

Алиев И.И.¹,
Исмаилова С.Ш.¹,
Ахмедова Дж.А.²,
Шахбазов М.Г.³

¹Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
²Адыяманский Государственный университет, факультет искусств и наук,
Кафедра химия, Турция, ³Азербайджанский Государственный Педагогический Университет

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.63.175](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.63.175)

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА), измерением микротвердости и плотности исследована система $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что разрез $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ является квазибинарным внутренним сечением квазитройной системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuTe-Cr}_2\text{Te}_3$. В системе область растворимости твердых растворов на основе As_2Te_3 доходит до 1,5 мол. %, а на основе CuCr_2Te_4 - до 5 мол. %. Совместная кристаллизация соединений As_2Te_3 и CuCr_2Te_4 заканчивается в двойной эвтектике, состава 25 мол. % CuCr_2Te_4 и температуре 300°C. На монокристаллических образцах проводили электрофизические измерения в интервале температур 25-300°C. Исследованы температурная зависимость электропроводности и термо-эдс твердых растворов $(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_x$ (где $x=0,01; 0,02; 0,03$).

Ключевые слова: система, эвтектика, квазибинарный, магнитные свойства, солидус.

Халькогениды мышьяка и сплавы на их основе относятся к классу халькогенидных стеклообразных полупроводников. Известно, что халькогениды мышьяка широко применяются в ИК-оптике, фотомишенях телевизионных передающих трубках, электрографических слоях, пороговых переключателях и ячейки памяти [1-4]. Соединение As_2Te_3 обладает фото- и термоэлектрическими свойствами [5-9]. Халькогениды хрома и полученные соединения на его основе обладают интенсивными магнитными свойствами. Авторы [10] установили, что ферромагнитно-фазовый переход в шпинели CuCr_2Te_4 четко наблюдался.

Изыскание новых сложных халькогенидных полупроводников в системе $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ имеет актуальную задачу, как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В настоящей работе приводятся условия синтеза и результаты исследования системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ и некоторые физико-химические свойств.

Соединения As_2Te_3 и CuCr_2Te_4 обладают следующими свойствами: As_2Te_3 представляет собой полупроводник, который конгруэнтно плавится при 381°C и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 14,339$, $b = 4,006$, $c = 9,873$ Å, $\beta = 95^\circ$ (пространственная группа $C2/m$) [3]. Плотность кристаллического As_2Te_3 составляет $\rho = 5,40 \cdot 10^3$ кг/м³, микротвердость $H_v = 1600$ МПа [3,9]. Соединение CuCr_2Te_4 кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки $a = 11,134$ Å [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ проводили из лигатур в вакуированных кварцевых ампулах в интервале температур 500-700°C. Отожженные при 300°C в течение 280 ч. равновесные сплавы подвергали физико-химическому исследованию.

Методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), Микроструктурным (МСА), а также измерением плотности и микротвердости исследована система $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$.

ДТА проводили на пирометре НТР-73 при скорости нагревания 9 град/мин. Использовали калиброванные хромель-алюмелевые термопары, эталонном служил Al_2O_3 .

РФА проводили на рентгеновском приборе модели D-2 PHASER с использованием в CuK_α -излучении с Ni-фильтром. МСА сплавов системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой ГОИ. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава 10 мл конц. HNO_3 : 5 мл $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$, время травления 15 с.

Микротвердость сплавов измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,15 Н. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол. Электропроводность сплавов системы изучали известными компенсационными методами [11].

Результаты и их обсуждение
Сплавы системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ кристаллические вещества черного цвета, устойчивы по отношению к воздуху и воде, растворяются в концентрированных минеральных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4).

ДТА сплавов системы показал, что на термограммах кривых нагревания обнаружены два и три эффекта. Микроструктурный анализ сплавов показал, что вблизи исходных компонентов существуют ограниченные области твердых растворов, остальные сплавы двухфазные.

С целью подтверждения результатов ДТА и МСА проводили рентгенофазовый анализ. Результаты РФА показали, что на дифрактограмме дифракционные максимумы и межплоскостные расстояния промежуточных фаз соответствуют дифракционным линиям исходных компонентов. Полученные результаты указывают, что система $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuTe-Cr}_2\text{Te}_3$.

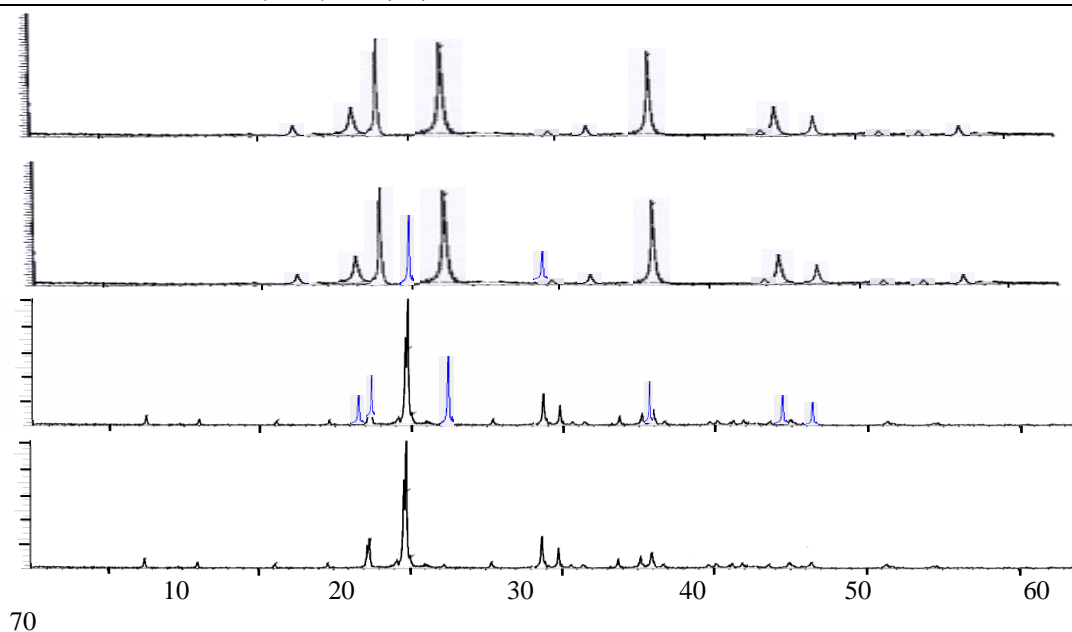


Рис. 1. Дифрактограммы стеклообразных сплавов системы As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$. 1- As_2Te_3 , 2- 40, 3- 70, 4- 100 мол. % $CuCr_2Te_4$.

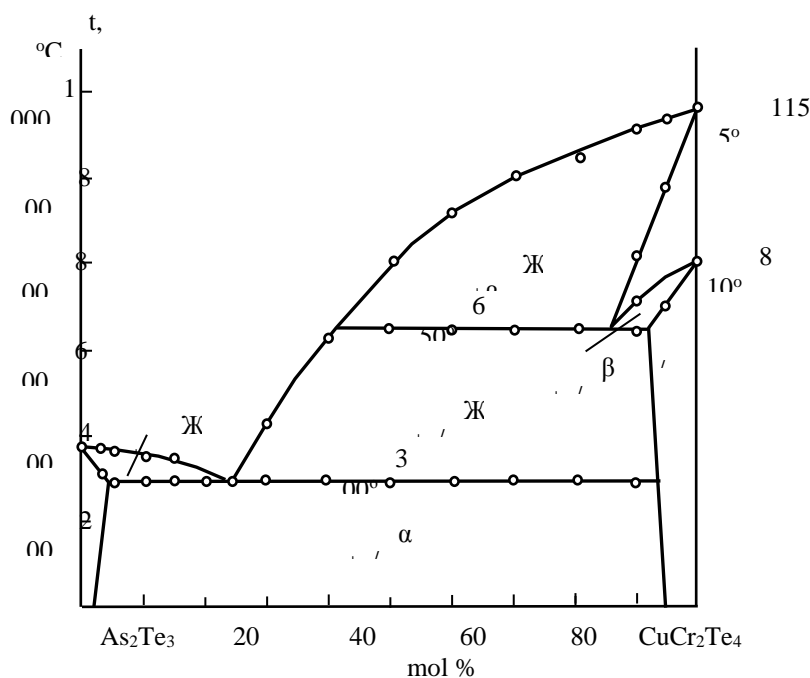


Рис. 2. Т-х фазовая диаграмма системы As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$.

Совокупность результатов физико-химического анализа позволила построить Т-х фазовую диаграмму системы As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$ (Рис. 2). Как видно (рис. 2) система квазибинарная, эвтектического типа.

Ликвидус системы As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$ состоит из кривых моновариантного равновесия α -фазы, α - $CuCr_2Te_4$ и β - $CuCr_2Te_4$. В системе As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$ растворимость при комнатной температуре на основе As_2Te_3 доходит до 1,5 мол. %, а на основе α -

$CuCr_2Te_4$ - до 5 мол. %. В работах [10,12] для $CuCr_2Te_4$ изучены магнитные, ЯМР и другие свойства. В работе [10] указан ферромагнитно-фазовый переход в шпинели $CuCr_2Te_4$. Однако детальное изучение термических данных не представлено.

В настоящей работе синтезированы шпинели $CuCr_2Te_4$. На термограмме соединения $CuCr_2Te_4$ присутствуют два эндотермических эффекта при 810 и 1255°C.

Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$

Состав мол %		Термические эффекты нагревания, °С	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Микротвердость фаз, МПа	
As ₂ Te ₃	CuCr ₂ Te ₄			α	α'
				P=0,15 Н	
100	0,0	381	6,25	1650	-
97	3,0	315,380	6,22	1740	-
95	5,0	300,380	6,20	1740	-
90	10	300,375	6,19	1750	-
85	15	300, 370	6,19	1750	-
80	20	300	6,16	-	-
75	25	300	6,14	эвт.	эвт.
70	30	300, 410	6,11	-	-
60	40	300, 600	6,05	-	1830
50	50	300, 650,810	6,03	-	1830
40	60	300, 650,910	5,97	-	1830
30	70	300, 1000	5,94	-	1830
20	80	300,1070	5,90	-	1830
10	90	300, 650,810,1125	5,85	-	1840
5,0	95	700,810,1000,1150	5,80	-	1850
0.0	100	810,1155	5,82	-	1850

Эти результаты подтверждают, что в соединении $CuCr_2Te_4$ обнаружено два фазовых перехода (рис.2). В системе As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$ твердые растворы на основе As_2Te_3 доходит до 1,5 мол. % $CuCr_2Te_4$, а на основе $CuCr_2Te_4$ 5,0 мол. % As_2Te_3 . Образуется эвтектика состава 25 мол. % и температуре 300°C.

В интервале концентраций 1,5-95 мол. % $CuCr_2Te_4$ ниже линии солидуса сплавы представляют собой двухфазные образцы ($\alpha + \alpha'$). В таблице приведены некоторые физико-химические свойства сплавов системы As_2Te_3 - $CuCr_2Te_4$.

Как видно из таблицы, при определении микротвердости сплавов системы $CaGa_2Se_4$ - $GaSe$ получено два различных значения: на светлой фазе (1650-1750) МПа, соответствующие α -твердым растворам на основе As_2Te_3 , на серой фазе (1830-1850) МПа, α' – твердым растворам на основе $CuCr_2Te_4$.

На монокристаллических образцах проводили электрофизические измерения в интервале температур 25-300°C. Температурная зависимость электропроводности твердых растворов $(As_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$ (где $x=0,01; 0,02; 0,03$) приведена на рис.3.

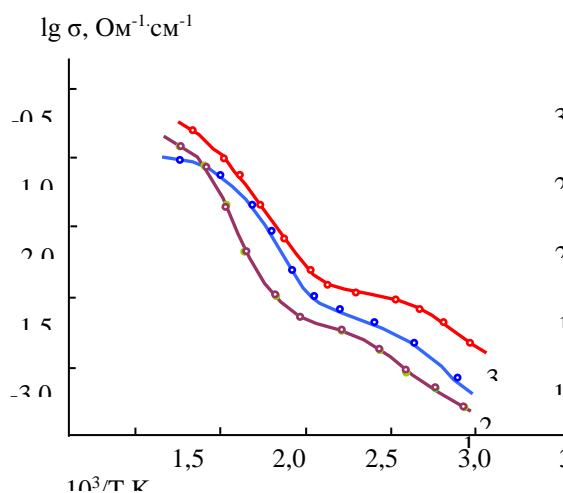


Рис.3. Температурная зависимость электропроводности твердых растворов $(As_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$. 1-0,01; 2-0,02; 3-0,03.

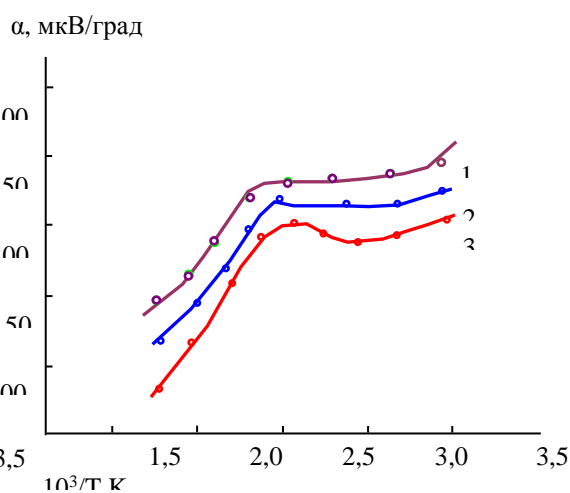


Рис.4. Температурная зависимость термо-эдс твердых растворов $(As_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$. 1-0,01; 2-0,02; 3-0,03.

Как видно из рис.3, во всем температурном интервале значение электропроводности растет, что характерно для полупроводников. Электропровод-

ность сплавов, а также с ростом второго компонента $CuCr_2Te_4$ увеличивается. Кривые зависимости $f \sim 10^3/T, K$ можно разделить на две температурные области: 25-200 и 200-300°C. Первое значение

электропроводности соответствует примесной области проводимости, а второе - собственной области проводимости (рис.3). Изучены температурные зависимости термо-эдс твердых растворов $(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_x$ (где $x=0,01;0,02;0,03$) (рис.4). Термо-эдс сплавов с ростом температуры, а также с увеличением содержания второго компонента уменьшается.

Заключение

С целью выяснения характера химических взаимодействий исследована система $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что разрез $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ является квазибинарным внутренним сечением квазитройной системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuTe-Cr}_2\text{Te}_3$. В системе область растворимости твердых растворов на основе As_2Te_3 доходит до 1,5 мол. %, а на основе CuCr_2Te_4 - до 5 мол. %. Совместная кристаллизация соединений As_2Te_3 и CuCr_2Te_4 заканчивается в двойной эвтектике, состава 25 мол. % CuCr_2Te_4 и температуре 300°C. Исследованы температурная зависимость электропроводности и термо-эдс твердых растворов $(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_x$ (где $x=0,01;0,02;0,03$).

Список литературы

1. Любин В.М., Коломиец В.Т. Электрические и фотоэлектрические свойства слоев селенида мышьяка // ФТТ. 1962. Т. 4. № 2. С. 401-406.
2. Абрикосов Н.Х., Боткина В.Ф., Поречкая А.В., Скуднова Е.В. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука, 1967. 220 с.
3. Хворестанко А.С. Халькогениды мышьяка. Обзор из серии "Физические и химические свойства твердого тела". - М., 1972.-92 с.
4. Бурдяня И.И., Сенокосов Э.А., Косюк В.В. Пынзарь Р.А. // Влияние примеси гольмия (Ho) на

фотоэлектрические свойства As_2Se_3 и $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,3}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,7}$. Физика и техника полупроводников, 2006, Т. 40. № 10. С. 1250-1253.

5. Scheidemantela T.J., Badding J.V. Electronic structure of $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ // Solid State Communications. 2003 .V.127. P.667-670.

6. Mahan G.D., Good Thermoelectrics // Academic Press, San Diego, 1998, p. 82-86.

7. Vaney J.B., Carreaud J., Delaizir G., Morin C., Monnier J., Alleno E., Piarristeguy A., Pradel A., Goncalves A.P., Lopes E.B. Thermoelectric Properties of the $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ Crystalline Phase // Journal of Electronic materials. 2016.V.45. P. 1447-1452. DOI: 10.1007/s11664-015-4063-3.

8. Globus T.R., Gaskill D.K., Groshens T. // Optical characterization of As_2Te_3 films for optical interconnects // Materials and devices for silicon-based Optoelectronics.. 1998. V.486. P. 391-396.

9. Хворестанко А.С., Дембовский С.А., Лужная Н.П. Система $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3$ // Журн. Неорганической химии. 1970. Т.15, № 6. С.1705-1708.

10. 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.2005.10.007.

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

12. Kononov V.P., Komalov A.S., Gavrichkov S.A., Popov G.P. Synthesis and properties of CuCr_2Te_4 films // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1986. V. 22. № 2. P.687-690.

УДК 547.312.362.384.398.538.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ ИЗ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ НА РАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Зиядуллаев О.Э.

*Доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе
Чирчикского государственного педагогического института*

Отмухамедова Г.К.

*Докторантка 2 курса химического факультета
Национального университета Узбекистана*

Абдурахманова С.С.

*Докторантка 1 курса химического факультета
Чирчикского государственного педагогического института*

Икрамов А.И.

*Доктор химических наук, профессор,
Ташкентского химико-технологического института*

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.63.176

SCIENTIFIC BASES OF SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOLS FROM PHENYLACETYLENE AND CYCLIC KETONES ON DIFFERENT CATALYTIC SYSTEMS