

УДК 541.123.6:546.65'87'24

ДИАГРАММЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ 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

Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ при 300 и 800К. Указанные в литературе тройные соединения YbPbTe₂, YbBi₂Te₄ и YbBi₄Te₇ не подтверждены. Установлено, что в системе образуются широкие области твердых растворов на основе PbTe (α) и Bi₂Te₃ (β). Теллурид иттербия находится в коннодной связи с α и β -фазами, а также тройными тетрадимитоподобными соединениями боковой системы PbTe-Bi₂Te₃.

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 PbBi₂Te₄, PbBi₄Te₇ др. обладают высокими термоэлектрическими показателями [2,3]. Последние, также как Bi₂Te₃ и другие слоистые теллуриды с тетрадимитоподобной структурой, являются трехмерными топологическими изоляторами и могут быть использованы в спинtronике [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-Bi₂Te₃ (A).

В работе [6] построены политермические разрезы YbTe-PbBi₂Te₄ (PbBi₄Te₇) системы А. Установлено, что первая система частично (T<1000К) квазибинарна и имеет фазовую диаграмму эвтектического

типа. Вторая система неквазибинарна из-за инконгруэнтного характера плавления соединения PbBi₂Te₄, 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 Bi₂Te₃ 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: $a=6.366\text{ \AA}$, $Z=4$ [7] и $a=6.4603\text{ \AA}$, $Z=4$ [7,8], а Bi₂Te₃ кристаллизуется в структуре типа тетрадимита (Пр.гр. R $\bar{3}$ m): $a=4,38$; $c=30.4\text{ \AA}$ [7-10].

Результаты многочисленных работ по системе PbTe-Bi₂Te₃, 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-Bi₂Te₃ и с учетом всех имеющихся литературных данных представлена ее компилятивная фазовая диаграмма. Соглас-

но этой диаграмме, ранее известные соединения $PbBi_2Te_4$ и $PbBi_4Te_7$ плавятся при 856 и 858К инконгруэнтно и конгруэнтно соответственно. Помимо них авторы [11, 12] выявили новые тройные соединения $Pb_2Bi_6Te_{11}$, $PbBi_6Te_{10}$ и $PbBi_8Te_{13}$ с тетрадимитоподобной слоистой структурой. Эти соединения отмечены в субсолидусной области фазовой диаграммы $PbTe$ - Bi_2Te_3 , однако характер их плавления точно установить не удалось.

Взаимодействие $PbTe$ с изоструктурным с ним $YbTe$ изучено в работах [13-15]. Согласно [13] в образцах, отожженных при 770-800К, растворимость $YbTe$ в $PbTe$ достигает 33%. По данным [14] в системе $YbTe$ - $PbTe$ образуется тройное соединение $YbPbTe_2$ с конгруэнтным плавлением 1350К и ромбической структурой ($a=4.76$, $b=9.64$, $c=11.28$ Å). Растворимость на основе $YbTe$ достигает 35 моль%. В работе [15] представлен новый вариант фазовой

диаграммы этой системы, значительно отличающейся 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 $YbTe$ и $PbTe$ при комнатной температуре составляет 3 и 35 мол.%.

Квазитройная система $YbTe$ - Bi_2Te_3 характеризуется образованием тройных соединений $YbBi_2Te_4$ и $YbBi_4Te_7$ [16]. Первое плавится с разложением при 873К, а второе – конгруэнтно при 923К. По данным [16,17] $YbBi_4Te_7$ и $YbBi_2Te_4$ 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 $YbTe$ - Bi_2Te_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 $PbTe$ и Bi_2Te_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 $YbTe$ и сплавы системы А синтезировали в танталовых или графитизированных кварцевых ампулах в условиях вакуума.

Синтез $YbTe$ 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 вбросыванием ампул в холодную воду.

Отожженные сплавы были исследованы методами рентгенфазового анализа (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, $CuK\alpha$ -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-PbBi₂Te₄ (PbBi₄Te₇) 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[YbBi₂Te₄] и Bi₂Te₃-0.5[YbPbTe₂] 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(α₁), YbTe (α₂) и Bi₂Te₃ (β). Область гомогенности α₁-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-Bi₂Te₃ (~2мол.%). Область гомогенности β-фазы несколько расширяется от боковой системы PbTe (~7мол.%) до YbTe-Bi₂Te₃ (~12мол.%). α₂-фаза на основе термодинамически наиболее устойчивого соединения (YbTe) [19, 20] системы А образует стабильные конноды со всеми остальными фазами (α₁, β, PbBi₂Te₄ и PbBi₄Te₇). Это приводит к формированию в системе трехфазных областей α₁+α₂+PbBi₂Te₄, α₂+PbBi₂Te₄+PbBi₄Te₇ и α₂+β+PbBi₄Te₇ (рис.1,а). В системе также выявлены двухфазные области α₁+α₂, α₁+PbBi₂Te₄ и α₂+β, β+PbBi₄Te₇. Двухфазные области α₂+PbBi₂Te₄ и α₂+PbBi₄Te₇ вырождены в одну конноду.

Фазовые составы некоторых сплавов в системе YbTe-PbTe-Bi₂Te₃

Разрез	Состав	Фазовый состав	
		300К	800К
	мол.% PbTe		
PbTe-0.5[YbBi ₂ Te ₄]	95	α ₁	α ₁
	90	α ₁ +S ₁ (следы)	α ₁
	85	α ₁ +S ₁	α ₁
	80	α ₁ +S ₁	α ₁ +S ₁
	60	α ₁ +S ₁	α ₁ +S ₁
	50	α ₁ +α ₂ +S ₁	α ₁ +α ₂ +S ₁
	33,3	α ₂ +S ₁	α ₂ +S ₁
	20	α ₂ +S ₂	α ₂ +S ₂
	10	α ₂ +S ₅	α ₂ +β+S ₂
	5	α ₂ +β	α ₂ +β+S ₂
Bi ₂ Te ₃ -0.5[YbPbTe ₂]	95	β	β
	90	β+α ₂ (следы)	β
	80	α ₂ +β+S ₅	α ₂ +β+S ₂
	70	α ₂ +S ₅	α ₂ +β+S ₂
	60	α ₂ +S ₄	α ₂ +β+S ₂
	50	α ₂ +S ₂	α ₂ +S ₂
	20	α ₁ +α ₂ +S ₁	α ₁ +α ₂ +S ₁
	10	α ₁ +α ₂ +S ₁	α ₁ +α ₂ +S ₁
	2	α ₁ +α ₂	α ₁ +α ₂

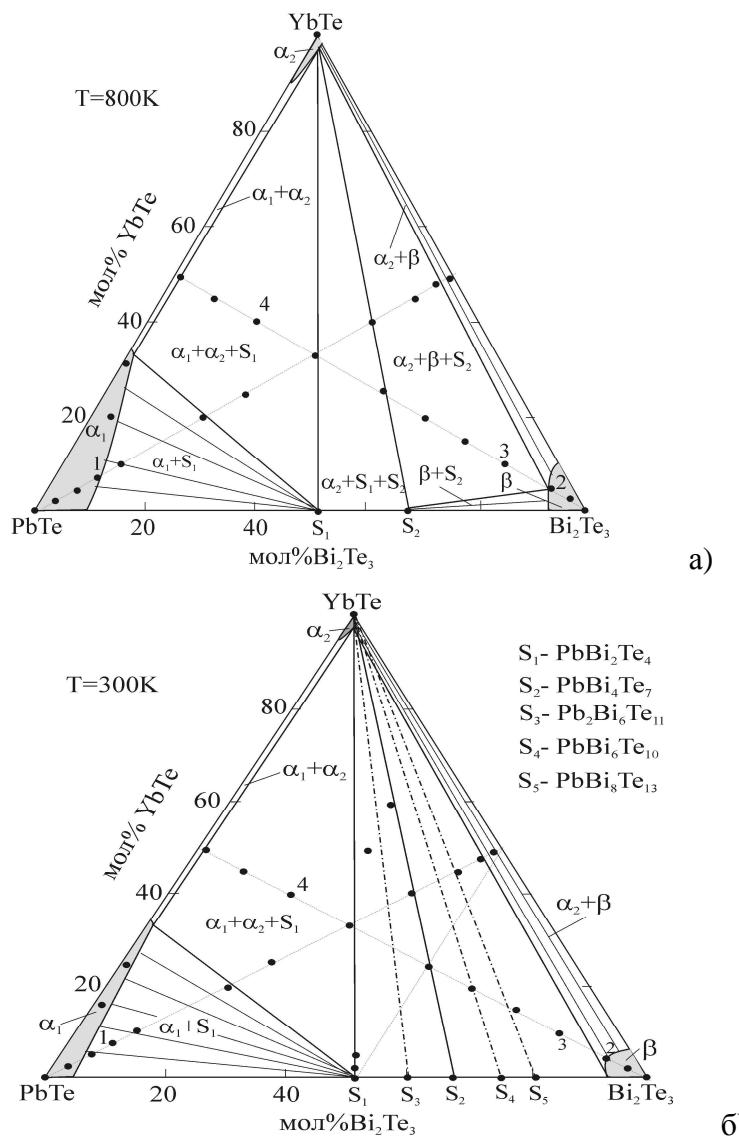


Рис.1. Диаграмма твердофазных равновесий системы А при 800К (а) и 300К (б). Кружками обозначены составы исследуемых сплавов.

Диаграмма твердофазных равновесий при 300К имеет качественно аналогичную картину (рис.1,б). Ее разница с рис.1,а состоит в сужении областей гомогенности α₁, α₂ и β-фаз. Уменьшение области гомогенности α₁-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 α₁-фазы на основе SnTe. Сплав того же состава при 300К является двухфазным. На

дифрактограмме наряду с линиями отражения α₁-фазы кубической структуры присутствуют слабые линии, характерные для тетрадимитоподобного соединения PbBi₂Te₄. Картинны 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 Bi₂Te₃ (рис.2; 3,в).

На рис.3, г,д представлены картины СЭМ двух сплавов из областей α₁+α₂+PbBi₂Te₄ и α₂+β+PbBi₄Te₇, которые подтверждают их трехфазность.

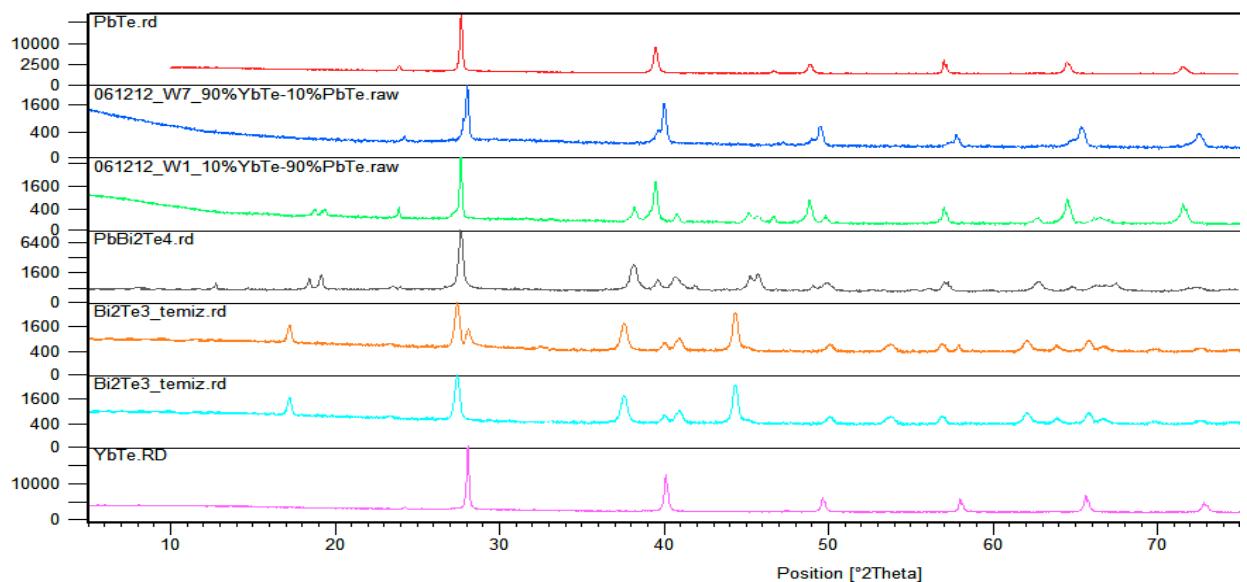


Рис.2. Порошковые рентгенограммы некоторых сплавов системы А. 1-PbTe; 2-№1 (800К), 3-№1 (300К); 4-№2 (800К); 6-№2 (300К); 7-Bi₂Te₃

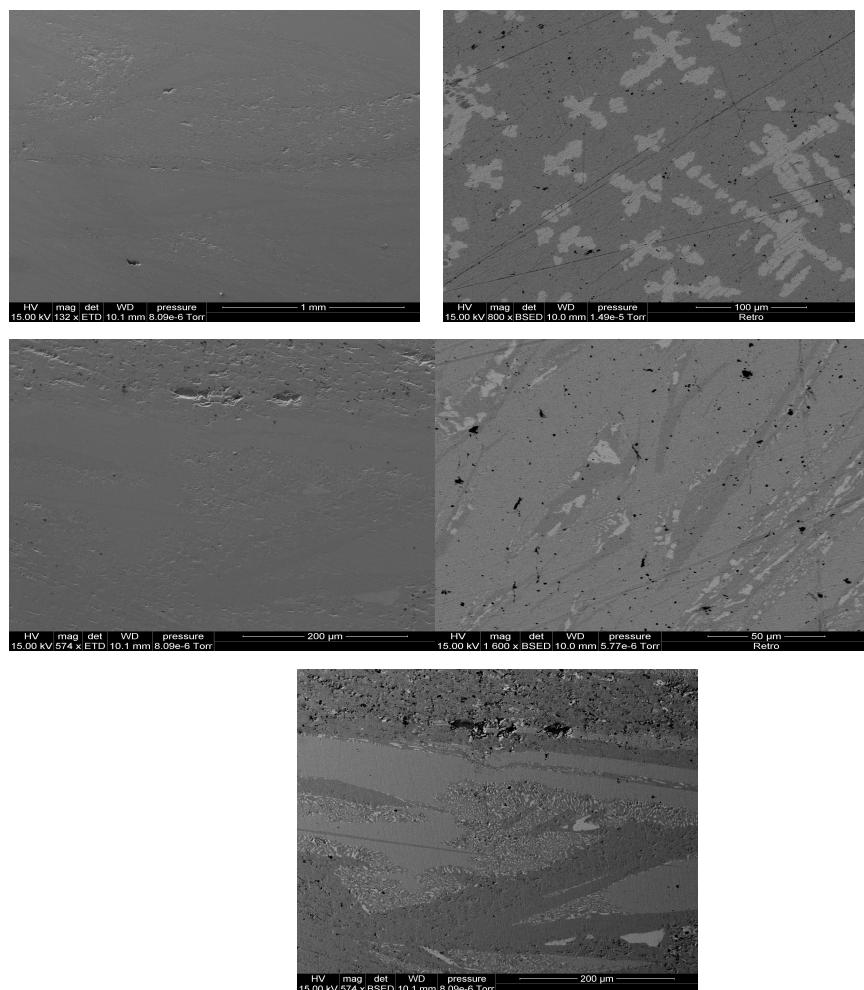


Рис.3. Результаты СЭМ некоторых сплавов системы А. а - образец №1 (800К); б - №1 (300К); в - №2 (300К); г - №3 (300К); д - №4 (800К).

На рис.1,б кроме $PbBi_2Te_4$ и $PbBi_4Te_7$ отмечены также составы тройных соединений $Pb_2Bi_6Te_{11}$, $PbBi_6Te_{10}$ и $PbBi_8Te_{13}$, указанных в [11,12]. Даные соединения не удалось получить в однофазном виде из-за трудности достижения равновесия [11]. Поэтому предполагаемые конноды, связывающие их с α_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. 1008р
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. Eremeev 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. Eremeev 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. Расулова К.Д., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системах $YbTe-PbBi_4Te_7$ и $YbTe-PbBi_2Te_4$. // Хим. Проблемы. 2013. №2. С.190-193.
7. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International. 2010. 855р.
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 смешаннослоистых соединений в системе $PbTe - Bi_2Te_3$. // 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 $Ge(Sn, Pb)Te-Bi_2Te_3$. // 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 сер.естеств. наук. 2005. №3. С.12-15.
15. Ибадова Г.И., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $PbTe-YbTe$. // Хим.Проблемы. 2013. № 2. С.175-179.
16. Максудова Т.Ф. Фазовая диаграмма системы Bi_2Te_3-YbTe . // Хим. Пробл., 2005. №1. С.89-92.
17. Максудова Т.Ф., Алиев О.М. Тройная система $Yb-Bi-Te$. // 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 $YbTe-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$. // X Международное Курнаковское Совещание 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-Bi₂Te₃ 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-Bi₂Te₃ sistemində 300 və 800K-də bərkfaza tarazlıqları tədqiq edilmişdir. Ədəbiyyatda göstərilən YbPbTe₂, YbBi₂Te₄ və YbBi₄Te₇ birləşmələri təsdiq edilməmişdir. Göstərilmişdir ki, sistemdə PbTe (α) və Bi₂Te₃ (β) əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gəlir. YbTe α və β-fazalarla həmçinin PbTe-Bi₂Te₃ sisteminin tetradimitəbənzər quruluşlu üçlü birləşmələri ilə konnodd 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-Bi₂Te₃ 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 quasiterinary system YbTe-SnTe-Bi₂Te₃. Triple compounds of YbPbTe₂, YbBi₂Te₄ and YbBi₄Te₇ 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 Bi₂Te₃ (β). Ytterbium telluride is in connode bond with α- and β- phases, as well as ternary tetradymite like compounds of PbTe-Bi₂Te₃ system.

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

Поступила в редакцию 21.08.2013.