

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$ 

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

<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,

<sup>2</sup>Адыгейский Государственный университет, факультет скусств и наук,  
Кафедра химия, Турция, <sup>3</sup>Азербайджанский Государственный Педагогической 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  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что разрез  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  является квазибинарным внутренним сечением квазитройной системы  $As_2Te_3-CuTe-Cr_2Te_3$ . 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  $(Ae_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$  (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  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  имеет актуальную задачу, как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В настоящей работе приводятся условия синтеза и результаты исследования системы  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  и некоторые физико-химические свойства.

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/м<sup>3</sup>, микротвердость  $H_{\mu} = 1600$  МПа [3,9]. Соединение  $CuCr_2Te_4$  кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки  $a = 11.134$  Å [11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов системы  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  проводили из лигатур в эвакуированных 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), рентгенофазо-

$As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  является квазибинарным сечением квазитройной системы  $As_2Te_3-CuTe-Cr_2Te_3$ .

ым (РФА), Микроструктурным (МСА), а также измерением плотности и микротвердости исследована система  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$ .

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

РФА проводили на рентгеновском приборе модели D-2 PHASER с использованием в  $CuK_{\alpha}$ -излучении с Ni-фильтром. МСА сплавов системы  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  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  $H_2O_2 = 1:1$ , 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  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  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 рентгенофазовой анализ. Результаты РФА показали, что на дифрактограмме дифракционные максимумы и межплоскостные расстояния промежуточных фаз соответствуют дифракционным линиям исходных компонентов. Полученные результаты указывают, что система

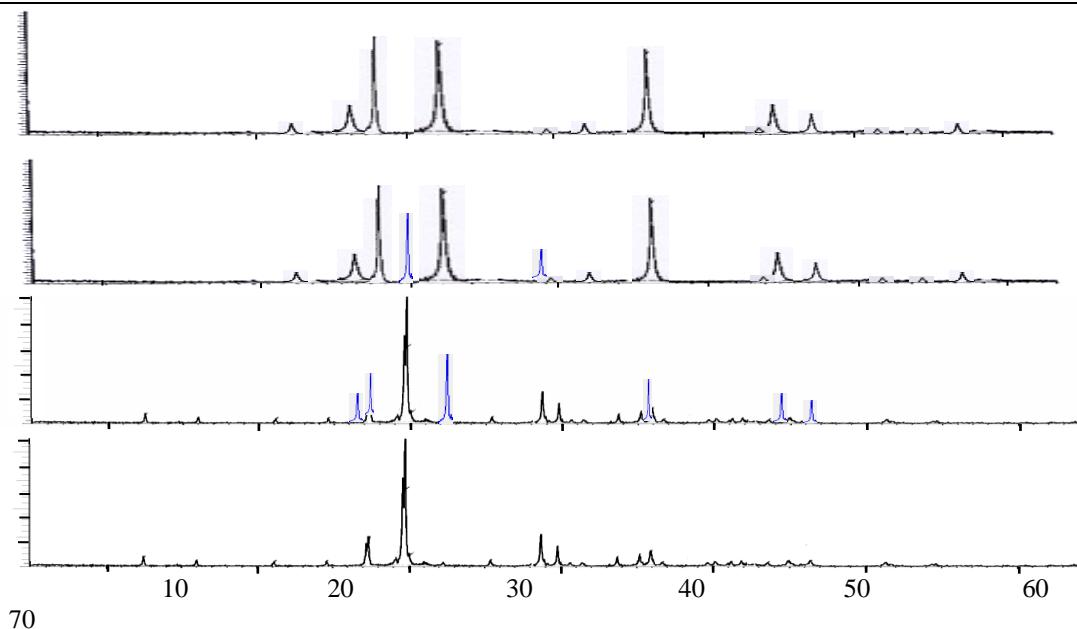


Рис. 1. Дифрактограммы стеклообразных сплавов системы  $As_2Te_3$ - $CuCr_2Te_4$ . 1-  $As_2Te_3$ , 2- 40, 3- 70, 4- 100 мол. %  $CuCr_2Te_4$ .

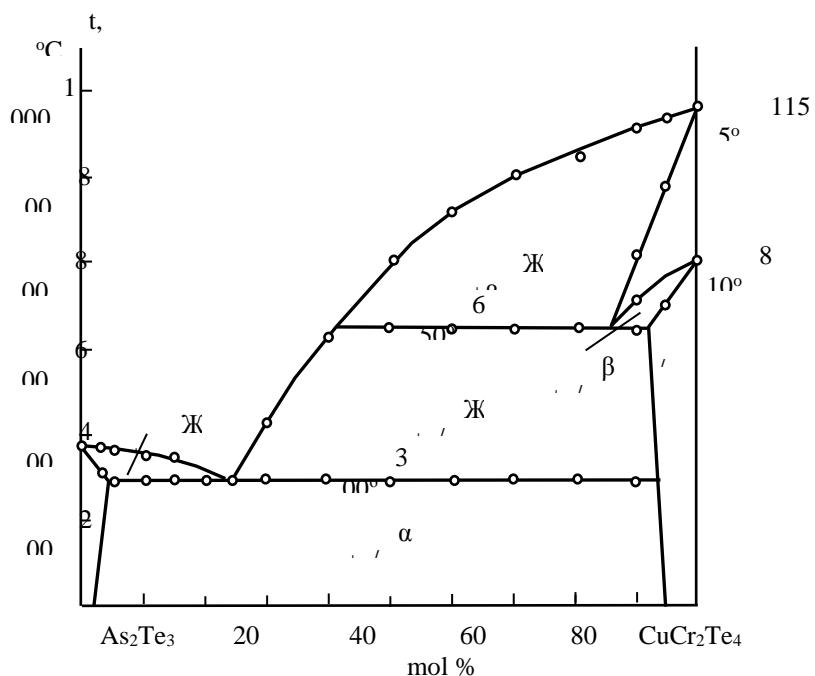


Рис. 2. Т-х фазовая диаграмма системы  $As_2Te_3$ - $CuCr_2Te_4$ .

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 моновариантный равновесий  $\alpha$ -фазы,  $\alpha'$ - $CuCr_2Te_4$  и  $\beta$ - $CuCr_2Te_4$ . 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  $\alpha'$ -

$CuCr_2Te_4$  - 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 эндотермическое эффекты 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, °C	Плотность, $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Микротвердость фаз, МПа			
$As_2Te_3$	$CuCr_2Te_4$			$\alpha$	$\alpha'$		
				$P=0,15$ 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  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  тердые 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 температура 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  $\alpha$ -твёрдым растворам на основе  $As_2Te_3$ , на серой фазе (1830-1850) МПа,  $\alpha'$  – твёрдым растворам на основе  $CuCr_2Te_4$ .

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

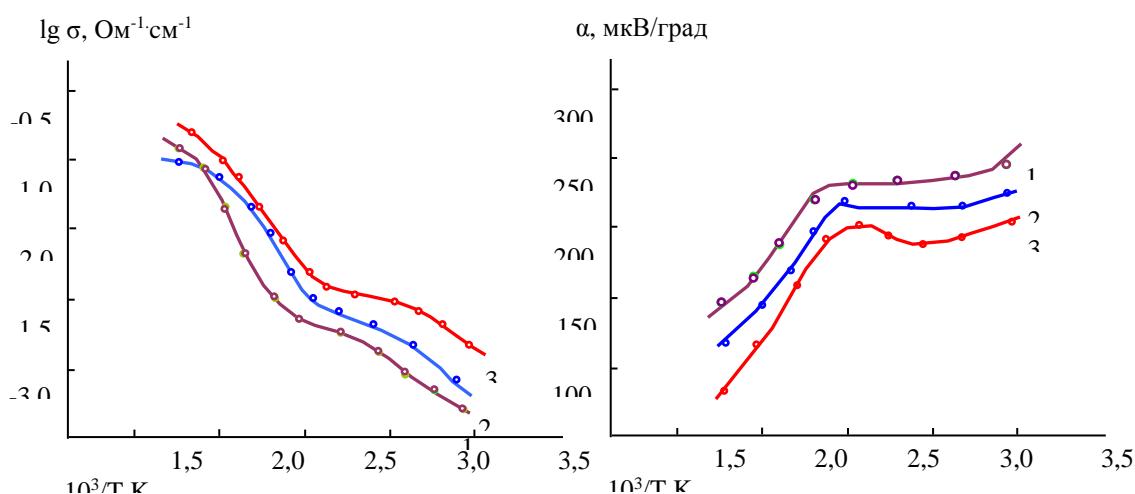


Рис.3. Температурная зависимость электропроводности твердых растворов  $(As_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$ . 1-0,01;2-0,02;3-0,03.

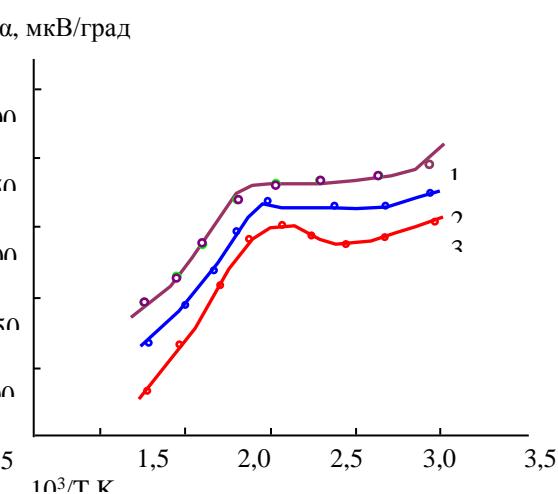


Рис.4. Температурная зависимость термо-эдс твердых растворов  $(As_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$ . 1-0,01;2-0,02;3-0,03.

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  $(Ae_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$  (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 взаимодействия исследована система  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что разрез  $As_2Te_3-CuCr_2Te_4$  является квазибинарным внутренним сечением квазитройной системы  $As_2Te_3-CuTe-Cr_2Te_3$ . 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  $(Ae_2Te_3)_{1-x}(CuCr_2Te_4)_x$  (где  $x=0,01; 0,02; 0,03$ ).

#### Список литературы

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

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

**Отамухамедова 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](https://doi.org/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

фотоэлектрические свойства  $As_2Se_3$  и  $(As_2S_3)_{03}(As_2Se_3)_{07}$ . Физика и техника полупроводников, 2006, Т. 40. № 10. С. 1250-1253.

5. Scheidemantela T.J., Badding J.V. Electronic structure of  $\beta$ - $As_2Te_3$  // 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., Carreau J., Delaizir G., Morin C., Monnier J., Alleno E., Piarristeguy A., Pradel A., Goncalves A.P., Lopes E.B. Thermoelectric Properties of the  $\alpha$ - $As_2Te_3$  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. Хворостанко А.С., Дембовский С.А., Лужная Н.П. Система  $As_2Se_3-As_2Te_3$  // Журн. Неорган. химии. 1970. Т.15, № 6. С.1705-1708.

10. Takeshi Suzuyama, Junji Awaka, Hiroki Yamamoto, Shuji Ebisua, Masakazu Ito, Takashi Suzuki, Takao Nakama, KatsumaYagasaki, 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 термоэлектро-движущей силы и удельного сопротивления в интервале температур от 20 до 1900°C // Заводская лаборатория. 1962. Т.28. № 2. с.238-240.

12. Кононов В.Р., Комалов А.С., Гавричков С.А., Поров Г.Р. Synthesis and properties of  $CuCr_2Te_4$  films // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1986. V. 22. № 2. P.687-690.