

УДК 546. 668'863'23+668'23

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Yb-Sb-Se ПО РАЗРЕЗУ $YbSb_4Se_7$ - Yb_2Se_3

И.И.Алиев¹, Ф.М.Нагиева²

¹Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: aliyevimir@rambler.ru

²Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности) изучено фазовое равновесие в тройной системе Yb-Sb-Se по разрезу $YbSb_4Se_7$ - Yb_2Se_3 и построена диаграмма состояния. Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы Yb-Sb-Se. При комнатной температуре в системе на основе $YbSb_4Se_7$ растворяется 5.0 мол. % Yb_2Se_3 , а на основе Yb_2Se_3 - 2.0 мол. % $YbSb_4Se_7$.

Ключевые слова: тройная система, квазибинарное сечение, эвтектика, когзруэнтный.

Тройные полупроводниковые соединения, образующиеся в системах Ln-Sb-X, где Ln - редкоземельные элементы, а X - S, Se, Te, привлекают к себе внимание исследователей.

Известно, что халькогениды редкоземельных элементов и элементов VB подгруппы, а также многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки термоэлектрических материалов [1-7].

Природа химического взаимодействия РЗЭ с халькогенидами сурьмы имеет свои особенности, отражая сложную природу взаимодействия 4f-элементов с халькогенидами. Поэтому изыскание новых

полупроводниковых материалов представляет собой научное и практическое значение.

Целью настоящей работы является изучение фазового равновесия в системе Yb-Sb-Se по разрезу $YbSb_4Se_7$ - Yb_2Se_3 , а также выявление новых полупроводниковых фаз.

Соединение $YbSb_4Se_7$ плавится конгруэнтно при 590°C и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a=12.75$; $c=15.62$ Å; $Z=9$, плотность $\rho_{\text{пик.}}=7.05$ г/см³; $\rho_{\text{рент.}}=7.33$ г/см³ [8].

Соединение Yb_2Se_3 плавится конгруэнтно при 1800°C и кристаллизуется в кубической сингонии со структурой типа Th_3P_4 с периодами решетки: $a=8.615$ Å; $\rho=7.15$ г/см³ [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы системы синтезировали из компонентов $YbSb_4Se_7$ и Yb_2Se_3 в вакуумированных до 0.133 Па кварцевых ампулах при температуре 600-1200°C. Исходными материалами для синтеза служили сурьма марки В5, селен марки В4 и иттербий марки Yb-000. Для кристаллизации сплавов применяли отжиг. Окончательный вариант отжига был применен после термографической записи не полностью равновесных сплавов. Охлаждение сплавов проводили со скоростью 40-50 град/ч.

Исследование сплавов системы $YbSb_4Se_7$ - Yb_2Se_3 проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенографического (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА образцов системы проводили на приборе НТР-73 с хромель-алюмелевой термопарой. Скорость нагревания составляла 10 град/мин.

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α -излучение, Ni-фильтр).

МСА полированных протравленных шлифов (травитель $\text{NaOH}_{\text{конц.}}$: $\text{H}_2\text{O}=1:1$) проводили на микроскопе МИМ-8. Микро-твердость образцов измеряли на микро-

твердомере ПМТ-3. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим взвешиванием. Наполнителем служил толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$ в интервале концентрации 0-40 мол.% Yb_2Se_3 получались компактными, а остальные – в виде спека черного цвета. Все сплавы системы устойчивы по отношению к воздуху, воде и органическим растворителям, хорошо растворяются в минеральных кислотах.

Для гомогенизации сплавов их длительно отжигали при 500°C в течение 320 ч. Затем сплавы системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$ и исследовали методами физико-химического анализа.

Результаты ДТА показали, что все фиксированные термические эффекты на кривых нагревания и охлаждения обратимые. На термограммах сплавов системы обнаружены по два эндотермических эффекта.

Микроструктура отожженных сплавов

системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$ показала, что вблизи исходных компонентов имеются однофазные сплавы. Установлено, что растворимость компонентов в твердом состоянии на основе YbSb_4Se_7 составляет 5 мол. % Yb_2Se_3 , а на основе Yb_2Se_3 – около 2 мол. % YbSb_4Se_7 .

В интервале концентраций 5-98 мол. % Yb_2Se_3 все сплавы двухфазные. Для уточнения границы области твердых растворов на основе YbSb_4Se_7 дополнительно синтезировали сплавы, содержащие 1, 2, 3 и 5 мол. % Yb_2Se_3 . Сплавы отжигали при 200 и 400°C в течение 240 ч и закаляли в ледяной воде.

В результате установлено, что растворимость на основе YbSb_4Se_7 при комнатной температуре составляет 5 мол. % Yb_2Se_3 . Для подтверждения результатов ДТА и МСА сплавы подвергались РФА.

Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$

Состав, мол. %		Термические эффекты нагревания, $^\circ\text{C}$	Плотность, 10^3 кг/м^3	Микротвердость фаз, МПа	
YbSb_4Se_7	Yb_2Se_3			I (α)	II (β)
				P=0.15	P=0.25
100	0,0	590	7.05	1530	-
99	1,0	590	7.08	1550	-
97	3,0	570, 590	7.10	1570	-
95	5,0	550, 580	7.12	1610	-
90	10	500, 560	7.07	-	-
85	15	500, 540	7.09	-	-
80	20	500	7.10	Эвтектика	Эвтектика
75	25	500, 650	7.10	-	-
70	30	500, 760	7.10	-	-
60	40	500, 920	7.12	-	-
50	50	500, 1090	7.12	-	2330
40	60	500, 1350	7.09	-	2350
30	70	500	7.13	-	2350
20	80	500	7.13	-	2350

10	90	500	7.15	-	2350
0.0	100	1800	7.15	-	2300

Результаты рентгенограмм сплавов, содержащих 30, 50 и 70 мол. % Yb_2Se_3 показали, что дифракционные линии сплавов системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$ соответствуют дифракционным линиям исходных компонентов. Это свидетельствует о том, что сплавы системы двухфазные.

В результате измерения микротвердости сплавов системы получены два ряда значений. Как видно из таблицы,

микротвердость α -твердых растворов на основе YbSb_4Se_7 меняется в пределах (1530-1610) МПа, а для β -фазы твердых растворов на основе Yb_2Se_3 - в пределах (2300-2350) МПа.

На основании вышеуказанных методов построили фазовую диаграмму системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$ (рисунок). Диаграмма состояния системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$ квазибинарная, эвтектического типа.

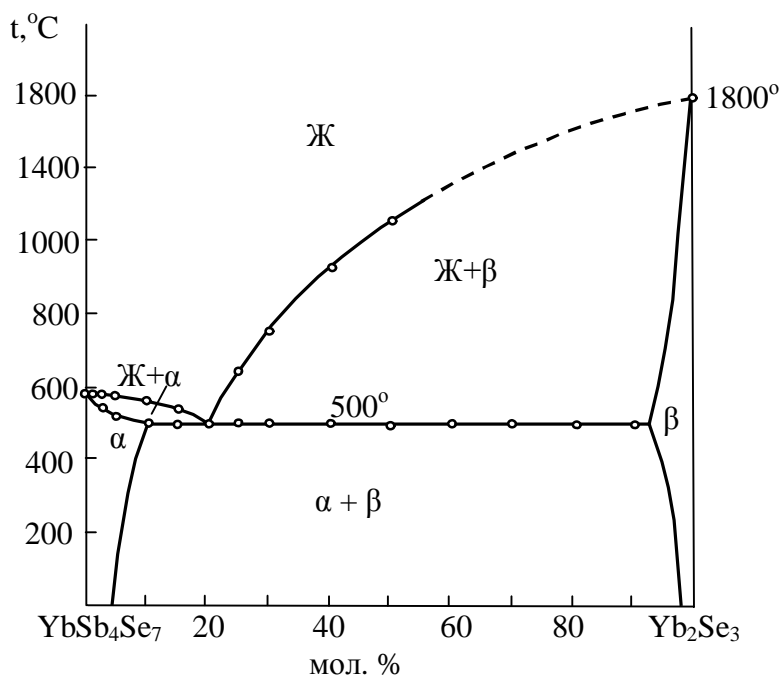


Диаграмма состояния системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$.

Ликвидус системы $\text{YbSb}_4\text{Se}_7\text{-Yb}_2\text{Se}_3$ состоит из двух ветвей первичной кристаллизации, α -фазы (твердые растворы на основе YbSb_4Se_7) и β -фазы (твердые растворы на основе Yb_2Se_3). В интервале концентраций 0-10 мол. % Yb_2Se_3 по линии ликвидуса происходит первичная кристал-

лизация α -фазы. Ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\alpha + \beta$). Совместная кристаллизация α - и β -фаз заканчивается в двойной эвтектике, состав которой отвечает 20 мол. % Yb_2Se_3 и температуре плавления 500°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев О.М., Максудова Т.Ф. Термоэлектрические свойства YbBi_4Te_7 и YbBi_2Te_4 и твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{YbTe})_x$. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988.Т.24. № 8. С.1393-1394.
2. А.с. СССР № 554759. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Алиджанов М.А. Термоэлектрический материал на основе Bi_2Te_3 . 1975.
3. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупровод-

- никовые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220 с.
4. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. 260 с.
 5. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. Термоэлектрические свойства Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 в диапазоне 100-700 К. // Неорган. материалы. 2000. Т.36. № 7. С. 672-675.
 6. Coldsviid H.I. Thermoelectric refrigeration. N.Y. 1964. 230 p.
 7. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. М.: Наука. 1967. 258 с.
 8. Максудова Т.Ф. Физико-химические основы получения тройных соединений в системах $\text{Eu}(\text{Yb})\text{-Sb}(\text{Bi})\text{-X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и Gd-Bi-Te . Дисс. на соискание уч. степ. доктора хим. наук. Баку (ИХП). 2005. 360 л.

Yb-Sb-Se ÜÇLÜ SİSTEMİNİN YbSb_4Se_7 - Yb_2Se_3 KƏSİYİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

İ.İ.Əliyev, F.M.Nağıyeva

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə Yb-Sb-Se üçlü sisteminin YbSb_4Se_7 - Yb_2Se_3 kəsiyində faza tarazlığı öyrənilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bu kəsik, Yb-Sb-Se üçlü sistemin kvazibinar kəsiyidir. YbSb_4Se_7 və Yb_2Se_3 birləşmələri öz aralarında evtektika əmələ gətirir, tərkibi 20 mol % Yb_2Se_3 -ə, əriməsi isə 500°C -dir. Sistemdə otaq temperaturunda YbSb_4Se_7 birləşməsi əsasında 5 mol % Yb_2Se_3 həll olduğu halda, Yb_2Se_3 əsasında isə ~2 mol % YbSb_4Se_7 həll olur.

Açar sözlər: üçlü sistem, kvazibinar kəsik, evtektika, konqruent.

PHASE EQUILIBRIUM IN THE TERNARY SYSTEM Yb-Sb-Se BY THE SECTION YbSb_4Se_7 - Yb_2Se_3

İ.İ.Aliyev, M.F.Nagiyeva

Phase equilibrium in the ternary system Yb-Sb-Se by the section YbSb_4Se_7 - Yb_2Se_3 has been studied by using methods of physical-chemical analysis and measuring microhardness and density and a state diagram built. It has been established that the section is a quasi-binary section of the ternary system Yb-Sb-Se. Note 5 mol.% Yb_2Se_3 is dissolved at room temperature in the system on the basis of YbSb_4Se_7 , and 2 mol.% YbSb_4Se_7 on the basis of Yb_2Se_3 .

Keywords: ternary system, quasibinary, eutectic, congruently.

Поступила в редакцию 25.12.2012.