

УДК 541.123.6:546.65'87'24

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{YbTe-PbBi}_4\text{Te}_7$ и $\text{YbTe-PbBi}_2\text{Te}_4$

К.Д.Расулова, З.С.Алиев, М.Б.Бабанлы

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

Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия по политермическим разрезам $\text{YbTe-0.33PbBi}_4\text{Te}_7$ (1) и $\text{YbTe-0.5PbBi}_2\text{Te}_4$ (2) четверной системы Yb-Pb-Bi-Te . Установлено, что система (1) частично ($T < 1000\text{K}$) квазибинарна и имеет фазовую диаграмму эвтектического типа. Система (2) неквазибинарна из-за инконгруэнтного характера плавления соединения PbBi_2Te_4 , но стабильна ниже солидуса. Взаимная растворимость компонентов при комнатной температуре не превышает ~ 2 мол %.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, теллурид иттербия, теллуриды свинца-висмута, тетрадимитоподобная структура, система Yb-Pb-Bi-Te .

Слоистые теллуриды свинца-висмута (PbBi_2Te_4 , PbBi_4Te_7 и др.) с тетрадимитоподобной структурой относятся к числу перспективных функциональных материалов современной техники. Эти соединения являются низкоомными полупроводниками и имеют высокие термоэлектрические показатели [1,2]. Они также являются трехмерными топологическими изоляторами и могут быть использованы в спинтронике [3,4].

Один из путей улучшения прикладных свойств этих фаз заключается в их легировании различными элементами, в частности РЗЭ. Учитывая это, мы предприняли комплексное физико-химическое исследование четверной системы Yb-Pb-Bi-Te по концентрационной плоскости $\text{YbTe-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий по разрезам $\text{YbTe-0.33PbBi}_4\text{Te}_7$ и $\text{YbTe-0.5PbBi}_2\text{Te}_4$. Коэффициенты перед формулами тройных соединений использованы для одинакового выражения состава по данным разрезам и в концентрационной плоскости $\text{YbTe-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ без пересчета.

Исходные соединения вышеуказанных политермических разрезов изучены подробно. Теллурид иттербия плавится конгруэнтно при $\sim 2000\text{K}$ и имеет кубическую структуру типа NaCl ($\text{Pr.gp Fm}\bar{3}\text{m}$) с периодом: $a=6.366\text{\AA}$ [5,6]. Тройное соединение PbBi_4Te_7 плавится конгруэнтно при 858K , а PbBi_2Te_4 - инконгруэнтно при 856K . Параметры их тетрадимитоподобной гексагональной решетки равны $a=4.436$; $c=41.771$ (PbBi_2Te_4) и $a=4.411$; $c=24.071$ (PbBi_4Te_7) [7,8].

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для синтеза соединений и сплавов были использованы простые вещества следующих марок: свинец-С-000, висмут-ОСЧ-11-4, иттербий – Итб-1, теллур-ТВ-3.

Соединения PbBi_2Te_4 и PbBi_4Te_7 получали сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных ($\sim 10^{-2}\text{Па}$)

кварцевых ампулах при $1000\text{-}1100\text{K}$ с последующим медленным охлаждением до температуры на $30\text{-}50\text{K}$ ниже температуры плавления (разложения) соответствующего соединения и отжигом в течение 500ч .

Учитывая взаимодействие иттербия с кварцем, соединение YbTe и сплавы

исследуемых систем синтезировали в графитизированных кварцевых ампулах в условиях вакуума. Синтез YbTe проводили взаимодействием элементарных компонентов при 1200K в течение 10-12ч. После завершения реакции температуру печи уменьшали до 750-800K, при которой проводили гомогенизирующий отжиг в течение 700ч.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы исследуемых систем получали взаимодействием исходных соединений в различных соотношениях. Сначала печь в течение 5-6ч. нагревали до 1200K, при которой ампулу с расплавленной (или частично расплавленной) реакционной смесью выдерживали в течение 2ч., а затем медленно охлаждали и подвергали длительному (~1000ч.) отжигу при 800K.

Отожженные сплавы были исследованы методами дифференциально-термического и рентгенфазового анализов. ДТА проводили на приборах НТР-74 и Термоскан-2 в интервале температур от комнатной до

1300K, а РФА – на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

На рис.1. представлены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы YbTe-0.5PbBi₂Te₄. Как видно, дифрактограммы сплавов состоят из совокупности линий отражения исходных соединений. Новые дифракционные линии, а также заметные смещения линий отражения исходных компонентов не наблюдаются. Аналогичная картина наблюдается также для сплавов системы YbTe-0.33PbBi₄Te₇. Таким образом, по данным РФА разрезы YbTe-0,33PbBi₄Te₇ и YbTe-0,5PbBi₂Te₄ являются стабильными коннодами концентрационной плоскости YbTe-PbTe-Bi₂Te₃.

Данные ДТА в сочетании с вышеуказанными результатами РФА позволили построить Т-х фазовые диаграммы исследуемых систем (рис.2 а,б). Часть кривой ликвидуса α_1 -фазы на основе YbTe построена экстраполяцией к точке плавления чистого YbTe.

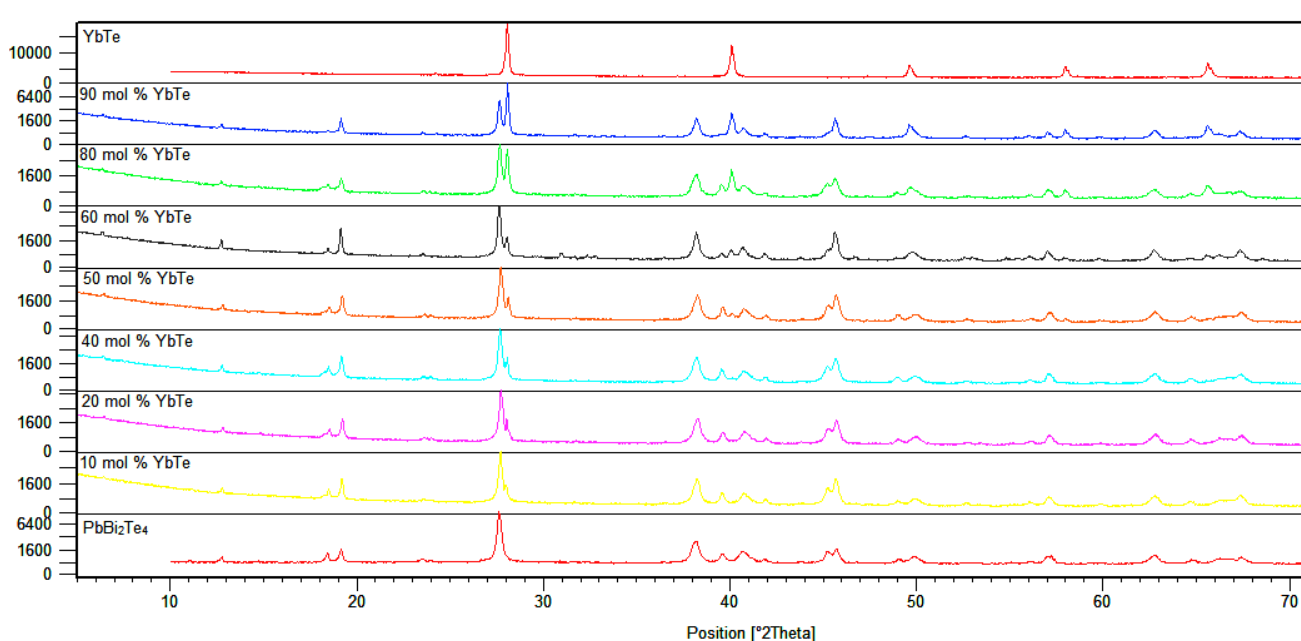


Рис.1. Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов систем YbTe-0.33PbBi₄Te₇ и YbTe-0.5PbBi₂Te₄.

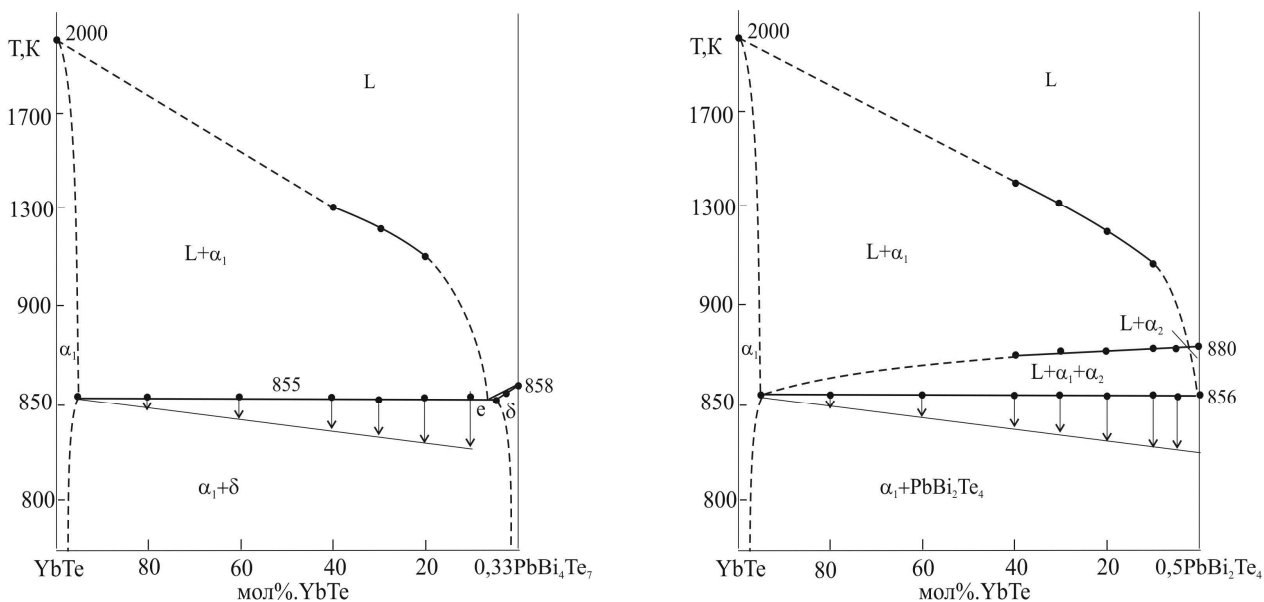


Рис.2. Фазовые диаграммы систем YbTe-0.33PbBi₄Te₇ (а) и YbTe-0.5PbBi₂Te₄ (б).

Как видно из рис.2,а, Т-х диаграмма системы YbTe-0.33 PbBi₄Te₇ по геометрической форме может быть отнесена к квазибинарным системам эвтектического типа. Эвтектика имеет состав ~5 мол % YbTe и кристаллизуется при 855 К. Однако полученные нами данные [9] о наличии в системе YbTe-PbTe непрерывного ряда высокотемпературных ($T > 1100\text{K}$) твердых растворов указывают на то, что при указанных температурах конноды " α_1 -расплав" могут значительно отклоняться от Т-х плоскости разреза YbTe-0.33PbBi₄Te₇. Поэтому данный разрез можно считать лишь частично квазибинарным.

Система YbTe-0.5PbBi₂Te₄ (рис.2,б) неквазибинарна. Это обусловлено тем, что соединение PbBi₂Te₄ плавится с разложением по перитектической реакции при 856 К $\text{PbBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{L} + \alpha_2$ и полностью переходит в

расплавленное состояние при 880 К [8] (α_2 -твердые растворы на основе PbTe в системе PbTe-Bi₂Te₃). Поэтому на фазовой диаграмме имеются гетерогенные области ($\text{L} + \alpha_2$, $\text{L} + \alpha_1 + \alpha_2$), в которых одна из сосуществующих фаз по составу не находится на плоскости данного разреза (рис.2,б).

С учетом вышеизложенного можно предположить, что на рис.2,б промежуточный термический эффект (875-880К) отвечает моновариантному эвтектическому ($\text{L} \leftrightarrow \alpha_1 + \alpha_2$) или перитектическому ($\text{L} + \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$) равновесию, а горизонталь при 850К – невариантному переходному равновесию $\text{L} + \alpha_2 \leftrightarrow \alpha_1 + \text{PbBi}_2\text{Te}_4$.

Построением треугольника Таммана оценена растворимость на основе YbTe (α_1 -фаза), которая при температуре невариантной кристаллизации в обеих системах достигает ~5 мол %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. // Успехи химии. 2008. т.77. №1. С.3-21.
2. 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.
3. 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).
4. 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.
5. Binary alloy phase diagrams. Ed.T.B. Massalski, Second edition. ASM International, Materials park. Ohio. 1990. 3875p.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. Н.П. Лякишева М.: Машиностроение. т.1. 1996. 992 с.; т. 2.1997.1024 с.
7. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. М.:Наука. 1991. 368 с.
8. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Авилов Е.С. и др. Рентгенографическое исследование смешанослойных соединений в системе $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. // Неорган. Материалы. 2002. т.38. №1. С.24-32.
9. Алиев З.С., Расулова К.Д., Имамалиева С.З. и др. Физико-химическое исследование систем $\text{YbTe-SnTe(PbTe)-Bi}_2\text{Te}_3$. / XIV международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012», Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле. 2012. С.270.

YbTe-PbBi₄Te₇ və YbTe-PbBi₂Te₄ SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI***K.D.Rəsulova, Z.S.Əliyev, M.B.Babanlı***

DTA və RFA üsulları ilə Yb-Pb-Bi-Te dördlü sistemi $\text{YbTe-0.33PbBi}_4\text{Te}_7$ (1) və $\text{YbTe-0.5PbBi}_2\text{Te}_4$ (2) politermik kəsikləri üzrə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, (1) sistemi qismən kvazibinardır ($T < 1000\text{K}$) və evtektik tipli hal diaqramına malikdir. (2) sistemi isə PbBi_2Te_4 birləşməsinin inkongruent əriməsilə əlaqədar olaraq qeyri-kvazibinardır, lakin solidusdan aşağıda stabildir. Komponentlərin otaq temperaturunda qarşılıqlı həllolması 2 mol %-dən artıq deyil.

Açar sözlər: faza diaqramı, itterbium tellurid, qurğuşun-bismut telluridləri, tetradimitəbənzər quruluş, Yb-Pb-Bi-Te sistemi.

PHASE EQUILIBRIUMS IN YbTe-PbBi₄Te₇ AND YbTe-PbBi₂Te₄ SYSTEMS***K.D.Rasulova, Z.S.Aliyev, M.B.Babanly***

Phase equilibriums by polythermal sections in $\text{YbTe-0.33PbBi}_4\text{Te}_7$ (1) and $\text{YbTe-0.5PbBi}_2\text{Te}_4$ (2) of the quaternary system Yb-Pb-Bi-Te have been studied through the use of DTA and XRD methods. It found that the system (1) is a partly quasi-binary of eutectic type. The system (2) is non-quasibinary due to incongruent nature of melting of compound PbBi_2Te_4 , but is stable below the solidus. Mutual solubility of the components does not exceed 2 mol% at room temperature.

Keywords: phase diagram, ytterbium telluride, lead-bismuth tellurides, tetradymite-type structure, the system Yb-Pb-Bi-Te.

Поступила в редакцию 08.02.2013.