

Разрез Yb_2Te_3 – PbTe системы Yb – Pb – Te

Section Yb_2Te_3 – PbTe of the Yb – Pb – Te system

Валиев В.К.

Канд. хим. наук, доцент, старший научный сотрудник, «Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности» г. Баку, республика Азербайджан
e-mail: vaqifveliyev1953@gmail.com

Valiyev V.K.

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

Гасанов К.С.

Д-р техн. наук, доцент, заместитель проректора по научной работе, «Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности» г. Баку, республика Азербайджан
e-mail: gaman51@mail.ru

Gasanov K.S.

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

Алиев И.С.

Ведущий научный сотрудник, «Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности» г. Баку, республика Азербайджан
e-mail: ismayileliyev1951@gmail.com

Aliyev I.S.

Leading Researcher, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Republic of Azerbaijan
e-mail: ismayileliyev1951@gmail.com

Юсубов Ф.Ф.

Ведущий научный сотрудник, «Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности» г. Баку, республика Азербайджан
e-mail: fikratyusub@gmail.com

Yusubov F.F.

Leading Researcher, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Republic of Azerbaijan
e-mail: fikratyusub@gmail.com

Аннотация

Комплексными методами физико-химического анализа изучен характер взаимодействия в системе Yb-Pb-Te по разрезу $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$. Впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ тройной системы Yb-Pb-Te . Установлено, что в разрезе $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ образуется

два химических соединения составов Yb_2PbTe_4 , $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и узкая область твердых растворов на основе PbTe .

Ключевые слова: рентгенограмма, микроструктура, запрещённая зона, эвтектика, перитектика.

Abstract

The nature of interactions in the Yb–Pb–Te system along the Yb_2Te_3 – PbTe section was studied using comprehensive physico-chemical analysis methods. For the first time, a phase diagram of the Yb_2Te_3 – PbTe section of the Yb–Pb–Te ternary system was constructed. It was established that two chemical compounds, Yb_2PbTe_4 and $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$, are formed in this section, along with a narrow solid solution region based on PbTe .

Keywords: x-ray pattern, microstructure, bandgap, eutectic, peritectic.

Введение

В научной литературе представлены исследования диаграмм состояния систем типа Ln_2Te_3 – PbTe , где Ln — редкоземельные элементы, такие как Cd, Tb, Dy, Sm, Nd, Ho, Er, Tm. В работах [1–3] были подробно рассмотрены особенности фазового взаимодействия в системах Ln_2Te_3 – PbTe , включая характер фазовых переходов, температурные интервалы устойчивости фаз и свойства полученных сплавов. Однако, несмотря на активное изучение аналогичных соединений, данные о фазовых взаимодействиях в системе Yb_2Te_3 – PbTe (где Yb — обобщённое обозначение для элемента, рассматриваемого в рамках данной работы) в доступной литературе полностью отсутствуют.

Основной целью исследования является изучение характера взаимодействия бинарных компонентов в системе Yb_2Te_3 – PbTe и построение соответствующей диаграммы состояния.

Впервые с использованием комплекса физико-химических методов анализа — дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), микроструктурного анализа (МСА), а также определения микротвёрдости и плотности — было проведено всестороннее исследование системы Yb_2Te_3 – PbTe во всём возможном концентрационном интервале. На основе полученных экспериментальных данных впервые была построена диаграмма состояния данной системы, которая отражает характер фазовых превращений и устойчивость образующихся соединений.

Результаты данного исследования представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, способствуя расширению знаний о теллуридных системах с участием редкоземельных и p-элементов.

1) Экспериментальная часть.

Образцы системы Yb_2Te_3 – PbTe весом 6 г. синтезированы непосредственно сплавлением исходных элементов Yb металлический содержанием примесей не более 0,15%, Te с чистотой 99,999% и свинец марки ВЗ откачанных до остаточного давления 10^{-3} Па кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания.

Сплавы с содержанием 0-50 мол% PbTe нагревали до 900°C выдерживали 4 часа, затем поднимали температуру до 1200°C с последующей выдержкой в течении 2-ух часов. Сплавы, содержащие > 50 мол% PbTe , нагревали до 750°C , затем до 1200°C с выдержкой в течение 4-ех часов и медленно охлаждали двухчасовой выдержкой при 900°C и 750°C .

Выдержка при нагревании и охлаждении необходимы предотвращения растрескивания ампул вследствие расширения сплавов. Для достижения равновесия в системе Yb_2Te_3 – PbTe все образцы были поставлены на гомогенизирующий отжиг в течение 550 часов при 600°C – 650°C . Достижение равновесного состояния сплавов контролировали методами микроструктурного и рентгенофазового анализа и определением микротвердости.

2) Результаты и их обсуждение.

На основании результатов физико-химического анализа впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$ тройной системы Yb--Pb--Te . (рис. 1).

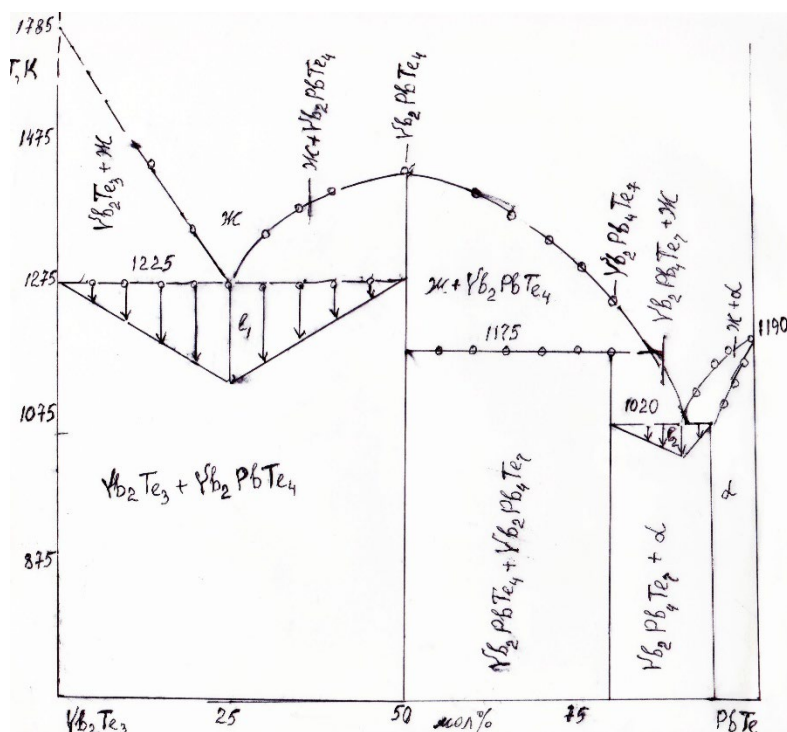
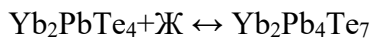


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$

Из рис. 1 видно, что диаграмма состояния системы $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$ составлена из двух сравнительно простых диаграмм, первая из них диаграмма состояния системы $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--Yb}_2\text{PbTe}_4$ является эвтектической, во второй $\text{Yb}_2\text{PbTe}_4\text{--PbTe}$ компоненты образуют перитектическое соединение и ограниченные твердые растворы на основе PbTe . В системе $\text{Yb}_2\text{Te}_3 - \text{PbTe}$ образуется два химических соединения состава Yb_2PbTe_4 и $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и α твердые растворы на основе PbTe . Из них первое Yb_2PbTe_4 плавится 1385 К конгруэнтно, а второе $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ образуется по перитектической реакции: при 1175 К,



Рентгенографическим и микроструктурным методами установлено, что соединение Yb_2PbTe_4 имеет узкую область гомогенности, а твердые растворы на основе PbTe достигает до 6 мол% Yb_2Te_3 .

Ликвидус разреза состоит из четырех ветвей первичной кристаллизации. Часть ликвидуса в области концентрации 0-25 мол% PbTe соответствует первичному выделению исходного компонента Yb_2Te_3 , в интервале концентрации 25-80 мол% PbTe из жидкости выпадают первичные кристаллы соединения Yb_2PbTe_4 в интервале концентрации 80-90 мол% PbTe соответствует образованию перитектического соединения $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и наконец в области концентрации 90-100 мол% PbTe из жидкости выделяется α твердые растворы на основе PbTe .

На рентгенограмме сплавов состава $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$ и $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--}4\text{PbTe}$ зафиксированы некоторые новые линии, отсутствующие на рентгенограммах Yb_2Te_3 и PbTe и отличающийся линии рентгенограмм бинарных компонентов (Yb_2Te_3 , PbTe) межплоскостными расстояниями и интенсивностями линий (рис. 2).

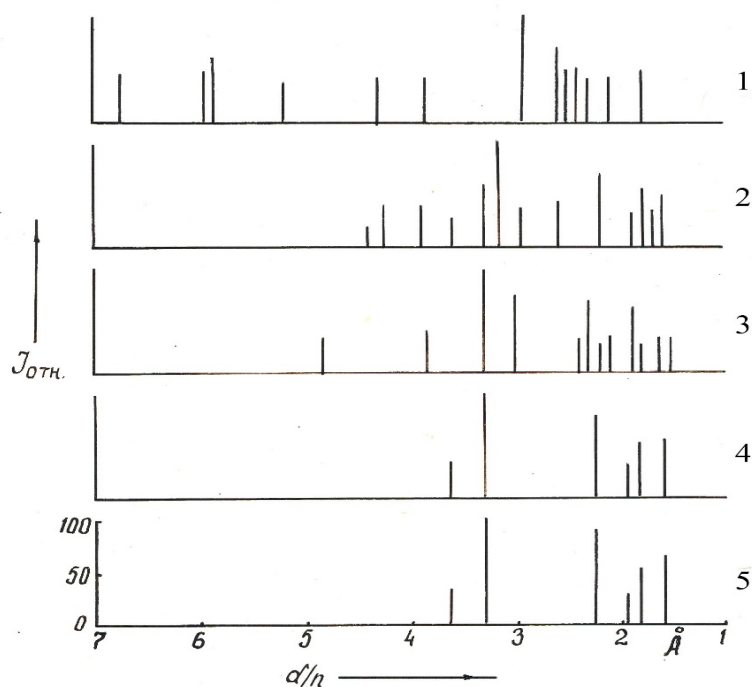


Рис. 2. Штрих диаграммы сплавов системы
1. Yb_2Te_3 ; 2. $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; 3. $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-4PbTe}$; 4. $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-5,6PbTe}$; 5. PbTe

Линии, зафиксированные на рентгенограммах $5\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $4\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $3\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $2\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-2YbTe}$; $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-3PbTe}$; а также дополнительно синтезированных образцов $2,5\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $1,5\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-3,5PbTe}$; $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-4,5PbTe}$; $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-5,3PbTe}$ соответствует линиям Yb_2Te_3 ; Yb_2PbTe_4 ; $\text{Vb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и PbTe как межплоскостным расстояниям, так и по интенсивностям. Линии рентгенограмм фаз $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-5,6PbTe}$ при 685-1035 К и PbTe идентичны.

Микроструктурные исследования и определение микротвердости сплавов составов $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-4PbTe}$; и $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-5,6PbTe}$ однофазны (рис. 3).

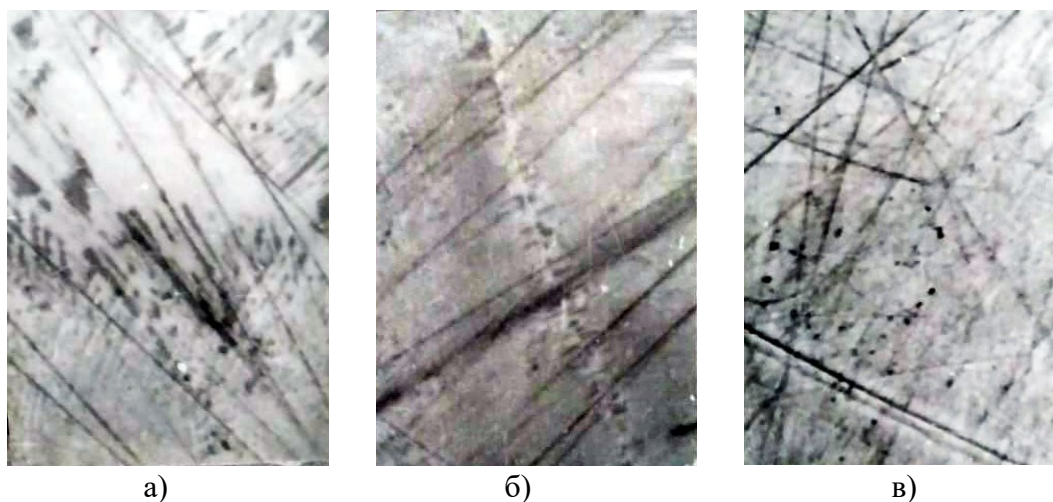


Рис. 3. Микроструктура сплавов (x200) а) $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$, б) $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-4PbTe}$, в) $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-5,6PbTe}$

Результаты определения микротвердости и плотности сплавов системы даны в табл. 1.

Таблица 1

Микротвердость и плотность сплавов системы Yb₂Te₃–PbTe

Yb ₂ Te ₃ –PbTe	H·10 ⁷ , Па				Плотность, г/см ³
	I	II	III	IV	d ₁
Yb ₂ Te ₃	300				7,43
5:1	305	200			7,51
4:1	305	220			7,63
3:1	305	220			7,77
2:1	300	220			7,82
1:1		225			8,75
1:2		225	75		8,71
1:3		225	75		8,64
1:4			75		8,82
1:5			75	40	8,3
PbTe				40	8,19

Из табл. 1 видно, что в системе существует четыре фазы различной микротвердости. Микротвердость $300 \cdot 10^7$ Па относится к Yb₂Te₃, $40 \cdot 10^7$ Па к PbTe, а $220 \cdot 10^7$ Па и $75 \cdot 10^7$ Па к Yb₂PbTe₄ и Yb₂Pb₄Te₇ соответственно. При повышении количества PbTe в составах Yb₂Te₃, Yb₂PbTe₄ и Yb₂Pb₄Te₇ микротвердость уменьшается, а плотность увеличивается.

Составы полученных соединений подтверждены химическим анализом, результаты которых даны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты химического анализа теллуру плюмбато в итербия

Соединение	Vb масс%		Pb масс%		Te масс%	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
Yb ₂ PbTe ₄	32,53	32,56	19,48	19,50	47,98	48,00
Yb ₂ Pb ₄ Te ₇	16,73	17,75	40,07	40,1	43,19	43,21

Теллуруплюмбатов итербия (Yb₂PbTe₄ и Yb₂Pb₄Te₇) при длительном хранении на воздухе не подвергаются изменению, во влажном воздухе и воде гидролизуются с выделением теллуристого водорода. Они реагируют с разбавленными и концентрированными кислотами HCl, HNO₃ и H₂SO₄, реакция с щелочами NaOH и KOH происходит сравнительно медленно. Yb₂PbTe₄ и Yb₂Pb₄Te₇ устойчивы по отношению к органическим растворителям: метиловому и этиловому спиртам, ацетону, бензолу, толуолу, при взаимодействии с F₂, Cl₂, J₂ в обычных условиях разлагаются и теллур окисляется до +6.

Измерение электрофизических свойств сплавов Yb₂PbTe₄, Yb₂PbTe₇ и Yb₂Te₃–5,6PbTe в температурном интервале 300–1200 К проведено компенсационным методом (рис. 4) [4–7].

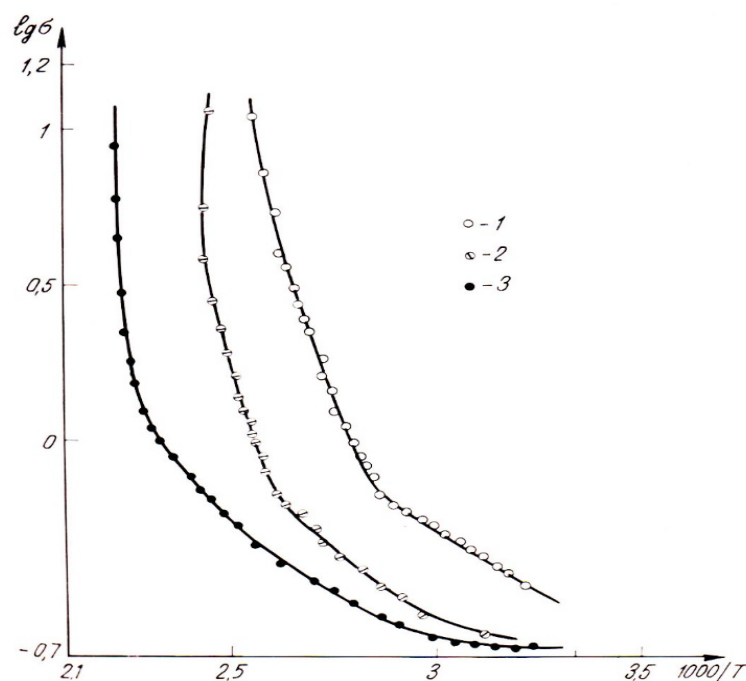


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности:
1. $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$; 2. $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--4PbTe}$; 3. $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--5,6PbTe}$

Электропроводность Yb_2PbTe_4 , $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--5,6PbTe}$ при повышении температуры изменяется как у полупроводников. Yb_2PbTe_4 является **n**, а $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--5,6PbTe}$ **p**-типом полупроводников. Ширины запрещенной зоны Yb_2PbTe_4 , $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--5,6PbTe}$ равны 0,47; 0,58 и 0,62 соответственно.

Выводы

Впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$ тройной системы Yb--Pb--Te . Установлено, что в разрезе $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$ образуются химические соединения составов Yb_2PbTe_4 и $\text{Yb}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и узкая область твердых растворов на основе PbTe . Полученные соединения обладают полупроводниковыми свойствами **n** и **p** типов и могут быть использованы в качестве термопереклюателей низкотемпературных электрических генераторов.

Литература

1. Валиев В.К., Гасанов К.С. Изучение характера взаимодействия в тройной системе Sm--Pb--Te по разрезу $\text{Sm}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$. Журнал Естественных Исслед.-й, 2022, Т. 7, № 1, с. 41–44.
2. Валиев В.К., Гасанов К.С. Физико-химическое исследование в тройной системе Nd--Pb--Te по разрезу $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$. Журнал Естественных Исслед.-й, 2023, Т. 8, № 2, с. 15–20.
3. Валиев В.К., Гасанов К.С. Физико-химическое исследование сплавов системы $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$. Журнал Естественных Исслед.-й, 2024, № 2, с. 18–23.
4. Валиев В.К., Аббасов И.И., Гусейнов Дж.И., Адыгезалова Х.А. Физико-химическое исследование сплавов системы $\text{Cd}_2\text{Te}_3\text{--PbTe}$. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 22–25 ноября 2018 г., г. Орёл.
5. Гусейнов Дж.И., Мургузов М.И., Исмаилов Ш.С. и др. Физика и Техника Полупроводников (ФТП), 2017, Т. 51.
6. Алиев Ф.Ф., Гасанов Г.А. Физика и Техника Полупроводников (ФТП), 2012, Т. 46, № 3, с. 313.
7. Равич Ю.И., Немов С.А. Физика и Техника Полупроводников (ФТП), 2002, Т. 36, № 3.