

УДК 541.123.6:546.65'87'24

## ДИАГРАММЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ YbTe-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ПРИ 300 И 800 К

К.Д.Расулова, З.С.Алиев, М.Б.Бабанлы

Бакинский государственный университет  
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; [Babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:Babanly_mb@rambler.ru)

*Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе YbTe-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при 300 и 800К. Указанные в литературе тройные соединения YbPbTe<sub>2</sub>, YbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и YbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> не подтверждены. Установлено, что в системе образуются широкие области твердых растворов на основе PbTe ( $\alpha$ ) и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $\beta$ ). Теллурид иттербия находится в коннодной связи с  $\alpha$  и  $\beta$ -фазами, а также тройными тетрадимитоподобными соединениями боковой системы PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.*

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

### ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные фазы на основе теллурида свинца считаются перспективными для разработки материалов ИК-оптоэлектроники и термоэлектрических материалов [1-3]. В частности, фазы семейства LAST (LAST - аббревиатура английских названий элементов свинец-сурьма-серебро-теллур), тетрадимитоподобные фазы PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> др. обладают высокими термоэлектрическими показателями [2,3]. Последние, также как Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и другие слоистые теллуриды с тетрадимитоподобной структурой, являются трехмерными топологическими изоляторами и могут быть использованы в спинтронике [4,5].

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 YbTe-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (А).

В работе [6] построены политермические разрезы YbTe-PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>) системы А. Установлено, что первая система частично (Т<1000К) квазибинарна и имеет фазовую диаграмму эвтектического

типа. Вторая система неквазибинарна из-за инконгруэнтного характера плавления соединения PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, но стабильна ниже солидуса. Взаимная растворимость компонентов при комнатной температуре не превышает 2 моль %.

В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе А при 300 и 800К.

Исходные соединения системы А изучены подробно. YbTe, PbTe и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> плавятся конгруэнтно при 2000, 1197 и 858 К соответственно. Первые два соединения имеют кубическую структуру типа NaCl (Пр.гр Fm $\bar{3}$ m) с периодами:  $a=6.366\text{Å}$ ,  $Z=4$  [7] и  $a=6.4603\text{Å}$ ,  $Z=4$  [7,8], а Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> кристаллизуется в структуре типа тетрадимита (Пр.гр. R $\bar{3}$ m):  $a=4.38$ ;  $c=30.4\text{Å}$  [7-10].

Результаты многочисленных работ по системе PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, выполненных до 1991г., обобщены в [9]. Но их данные относительно числа и состава фаз противоречивы. В работах [11,12] проведено новое детальное исследование системы PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и с учетом всех имеющихся литературных данных представлена ее компилятивная фазовая диаграмма. Соглас-

но этой диаграмме, ранее известные соединения  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  плавятся при 856 и 858К инконгруэнтно и конгруэнтно соответственно. Помимо них авторы [11, 12] выявили новые тройные соединения  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$ ,  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  и  $\text{PbBi}_8\text{Te}_{13}$  с тетрадимитоподобной слоистой структурой. Эти соединения отмечены в субсолидусной области фазовой диаграммы  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ , однако характер их плавления точно установить не удалось.

Взаимодействие  $\text{PbTe}$  с изоструктурным с ним  $\text{YbTe}$  изучено в работах [13-15]. Согласно [13] в образцах, отожженных при 770-800К, растворимость  $\text{YbTe}$  в  $\text{PbTe}$  достигает 33%. По данным [14] в системе  $\text{YbTe-PbTe}$  образуется тройное соединение  $\text{YbPbTe}_2$  с конгруэнтным плавлением 1350К и ромбической структурой ( $a=4.76$ ,  $b=9.64$ ,  $c=11.28$  Å). Растворимость на основе  $\text{YbTe}$  достигает 35 моль%. В работе [15] представлен новый вариант фазовой

диаграммы этой системы, значительно отличающийся от данных [14]. Авторы [15] показали, что в системе образуется непрерывный ряд высокотемпературных твердых растворов замещения, которые претерпевают биноидальный распад при ~1000К. Растворимость на основе  $\text{YbTe}$  и  $\text{PbTe}$  при комнатной температуре составляет 3 и 35 мол. %.

Квазитройная система  $\text{YbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  характеризуется образованием тройных соединений  $\text{YbBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{YbBi}_4\text{Te}_7$  [16]. Первое плавится с разложением при 873К, а второе – конгруэнтно при 923К. По данным [16,17]  $\text{YbBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{YbBi}_2\text{Te}_4$  имеют кубическую структуру с параметрами:  $a=10.62$  и  $a=10.48$  Å, соответственно. Существование этих соединений не подтверждено в работе [18], согласно которой система  $\text{YbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  образует фазовую диаграмму эвтектического типа с ограниченной растворимостью на основе исходных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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  $\text{PbTe}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  получали сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 1250 и 900К соответственно с последующим медленным охлаждением. Учитывая взаимодействие иттербия с кварцем, соединение  $\text{YbTe}$  и сплавы системы А синтезировали в танталовых или графитизированных кварцевых ампулах в условиях вакуума.

Синтез  $\text{YbTe}$  проводили взаимодействием элементарных компонентов при температуре 1200К в течение 10-12ч. После завершения реакции температуру печи уменьшали до ~800К, при которой образец выдерживали в течение 700ч. Завершенность синтезов контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы исследуемых систем получали взаимодействием исходных соединений в различных соотношениях в условиях вакуума. Сначала печь в течение 5-6ч. нагревали до 1300К, при которой ампулу с расплавленной (или частично расплавленной) реакционной смесью выдерживали в течение 2-3ч., а затем медленно охлаждали и подвергали длительному (~1000ч.) отжигу при 800К. После отжига серию сплавов охлаждали медленно в режиме выключенной печи, а вторую серию закаляли от 800К выбрасыванием ампул в холодную воду.

Отожженные сплавы были исследованы методами рентгенфазового анализа (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и сканирующей электронной микроскопии (PhilipsXL-30 FEG).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ порошковых дифрактограмм и результатов СЭМ ряда сплавов с учетом данных по фазовым равновесиям в граничных квазибинарных системах и по разрезам YbTe-PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>) позволил установить характер твердофазных равновесий в системе А при 300 и 800К (рис.1,а,б).

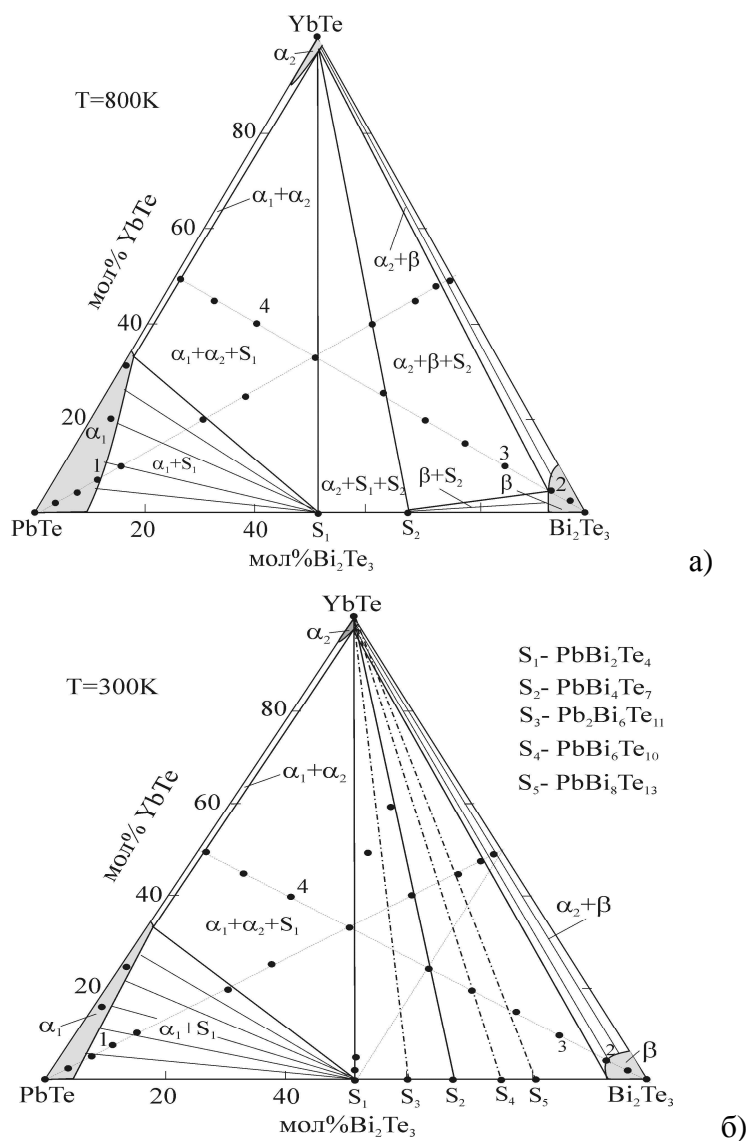
Фазовые составы некоторых сплавов по разрезам PbTe-0.5[YbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>] и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-0.5[YbPbTe<sub>2</sub>] при температурах 300 и 800К приведены в таблице.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 800К (рис.1,а) характеризуется образованием ограниченных областей твердых растворов на основе PbTe( $\alpha_1$ ), YbTe ( $\alpha_2$ ) и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $\beta$ ). Область гомогенности  $\alpha_1$ -фазы имеет вид полосы вдоль боковой системы PbTe-YbTe (0-35 мол.% YbTe), ширина которой в боковой системе составляет ~10мол.%, непрерывно

уменьшается с увеличением концентрации YbTe. Растворимость на основе YbTe также непрерывно уменьшается от боковой системы YbTe-PbTe (~10мол.%) до YbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (~2мол.%). Область гомогенности  $\beta$ -фазы несколько расширяется от боковой системы PbTe (~7мол.%) до YbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (~12мол.%).  $\alpha_2$ -фаза на основе термодинамически наиболее устойчивого соединения (YbTe) [19, 20] системы А образует стабильные конноды со всеми остальными фазами ( $\alpha_1$ ,  $\beta$ , PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>). Это приводит к формированию в системе трехфазных областей  $\alpha_1+\alpha_2+\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\alpha_2+\text{PbBi}_2\text{Te}_4+\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  и  $\alpha_2+\beta+\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  (рис.1,а). В системе также выявлены двухфазные области  $\alpha_1+\alpha_2$ ,  $\alpha_1+\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  и  $\alpha_2+\beta$ ,  $\beta+\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ . Двухфазные области  $\alpha_2+\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  и  $\alpha_2+\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  вырождены в одну конноду.

Фазовые составы некоторых сплавов в системе YbTe-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Разрез	Состав	Фазовый состав	
		300К	800К
	мол.% PbTe		
PbTe-0.5[YbBi <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> ]	95	$\alpha_1$	$\alpha_1$
	90	$\alpha_1+S_1$ (следы)	$\alpha_1$
	85	$\alpha_1+S_1$	$\alpha_1$
	80	$\alpha_1+S_1$	$\alpha_1+S_1$
	60	$\alpha_1+S_1$	$\alpha_1+S_1$
	50	$\alpha_1+\alpha_2+S_1$	$\alpha_1+\alpha_2+S_1$
	33,3	$\alpha_2+S_1$	$\alpha_2+S_1$
	20	$\alpha_2+S_2$	$\alpha_2+S_2$
	10	$\alpha_2+S_5$	$\alpha_2+\beta+S_2$
	5	$\alpha_2+\beta$	$\alpha_2+\beta+S_2$
	2	$\alpha_2+\beta$	$\alpha_2+\beta$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -0.5[YbPbTe <sub>2</sub> ]	мол.% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		
	95	$\beta$	$\beta$
	90	$\beta+\alpha_2$ (следы)	$\beta$
	80	$\alpha_2+\beta+S_5$	$\alpha_2+\beta+S_2$
	70	$\alpha_2+S_5$	$\alpha_2+\beta+S_2$
	60	$\alpha_2+S_4$	$\alpha_2+\beta+S_2$
	50	$\alpha_2+S_2$	$\alpha_2+S_2$
	20	$\alpha_1+\alpha_2+S_1$	$\alpha_1+\alpha_2+S_1$
	10	$\alpha_1+\alpha_2+S_1$	$\alpha_1+\alpha_2+S_1$
	2	$\alpha_1+\alpha_2$	$\alpha_1+\alpha_2$



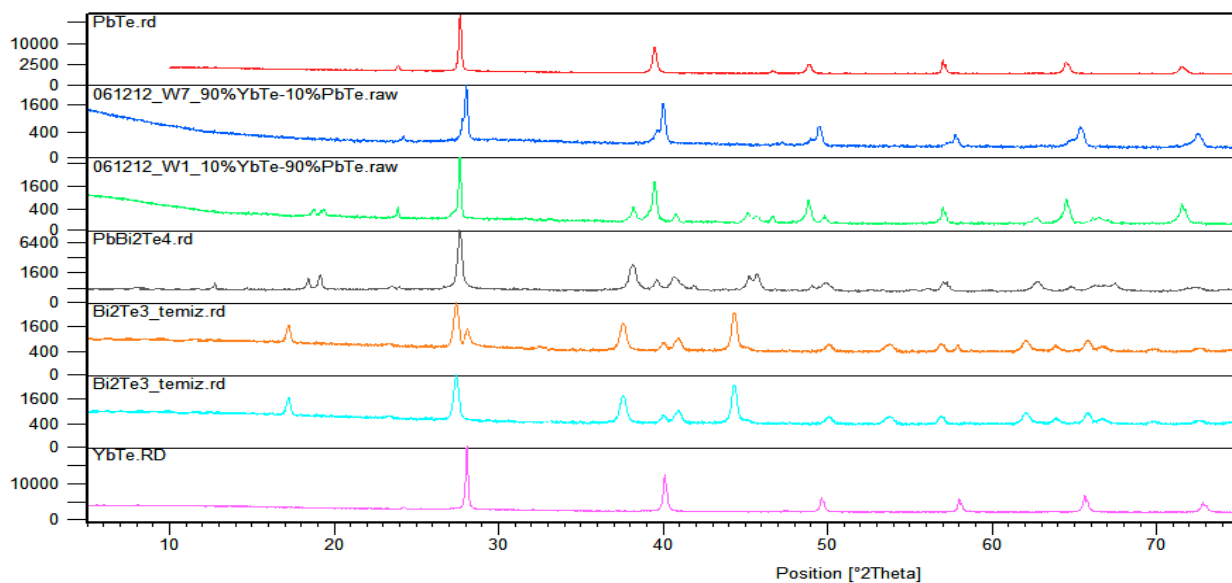
**Рис.1.** Диаграмма твердофазных равновесий системы А при 800К (а) и 300К (б). Кругами обозначены составы исследуемых сплавов.

Диаграмма твердофазных равновесий при 300К имеет качественно аналогичную картину (рис.1,б). Ее разница с рис.1,а состоит в сужении областей гомогенности  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta$ -фаз. Уменьшение области гомогенности  $\alpha_1$ -фазы демонстрируют результаты РФА (рис.2) и СЭМ (рис.3).

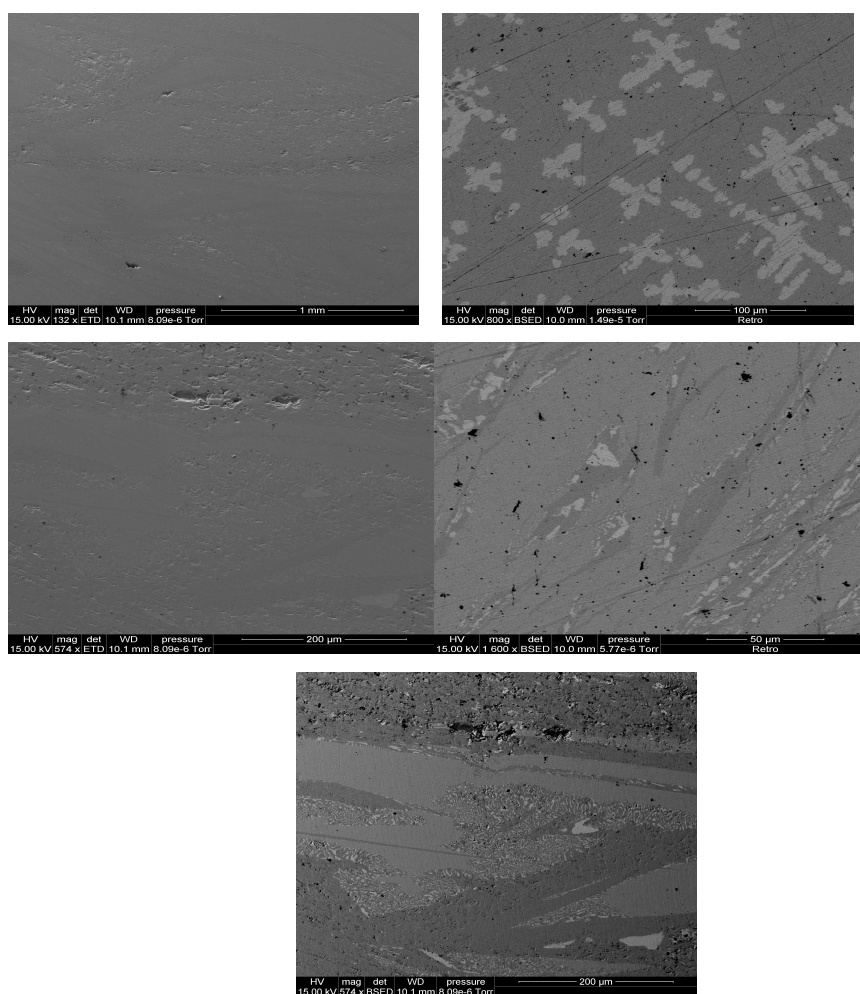
Как видно из рис.2, сплав №1 (90 мол.% PbTe, 5 мол.% YbTe) при 800К однофазен - на дифрактограмме присутствуют только линии отражения  $\alpha_1$ -фазы на основе SnTe. Сплав того же состава при 300К является двухфазным. На

дифрактограмме наряду с линиями отражения  $\alpha_1$ -фазы кубической структуры присутствуют слабые линии, характерные для тетрадимитоподобного соединения PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Картины СЭМ (рис.3, а,б) находятся в соответствии с данными РФА. Результаты РФА и СЭМ также показывают образование около 10 мол.% твердых растворов на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис.2; 3,в).

На рис.3, г,д представлены картины СЭМ двух сплавов из областей  $\alpha_1+\alpha_2$ +PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и  $\alpha_2+\beta$ +PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, которые подтверждают их трехфазность.



**Рис.2.** Порошковые рентгенограммы некоторых сплавов системы А. 1-PbTe; 2-№1 (800K), 3-№1 (300K); 4-S<sub>1</sub>; 5-№2 (800K); 6-№2 (300K); 7-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>



**Рис.3.** Результаты СЭМ некоторых сплавов системы А. а - образец №1 (800K); б - №1 (300K); в - №2 (300K); г - №3 (300K); д - №4 (800K).



На рис.1,б кроме  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  отмечены также составы тройных соединений  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$ ,  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  и  $\text{PbBi}_8\text{Te}_{13}$ , указанных в [11,12]. Данные соединения не удалось получить в

однофазном виде из-за трудности достижения равновесия [11]. Поэтому предполагаемые конноды, связывающие их с  $\alpha_2$ -фазой показаны прямой "точка-тире".

#### 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. Rowe D.M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA. 2006. 1008p
3. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г. и др. Термоэлектрические материалы на основе слоистых соединений в халькогенидных системах с гомологическими рядами. // Термоэлектричество. 2010. № 1. С.18-33.
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  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  system. // JETP Letters, 2010, v.92(3), p.161-165
6. Расулова К.Д., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системах  $\text{YbTe-PbBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{YbTe-PbBi}_2\text{Te}_4$ . // Хим. Проблемы. 2013. №2. С.190-193.
7. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International. 2010. 855p.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. Лякишева Р.П. М.: Машиностроение. т.1. 1996. 992с; т.2. 1997. 1024с.
9. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. М.:Наука, 1991, 368 с
10. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1968. 216 с.
11. О.Г.Карпинский, Л.Е.Шелимова, Е.С.Авилов и др. Рентгенографическое исследование смешаннослойных соединений в системе  $\text{PbTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ . // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 1. С. 24 - 32.
12. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах  $\text{Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$ . // Неорган. материалы. 2004. т.40. №5. С.530-540.
13. Ерофеев Р.С., Соломатникова О.В., Гайдукова В.С., Репенько С.И. / Халькогениды. Киев: Наукова Думка. 1974. вып.3. С.187-198.
14. Алиев О.М., Бахшалиева Е.А, Рагимова В.М. К вопросу о взаимодействии монохалькогенидов РЗЭ, олова и свинца. // Вестник БГУ естеств. наук. 2005. №3. С.12-15.
15. Ибадова Г.И., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{PbTe-YbTe}$ . // Хим.Проблемы. 2013. № 2. С.175-179.
16. Максудова Т.Ф. Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-YbTe}$ . // Хим. Пробл., 2005. №1. С.89-92.
17. Максудова Т.Ф., Алиев О.М. Тройная система  $\text{Yb-Bi-Te}$ . // Ж. Неорган. Химии. 1986. т.31. №10. С.2639-2642.
18. Алиев З.С., Расулова К.Д., Ибадова Г.И., Садыгов Ф.М. Фазовые равновесия в системе  $\text{YbTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ . // X Международное Курнаковское Собрание по физико-химическому анализу. Самара. 2013. С.212-215.
19. Имамалиева С.З., Алиев З.С., Махмудова М.А. и др. Термодинамические свойства теллурида иттербия. // Хими-

ческие проблемы. 2010. №3. С.453-456.  
20.База данных термических констант  
веществ. Электронная версия под. ред. В.С.

Юнгмана. 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>

### ***YbTe-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> SİSTEMİNİN 300 VƏ 800K-DƏ BƏRKFAZA TARAZLIQLARI DİAQRAMI***

***K.D.Rəsulova, Z.S.Əliyev, M.B.Babanlı***

*Rentqenfaza analizi və skanəedici mikroskopiya üsulları ilə YbTe-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sistemində 300 və 800K-də bərkfaza tarazlıqları tədqiq edilmişir. Ədəbiyyatda göstərilən YbPbTe<sub>2</sub>, YbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> və YbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> birləşmələri təsdiq edilməmişdir. Göstərilmişdir ki, sistemdə PbTe (α) və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (β) əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gəlir. YbTe α və β- fazalarla həmçinin PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sisteminin tetradimitəbənzər quruluşlu üçlü birləşmələri ilə konnod əlaqəsindədir.*

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

### ***DIAGRAMS OF SOLID-PHASE EQUILIBRIA OF YbTe-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> SYSTEM AT 300 AND 800K***

***K.D.Rasulova, Z.S.Aliyev, M.B.Babanly***

*Using methods of XRD analysis and scanning electron microscopy, the authors have examined solid-phase equilibria at 300 and 800K in the quasiternary system YbTe-SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Triple compounds of YbPbTe<sub>2</sub>, YbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> and YbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> as set forth in the literature have not been confirmed. It revealed that the system forms wide areas of solid solutions based on PbTe (α) and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (β). Ytterbium telluride is in connode bond with α- and β- phases, as well as ternary tetradymite like compounds of PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system.*

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

*Поступила в редакцию 21.08.2013.*