

УДК 541.123.3:546.65'24

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ PbTe-YbTe

Г.И.Ибадова, З.С.Алиев, М.Б.Бабанлы

Бакинский государственный университет,
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Методами ДТА, РФА и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также измерением ЭДС концентрационных относительно электрода YbTe цепей изучены фазовые равновесия в системе PbTe-YbTe. Показано, что она характеризуется образованием непрерывного ряда высокотемпературных (1100К) твердых растворов. При понижении температуры происходит их распад и при комнатной температуре растворимость на основе исходных соединений составляет ~35 (PbTe) и ~5 мол% (YbTe).

Ключевые слова: теллуриды иттербия и свинца, система PbTe-YbTe, твердые растворы, фазовая диаграмма.

Теллурид свинца является перспективным матричным соединением для разработки высокочувствительных приемников излучения ИК-диапазона [1] и термоэлектрических материалов [2,3]. В частности, тройные тетрадимитоподобные фазы $PbBi_2Te_4$, $PbBi_4Te_7$ и др. обладают высокими термоэлектрическими показателями [2,3] и, как показали недавние исследования, также являются трехмерными топологическими изоляторами и могут быть использованы в спинтронике [4,5].

Для разработки методик и оптимизации условий получения новых фаз на основе PbTe целесообразно исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах с его участием. Наибольший интерес для получения материалов с регулируемыми свойствами представляют системы с соединениями –

формульными или структурными аналогами.

Взаимодействие PbTe с изоструктурным с ним YbTe изучено в работах [6,7]. Согласно [6], в образцах, отожженных при 770-800К, растворимость YbTe в PbTe достигает 33%. По данным [7] в системе YbTe-PbTe образуется тройное соединение $YbPbTe_2$ с конгруэнтным плавлением при 1350К и ромбической структурой ($a=4.76$, $b=9.64$, $c=11.28$). Растворимость на основе YbTe достигает 35 мол.%. Однако результаты предварительных экспериментов по этой системе, полученные в рамках комплексного исследования квазитройной системы SnTe-PbTe-YbTe, отличались от данных [7]. Поэтому мы предприняли повторное детальное исследование фазовых равновесий в системе PbTe-YbTe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные бинарные соединения PbTe и YbTe плавятся конгруэнтно при 1197 и 2000К соответственно [8]. PbTe непосредственно кристаллизуется из расплава стехиометрического состава. Поэтому его синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированной ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевой ампуле при температуре 1250К с

последующим медленным охлаждением. Соединение YbTe также синтезировали из соответствующих простых веществ керамическим методом при 1300К в условиях вакуума. Учитывая, что при высоких температурах иттербий взаимодействует с кварцем, синтез соединения YbTe и сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных

кварцевых ампулах.

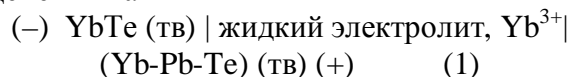
Индивидуальность полученных соединений контролировали методом РФА.

Сплавы системы PbTe-YbTe готовили из предварительно синтезированных исходных соединений керамическим методом в условиях вакуума при 1200К. Готовили две серии сплавов. Первая серия предназначалась для исследования методами ДТА, РФА и СЭМ, а вторая, приготовленная с небольшим избытком теллура (1-2ат%) - методом ЭДС.

С целью достижения состояния, максимально близкого к равновесному, сплавы подвергали длительному термическому отжигу. Для этого полученные негомогенизированные сплавы массой 1г были перетерты в порошок, тщательно перемешаны и запрессованы в таблетки, а

затем отожжены при 1100 К в течение 400ч.

Исследования проводили методами ДТА (прибор Термоскан-2), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Philips-XL30 FEG), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 300-400К.

В цепях типа (1) левым электродом служило соединение YbTe с незначительным (0.01ат.%) избытком теллура, а правым – равновесные сплавы системы PbTe-YbTe. Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковые дифрактограммы ряда сплавов системы PbTe-YbTe, закаленных после отжига при 1100К, представлены на рис.1. Как видно, соединения PbTe и YbTe, а также все промежуточные сплавы $\text{Pb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}$ имеют качественно идентичные дифракционные картины, характерные для

фаз с кубической решеткой типа NaCl. С изменением состава наблюдается смещение линий отражения, что характерно для твердых растворов замещения. Указанное в работе [7] тройное соединение YbPbTe_2 с ромбической структурой нами не обнаружено.

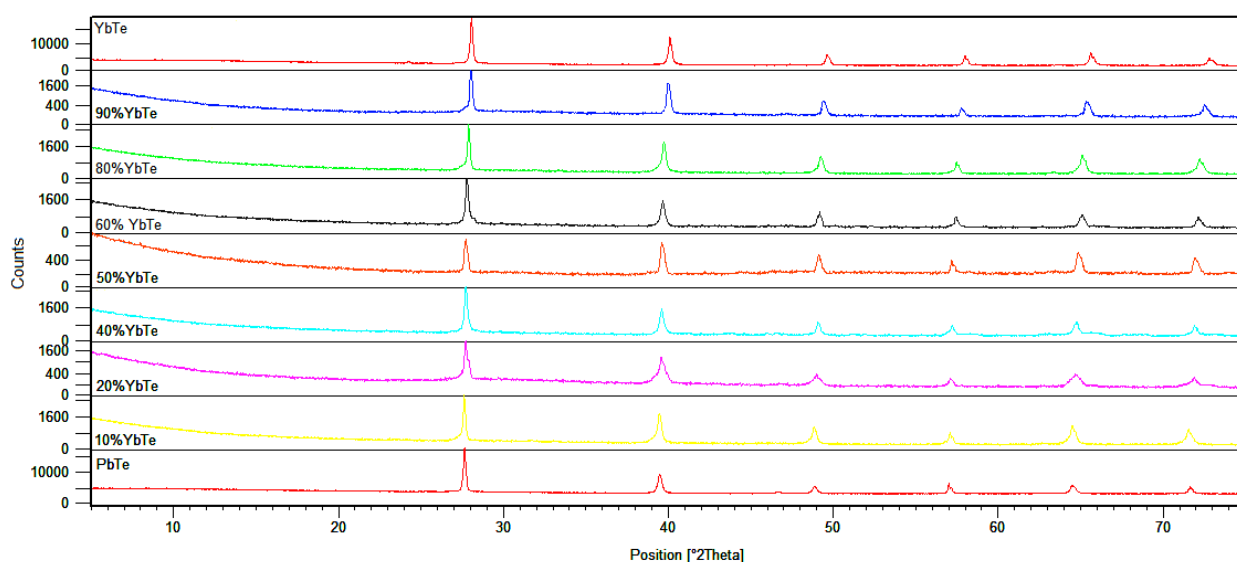


Рис.1. Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы PbTe-YbTe, закаленных после отжига при 1100К

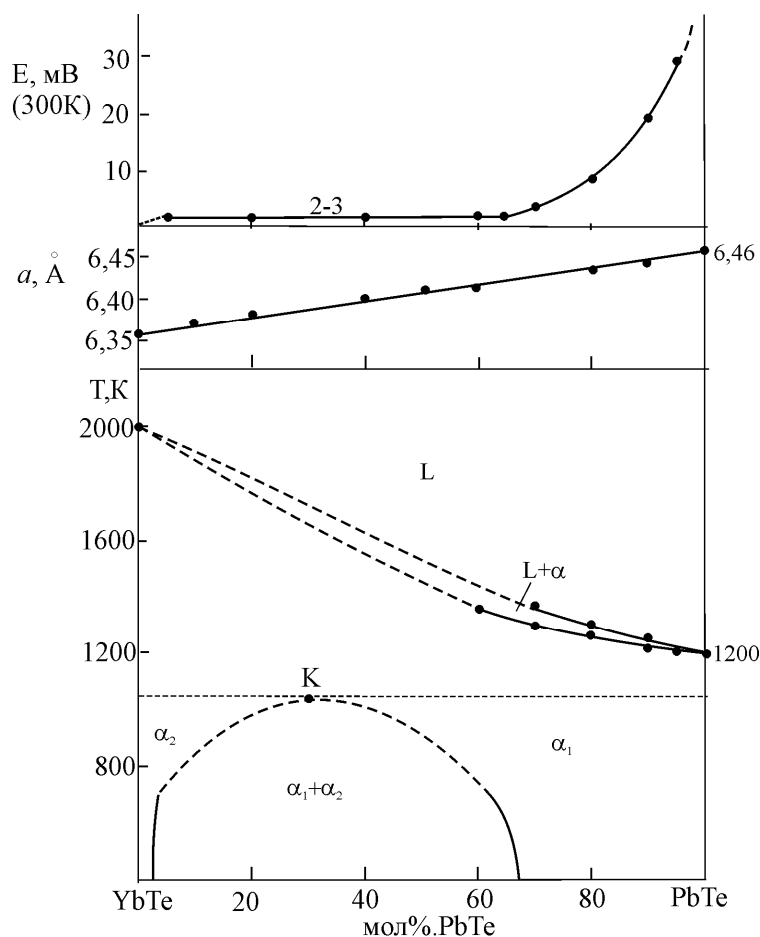


Рис.2. Фазовая диаграмма системы PbTe-YbTe (а), зависимости параметров решетки (закалка от 1100К) (б) и ЭДС (в) от состава

Период кристаллической решетки твердых растворов, рассчитанный из рентгенограмм, практически линейно меняется с составом от 6.460 Å (PbTe) до 6.358 Å (YbTe) (рис.2,б).

По данным ДТА отожженных сплавов построен фрагмент Т-х диаграммы ($T < 1400\text{K}$) системы (рис.2,а), которая находится в соответствии с данными РФА. Система имеет фазовую диаграмму с непрерывными высокотемпературными твердыми растворами.

Результаты измерений ЭДС цепей типа (1) показали, что в области составов 0-35мол% YbTe значения ЭДС являются функцией состава (рис.2,в), а затем остаются постоянными в интервале 35-

95мол% YbTe. Это показывает, что в температурном интервале измерений ЭДС растворимость на основе теллурида свинца составляет около 35мол%, а на основе YbTe – не превышает 5мол%.

Результаты СЭМ ряда сплавов, отожженных при 1100К, подтвердили их однофазность (рис.3,а), а данные для сплавов, отожженных при 700К (рис.3,б), находились в соответствии с результатами измерения ЭДС.

Основываясь на этих данных, мы пришли к выводу, что ниже 1100К происходит распад твердых растворов. Предполагаемая кривая бинадального распада приведена на рис.2,а пунктирами.

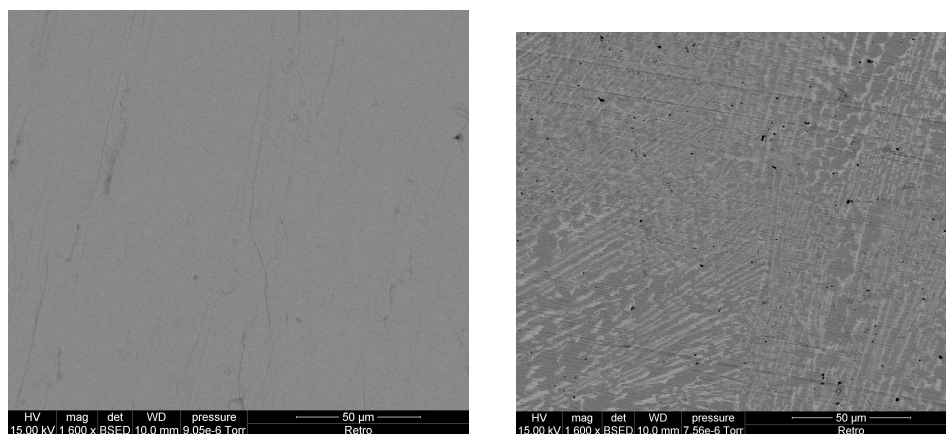


Рис.3. Результаты СЭМ сплава состава $Pb_{0,5}Yb_{0,5}Te$. Образец, закаленный после отжига при 1100К (а) и отожженный при 700К (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.В. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца. // Успехи физических наук. 2001. т.172. №8. С. 875-905.
2. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. // Успехи химии. 2008. т.77. №1. С.3-21.
3. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials. // Semiconductors and Semimetals. Ed. Terry M. Tritt. San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001. v.69. p.51-98.
4. Ereemeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S. et al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators. // Nature Commun. 3:635. Doi: 10.1038/ncomms1638 (2012).
5. Ereemeev S.V., Koroteev Y.M., Chulkov E.V. On possible deep subsurface states in topological insulators: The $PbBi_4Te_7$ system. // JETP Letters. 2010. v.92(3). p.161-165.
6. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. М.:Наука. 1991. 368 с.
7. Алиев О.М., Бахшалиева Е.А., Рагимова В.М. К вопросу о взаимодействии монохалькогенидов РЗЭ, олова и свинца. // Вестник БГУ, сер.естеств. наук. 2005. №3. С.12-15.
8. Binary alloy phase diagrams, Ed.T.B. Massalski, Second edition. ASM International, Materials park. Ohio. 1990. 3875p.
9. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ. 2011. 306 с.

PbTe-YbTe SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

G.İ.İbadova, Z.S.Əliyev, M.B.Babanlı

DTA, RFA və skanədicci elektron mikrosokopiya üsulları ilə, həmçinin YbTe elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsi ilə PbTe-YbTe sistemində faza tarazlıqları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə arasıkəsilməz yüksəktemperaturlu (1100K) bərk məhlullar əmələ gəlir. Temperaturun azalması ilə bərk məhlullar qismən parçalanır və otaq temperaturunda ilkin birləşmələr əsasında həllolma ~35 (PbTe) və ~5 mol% (YbTe) təşkil edir.

Aşar sözlər: itterbium və qurğuşun telluridləri, PbTe-YbTe sistemi, bərk məhlullar, faza diagramı.

*PHASE EQUILIBRIUMS IN PbTe-YbTe SYSTEM**G.I.Ibadova, Z.S.Aliyev, M.B.Babanly*

Phase equilibriums in PbTe-YbTe system have been studied by means of DTA, XRD, scanning electron microscopy (SEM) and measurement of EMF concentration circuit methods. It found that this system is characterized by formation of continuous series of high-temperature (1100 K) solid solutions. When temperature drops,, solid solutions are decomposed and their solubility based on initial components is 35 (PbTe) and 5 mol% (YbTe) at room temperature.

Keywords: *ytterbium and lead tellurides, PbTe-YbTe system, solid solutions, phase diagram.*

Поступила в редакцию 17.02.2013.