

расширяются области применения полученного нанокompозита.

Выводы

Получены новые нанокompозиты на основе ПП/СКЭПТ с применением медьсодержащего нанонаполнителя, полученного механо-химическим методом, стабилизированного полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, обладающие улучшенными прочностными показателями, устойчивостью к воздействию воды и различных химических сред, а также высокими значениями показателя текучести расплава, что свидетельствует о возможности переработки ее путем высокоскоростного литья под давлением и экструзией.

Проведен СЭМ - анализ полученных нанокompозитов. Показано возникновение в полимере с медьсодержащим нанонаполнителем мелкосферолитной слоистой структуры, способствующей улучшению свойств полученных нанокompозитов

Список литературы

1. Joseph H. Koo. Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series. 2006.

2. Суздаев. И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. с. 203-240 [Suzdalev I.P., Suzdalev P.I. Nanoclusters and nanocluster systems. Russ.Chem. Rev. 2001; 70(3): 203-240.] <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n03> АВЕН000627

3. Помогайло А.Д. Гибридные полимер - неорганические нанокompозиты. // Успехи химии. 2000.Т. 69. №1. с. 60-89 [A D Pomogailo, Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. Russ. Chem. Rev. 2000; 69 (1): 53-80] <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n01ABEN000506>

4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с. [Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Nanochastitsy metallov v polimerakh. Moscow: Khimiya Publ.; (2000); 672.]

5. Третьяков А.О. Полимерные нанокompозиты - материалы XXI века. //

Оборудование и инструменты для профессионалов. 2003. №2(37). с.18-20. [Tretyakov A.O. Polimernye nanokompozity — materialy XXI veka Oborudovaniye i instrument dlya professionalov. 2003; 2(37): 18-20.]

6. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокompозиционные материалы. // Полимерные материалы. 2009. № 7. с.10-13. [Mikhaylin Yu.A. Nanokompozitniye polimerniye materialy Polimernye materialy. 2009; (7):10-13.

7. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. // International Journal of Materials and Product Technology. 2005; 23(1- 2): 2- 25.

8. Prut E.V., Erina N.A., Karger-Kocsis J., Medintseva T.I. Effects of Blend Composition and Dynamic Vulcanization on the Morphology and Dynamic Viscoelastic Properties of PP/EPDM Blends // Journal of Appl. Polym. Sci. 2008; (109): 1212-1220.

9. Kurbanova N.I., Alimirzoeva N.A., Guseinova Z.N., Nurullayeva D.R. Ecological Method of Preparation of Metal-Containing Nanoparticles in Polyethylene Matrix // ITWCCST. 2017. Baku. Azerbaijan. 10-13 Sept. Book of Proceedings. 2017; 24-26.

10. Ashpina O. TPE-trends // The Chemical Journal. 2011; (1-2): 58-61.

11. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии. 2002. Т. 71. №1. С.5-38. [Pomogaylo A.D. [Molecular polymer-polymer compositions. Synthetic Aspects. Russ.Chem. Rev. 2002; 71 (1): 5-38].

<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEN000681>

12. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013. 152 с. [Kakhramanly Yu.N. Nesovmestimyye polimernyye smesi i kompozitsionnyye materialy na ikh osnove. Baku: Elm Publ; 2013.]

13. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. // Конспект лекций. СПб.: Научные основы и технологии. 2013. 216 с. [Kuleznev V.N. Smesi i splavy polimerov. Konspekt lektsiy. SPb.: Nauchnyye osnovy i tekhnologii. 2013.]

УДК.546.87'24'+665' 24

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2021.3.84.1284

Мамедова Нармин Шахин

Бакинский государственный университет,
аспирантка кафедрой «Общей и неорганической химии,
Баку

АННОТАЦИЯ

Физико-химическое исследование системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА), анализом, а также путем измерения микротвердости и определения плотности и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что система $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ является частично квазибинарным сечением тройной системы Bi-Ho-Te. В системе происходит эвтектическое равновесие и перитектическое превращение. Твердые растворы на

основе Bi_2Te_3 при комнатной температуре доходят до 6 мол. % HoTe_3 , а на основе HoTe_3 твердые растворы практически не установлены.

INTRODUCTION

The physicochemical study of the Bi_2Te_3 - HoTe_3 system was carried out by differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural (MSA) methods, as well as by measuring the microhardness and determining the density, and a T-x phase diagram was constructed. It was found that the Bi_2Te_3 - HoTe_3 system is a partially quasi-binary section of the Bi-Ho-Te ternary system. The system is undergoing eutectic equilibrium and peritectic transformation. Solid solutions based on Bi_2Te_3 at room temperature reach 6 mol % HoTe_3 , while solid solutions based on HoTe_3 have practically not been established.

Ключевые слова: фаза, эвтектика, микротвердость, солидус, ликвидус.

Key words: phase, eutectic, microhardness, solidus, liquidus.

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные полупроводники висмута обладают оптическими [1-3] и термоэлектрическими [4-8] свойствами. Тройные и более сложные фазы на основе халькогенидов висмута являются ценными материалами для изготовления термоэлектрических устройств, преобразующих тепловую энергию в электрическую [9-12]. Халькогениды редкоземельных элементов, а также многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки термоэлектрических и фотоэлектрических материалов [13-16]. Редкоземельные элементы также обладают магнитными свойствами и на их основе получены различные вещества в качестве магнитных материалов. Следует отметить, что халькогениды гольмия, и полученные сплавы на их основе изучены недостаточно. Получение материалов с магнитными ионами с участием редкоземельных элементов представляет теоретическое и практическое значение. До настоящего времени системы Bi_2Te_3 - HoTe_3 не исследованы.

Целью настоящей работы является физико-химическое исследование в системе Bi_2Te_3 - HoTe_3 , а также выявление новых полупроводниковых фаз.

Соединения Bi_2Te_3 и HoTe_3 обладают следующими данными: Bi_2Te_3 плавится конгруэнтно при 585°C и кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами решетки: $a = 10,478 \text{ \AA}$; $\alpha = 24^\circ 9'$, пр. гр. $R3m-D^3_{3d}$, плотность $\rho = 7,858 \text{ г/см}^3$, микротвердость $H_m = 640 \text{ МПа}$ [17]. Соединение HoTe_3 плавится инконгруэнтно при 780 и кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 4,29$; $c = 25,40 \text{ \AA}$, пр. гр. $Vmmb$ [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы системы Bi_2Te_3 - HoTe_3 синтезировали из предварительно полученных Bi_2Te_3 и HoTe_3 компонентов в вакуумированных до $0,133 \text{ Па}$ кварцевых ампулах в интервале температур 850 - 1100°C . Далее полученные сплавы отжигали при 450°C в течение 500 ч. Сплавы системы Bi_2Te_3 - HoTe_3 изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА сплавов системы проводили на приборе TERMOSKAN-2 со скоростью нагревания 5 град/мин. Использовали калиброванные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил Al_2O_3 .

РФА проводили на рентгеновском приборе модели D-2 PHASER с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучение Ni-фильтр. МСА сплавов системы исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава конц. HNO_3 : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ время травления 20 с.

Микротвердость сплавов системы измеряли, на микротвердомере ПМТ-3. При измерении микротвердости погрешность составляла $2,2$ - $4,3\%$. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все сплавы системы Bi_2Te_3 - HoTe_3 получаются в виде компактных слитков темно-серого цвета. Полученные сплавы устойчивы по отношению к воздуху и воде. Сильные минеральные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3) разлагают их и выделяется H_2Te . Учитывая перитектический характер образования соединения HoTe_3 подвергали термообработке в течение 300 часов на 15 - 20 ниже температуры перитектики, чтобы получить соединение в указанном составе. После этого получены тройные сплавы. Равновесные сплавы исследованы методами физико-химического анализа.

Дифференциально-термический анализ сплавов системы Bi_2Te_3 - HoTe_3 показывает, что при нагревании на термограммах сплавов обнаружили два, три эндотермических эффекта. Все фиксированные эффекты на кривых нагревания и охлаждения – обратимы, что характерно для кристаллических веществ. Далее проводили микроструктурный анализ сплавов системы Bi_2Te_3 - HoTe_3 . Установлено, что система Bi_2Te_3 - HoTe_3 является стабильным сечением.

В системе со стороны соединения Bi_2Te_3 существуют ограниченные однофазные области. Остальные сплавы системы двухфазные. На рис.1, приведены микроструктуры сплавов системы, содержащие 6 , 50 и 80 мол. % HoTe_3 . Как видно из рис.1, однородные образцы 6 мол. % HoTe_3 относятся к области твердых растворов на основе HoTe_3 , а образцы 50 и 80 мол. % HoTe_3 к двухфазной области.

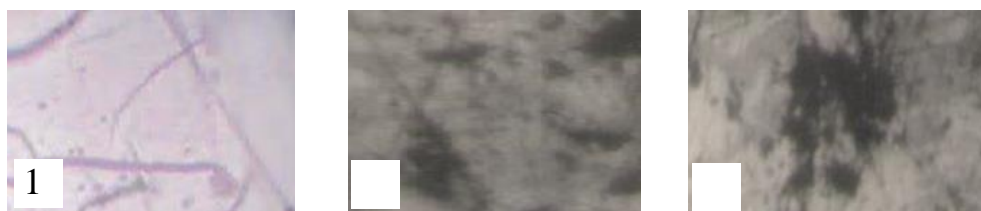


Рис.1. Микроструктуры сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ 1-5, 2-50 и 3-80 мол. % HoTe_3 .

Рентгенофазовый анализ сплавов, содержащих 6, 30, и 80 мол. % HoTe_3 представлены в виде дифрактограммы, на рис.2. Сплавы, содержащие 30, 50, 70 мол. % HoTe_3 , двухфазные. На дифрактограммах указанных сплавов дифракционные линии состоят из дифракционных линий исходных компонентов. Это свидетельствует о том, что сплавы двухфазные. Образец с содержанием 6 моль HoTe_3 однофазный и относится к области твердых растворов на основе Bi_2Te_3 . И так результаты РФА хорошо согласуются с данными ДТА и МСА.

В результате комплексного исследования построена Т-х фазовая диаграмма (рис.3). Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ является частично квазибинарным сечением тройной системы Bi-Ho-Te . Установлено, что в системе происходит процесс эвтектического равновесия и перитектического превращения. В этой точке протекают трехфазные реакции: $\text{Ж} \leftrightarrow \alpha + \text{HoTe}_3$. С понижением температуры происходит совместное выделение этих фаз из жидкости. Горизонтальная линия при 430°C указывает температуру четырехфазного перитектического процесса: $\text{Ж} + \text{Ho}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{HoTe}_3 + \alpha$

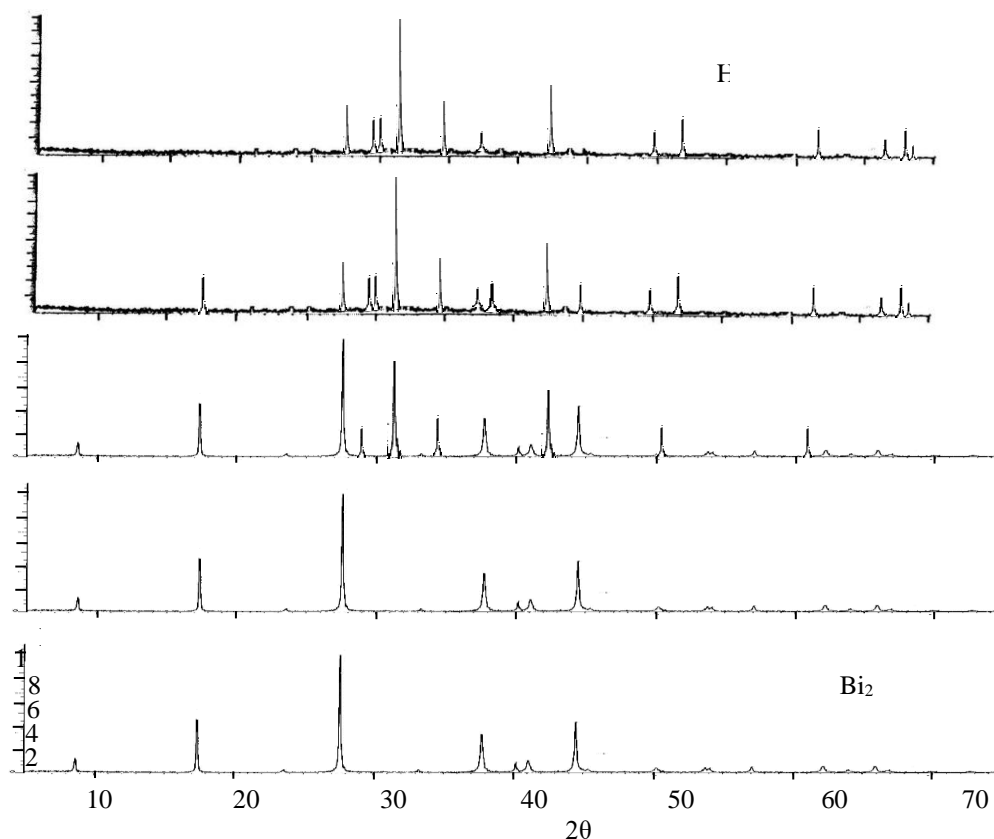


Рис.2. Дифрактограммы сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$.
1- Bi_2Te_3 , 2-5, 3-50, 4-80, 5-100 мол. % HoTe_3 .

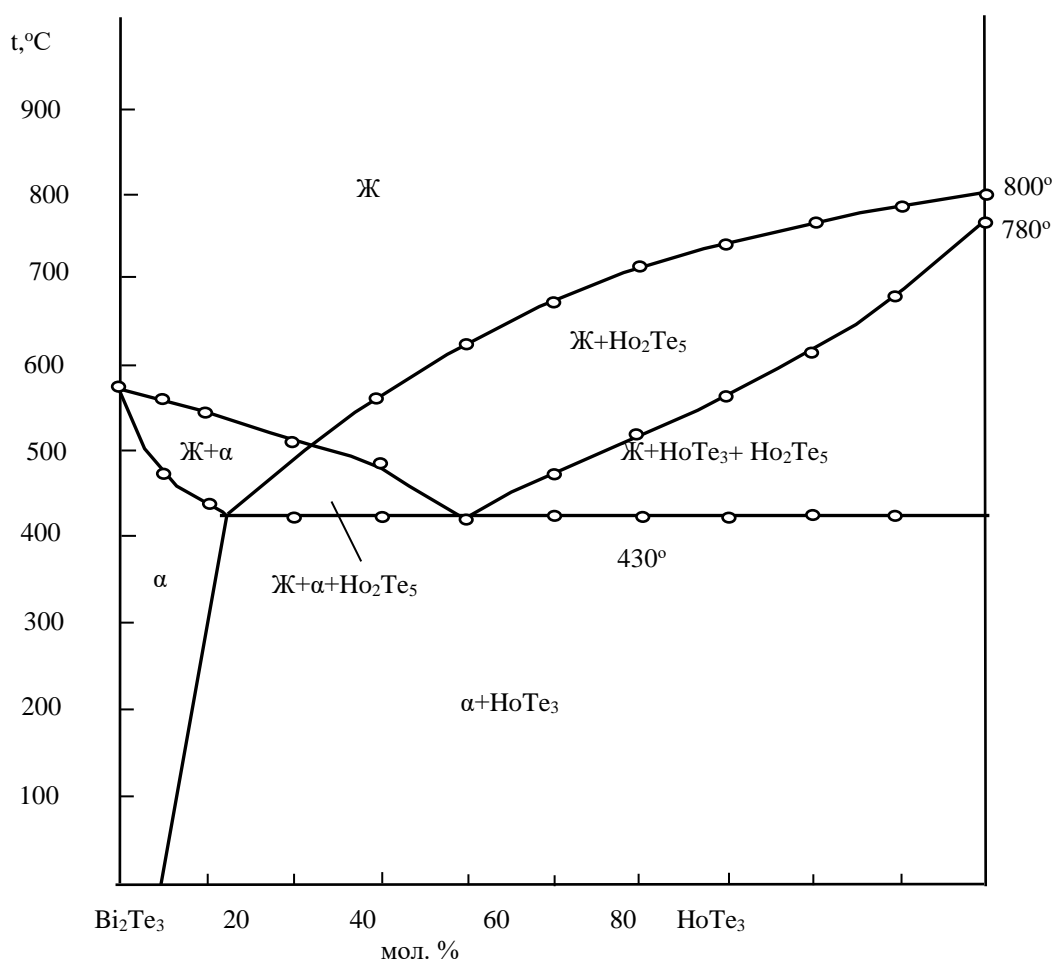


Рис.3. Т-х фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$.

Ликвидус системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ состоит из двух ветвей первичной кристаллизации: α -фаза, твердые растворы на основе Bi_2Te_3 и соединения Ho_2Te_5 которые пересекаются при 22 мол. % HoTe_3 и 500°C .

В интервале концентраций 0-22 мол. % HoTe_3 по кривой ликвидуса из жидкости выделяются первичные кристаллы α -фазы. В интервале концентраций 35-100 мол. % HoTe_3 из жидкости первично выделяются кристаллы Ho_2Te_5 . Соединение HoTe_3 плавится инконгруэнтно при

780°C . Выше температуры перитектике HoTe_3 разлагается по реакции: $\text{HoTe}_3 \leftrightarrow \text{Ж} + \text{Ho}_2\text{Te}_5$. Поэтому в интервале концентраций 10-40 мол. % HoTe_3 существуют трехфазные области: ($\text{Ж} + \alpha + \text{Ho}_2\text{Te}_5$), а в пределах 40-100 мол. % HoTe_3 ($\text{Ж} + \text{HoTe}_3 + \text{Ho}_2\text{Te}_5$). Некоторые физико-химические данные сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ приведены в табл. 1. При определении микротвердости сплавов системы Bi_2Te_3 и HoTe_3 получены значения.

Таблица 1.

Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$

Состав, мол %		Термические эффекты нагревания, °C	Плотность, 10^3 кг/м^3	Микротвердость фаз, МПа	
Bi_2Te_3	HoTe_3			α	HoTe_3
				P=0,15 Н	
100	0,0	585	7,86	640	-
95	5,0	475,560	7,88	670	-
90	10	445,550	7,85	720	-
80	20	430,515	7,65	720	-
70	30	430,490,560	7,54	720	-
60	40	430,625	7,45	720	-
50	50	430,475,675	7,34	-	1180
40	60	430,520,715	7,24	-	1180
30	70	430,56-,750	7,13	-	1170
20	80	430,615,770	7,05	-	1170

10	90	430,680,790	6,92	-	1170
0,0	100	780,800	6,82	-	1160

Как видно из табл. 1, значение микротвердости (640-720) МПа относится к области α -твердых растворов на основе HoTe_3 , а для соединения HoTe_3 значения микротвердости составляет (1160-1180) МПа. Плотность сплавов системы изменяется линейно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности) изучен характер взаимодействия компонентов по разрезу Bi_2Te_3 - HoTe_3 и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы Bi-Ho-Te. При комнатной температуре растворимость на основе Bi_2Te_3 доходит до 6 мол. % HoTe_3 , а на основе HoTe_3 твердые растворы практически не установлены. Выше температуры перитектике HoTe_3 разлагается по реакции: $\text{HoTe}_3 \leftrightarrow \text{Ж} + \text{Ho}_2\text{Te}_5$. В системе происходит эвтектическое равновесие и перитектическое превращение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bykov A. Y., Murzina T. V., Nicolas O., et al. Coherent lattice dynamics in topological insulator Bi_2Te_3 probed with time-resolved optical second harmonic generation // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. P. 064305-064310.
2. Вейс А.Н., Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А. Ширина запрещенной зоны и тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения в твердых растворах на основе теллурида висмута // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. вып. 11. P. 1051-1057.
3. Мисочко О. В., Мельников А. А., Чекалин С. В., Быков А. Ю. Особенности когерентных фононов сильного топологического изолятора Bi_2Te_3 // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. V. 102. №. 4. P. 262-268.
4. Mamur H., Bhuiyan, M.R.A., Korkmaz F., Nil M. A review on bismuth telluride Bi_2Te_3 nanostructure for thermoelectric applications // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 82. 4159-4169. doi:10.1016/j.rser.2017.10.112
5. Lee G.E., Kim I.H., Lim Y.S., Seo W.S., Choi B.J., Hwang C.W. Preparation and thermoelectric properties of doped Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 solid solutions // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. P. 1650-1655.
6. Wu F., Wang W., Hu X., Tang M. Thermoelectric properties of I-Doped n-Type Bi_2Te_3 -based material prepared by hydrothermal and subsequent hot pressing // *Prog. Nat. Sci.* 2017. 27. 203-207.
7. Liu W.-S., Zhang Q., Lan Y., Chen S., Yan X., Zhang Q., Wang H., Wang D., Chen G., Ren Z. Thermoelectric property studies on Cu-doped n-Type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nanocomposites // *Adv. Energy. Mater.* 2011. V.1. P. 577-587.
8. Sie F.R., Kuo C.K., Hwang C.S., Chou Y.W., Yeh C.H., Lin Y.L., Huang J.Y. Thermoelectric performance of n-Type Bi_2Te_3 /Cu composites fabricated by nanoparticle decoration and spark plasma sintering. // *J. Electron. Mater.* 2016. 45. 1927-1934.
9. Han M.-K., Yu B.G., Jin Y., Kim S.J. A Synergistic effect of metal iodide doping on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. P. 881-888.
10. Chen S., Cai K.F., Li F.Y., Chen S.Z. The Effect of Cu Addition on the system stability and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. P. 1966-1971.
11. Imamuddin M., Dupre A. Thermoelectric properties of p-type Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 alloys and n-type Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloys in the temperature range 300 to 600 K // *Phys. Status Solids (A)* 1972. V. 10. P. 415-424.
12. Shen S., Zhu W., Deng Y., Zhao H., Peng Y., Wang C. Enhancing thermoelectric properties of Sb_2Te_3 flexible thin film through microstructure control and crystal preferential orientation engineering // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 414. P. 197-204. doi:10.1016/j.apsusc.2017.04.074
13. Никифоров В. Н., Морозкин А. В., Ирхин В. Ю. Термoeлектрические свойства редкоземельных сплавов // *Физика металлов и материаловедение* 2013. Т. 114. № 8. С.711-720.
14. Кудреватых Н. В., Волегов А. С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений // Екатеринбург Издательство Уральского университета 2015. 196 с.
15. Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука. 1980. 240 с.
16. Белов К. П. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики / К. П. Белов, М. А. Белянчикова, Р. З. Левитин и др. М.: Наука. 1965. 256 с.
17. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Москва. Изд. Наука. 1979. 339 с.
18. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 260 с.