

CHEMICAL SCIENCES

STUDY OF CHEMICAL INTERACTIONS IN THE SYSTEM $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$

Allazova N.,

Ph.D., senior researcher,

Aliyev I.,

Doctor of Chemistry, prof., head. lab.

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
named after M.F.Nagiyev of Ministry of Sciences
and Education, Baku, Azerbaijan*

Ahmedova C.,

Ph., associate professor.

*Adiyaman University, Faculty of Arts and Sciences,
Department of Chemistry,, Turkey*

Musayeva N.,

Doctor of Philosophy in Phys. and Mathematics Sci., associate Prof.,

Iskenderova G.

Ph.D., senior researcher,

*Intitute of Fiziki of Ministry of Sciences
and Education, Baku, Azerbaijan*

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$

Аллазова Н.

К.х.н., ст.н.сопр.,

Алиев И.

Д.х.н., проф., рук. лаб.

*Институт Катализа и Неорганической Химии
им. М.Ф.Нагиев Министерства наука и образования,
пр. Г.Джавида 113. Баку, AZ 1143, Азербайджан*

Ахмедова Дж.

К.х.н., доцент,

*Адыяманский университет, факультет
искусств и наук, кафедра химия, Турция.*

Мусаева Н.

Доктор философии по физ-мат. наукам, доцент,

Искендерова Г.

К.х.н.,ст.н.сопр.,

*Институт Физики Министерства
наука и образования,(Баку, Азербайджан)*

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10008450>

Abstract

To clarify the nature of the chemical interaction in the $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ system, physicochemical methods were carried out: differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as determination of density and microhardness and a T-x phase diagram was constructed. The phase diagram of the system belongs to the quasi-binary eutectic type. The results of microstructure analysis show that the system contains homogeneous regions based on the initial components. It has been established that at room temperature in the Bi_2S_3 -based system the content of solid solutions reaches 3 mol % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$, and based on the $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ compound, 15 mol % Bi_2S_3 .

Аннотация

Для выяснения природы химического взаимодействия в системе $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ были проведены физико-химические методы: дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), микроструктурный анализ (МСА), а также определением плотности и микротвердости и построена Т-х фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма системы относится к квазибинарному эвтектическому типу. Результаты анализа микроструктуры показывают, что в системе присутствуют однородные области на основе исходных компонентов, Установлено, что при комнатной температуре в системе на основе Bi_2S_3 содержание твердых растворов достигает 3 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$, а на основе соединения $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ образуется 15 мол. % Bi_2S_3 .

Keywords: system, solid solutions, eutectic, density, phase.

Ключевые слова: система, твердые растворы, эвтектика, плотность, фаза.

Введение

Халькогениды висмута и фазы на их основе являются материалами с уникальными функциональными свойствами среди основных элементов V подгруппы. Сульфидные и селенидные соединения висмута являются материалами с фотоэлектрическими [1-10] и топологическими [11-13] свойствами.

Известно, что теллуриды висмута Bi_2Te_3 и твердые растворы на их основе используются как материалы для р-ветви термоэлектрических охладителей [14-17]. При введении разных примесей в состав Bi_2Te_3 твердого раствора р-типа термоэлектрический материал меняет свой знак и становится п-тип проводимости. На основе Bi_2Te_3 были получены фотоэлектрическими материалами [18-19].

В работе представлены условия синтеза и результаты исследования некоторых физико-химических свойств сплавов системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$.

Известно получение магнитных материалов путем взаимодействия халькогенидов хрома с различными веществами. Реакцией халькогенидов хрома и меди были получены ферромагнитные материалы, содержащие ферромагнетики $\text{CuCr}_2\text{Se}_4(\text{Te}_4)$ и $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Se}_7(\text{Te}_7)$ [20-25].

С этой точки зрения научное и практическое значение имеет получение композиционных материалов со сложными магнитными свойствами при химическом взаимодействии соединений Bi_2S_3 и $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$.

Целью настоящей работы является исследование системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$, установление фазовой диаграммы и открытие новых однофазных композиционных материалов сложного состава.

Соединение Bi_2S_3 плавится с открытым максимумом при 777°C и кристаллизуется в ромбической сингонии типа Sb_2S_3 с параметрами решетки: $a = 11,13$; $b = 11,27$; $c = 3,98$ Å, пространственная гр. Pbnm-D_{2h}^{16} , плотность $\rho = 6,81$ г/см³ [26,27].

Соединение $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ плавится incongruently при 1000°C и вблизи имеются большой области гомогенности [28].

Экспериментальная часть

Перед синтезом сплавов системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ были синтезированы исходные компоненты Bi_2S_3 и $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$. Соединения синтезированы ампульным методом из следующих элементов высокой чистоты: сурьмы Bi-99,99%; теллур Б-4, хром 99,98% и сера ОСЧ. Соединение Bi_2S_3 синтезировано из элементов в однозонной печи в интервале температур $600\text{-}800^\circ\text{C}$. Учитывая перитектическую природу соединения $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$, после синтеза его гомогенизировали, в течение 200 часов ниже перитектической температуры на $15\text{-}20^\circ\text{C}$. Сплавы системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ были синтезированы из компонентов Bi_2S_3 и $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ в кварцевой ампуле с подсосом воздуха до давления 0,133 МПа. Сплавы подвергались термической обработке при температуре 560°C в течение 240 часов для их гомогенизации.

Сплавы в равновесном состоянии исследовали методами физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА, а также методами определения микротвердости и плотности.

Дифференциальный термический анализ сплавов проводили на пирометре НТР-73 с использованием хромель-алюмелевой термодуши. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре марки D2 PHASER. Микроструктурные исследования проводили на металлографическом микроскопе марки МИМ-8. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3. Плотность полученных сплавов определяли пикнометрической массой, используя в качестве рабочей жидкости толуол.

Результаты и их обсуждение

Все сплавы системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ получаются в виде компактной массы при 1100°C . Сплавы представляют собой вещества ярко-серого цвета, устойчивые к воздействию воздуха, воды и органических растворителей. Хорошо растворяется в сильных минеральных кислотах H_2SO_4 , HNO_3 . Частично растворяется в сильных щелочах (NaOH , KOH). Равновесные образцы исследовали указанными выше методами физико-химического анализа.



Рис.1 a,b,c. Микроструктуры сплавов системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$.
a)- 60 мол. %, b)-85 мол. %, c)- 95 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$.

При ДТА анализе сплавов системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ на термограммах образцов наблюдаются два и три эндотермических эффекта. Большое количество тепловых эффектов свидетельствует о том, что в системе происходит сложное химическое взаимодействие.

По результатам анализа микроструктуры сплавов установлено, что в системе существуют одно-, двух- и трехфазные области. С целью определения фазового состава сплавов системы был проведен анализ микроструктуры сплавов, содержащих 60, 85 и 95 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$.

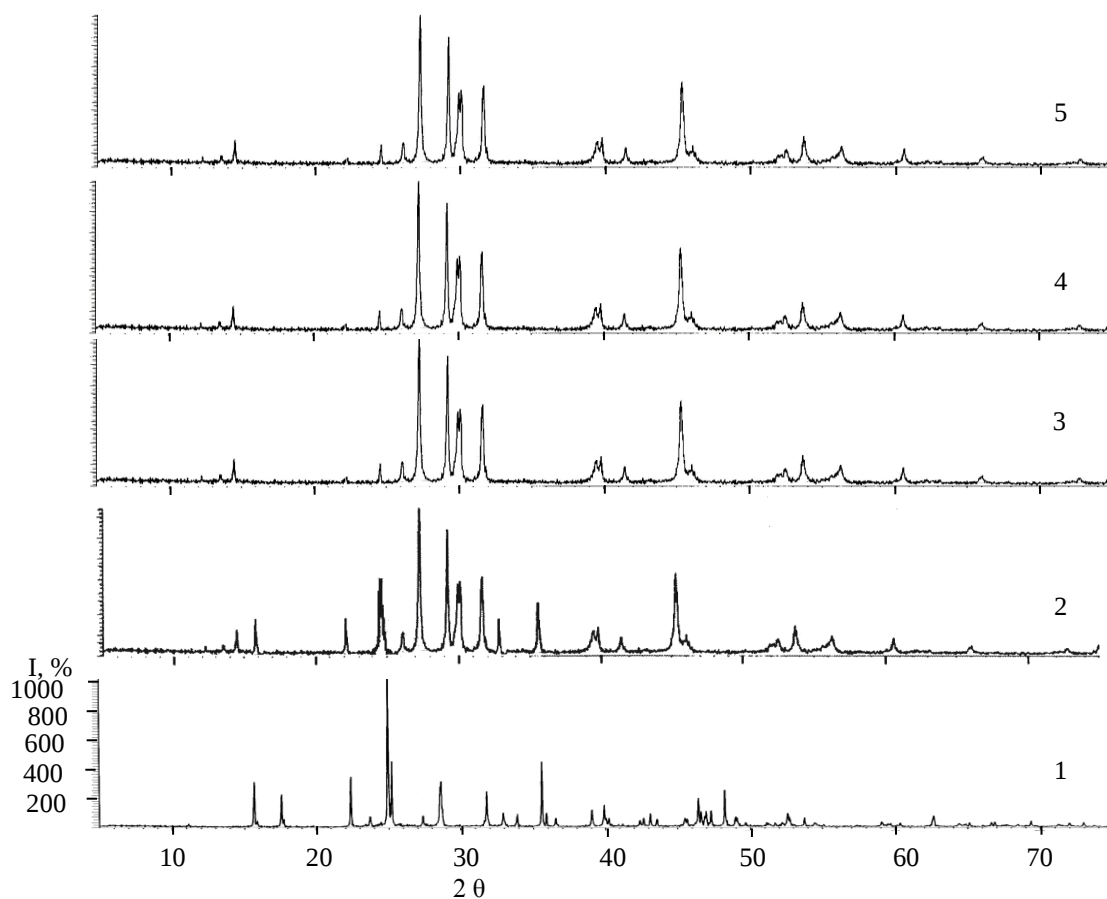


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$.

1- Bi_2S_3 , 2-60, 3-85, 4- 95, 5-100 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$

Для уточнения результатов дифференциального термического и микроструктурного анализа проводят рентгенофазовый анализ сплавов, содержащих 60, 85 и 95 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, рентгенограмма сплава 60 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ состоит из дифракционных линий исходных компонентов. Это показывает, что образец является двухфазным. Дифракционные линии на дифрактограммах образцов, содержащих 85 и 95 мол.

% $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ идентичны дифракционным линиям соединения $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$. Дифрактограммы этих сплавов незначительно различаются по межплоскостным расстояниям. Сплавы, содержащие 85 и 95 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ – твердые растворы сплавы на основе соединения $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ (рис. 2). Таким образом, рентгенофазовый анализ подтверждает результаты анализов ДТА и МСА.

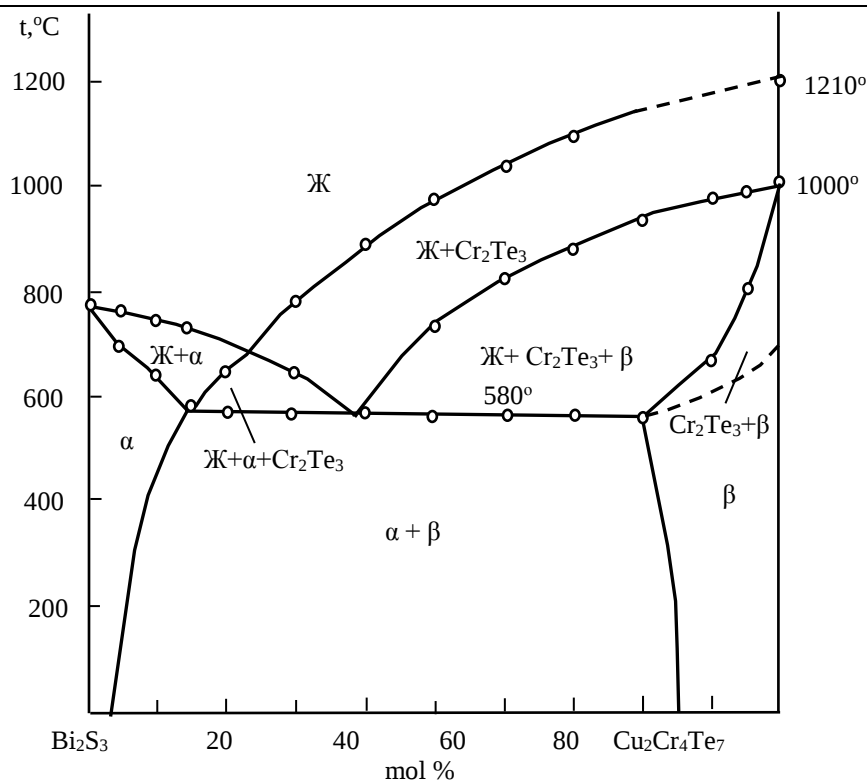


Рис. 3. Т-х фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$,

Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ построена на основе результатов физико-химического анализа (рис. 3). Фазовая диаграмма системы частично квазибинарна. В системе происходят эвтектическое равновесие и перитектическое превращение.

Ликвидус системы ограничен исходными кривыми кристаллизации α -твердого раствора и соединения Cr_2Te_3 . Полная кристаллизация α -твердого раствора в системе заканчивается при содержании 25 мол. % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$, температура которого 460°C . Перитектическое соединение $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ разлагается

по реакции $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{M} + \text{Cr}_2\text{Te}_3$ (1000°C). В результате формируются трехфазные поля ($\text{M} + \text{Cr}_2\text{Te}_3 + \alpha$) и ($\text{M} + \text{Cr}_2\text{Te}_3 + \beta$) в диапазоне 0–20 и 20–85 моль. % Cr_2Te_3 . При достижении температуры 580°C в системе происходит перитектической процесс $\text{M} + \text{Cr}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$, в результате чего ниже линии солидуса происходит кристаллизация двухфазных ($\alpha + \beta$) сплавов. Некоторые физико-химические свойства системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ приведены в таблице 1.

При измерении микротвердости сплавов системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ были получены два различных значения микротвердости.

Табл. 1.

Составы, результаты ДТА,
измерения микротвердости и плотности сплавов системы $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	
				α	β
Bi ₂ S ₃	Cu ₂ Cr ₄ Te ₇				
100	0.0	777	6,81	1500	-
95	5,0	700,770	6,84	1570	-
90	10	650,750	6,87	1570	-
85	15	590,740	6,87	1570	
80	20	580,650	6,89	1570	-
70	30	580,650,790	6,90	1570	-
60	40	580,900	6,92	-	2020
50	50	580,740,980	6,95	-	2020
40	60	580,820,1050	7,00	-	2020
30	70	580,890,1100	7,08	-	2020
20	80	580,940	7.15	-	2020
10	90	670,980	7,20	-	2020
5,0	95	800,990	7,20	-	1990
0.0	100	1000. 1210	7.10	-	1970

Величина микротвердости α -твердого раствора на основе состава Bi_2S_3 варьируется в пределах (1500-1570) МПа. Микротвердость β -твердого раствора на основе соединения $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ составляет (1700-2020) МПа (табл. 1).

Заключение

С помощью физико-химических методов анализа: ДТА, РФА, МСА, а также измерения плотности и микротвердости исследовано химическое взаимодействие в системе Bi_2S_3 - $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ и построена фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма системы квазибинарная, характеризуется эвтектическим равновесием и перитектические превращения. В результате анализа микроструктуры установлено, что в системе имеются области твердых растворов на основе исходных компонентов. Установлено, что при комнатной температуре в системе имеется 3 мол % $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ твердого раствора на основе Bi_2S_3 , а на основе соединения $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$ образуется 15 мол % Bi_2S_3 твердого раствора. Изучена композиционная зависимость микротвердости и плотности сплавов системы Bi_2S_3 - $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$.

Список литературы:

- Li C. et al., J. Crystal structure and transporting properties of Bi_2S_3 under high pressure: Experimental and theoretical studies // *Alloy. Compd.*, 2016. V. 688, P. 329-335 ; doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.276
- Savory et al., Exploring the PbS - Bi_2S_3 Series for Next Generation Energy Conversion Materials // *Chem. Mater.*, 2017. V. 29, P. 5156-5167; DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00628
- Calzia V. et al., Electronic Properties and Quantum Confinement in Bi_2S_3 Ribbon-Like Nanostructures, V. J. Phys. Chem. C, 2013. V. 117. № 42. P. 21923-21929; doi: 10.1021/jp405740b.
- Lin Y.etal., Bi_2S_3 Liquid-Junction Semiconductor-Sensitized SnO_2 Solar Cells // *J. Electrochem. Soc.*, 161 (1) H1-H5 (2014); DOI: 10.1149/2.002401jes
- Guo Y et al., Efficient mixed-solvent exfoliation of few-quintuple layer Bi_2S_3 and its photoelectric response // *Nanotechnology*. 2017. V. 28(33) P. 335602; doi: 10.1088/1361-6528/aa79ce
- Lu H. et al. Bi_2S_3 nanoparticles anchored on graphene nanosheets with superior electrochemical performance for supercapacitors // *Mater. Res. Bull.* 2017. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.05.047
- Huo N. et al., Engineering Vacancies in Bi_2S_3 yields sub-Bandgap Photoresponse and highly sensitive Short-Wave Infrared Photodetectors // *Adv. Opt. Mater.*, 2019. V.7 11, 1900258; doi: 10.1002/adom.201900258
- Aresti M. et al., Colloidal Bi_2S_3 Nanocrystals: Quantum Size Effects and Midgap States // *Adv. Funct. Mater.* 2014; DOI: 10.1002/adfm.201303879
- MacLachlan A. et al., Solution-Processed Mesoscopic Bi_2S_3 :Polymer Photoactive Layers // *Chem.Phys.Chem*, 15, 2014. P. 1019-1023; DOI: 10.1002/cphc.201301103
- Liu Z. et al., Large Scale Synthesis of Ultralong Bi_2S_3 Nanoribbons via a Solvothermal Process // *Adv. Mater.*, 2003. V, 15. P. 936; doi: 10.1002/adma.200304693
- Linder J, Yokoyama T, and Sudbø A Anomalous finite size effects on surface states in the topological insulator Bi_2Se_3 // *Phys. Rev.* 2009. B.80. P. 205401.
- Yazyev O V, Moore J E, and Louie S G Spin polarization and transport of surface states in the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 from first principles // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. P. 266806.
- Zhang Y, He K, Chang C-Z, Song C-L, Wang L-L, Chen X, et al. Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit // *Nat. Phys.* 2010. V. 6. P. 584.
- Amin Nozariasbmarz, Bed Poudel , Wenjie Li , Hanyul Kang , Hangtian Zhu , Shashank Priya Bismuth Telluride Thermoelectrics with 8% Module Efficiency for Waste Heat Recovery Application // *IScience* 2020. V. 23. Issue 7, 24 P. 101340 <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101340>
- Jun Pei, Bowen Cai, Hua-Lu Zhuang, Jing-Feng Li Bi_2Te_3 -based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges // *National Science Review*. 2020. V. 7. № 12. P. 1856-1858, <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa2593>
- Min Hong , Zhi-Gang Chen and Jin Zou Fundamental and progress of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials // *Chinese Physics B*, 2018. V. 27. № 4. 27. P. 048403 DOI 10.1088/1674-1056/27/4/048403
- Zhuang-Hao Zheng, Xiao-Lei Shi, Dong-Wei Ao, Wei-Di Liu, Meng Li, Liang-Zhi Kou, Yue-Xing Chen, Fu Li, Meng Wei, Guang-Xing Liang, Ping Fan, Gao Qing (Max) Lu & Zhi-Gang Chen Harvesting waste heat with flexible Bi_2Te_3 thermoelectric thin film // *Nature Sustainability*. 2023. V. 6. P. 180-191.
- Степанов Н. П., Калашников А. А., Улашкевич Ю. В. Оптические функции кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 в области возбуждения плазмонов и межзонных переходов // *Оптика и спектроскопия*. 2010. -Т. 109, №6.-С. 1138-1143.
- Степанов Н. П., Калашников А. А. Оптические свойства монокристаллов твердых растворов теллурида висмута и теллурида сурьмы в инфракрасной области спектра. Чита: ЗабГГПУ, 2009. - 42 с. - Деп. в ВИНТИ № 86-B2009.
- Бержанский В.Н., Гавричков С.А., Иванов В.И., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г. Магнитный резонанс и валентные состояния ионов меди и хрома в CuCr_2Se_4 // *ФТТ*. 1979. Т. 21. № 8. С.2479-2481.
- Белов К.П., Королева Л.И., Шалимова А. В. и др. Особенности электрических и магнитных свойств халькогенидной шпинельной системы $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ // *ФТТ*, 1975. Т. 17. № 11. С. 3156-3160.
- Аминов Т.Г., Шабунина Г. Г., Бушева Е. В. Магнитные свойства четвертичных соединений на Cu_2GeSe_3 - Cr_2Se_3 . Регистрация Cu_2Se - GeSe_2 - Cr_2Se_3 системы // *Неорган. материал*. 2009. Т. 45. № 3. С. 284-287.
- Шумилкин Н. С. Взаимодействие в системах Cu-In-Cr-Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения. Дис. на соиск. ученый степени канд.

физич.хим. наук. РАН ИОНХ им. Н.С.Курнакова. 121 с.

24. Nakatani I., Nose H., Masumoto K. Magnetic properties of CuCr_2Se_4 single crystals // J.Phys. Chem. Solids. 1978. -V.39. № 7. P. 743-749.

25. Аминов Т.Г. Синтез и магнитные свойства сложных халькогенидов хрома. Дис. на соискание доктора химических наук. Москва. 2002. 416 с.

26. Заргарова М.И., Мамедов А.Н., Аждарова Д.С., Ахмедова (Велиев) Дж.А., Абилов Ч.И. Неор-

ганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджана. Справочник. Баку. Элм. 2004. 462 с

27. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Москва. Изд. Наука.1979. 339 с.

28. Конешова Т. И., Кудряшов Н. И. Тройные теллуридные фазы, кристаллизующиеся по полутермическому неквазибинарным разрезу $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7\text{-Te}$, в квазибинарной системе $\text{Cu}_2\text{Te-Cr}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 789-793.