

CHEMICAL SCIENCES

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE TlS-CuCr₂Te₄ SYSTEM

Aliyev I.,

Doctor of Chemistry, prof. hands. lab.

Suleymanova M.,

Researcher.

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F.Nagiyev

Ministries Science and Education, Republic of Azerbaijan

Ahmedova C.,

Ph.D., Associate Prof.,

Adiyaman University, Faculty of Arts and

Sciences, Faculty of Chemistry, Turkey

Aliyev I.

Master.

Azerbaijan State University of Oil and Industry

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ TlS-CuCr₂Te₄

Алиев И.И.

д.х.н., проф., рук. лаб.

Сулейманова М.

Науч. сотр.

Институт Катализа и Неорганической

Химии им. М.Ф.Нагиев Министерства

Наука и Образования, Азербайджанской Республики

Ахмедова Дж.

к.х.н., доцент

Адияманский Университет, факультет

искусств и наук, химический факультет, Турция

Алиев И.

магистр.

Азербайджанский Государственный Университет

Нефти и Промышленности

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10784865>

Abstract

The TlS-CuCr₂Te₄ system was studied and its T-x phase diagram was constructed using complex methods of physical and chemical analysis: differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction analysis (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as determination of density and microhardness. It has been established that the phase diagram of the system is partially quasi-binary. Eutectic equilibrium and peritectic transformation occur in the system. In the system at room temperature, solid solutions based on the CuCr₂Te₄ compound reach 10 mol % TlS, and solid solutions based on TlS are practically not established.

Аннотация

Исследована система TlS-CuCr₂Te₄ и построена ее Т-х фазовая диаграмма с использованием комплексных методов физико-химического анализа: дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгеноструктурного анализа (РФА), микроструктурного анализа (МСА), а также определением плотности и микротвердости. Установлено, что фазовая диаграмма системы частично квазибинарна. В системе происходят эвтектическое равновесие и перитектическое превращение. В системе при комнатной температуре твердые растворы на основе соединения CuCr₂Te₄ достигают 10 мол. % TlS, а на основе TlS твердые растворы практически не установлены.

Keywords: system, phase, solid solution, quasi-binary, eutectic.

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

Изучено множество систем с наличием элементов основной подгруппы III [1-8]. Халькогениды таллия, тройные фазы и твердые растворы на их основе являются светочувствительными материалами [9-13]. CuCr₂Se₄(Te₄) прочные соединения,

образующиеся на основе халькогенидов меди и хрома. Тройные соединения типа шпинели, образующиеся при взаимодействии меди с халькогенидами хрома, являются полупроводниковыми материалами с ферромагнитными свойствами [14-17].

С этой точки зрения ожидается, что в системе TlS-CuCr₂Te₄ будут получены материалы, сохраняющие свойства исходных соединений при взаимодействии.

Целью настоящей работы является построение ее фазовой диаграммы и выявление областей твердых растворов путем физико-химического исследования системы TlS-CuCr₂Te₄. Исходным компонентам системы TlS-CuCr₂Te₄ имеется следующая информация. Соединение TlS инконгруэнтно плавится при 230°C и кристаллизуется в тетрагональной сингонии, параметры решетки: $a=7,787$; $c=6,807\text{Å}$, пр. гр. I4/mcm, плотность $\rho=7,62\text{ г/см}^3$ [18]. Соединение CuCr₂Te₄ плавится конгруэнтно при 1155°C и кристаллизуется в кубической сингонии, параметр решетки: $a=11,134\text{ Å}$, плотность $\rho=6,51\text{ г/см}^3$ [19]. Соединение CuCr₂Te₄ имеет фазовый переход при 810°C.

Экспериментальная часть

Перед синтезом сплавов системы компоненты TlS и CuCr₂Te₄ были синтезированы из элементов высокой чистоты: Tl-99,99; Cu-99998; Kp-99,99; Te-99999; C-ОСЧ. Поскольку соединение TlS является перитектическим, после синтеза его подвергали термообработке при 220°C в течение 100 часов. Затем системы сплавы были синтезированы из соединений TlS и CuCr₂Te₄ в кварцевых ампулах, вакуумированных до 0,133 Па в интервале температур 800-1200°C. Синтезированные сплавы подвергались термообработке при температуре 300°C в те-

чение 240 часов для их гомогенизации. Равновесные образцы исследовали методами физико-химического анализа.

Дифференциально-термический анализ сплавов системы TlS-CuCr₂Te₄ проводился на пирометре Курнакова НТР-73. Эталон служил Al₂O₃, скорость нагрева 10°/мин.

Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре марки D2 PHASER. В качестве облучателей использовались CuK α -катод и Ni-фильтр. Микротвердость рассчитывали на металлографическом микроскопе марки ПМТ-3. Анализ микроструктуры проводили на микроскопе МИМ-8. Плотность образцов определяли пикнометрическим методом с использованием толуола в качестве наполнителя.

Результаты и их обсуждение

Сплавы системы TlS-CuCr₂Te₄ представляют собой блестящие черные слитки, полученные в компактной массе. Чтобы сплавы могли длительное время использоваться в качестве полупроводников, важно, чтобы они были устойчивы к воздействию внешней среды. Сплавы системы TlS-CuCr₂Te₄ устойчивы к воздействию кислорода воздуха и органических растворителей. Сплавы хорошо растворимы только в сильных кислотах (H₂SO₄, HNO₃).

В результате термического анализа сплавов системы установлено, что на их термограммах обнаружено два, три и более эффектов. Большее количество эффектов указывает на то, что в системе происходит сложное взаимодействие.

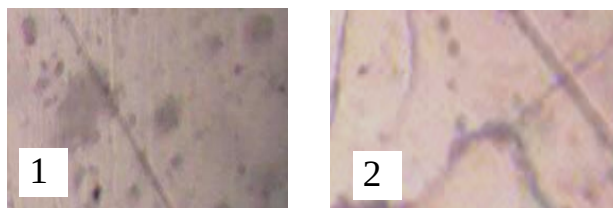


Рис. 1. Микроструктуры сплавов системы TlS-CuCr₂Te₄. 1-70 мол. %, 2- 92 мол. % CuCr₂Te₄.

В ходе микроструктурного анализа установлено, что в системе присутствуют однофазные и двухфазные сплавы. Однофазное поле обнаружено только со стороны CuCr₂Te₄. Микроструктуры сплавов 70 и 92 мол % TlS системы TlS-CuCr₂Te₄ представлены на рис. 1.

Затем проводили рентгенофазовый анализ сплавов, содержащих 70, 92 и 95 мол. % TlS (рис. 2). Установлено, что дифракционные линии на дифрактограмме образца 70 мол % TlS представляют собой смесь дифракционных линий соединений TlS

и CuCr₂Te₄, т.е. образец является двухфазным. Дифракционные линии на дифрактограммах образцов, содержащих 92 и 95 мол. % TlS идентичны дифракционным линиям соединения CuCr₂Te₄. Линии незначительно отличаются лишь межплоскостным расстоянием. Данные образцы представляют собой однофазные сплавы твердого раствора на основе соединения CuCr₂Te₄.

Таким образом, РФА подтверждает правильность ДТА и анализа микроструктуры.

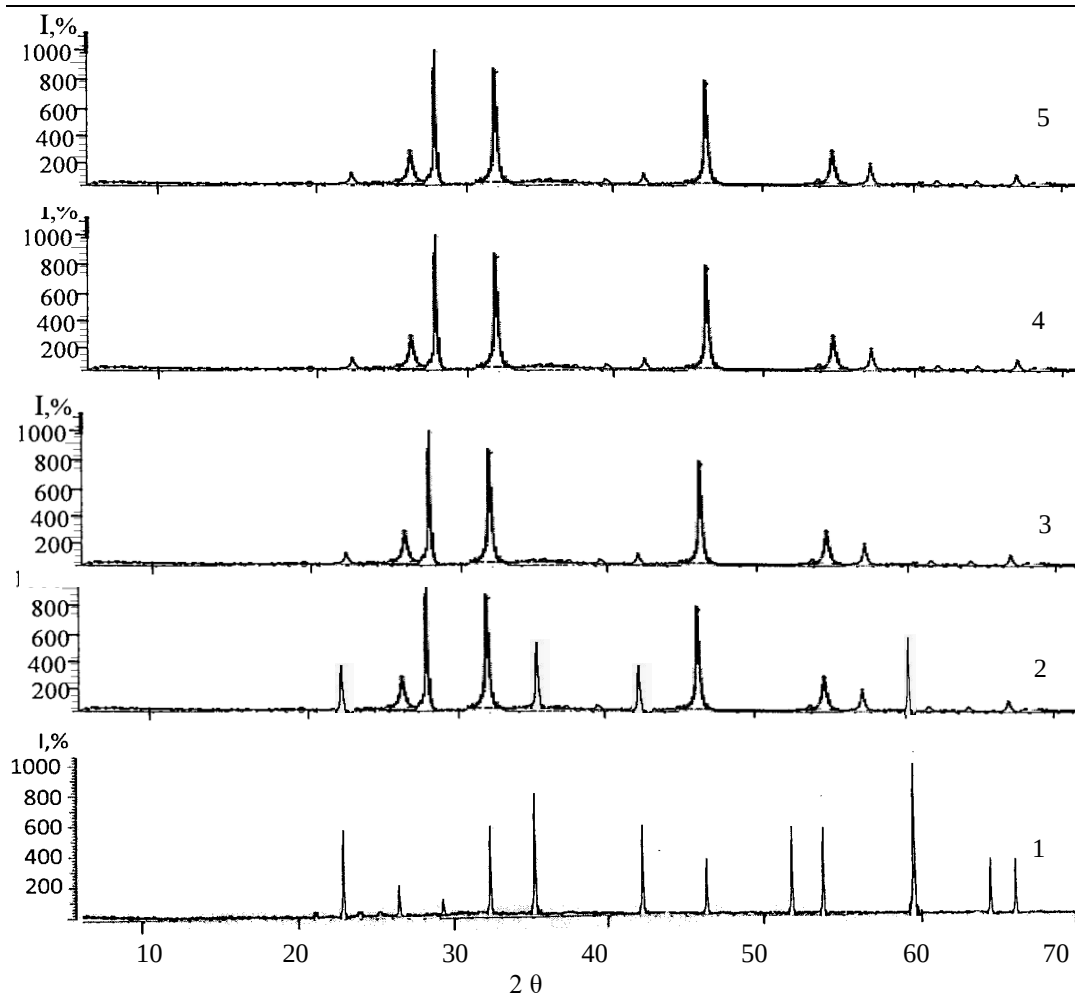


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы $TlS-CuCr_2Te_4$.
1-InS, 2-70, 3-92, 4-95, 5-100 мол. % $CuCr_2Te_4$.

Фазовая диаграмма Т-х системы $TlS-CuCr_2Te_4$ построена по результатам физико-химических анализов (рис. 2). Фазовая диаграмма системы частично квазибинарна, характеризуется эвтектическим равновесием и перитектическим превращением.

Ликвидус системы $TlS-CuCr_2Te_4$ представляет собой кривые первичной кристаллизации соединения Tl_4S_3 и α -твердого раствора, полученного на основе соединения $CuCr_2Te_4$. В системе первичные кристаллы соединения Tl_4S_3 выделяются в районе

0-15 мол. % $CuCr_2Te_4$. В системе происходит процесс эвтектического равновесия и перитектического превращения. В результате распада соединения TlS под кривой ликвидуса $TlS \leftrightarrow Ж + Tl_4S_3$ образуются трехфазные области, состоящие из $(Ж + Tl_4S_3 + TlS)$ и $(Ж + Tl_4S_3 + \alpha)$. Поскольку перитектический процесс, состоящий из $Ж + Tl_4S_3 \leftrightarrow TlS$, протекает при низкой температуре, двухфазные сплавы, состоящие из $TlS + \alpha$, кристаллизуются ниже линии солидуса в системе.

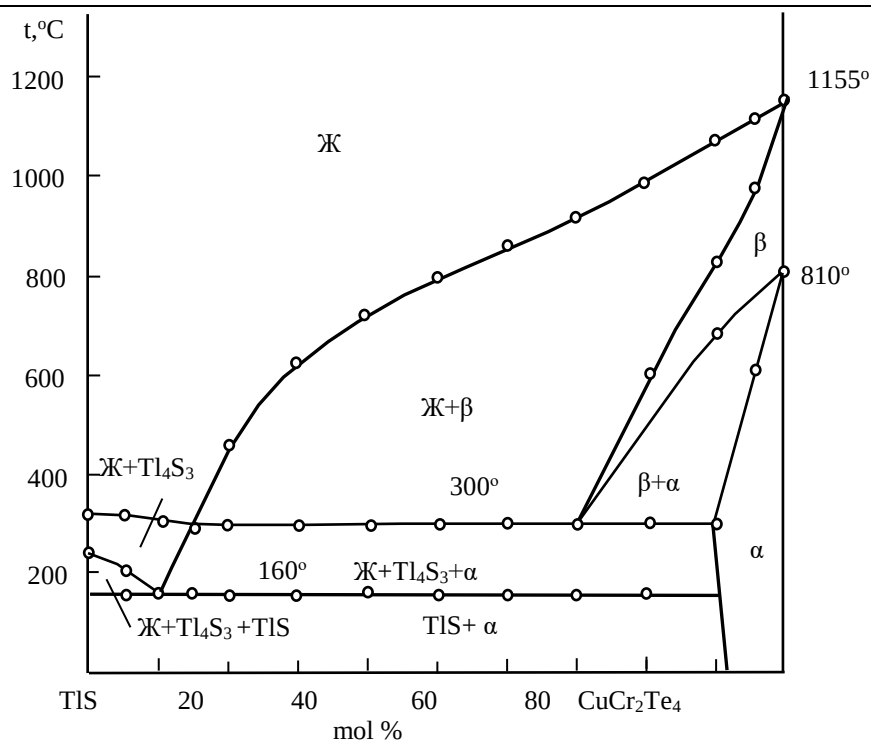


Рис. 3. Т-х фазовая диаграмма системы TlS-CuCr₂Te₄.

Некоторые физико-химические свойства сплавов системы TlS-CuCr₂Te₄ приведены в таблице 1.

В система получена два разных значения микротвердости. Значение микротвердости (800-830)

МПа после термообработки соответствует значению сплавов TlS. Значение микротвердости (1850-1880) МПа соответствует значению твердых растворов на основе CuCr₂Te₄.

Таблица 1.

Зависимость от состава ДТА анализа, плотности и микротвердости сплавов системы TlS-CuCr₂Te₄

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	
TlS	CuCr ₂ Te ₄			TlS	α
				P=0,10 Н	P=0,15 Н
100	0.0	160,175	7,62	800	-
95	5,0	160,210,270	7,60	830	-
90	10	160,260	7,51	830	-
85	15	160,300	7,46	830	-
80	20	160,300,460	7,40	-	-
70	30	160,300,620	7,28	-	1880
60	40	160,300,720	7,17	-	1880
50	50	160,300,800	7,05	-	1880
40	60	160,300.810	6,96	-	1880
30	70	160,300,920	6,85	-	1880
20	80	160,300,600,980	6,73	-	1880
10	90	680,825,1060	6,62	-	1880
5,0	95	600,925,1120	6,57	-	1870
0.0	100	810,1155	6,51	-	1850

Закключение

Таким образом, на основе результатов комплексных методов физико-химического анализа построена фазовая диаграмма системы TlS-CuCr₂Te₄. Фазовая диаграмма системы частично квазибиинарна, сопровождается эвтектическим равновесием и перитектическим превращением. В результате процесса перитектического превращения в системе

ниже линии солидуса происходит кристаллизация двухфазных сплавов, состоящих из (TlS + α). В системе TlS-CuCr₂Te₄ площадь твердого раствора на основе соединения CuCr₂Te₄ при комнатной температуре составляет 8 мол. % TlS; площади твердого раствора на основе соединения TlS практически не определены.

Список литературы:

1. Любин В.М., Фомина В.И. Фотоэлектрическое и катодозлектронное состояние в слоях $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ // ФТТ. 1963. Т.5. № 12. С. 3367-3372.
2. Алиев И.И., Ильясов Т.М. Система $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Ti}_2\text{S}$. // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т.23, № 5. С. 750-753.
3. Фарзалиев А.А., Алиев И.И., Алиев И.Г., Алиев О.М. Фазовое равновесие и стеклообразование в системе $\text{As}_2\text{S}_3-\text{TiS}$ // Азербайджанский химический журнал. 2006. № 4. С. 67-70.
4. Фарзалиев А.А., Алиев И.И., Алиев О.М., Исследование фазообразования в системе $\text{As}_2\text{S}_3-\text{TiSe}$ // Химические Проблемы. 2006. № 2. С. 284-287.
5. Бабанлы Н.Б., Масимов Э.А., Рагимова В.М., Алиев И.И. Фазовые диаграммы систем $\text{CuTiSe}-\text{Se}-\text{TiSe}$ Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований (Москва «Академия естествознания»). 2014. № 12. С.120-123.
6. Велиев Дж.А. (Ахмедова), Алиев И.И. Характер химического взаимодействия в системе $\text{Ti}_2\text{S}_3-\text{Pr}_2\text{S}_3$ // Журн. Неорган. химии, 2004. Т.49. № 11, С. 1896-1898.
7. Велиев Дж.А., Алиев И.И., Мамедова А.З. Фазовое равновесие в системе $\text{As}_2\text{S}_3-\text{TiSe}$ // Журн.неорган.химии. 2007.т.52.№2.с.312-315.
8. Алиев И.И., Багиева М.Р., Бабанлы М.Б., Алиев И.Г., Велиев Дж.А. Фазовые равновесия и стеклообразование по разрезу $\text{As}_2\text{S}_3-\text{TiAs}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ системы $\text{As}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{Se}_3-\text{TiS}$ // Журн.неорган химии. 2011.т.56. № 3. с.498-501.
9. Низаметдинова, Мунира Анваровна Электронный и фоновый спектры цепочечных кристаллов со структурой TiSe . Диссертации по ВАК РФ 01.04.10, доктор физико-математических наук. 277 с.
10. Гусейнов Дж.А., Низаметдинова М.А. Теоретико-групповой анализ фонового спектра селенида таллия // Изв.вузов, сер. физика, 1978. Л II, С. 145-168.
11. Электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов TlInSe_2 // Изв.АН Азерб.ССР. сер.физ.-техн. и мат. наук. 1974. Т.4. С. 9-12. 116.
12. Виноградов Е.А., Гасанлы Н.М., Джавадов Б.М., Тагиров В.и. Инфракрасные спектры отражения слоистых монокристаллов TiGaTe_2 , TlInTe_2 И TlInSe_2 . ФТТ. 1979. Т. 21, С. 2793-297.
13. Mimura K., Ishizu T., Motonami S., Wakita K., Arita M., Hamidov S., Jahangirli Z.A., Orudzhev G., Taguchi Y., Namatame H., Taniguchi M., Mamedov N., Peculiar Linear Dispersive Bands Observed in Angle-Resolved Photoemission Spectra of Ti -Based Ternary Chalcogenide TiGaTe_2 // J. JAP, 2011. V.50. 05FC05-1-58.
14. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Педько А.В., Багорова С.Д., Алферов В.А., Саксонов Ю.Г., Шалимова М.А. Магнитные свойства халькогенидных шпинелей $\text{Cd}_x\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, $\text{CdCr}_2\text{Se}_{4-y}\text{FeCr}_2\text{S}_{4-y}$ // ФТТ 1973. Т.15, № 10. С.3106-108.
15. Север Г.Н. Аномальный фотомангнетический эффект в ферримангнитном полупроводнике CdCr_2Se_4 // ФТП. 1983. Т. 17. № 8. С.1505-507.
16. Шумилкин Н. С. Взаимодействие в системах Cu-In-Cr-Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения (Тс). Дис. на соиск. канд. хим. наук. РАН ИОНХ им. Н.С.Курнакова. 2002. 121 с.
17. Tripathi T.S., Tewari G.C., Yadav C.S., and Rastogi A.K. Magnetic properties of the thiospinel compound CuCr_2Se_4 // Proceedings of DAE Solid State Symposium. 2006. P. 893.
18. Диаграмма состояния двойных металлических систем. Справочник: В3т.: Т.3.Кн. 2/Под общ.ред. Н.П.Лякишева. –М.: Машинстроение. 2000.-348 с. (217-218).
19. 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 CuCr_2Te_4 // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 1. P. 140-144. doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10007.