

Физико-химическое исследование сплавов системы Dy₂Te₃ – PbTe

Physical and chemical study of alloys of the Dy₂Te₃ – PbTe SYSTEM

Валиев В.К.

канд. хим. наук, доцент, старший научный сотрудник Азербайджанского Государственного Университета нефти и промышленности
e-mail: vaqifveliyev1953@gmail.com

Valiyev V.K.

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, Azerbaijan State University of Oil and Industry
e-mail: vaqifveliyev1953@gmail.com

Гасанов К.С.

д-р техн. наук, доцент, заместитель проректора по научной работе Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности
e-mail: gaman51@mail.ru

Gasanov K.S.

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Deputy Vice-Rector for Research, Azerbaijan State University of Oil and Industry
e-mail: gaman51@mail.ru

Аннотация

Комплексными методами физико-химического анализа: дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и плотности изучен характер взаимодействия в системе Dy₂Te₃-PbTe и построена диаграмма состояния. Изучены температурная зависимость электропроводности и термо э.д.с. сплавов системы. Установлено, что при введении PbTe в состав Dy₂Te₃ образуются твердые растворы, и изменяются некоторые физико-химические свойства. В системе образуются тройные соединения состава Dy₂PbTe₄ и Dy₂Pb₄Te₇.

Ключевые слова: твердые растворы, микроструктура, дифрактограмма, физико-химический анализ, диаграмма состояния, электропроводность, термо. э.д.с.

Abstract

Using complex methods of physical and chemical studies: differential thermal (DTA), x-ray diffraction (XRD), microstructural (MA) analyzes, as well as by measuring mikrohardness and density the nature of the interaction in the Dy₂Te₃-PbTe system was studied an a state diagram was constructed. The temperature dependence of electrical conductivity and thermo EMF was studied system alloys. It has been established that when, Dy₂Te₃ is introduced into the PbTe composition, solid solutions are formed and some physicochemical properties change. The formation of compounds of the composition Dy₂PbTe₄ and Dy₂Pb₄Te₇ is also observed in the system.

Keywords: solid solutions, microstructure, diffractograms, physicochemical analysis, phase diagram, electrical conductivity, thermo EMF.

Введение

Исследования сложных полупроводников значительно расширили семейство полупроводниковых материалов. В связи с этим в ряде научных учреждений осуществляются поисковые исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств тройных полупроводниковых соединений. В литературе [1-3] показано, что халькогениды олово и твердые растворы на их основе используются как материалы для р-ветви термоэлектрических охладителей.

Халькогениды редкоземельных элементов и элементов IVB подгруппы а также многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки термоэлектрических материалов. Среди них халькогениды олова и РЗЭ обладают своеобразными термоэлектрическими и гальваномангнитными свойствами [4, 5]. Диаграмма состояния систем РЗЭ резко отличается по характеру плавления соединений, количеству фаз, ширине области гомогенности и полиморфизму.

Исследования возможностей применения редкоземельных элементов для легирования термоэлектрических материалов в получении высокоэффективных термоэлектрических преобразователей дает возможность расширить рабочие диапазоны в сторону высоких температур [6]. Эти особенности могут быть предпосылкой высокой термоэлектрической добротности системы сплавов Dy_2Te_3-PbTe .

Методика эксперимента

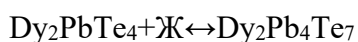
С целью изучения взаимодействия между Dy_2Te_3 и $PbTe$ синтезировали 24 образца из элементов. В качестве исходных элементарных веществ использовали свинец марки СВ-000, теллур с чистотой 99,999% диспрозий, содержащие не более 0,15% примесей. Исходные компоненты системы синтезировали из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания. Сплавы нагревали до 1175 К, выдержали при этой температуре 4 часа, затем поднимали температуру до 1475 К с последующей выдержкой в течение 4 часа и медленно охлаждали до двухчасовой выдержки при 1125 и 1025 К. Для достижения равновесия в системе Dy_2Te_3-PbTe все образцы были поставлены на гомогенизирующий отжиг в течение 500 часов при 875-975 К.

Взаимодействие в системе Dy_2Te_3-PbTe изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости, определением плотности и их основание была построена диаграмма состояния.

Электропроводность и коэффициент Холла измеряли при постоянном токе и постоянном магнитном поле электромагнита [7]. Термо э.д.с. измеряли стационарным методом по методике изложенной [8].

Полученные результаты и их обсуждение

Микроструктурным анализом установлено, что в системе Dy_2Te_3-PbTe сплавы состава от 0 до 5 моль % Dy_2Te_3 имеют структуру, характерную для твердых растворов. При соотношении компонентов 4:1 и 1:1 образуются тройные соединения состава $Dy_2Pb_4Te_7$ и Dy_2PbTe_4 соответственно, что хорошо согласуется с ДТА. Dy_2PbTe_4 плавится конгруэнтно при 1445 К, а $Dy_2Pb_4Te_7$ образуется по следующей перитектической реакции при 1245 К.



На основе результатов комплексного исследования ДТА, МСА, РФА, измерения микротвердости и плотности была построена диаграмма состояния системы Dy_2Te_3-PbTe (рис. 1). Как видно из рис. 1, разрез Dy_2Te_3-PbTe является квазибинарным сечением тройной

системы Dy-Pb-Te. Диаграмма состояния системы Dy_2Te_3 -PbTe составлена из двух сравнительно простых диаграмм, первая из них является эвтектической, а во второй Dy_2Te_3 -PbTe компоненты образуют перитектическое соединение и ограниченные твердые растворы на основе PbTe. В системе Dy_2Te_3 -PbTe образуются два химических соединения состава Dy_2PbTe_4 и $Dy_2Pb_4Te_7$ и α -твердые растворы на основе PbTe.

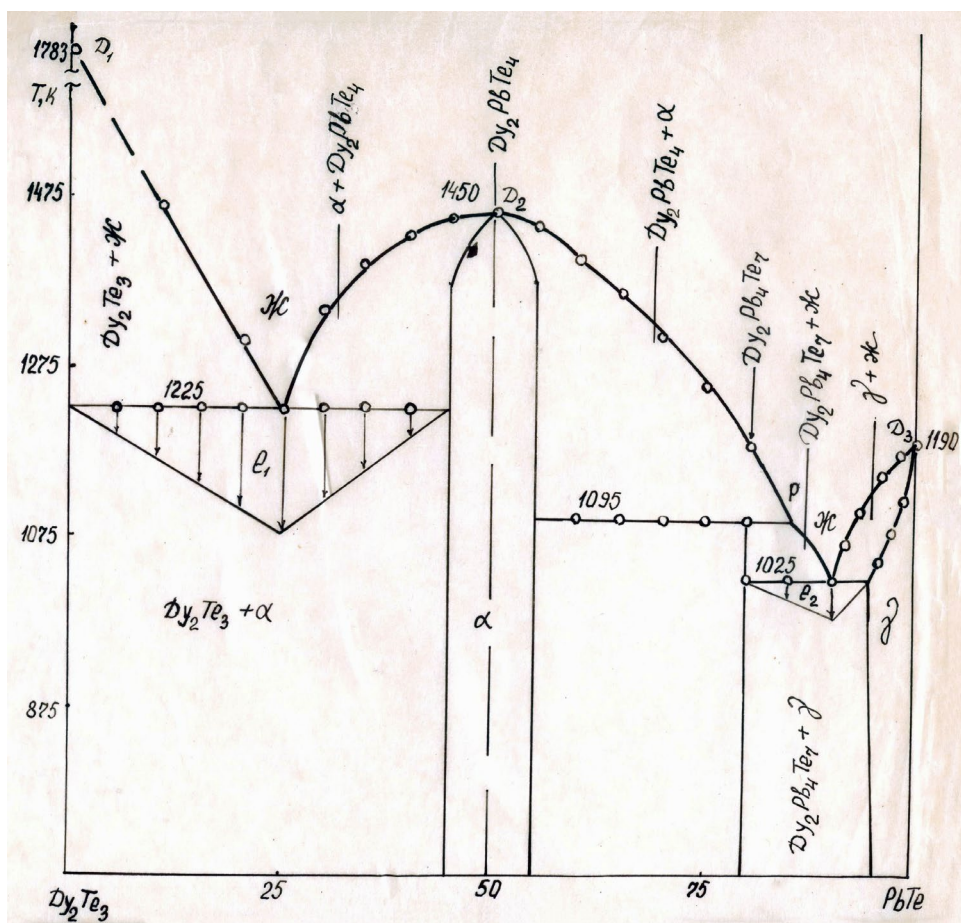


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Dy_2Te_3 -PbTe

Методами физико-химического анализа установлено, что соединение имеет узкую область гомогенности, а твердые растворы достигают ~ 6 моль % при 1090 К. Микроструктуры исследования и определения микротвердости сплавов системы Dy_2Te_3 -PbTe подтверждают результаты ДТА и РФА. Микроструктуры соединений Dy_2PbTe_4 и $Dy_2Pb_4Te_7$ и образцы из области твердых растворов однофазны. Состав полученных соединений подтвержден химическим анализом.

Таблица 1

Результаты химического анализа теплуруплюмбатов диспрозий

Соединения	Dy		Pb		Te	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
Dy_2PbTe_4	31,20	31,17	19,89	19,87	48,98	48,96
$Dy_2Pb_4Te_7$	15,90	15,87	40,51	40,48	43,67	43,65

На рентгенограммах сплавов состава Dy_2Te_3 -PbTe и Dy_2Te_3 :4PbTe зафиксированы новые линии, отсутствующие на рентгенограммах бинарных компонентов Dy_2Te_3 и PbTe и отличающиеся от линии рентгенограмм бинарных компонентов, а межплоскостные

расстояния и интенсивность линии рентгенограмм раз $Du_2Te_3 \cdot 5,6PbTe$ и $PbTe$ при 795-925 К указывают на их идентичность.

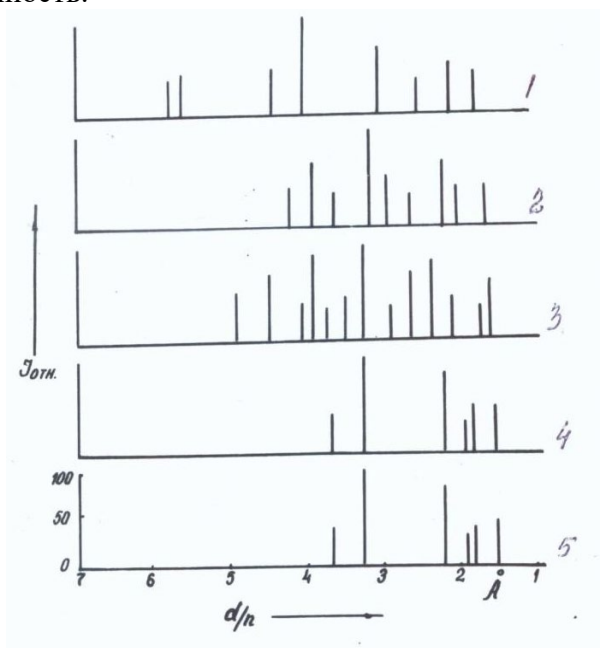


Рис. 2. Штрих диаграммы некоторых образцов системы Du_2Te_3-PbTe .
1. Du_2Te_3 , 2. $Du_2Te_3 \cdot PbTe$, 3. $Du_2Te_3 \cdot 4PbTe$, 4. $Du_2Te_3 \cdot 5,6 PbTe$, 5. $PbTe$.

В ряду $Du_2Te_3 \rightarrow Du_2PbTe_4 \rightarrow Du_2Pb_4Te_7$ микротвердость образцов уменьшается, а плотность увеличивается.

В составе сплавов системы $(PbTe)_{1-x} (Du_2Te_3)_x$ всех образцов, где содержание Du_2Te_3 не более 5 моль % ясно наблюдается однородность и не отличается от микроструктуры $PbTe$. На микрошлифах образцов с соответствующим составом 6 и 10 моль % хоть и в малом количестве наблюдаются вторая неосновная фаза. Исследование зависимости микротвердости от плотности состава, выявленного рентгенографическим и пикнометрическим методами, показывает, что область растворения $PbTe$ в Du_2Te_3 при комнатной температуре ограничивается 6 моль %.

На термограммах системы сплавов $(PbTe)_{1-x} (Du_2Te_3)_x$ кроме теплового эффекта, соответствующего плавлению, не наблюдаются другие тепловые эффекты на кривых нагрева и охлаждения получают острые пики соответствующие плавлению и затвердиванию. Это позволяет утверждать, что в процессе этого синтеза образуются конгруентно плавящиеся сплавы. При частичной замене атомов Pb на атомы Du снижение температуры плавления исследуемых сплавов в бинарном соединении $PbTe$, показывает, что РЗМ в этих кристаллах выступают в роли смягчителей.

В сплавах с содержанием 0-5 моль % Du_2Te_3 значение микротвердости монотонно увеличивается от $40 \cdot 10^7$ до $67 \cdot 10^7$ Н/м². Значение плотности сплавов лежат в пределах значения бинарных компонентов. Межплоскостные расстояния и интенсивность линий, на рентгенограммах совпадает с межплоскостными расстояниями и интенсивностями линий $PbTe$. В рентгенограммах в интервале 0-5 моль% не наблюдаются сдвиги дифракционных линий, и только изменение их интенсивности в указанном интервале свидетельствует о том, что произошло образование твердых растворов на основе $PbTe$. Наблюдаемый рост решеточных параметров хорошее согласование частичного замещения атомов Pb атомами Du большого радиуса и соблюдение закона Вегарда позволяет говорить об образовании твердых растворов замещения на основе $PbTe$. Это подтверждается данными ДТА об образовании в системе Du_2Te_3-PbTe твердых растворов на основе $PbTe$. Значение плотности сплавов лежат в пределах значений бинарных компонентов.

Для твердых растворов системы Du_2Te_3-PbTe изучены температурные зависимости электропроводности и термо-э.д.с в области температур 300-850 К. На рис. 3 приведены температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо э.д.с.

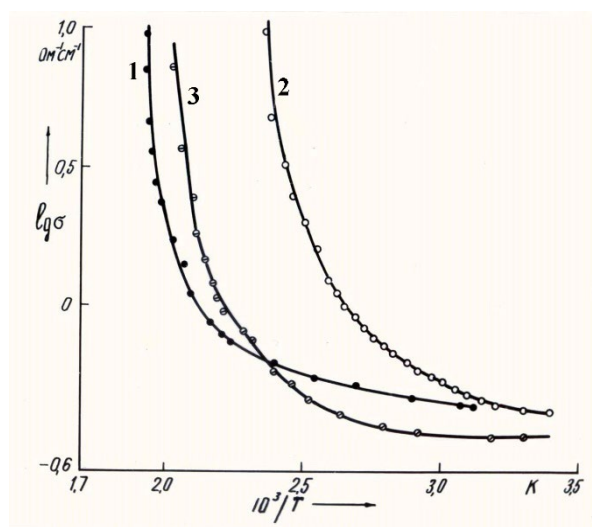


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности твердых растворов $(Du_2Te_3)_x (PbTe)_{1-x}$. 1. $PbTe, 2.1\% Du_2Te_3, 3.3\% Du_2Te_3, 4.5\% Du_2Te_3$.

Исследование температурной зависимости электропроводности проводили на образцах 1, 3, 5 моль % Du_2Te_3 . Как видно из рис. 3, электропроводность при 300 К с увеличением содержания Du_2Te_3 в теллуриде свинца до 1 моль % Du_2Te_3 увеличивается, а с дальнейшим увеличением Du_2Te_3 в составе электропроводность уменьшается.

В сплавах Du_2Te_3-PbTe , где содержание второго компонента меньше 1 моль % происходит интенсивный процесс заполнения дефектных мест присущего $PbTe$ предполагается увеличение подвижности и снижение концентрации носителей заряда. При повышении содержания Du_2Te_3 на процесс заполнения вакансий накладывается процесс создания новых дефектов, присущих самому твердому раствору. Во второй области, где содержание второго компонента более 1 моль % процесс создания новых дефектов преобладает над процессом заполнения вакантных мест по свинцу, что обеспечивает увеличение концентрации носителей.

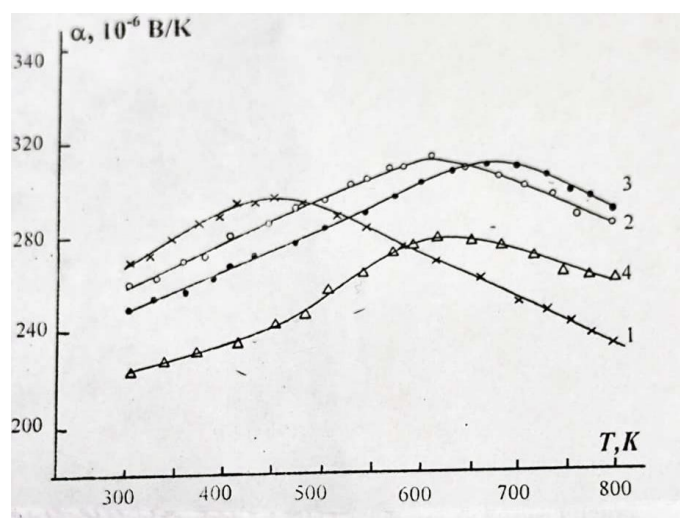


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициенты термо. э.д.с и твердых растворов $(Du_2Te_3)_x (PbTe)_{1-x}$. 1. $(Du_2Te_3)_x - (PbTe)_{1-x}, 2.1\% Du_2Te_3, 3.3\% Du_2Te_3, 4.5\% Du_2Te_3$.

При низких температурах (от комнатной до 600-700К) значение электропроводности у всех исследуемых образцов твердого раствора уменьшается, т.е. обладает металлический характер проводимости, а с дальнейшим ростом температур обладает полупроводниковый характер и сохраняется специфика, присущая РbТе. В области температур 650-750 К электропроводность достигает своего наименьшего значения. С дальнейшим ростом температуры электропроводность растет и переходит в область собственной проводимости.

До температуры $T=500$ К термо э.д.с. растет почти линейно рис. 3 и хорошо согласуется с теоретическими значениями, рассчитанными по формулам для вырожденных полупроводников в случае зоны с одним носителем. С повышением температуры в области собственной проводимости коэффициент термо э.д.с. снижается. Этот тип зависимости обнаружен в базовом соединении РbТе, а также в его структурных аналогах. Причиной этому служит сложный характер зонной структуры этих соединений, состояние валентной зоны из двух нижних зон и объясняется существованием легких и тяжелых дырок соответственно.

Литература:

1. *Валиев В.К., Гасанов К.С.* Журналестественнонаучных исследований.Изучение характера взаимодействия в тройной системе Sm-Pb-Te по разрезу Sm_2Te_3 - PbTe Том 7 №1, 2022. с. 41-44.
2. *Валиев В.К., Гасанов К.С.* Изучение характера взаимодействия в тройной системе Sm-Pb-Te по разрезу Sm_2Te_3 -PbTe. Журнал естественнонаучных исследований Том 8 №2. 2023. с. 15-20.
3. *Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Пшенай-Северин Д.А. Константинов П.П. Абрикосов Х.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука М. (1975) 250 с.
4. *Шабалдин А.А.* ФТП 44, 742. 2010.
5. *Равич Ю.И., Немов С.А.* ФТП 36, 3, 2002.
6. *Валиев В.К., Аббасов И.И., Гусейнов Дж.И., Адыгезялова Х.А.* Физико-химическое исследование сплавов системы Cd_2Te_3 -PbTeМатериалыВсероссийской научно-практической конференции с международным участием 22-25 ноября 2018 г., г. Орел.
7. *Гусейнов Дж.И., Мургузов М.И., Исмаилов Ш.С.* и др. ФТП. 2017, Т. 51.
8. *Алиев Ф.Ф., Гасанов Г.А.* // ФТП. 2012. Т. 46 №3. с. 313.
9. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.,* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца РbТе. РbSe, РbS. Наука, М. 1968.