf was studied solid solutions (Sb₂Te₃)_{1-x}(InTe)_x (where x = 0.01; 0.02; 0.03; 0.05). The concentration dependence of the electrophysical parameters indicates the process of compensation of charge carriers at low InTe contents in Sb₂Te₃. The obtained alloys of solid solutions based on Sb₂Te₃ are p-type semiconductors.

Keywords: system, solid solution, quasi-binary, eutectic, solidus

Халькогениды элементов III основной подгруппы, а также многокомпонентные полупроводниковые фазы на их основе являются фотоэлектрическими и магнитными материалами [1]. Халькогениды индия обладают своеобразными термоэлектрическими и люминесцентными свойствами [2–4].

В литературе [5–7] показано, что соединение Sb₂Te₃ и сплавы на его основе как термоэлектрические материалы используются в электронной промышленности. Поэтому исследование характера взаимодействия между халькогенидами InTe с халькогенидами Sb₂Te₃ весьма актуально.

Последние годы нами были исследованы некоторые квазитройные системы с участием халькогенидов индия и сурьмы [8, 9].

Целью настоящей работы является выяснение взаимодействия в системе InTe-Sb₂Te₃, а также определение области твердых растворов и новых соединений.

Соединение InTe плавится конгруэнтно при 696°C и имеет тетрагональную решетку с параметрами: $a = 8,437$; $c = 7,139$ Å, $Z = 8$, пр.гр. 14/mmc – D¹⁸_{4h}; его плотность $\rho = 6,29$ г/см³, микротвердость 960 МПа [10].

Соединение Sb₂Te₃ плавится конгруэнтно при 622°C и кристаллизуется в ромбоэдрической-гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 1,0436$ Å; $a_c = 4,262$ Å; $c = 30,450$ Å, $\beta = 23^\circ 34'$, пр.гр. R3m-D⁵_{3d}, $\rho = 6,513$ г/см³ [10].

Материалы и методы исследования

Для синтеза исходных компонентов системы InTe-Sb₂Te₃ были использованы особо чистые элементы: индий марки In-000, сурьма марки 99,999% и теллур марки В-4, дополнительно очищенный семикратной дистилляцией. Тройные сплавы получали непосредственным сплавлением компонентов в вакуированных до 0,133 Па кварцевых ампулах в интервале температур 700–900°C. Режим синтеза подбирали исходя из физико-химических свойств элементарных компонентов и бинарных соединений (InTe, Sb₂Te₃) и предварительных данных ДТА тройных сплавов. После синтеза образцы выдерживались при 500°C в течение 240 ч. Сплавы системы InTe-Sb₂Te₃ исследовали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

Термограммы образцов системы InTe-Sb₂Te₃ снимали на приборе марки TEMSCAN-2 со скоростью нагревания 10 град/мин. Термограммы некоторых об-

разцов снимали до и после отжига до получения стабильных результатов.

Рентгенограммы сплавов снимали на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с использованием CuK α излучения. Микроструктурный анализ сплавов проводили на металлографическом микроскопе марки МИМ-8. Для выявления микроструктуры сплавов использовали травитель состава HNO₃ конц: H₂O₂ = 2:1, время травления составило 10 с.

Микротвердость каждой фазы измеряли на приборе марки ПМТ-3 при нагрузке 0,10 и 0,15 Н. Плотность для образцов определяли пикнометрическим методом. Электрофизические свойства твердых растворов (Sb₂Te₃)_{1-x}(InTe)_x ($x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,05$) изучены в интервале температур 25–300°C. Измерения электропроводности и термо-э.д.с. проводили зондовым методом [11].

Результаты исследования и их обсуждение

Синтезированные сплавы системы InTe-Sb₂Te₃ компактные светло-серого цвета. Сплавы устойчивы по отношению к воздуху и воде. Концентрированные минеральные кислоты (HNO₃, H₂SO₄) и щелочи разлагают их.

Результаты ДТА показали, что все фиксированные термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения обратимые. На термограммах сплавов системы обнаружены по два эндотермических эффекта. Микроструктурный анализ сплавов системы InTe-Sb₂Te₃ показал, что в интервале 0–3, 25, 50 и 95–100 мол.% Sb₂Te₃ сплавы однофазные, а остальные сплавы двухфазные.

С целью подтверждения результатов ДТА и МСА проводили рентгенофазовый анализ. На основании порошковых рентгенограмм вычислены межплоскостные расстояния и интенсивность дифракционных максимумов. Установлено, что дифрактограммы сплавов, содержащих 25 и 50 мол.% Sb₂Te₃, отличаются от исходных соединений (рис. 1).

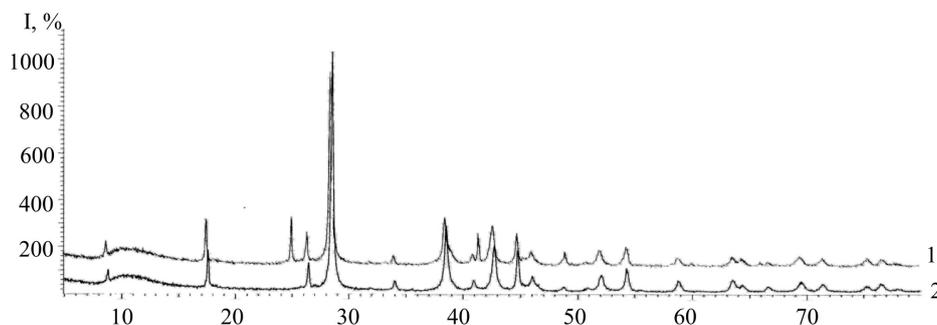


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы InTe-Sb₂Te₃: 1 – 25 мол.% Sb₂Te₃ (In₃Sb₂Te₆), 2 – 50 мол.% Sb₂Te₃ (InSb₂Te₄)

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (d , hkl) и интенсивность линий на дифрактограмме соединений $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ и InSb_2Te_4

$\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$					InSb_2Te_4				
$d, \text{Å}$	I, %	h	к	l	$d, \text{Å}$	I, %	h	к	l
10.10767	12.9	0	0	3	10.13127	8.7	0	0	3
5.05383	25.4	0	0	6	5.06563	18.4	0	0	6
3.55668	20.9	1	0	2	3.37709	12.9	0	0	9
3.36922	18,6	0	0	9	3.14161	100.0	1	0	5
3.13281	100.0	1	0	5	2.63947	4.9	1	0	8
2.63245	6.0	1	0	8	2.34077	29.6	1	0	10
2.33470	26.0	1	0	10	2.20734	5.8	1	0	11
2.20168	7.3	1	0	11	2.11869	21.1	1	1	0
2.11239	18.3	1	1	0	2.02625	18.2	0	0	15
2.06772	3.3	1	1	3	1.97180	7.5	1	0	13
2.02153	18.0	0	0	15	1.86850	3.1	1	0	14
1.96684	7.7	1	0	13	1.79473	2.9	1	1	9
1.94899	3.5	1	1	6	1.69013	12.4	2	0	7
1.86383	4.8	1	0	14	1.68854	10.8	0	0	18
1.75144	8.0	2	0	5	1.57081	5.6	2	0	10
1.68461	10.6	0	0	18	1.46640	6.2	1	0	19
1.56641	5,5	2	0	10	1.46436	6.0	1	1	15
1.52427	1.8	2	0	11	1.40406	2.9	1	0	20
1.46284	6.1	1	0	19	1.35226	4.0	2	1	5
1.46050	5.8	1	1	15	1.31974	4.2	2	0	16
1.44395	5.2	0	0	21	1.26183	2.8	2	1	10
1.43948	3.8	2	0	13	1.24331	4.2	1	0	23
1.40066	3.7	1	0	20	1.23960	2.6	2	1	11
1.36044	2.6	2	1	4					
1.34828	48	2	1	5					
1.31739	4.4	2	1	7					
1.25822	5.0	2	1	10					
1.24033	4.9	1	0	23					

Соединение $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ плавится конгруэнтно при 575°C и кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами: $a = 4,2248$; $b = 4,2248$; $c = 30,3229$; пр.гр. R-3m. Соединение InSb_2Te_4 плавится инконгруэнтно при 590°C , изоструктурно с $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, и кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной решетки: $a = 4,2374$; $b = 4,2374$; $c = 30,3938$; пр.гр. R-3m. Рентгенографические данные соединений $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ и InSb_2Te_4 приведены в табл. 1.

Фазовая диаграмма системы $\text{InTe-Sb}_2\text{Te}_3$, построенная по совокупности данных вышеуказанных методов, приведена на рис. 2. Установлено, что в системе при соотношении 3:1 и 1:1 образуются химические соединения составов $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, InSb_2Te_4 соответственно.

Ликвидус системы состоит из четырех кривых моновариантных равновесий: α -фаза, новые соединения $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, InSb_2Te_4 и β -фаза

(твердые растворы на основе Sb_2Te_3). α -фаза с соединением $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ образует эвтектику состава 17 мол. % Sb_2Te_3 при 525°C . Координаты второй эвтектики составляет 32 мол. % Sb_2Te_3 при 550°C .

Некоторые физико-химические данные сплавов системы $\text{InTe-Sb}_2\text{Te}_3$ приведены в табл. 2. При измерении микротвердости сплавов системы $\text{InTe-Sb}_2\text{Te}_3$ получены четыре ряда значений табл. 2.

Для α -фазы микротвердость изменяется в пределах (960–1020) МПа, значение микротвердости (1100–1120) МПа соответствует фазе $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, значение микротвердости (1330–1350) МПа соответствует фазе InSb_2Te_4 , для β -фазы значения микротвердости изменяется в пределах (860–880) МПа.

Электрофизические свойства твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{InTe})_x$ (где $x = 0,01; 0,02; 0,05$) измерены в интервале $T = 300\text{--}575$ К. Температурная зависимость удельной электропроводности твер-

дых растворов на основе Sb_2Te_3 приведена на рис. 3. Как видно, с ростом температуры электропроводность для всех образцов твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{InTe})_x$ (где $x = 0,01; 0,02; 0,05$) значительно уменьшается, а в дальнейшем, с ростом температуры, увеличивается.

При температуре 300 К электропроводность для сплавов, содержащих 1, 2, 3,

и 5 мол. % InTe, составляет $\sigma = 16,8 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, $15,8 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, $14 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ и $12 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, соответственно уменьшаясь с повышением содержания InTe в составе твердых растворов. Электропроводность падает в интервале температур $T = 300\text{--}575 \text{ К}$, в этой области проводимость носит металлический характер, затем возрастает, что говорит о наступлении собственной проводимости (рис. 3).

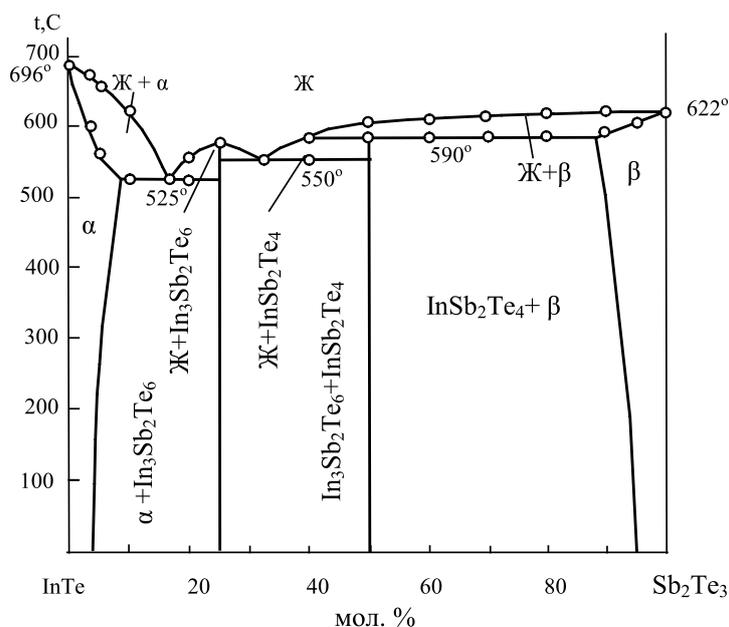


Рис. 2. T-x фазовая диаграмма системы InTe- Sb_2Te_3

Таблица 2

Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы InTe- Sb_2Te_3

Состав, мол%		Термические эффекты, °С	Плотность, г/см ³	Микротвердость фаз, МПа			
InTe	Sb_2Te_3			α	$\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$	InSb_2Te_4	β
				P = 0,15 Н		P = 0,10 Н	
100	0,0	696	6,29	960	—	—	—
97	3,0	600,680	6,30	970	—	—	—
95	5,0	565,660	6,30	990	—	—	—
90	10	525,625	6,30	1020	—	—	—
83	17	525	6,31	Эвт.	Эвт.	—	—
80	20	525,560	6,32	—	1120	—	—
75	25	575	6,33	—	1100	—	—
68	32	550	6,30	—	Эвт.	Эвт.	—
60	40	550,590	6,33	—	—	1350	—
50	50	590,605	6,37	—	—	1340	—
40	60	590,610	6,34	—	—	1340	—
30	70	590,615	6,40	—	—	1330	870
20	80	590,620	6,46	—	—	1330	870
10	90	595,620	6,48	—	—	—	880
5,0	95	600	6,50	—	—	—	880
0,0	100	622	6,51	—	—	—	860

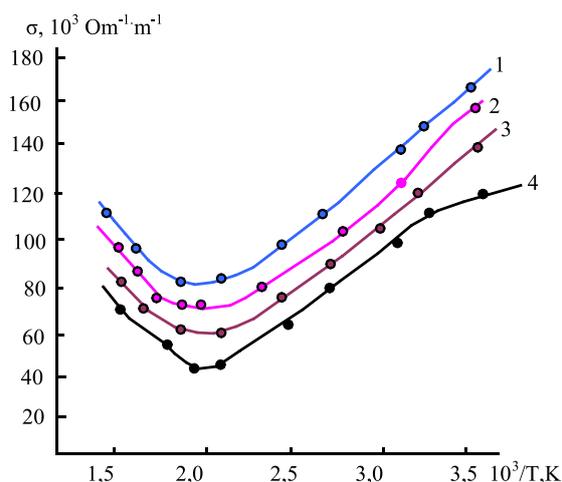


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности сплавов твердых растворов $(Sb_2Te_3)_{1-x}(InTe)_x$: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,05

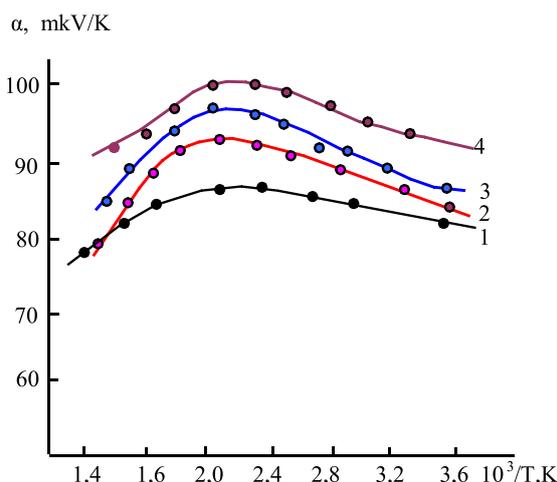


Рис. 4. Температурные зависимости термо-э.д.с. сплавов твердых растворов $(Sb_2Te_3)_{1-x}(InTe)_x$: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,05

На рис. 4 представлен график температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. сплавов твердых растворов $(Sb_2Te_3)_{1-x}(InTe)_x$ ($x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,05$). С ростом температуры для сплавов содержащих 1, 2, 3 и 5 мол. % InTe соответственно, термо-э.д.с. возрастает до значений 87, 93, 97 и 100,5 мкВ/К, после чего постепенно падает с дальнейшим повышением температуры. Исследованные сплавы твердых растворов имеют p-тип проводимости.

Список литературы

1. Боледзюк В.Б., Кудринский С.Г., Ковалюк С.Д., Шевченко А.Д. Ферромагнетизм при комнатной температуре в слоистых полупроводниковых кристаллах InTe, интеркальваниях кобальтом // Журн. нано- и электрон. физики. 2015. Т. 7. № 1. С. 01027.
2. Pandian Mannu, Matheswaran Palanisamy, Gokul Bandaru, Sathyamoorthy Ramakrisamy, Meena Ramcharan, Asokan Kandasami. Structural and thermoelectric properties of Se doped In_2Te_3 thin films. AIP Advances. 2018. V. 8. P. 115015. DOI: 10.1063/1.5057734.
3. Athorn Vorauda, Chanchana Thanachayanont, Suwit Jug-sujinda, Vittaya Amornkitbamrung, Tosawat Seetawana. Study on Electronic Structure of β - In_2Te_3 Thermoelectric Material for Alternative Energy. Procedia Engineering. 2011. V. 8. P. 2–7. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.03.001 Get rights and content.
4. Мехдиева И.Ф. Имамалиева С.З. Мирзоева Р.Дж., Бабанлы М.Б. Соединения типа новый класс тер-

моэлектрических материалов с аномально низкой теплопроводностью // Микро- и нанотехнологии в электронике: IX Международная научно-техническая конференция. Нальчик, 2017. С. 108–112.

5. Eliana M.F. Vieira, Joana Figueirab, Ana L. Piresc, José Griloa, Manuel F. Silva, André M. Pereirac, Luis M. Goncalves. Enhanced thermoelectric properties of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 films for flexible thermal sensors. Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 774, 5 February. P. 1102–1116. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.324.

6. Bin Xu, Jing Zhang, Gongqi Yu, Shanshan Ma, Yusheng Wang, and Yuanxu Wang Thermoelectric properties of monolayer Sb_2Te_3 . Journal of Applied Physics. 2018. V. 124. P. 165104. DOI: 10.1063/1.5051470.

7. 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.

8. Мамедова Н.А., Алиев И.И., Шахбазов М.Г. Физико-химическое исследование системы Sb_2Te_3 -GaTe // Приоритеты инновационно-технологического развития в условиях глобализация: Международная научно-практическая конференция. Белгород, 27 февраля 2019. С. 14–16.

9. Заргарова М.И., Мамедов А.Н., Аждарова Д.С., Ахмедова (Велиев) Дж.А., Абилов Ч.И. Справочник: Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. Баку: Изд. Элм, 2004. 462 с.

10. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Изд-во Наука, 1979. 339 с.

11. Коломиец Н.Б. Измерение термоэлектродвижущей силы и удельного сопротивления в интервале температур от 20 до 1900 °С // Заводская лаборатория. 1962. Т. 28. № 2. С. 238–240.