

CHEMICAL SCIENCES

SYSTEM STATE DIAGRAM AND CHEMICAL INTERACTION IN THE Sb_2Se_3 -ErSe SYSTEM

Sadigov F.

*Doctor of Chemical Sciences, Prof., Department of General and Inorganic Chemistry
Baku State University, Baku, Azerbaijan*

Пьясы Т.

*Doctor of Chemical Sciences, Prof., Head of the Department of "General and Inorganic Chemistry"
Baku State University, Baku, Azerbaijan*

Ismailov Z.

*Ph.D., Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry
Baku State University, Baku, Azerbaijan*

Mamedova S.

*Ph.D., Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry
Baku State University, Baku, Azerbaijan*

Bagiyeva M.

*Ph.D., Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry
Baku State University, Baku, Azerbaijan*

Sultanova S.

*Researcher, Department of General and Inorganic Chemistry
Baku State University, Baku, Azerbaijan,*

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ Sb_2Se_3 -ErSe

Садыгов Ф.

*д.х.н., проф., кафедры «Общая и неорганическая химия»
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*

Ильяслы Т.

*д.х.н., проф., зав.кафедрой «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*

Исмаилов З.

*к. т.н., доцент, кафедры «Общая и неорганическая химия»
Бакинский государственный университет г. Баку, Азербайджан*

Мамедова С.

*к.х.н., доцент кафедры «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет г. Баку, Азербайджан*

Багиева М.

*к.х.н., доцент кафедры «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет г. Баку, Азербайджан*

Султанова С.

*к.х.н., научный сотрудник, кафедры «Общая и неорганическая химия»
Бакинский государственный университет г. Баку, Азербайджан*

DOI: [10.24412/3453-9875-2021-74-1-15-18](https://doi.org/10.24412/3453-9875-2021-74-1-15-18)

Abstract

The nature of the physicochemical interaction in the Sb_2Se_3 -ErSe system has been studied by the methods of differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD) and microstructural (MSA) analyzes, measurements of micro-hardness and electrophysical properties.

It was found that alloys of the Sb_2Se_3 -ErSe system, containing 98; 66.7; 50 and 40 mol% Sb_2Se_3 are single-phase, and the rest of the alloys are two-phase.

According to the results of studies of X-ray phase analysis, it was established that three new ternary compounds $ErSb_4Se_7$, $ErSb_2Se_4$, and $Er_3Sb_4Se_9$ are formed in the system.

A state diagram of the Sb_2Se_3 -ErSe system, which is a quasi-binary eutectic type, is constructed.

A solid solution region was found near Sb_2Se_3 with a length of up to 2 mol% at room temperature.

Аннотация

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, измерением микротвердости и электрофизических свойств, изучен характер физико-химического взаимодействия в системе Sb_2Se_3 -ErSe.

Установлено, что сплавы системы Sb_2Se_3 -ErSe, содержащие 98; 66,7; 50 и 40 мол% Sb_2Se_3 однофазные, а остальные сплавы двухфазные.

По результатам исследований рентгенофазового анализа установлено, что в системе образуются три новых тройных соединений ErSb_4Se_7 , ErSb_2Se_4 и $\text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$.

Построена диаграмма состояния системы Sb_2Se_3 - ErSe , которая является квазибинарной эвтектического типа.

Обнаружена область твердого раствора вблизи Sb_2Se_3 протяженностью до 2 мол% при комнатной температуре.

Keywords: selenides, system, solid, solutions, phase, diagram.

Ключевые слова: селениды, система, твердые, растворы, фаза, диаграмма.

Халькогениды редкоземельных элементов и элементы подгруппы мышьяка, в частности сурьма, обладают ценными оптическими и электрофизическими свойствами для применения в термоэлектрических и оптических приборах [1-4]. Поэтому исследование характера химического взаимодействия между Sb_2Se_3 и ErSe представляет научный и практический интерес.

Соединение Sb_2Se_3 - ErSe плавится конгруэнтно, кристаллизуется в ромбической сингонии типа Sb_2Se_3 - ErSe и относится к пр.гр. $Pbnm-D^{16}_{2n}$, параметры элементарной ячейки: $a=11,62$, $b=11,77$, $c=3,962$ Å. Sb_2Se_3 является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,0-1,2 эВ при 300К. Электропроводимость Sb_2Se_3 равна $\sim 10^{-6}$ См/см, термо-э.д.с. составляет +1200 мк/град, подвижность $\mu_n=15\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $\mu_p=45\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [2].

Соединение ErSe образуется с открытым максимумом 2905К, относится к кубической сингонии ($a=5,66$ Å) типа NaCl, пр.гр. $Fm\bar{3}m$ [3]. ErSe является парамагнетиком. Эффективный магнитный момент ErSe равен $42,01 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл; большую величину имеет постоянная Вейса $-\theta = -273,5$ К [1,4].

Характер химического взаимодействия в системе Sb_2Se_3 - ErSe изучали дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА) методами и измерением микротвердости и плотности. Для синтеза сплавов системы использовали сурьму (В-4), селен (В-4) и самарий (СММ-0). Режим синтеза подбирали, исходя из физико-химических свойств элементарных компонентов, бинарных соединений (ErSe и Sb_2Se_3) и предварительных данных ДТА тройных сплавов.

Образцы системы получали из лигатур Sb_2Se_3 и ErSe в вакуумированных кварцевых ампулах при нагревании до 1275К. При этой температуре выдерживали 8-10 часов с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи.

Для достижения гомогенности сплавы после синтеза отжигали при температурах на 50-100 К ниже солидуса 550 ч. Полученные образцы подвергали детальному физико-химическому исследованию.

Кривые нагревания и охлаждения сплавов записывали на приборе ВДТА-8м₂, в инертной атмосфере с использованием W-W/Re термопар и на НТР-70 в откачанных до 0,133 Па кварцевых ампулах. Скорость нагревания для ВДТА-8м₂-40К/мин, точность определения температур ± 10 К, а для НТР-70-10 К/мин, точность определения температур ± 5 К. Все наблюдаемые эффекты были эндотермическими, обратимыми.

МСА выполняли на микроскопе марки МБИ-6. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава 10 мл. концентрированной H_2SO_4 +5г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +90 мл. H_2O . Установлено, что сплавы системы Sb_2Se_3 - ErSe , содержащие 98; 66,7; 50 и 40 мол% Sb_2Se_3 однофазные, а остальные сплавы двухфазные.

Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при оптимально выбранной нагрузке 10,20 и 30 г. в зависимости от состава. При измерении микротвердости в отшлифованных образцах получили 5 рядов значений. Значение 1620 МПа соответствует α -твердому раствору на основе Sb_2Se_3 (Микротвердость Sb_2Se_3 равна 1560 МПа).

Значения 2060,3100 и 3880 МПа отвечают тройным фазам ErSb_4Se_7 , ErSb_2Se_4 и $\text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$, образующимся в системе Sb_2Se_3 - ErSe . Значение 2650 МПа относится к соединению ErSe .

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Результаты РФА приведены в таблице.

Результаты рентгенофазового анализа соединений ErSb_4Se_7 ErSb_2Se_4 $\text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$

ErSb ₄ Se ₇		ErSb ₂ Se ₄		Er ₃ Sb ₄ Se ₉	
I, %	I/d ² , Å ⁻²	I, %	I/d ² , Å ⁻²	I, %	I/d ² , Å ⁻²
58	0,0290	18	0,0290	17	0,0290
68	0,0370	24	0,0364	18	0,0364
17	0,0593	12	0,1378	11	0,0728
17	0,0637	14	0,1516	18	0,0786
52	0,0738	23	0,2027	19	0,0959
77	0,0959	29	0,2128	21	0,1001
90	0,1012	14	0,2265	13	0,1045
45	0,1040	30	0,1223	24	0,1217
18	0,1074	100	0,1308	100	0,1308
17	0,1130	11	0,1370	11	0,1470
100	0,1212	22	0,1467	20	0,1463
77	0,1308	11	0,1497	11	0,1497
34	0,1370	15	0,1581	11	0,1587
81	0,1470	58	0,1834	55	0,1834
42	0,1581	15	0,1861	14	0,1869
17	0,1627	11	0,2124	12	0,2124
26	0,1792	15	0,2508	11	0,2159
35	0,1834	14	0,2600	12	0,2508
52	0,1869	11	0,2863	12	0,2600
17	0,1948	10	0,3128	12	0,2869
36	0,2124	12	0,3250	8	0,3128
29	0,2175	14	0,3388	14	0,3250
55	0,2508				
65	0,3250			20	0,3388

Дифракционные линии, соответствующие ErSb₄Se₇, ErSb₂Se₄ и Er₃Sb₄Se₉, отличаются от линий исходных компонентов. Это указывает на то, что в системе образуются три новых тройных соединений.

На основании результатов, полученных вышеуказанными методами, построена диаграмма состояния системы Sb₂Se₃-ErSe (рис.1), которая является квазибинарной и относится к эвтектическому типу.

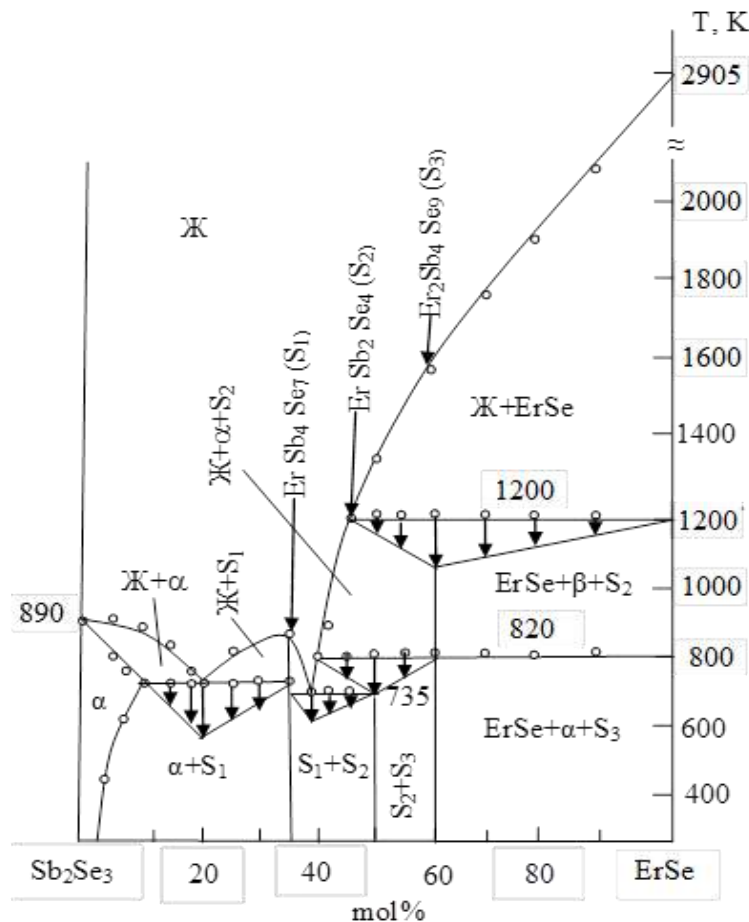


Рис.1. Диаграмма состояния системы Sb₂Se₃-ErSe

В системе образуется три соединения ErSb_4Se_7 , ErSb_2Se_4 и $\text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$.

Соединение ErSb_4Se_7 плавится с открытым максимумом (895 К), а ErSb_2Se_4 и $\text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$, образуются по соответствующим перитектическим реакциям:

$\text{ж} + \text{ErSe} \leftrightarrow \beta - \text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$ (при 1190 К),

$\text{ж} + \alpha - \text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9 \leftrightarrow \text{ErSb}_2\text{Se}_4$ (при 800 К).

Соединение ErSb_4Se_7 имеет эвтектику как с ErSb_2Se_4 (координаты эвтектики: 43 мол% ErSe , 735 К), так и с Sb_2Se_3 (25 мол% ErSe , 775 К).

В системе образуется твердые растворы на основе Sb_2Se_3 . Для уточнения границы твердых растворов дополнительно синтезировали образцы вблизи Sb_2Se_3 через 0,5 мол%, которые отжигали при 400,600,700 К 200ч, затем закаливали в ледяную воду. В результате МСА установили, что растворимость ErSe при температуре эвтектики доходит до 5 мол%, а с понижением температуры (300 К) растворимость уменьшается до 2 мол%.

Сравнивая результаты исследований разреза $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-ErSe}$ с аналогичными разрезами $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-ErSe}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-ErSe}$ [5-9], можно заключить, что характер взаимодействия в них однотипен. На всех разрезах образуются тройные соединения LnSb_4Se_7 , LnSb_2Se_4 и $\text{Ln}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$ (Ln-Er, Eu) и имеются узкие области растворимости на основе $\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Se}_3$.

ВЫВОДЫ

Методами физико-химического анализа изучена диаграмма состояния системы $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-ErSe}$, которая является квазибинарной эвтектического типа.

В системе образуется три тройных соединений: ErSb_4Se_7 , ErSb_2Se_4 и $\text{Er}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9$ первое плавится конгруэнтно, а два других инконгруэнтно.

Обнаружена область твердого раствора вблизи Sb_2Se_3 протяженностью до 2 мол% при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ярембаш Е.М., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975, 260 с.
2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецка Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975, 220 с.
3. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. М.: Наука, 1983, 272 с.
4. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов/ Под. Ред. Жузе В.П. Л.: Наука, 1973, 128 с.
5. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Курбанов Т.Х. Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку: Элм, 1981, 22 с.
6. Максудова Т.Ф., Садыгов Ф.М., Алиев О.М. и др. Фазовые равновесия в тройных системах $\text{LnSb}(\text{Bi})\text{Te}$ где $\text{Ln-La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$ и физико-химические свойства теллуристибнитов (висмутов) лантаноидов: Препринт '231. Баку: Инт-т физики АН Аз.ССР, 1987.
7. Садыгов Ф.М., Ганбарова Г.Т., З.И. Исмаилов и др. // Успехи современного естествознания. 2016, №4, с.53-56
8. Садыгов Ф.М., Ганбарова Г.Т., Исмаилов З.И. и др. VIII Межд. Науч. конф. Иваново, 2014, с. 65-66
9. Krutic J. // Journal of the American chemical society – 2012-V.134, p.13773-13779