

Физико-химическое исследование сплавов системы PbTe – Dy₂Te₃

Physicochemical study of alloys of the PbTe – Dy₂Te₃ system

Валиев В.К.

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

Valiyev V.K.

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

Юсубов Ф.Ф.

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

Yusubov F.F.

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

Алиев И.С.

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

Aliyev I.S.

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

Аннотация

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

Ключевые слова: твердые растворы, микроструктура, диаграмма состояния, дифрактограмма, физико-химический анализ, электропроводность, термо-Э.Д.С.

Abstract

Using comprehensive physico-chemical analysis methods — differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD), and microstructural analysis — as well as measurements of microhardness and density, the nature of interactions in the PbTe–Dy₂Te₃ system was investigated and its phase diagram was constructed. The temperature dependence of electrical conductivity and thermoelectric power (Seebeck coefficient) of the system alloys was studied. It was established that the addition of Dy₂Te₃ to PbTe leads to the formation of solid solutions and alters certain physicochemical properties. Ternary compounds with the compositions Dy₂PbTe₄ and Dy₂Pb₄Te₇ are formed in the system.

Keywords: solid solutions, microstructure, phase diagram, diffraction pattern, physicochemical analysis, 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 олова и твердые растворы на их основе используются как материалы для р-ветви термоэлектрических охладителей. Халькогениды редкоземельных элементов и элементов IV В 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 гальваномагнитными свойствами [4,5]. Диаграмма состояния системы РЗЭ резко отличается по характеру плавления соединений, количеству фаз, шириной области гомогенности и полиморфизму.

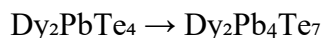
Исследование возможностей применения редкоземельных элементов для легирования термоэлектрических материалов в получение высокоэффективных термоэлектрических преобразователей дает возможность расширить рабочие диапазоны в сторону высоких температур [6]. Эта особенность может быть предпосылкой термоэлектрической добротности системы сплав PbTe–Dy₂Te₃

Экспериментальная часть

С целью изучения взаимодействия между PbTe и Dy₂Te₃ синтезировали 24 образца из элементов. В качестве исходных элементарных веществ использовали свинец марки СВ-000, теллур с чистотой 99,999%, диспрозий, содержание 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, выдерживали при этой температуре 4 ч, затем поднимали температуру до 1475 К с последующей выдержкой в течение 4 часов и медленно охлаждали до двух часовой выдержки при 1125 и 1025 К. Для достижения равновесия в системе PbTe–Dy₂Te₃ все образцы были подвергнуты гомогенизирующей отжиге в течение 500 часов при 875–925 К. Взаимодействие в системе PbTe–Dy₂Te₃ изучали методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости, определением плотности и их сопоставлением на основе построена диаграмма состояния. Электропроводность и коэффициент Холла измеряли при постоянном токе и постоянном магнитном поле электромагнита [7]. Термо ЭДС измеряли стационарным методом по методике изложенной в [8].

Результаты и их обсуждение

Микроструктурным анализом установлено, что в системе $\text{PbTe} - \text{Dy}_2\text{Te}_3$ сплавы состава от 0 до 5 мол % Dy_2Te_3 имеют структуру характерную для твердых фазы. При соотношении компонентов 4:1 и 1:1 образуются тройные соединения состава $\text{Dy}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и Dy_2PbTe_4 соответственно, что хорошо согласуется с ДТА. Dy_2PbTe_4 плавится конгруэнтно при 1130 К, а $\text{Dy}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ образуется по следующей перитектической реакции при 1175 К.



В сплавах с содержанием от 0–5 мол % Dy_2Te_3 значение микротвердости монотонно увеличивается от $40 \cdot 10^2$ до $70 \cdot 10^2$ Н/м². Значение плотности сплавов лежат в пределах значений для бинарных компонентов. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на рентгенофазовых совпадают с межплоскостными расстояниями и интенсивностями линий PbTe , вследствие чего в интервале 0–5 мол % не наблюдаются сдвиги дифракционных линий и тем самым происходит образование твердых растворов на основе PbTe . В рентгенограммах в интервале 0–5 мол.% не наблюдаются сдвиги дифракционных линий и только произошло образование твёрдых растворов на основе PbTe . Наблюдаемый рост решеточных параметров, хорошее согласование расчетного значения атомов Pb атомами Dy большего радиуса и соблюдение закона Вегарда позволяет говорить об образовании твердых растворов замещения на основе PbTe . Это подтверждается данными ДТА об образовании в системе $\text{PbTe} - \text{Dy}_2\text{Te}_3$ твердых растворов на основе PbTe . Значение плотности сплавов лежат в пределах значений для бинарных компонентов.

На основе результатов комплексного исследования ДТА и РФА, изменения микротвердости и плотности была построена диаграмма состояния системы $\text{PbTe} - \text{Dy}_2\text{Te}_3$ (рис. 1).

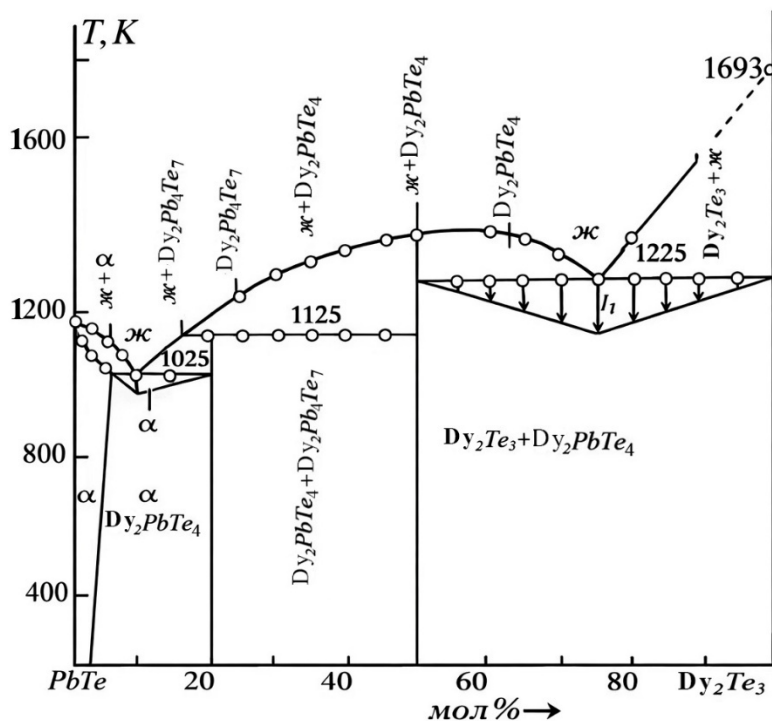


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe} - \text{Dy}_2\text{Te}_3$

Как видно из рис. 1, разрез PbTe–Dy₂Te₃ является квазибинарным сечением тройной системы Dy–Te–Pb. Диаграмма состояния системы PbTe–Dy₂Te₃ составлена из двух простых диаграмм, первая из них диаграмма состояния PbTe–Dy₂PbTe₄, компоненты образуют ограниченные твёрдые растворы на основе PbTe и перитектическое соединение, во второй Dy₂PbTe₄–Dy₂Te₃ которое является эвтектикой. В составе сплавов системы (PbTe)_{1-x}(Dy₂Te₃)_x на микрошлифах всех образцов, где содержание Dy₂Te₃ не более 5 мол.%, ясно наблюдается однородность и не отличается от микрошлифов PbTe. На микрошлифах образцов с соответствующим составом 6 и 10 мол.% хотя и в малом количестве наблюдается вторая неосновная фаза. Исследование зависимости микротвёрдости от плотности состава, также выявленного рентгенографическом и микроскопическим методами, показывает, что область растворения PbTe в Dy₂Te₃ при комнатной температуре не превышает 5 мол.%.

Таблица 1

Результаты ДТА, измерение микротвёрдости и плотности системы PbTe–Dy₂Te₃

Состав мол.%		Теоретические эффекты нагревания, К		Микротвёрдости 10 ⁷ н/м				Плотность 10 ³ г/м ³	
PbTe	Dy ₂ Te ₃			I фаза	II фаза	III фаза	IV фаза	эксп.	рентген.
100	0		1190	40				8,20	8,22
99	1	1155	1180	43				8,18	8,11
98	2	1145	1170	48				8,11	8,16
97	3	1115	1165	53				8,13	8,20
96	4	1050	1150	59				8,16	8,19
95	5	1025	1135	65				8,12	8,01
94	6	1025	1110	70				8,15	8,13
90	10	1025	1055	эвт.	эвт.			8,17	
85	15	1025	1125	эвт.	эвт.	эвт.		8,14	
80	20	1125	1225		187			8,15	8,13
75	25	1130	1335		188	246		8,08	
70	30	1125	1280		190	248		7,99	
65	35	1125	1310		192	248		7,95	
60	40	1125	1340		195	250		7,91	
55	45		1350		198	250		7,83	
50	50		1375			250		7,86	7,89
45	55	1225	1350			250	эвт.	7,73	
40	60	1225	1325			250	эвт.	7,65	
35	65	1225	1300			255	эвт.	7,43	
30	70	1225	1270			260	эвт.	7,54	
25	75	1225			эвт.	эвт.	306	7,39	
20	80	1225			эвт.	эвт.	307	7,51	
15	85	1225	1350		эвт.	эвт.	308	7,42	
10	90	1225			эвт.	эвт.	308	7,35	
5	95	1225					308	7,46	
	100	1165					310	7,42	

На термограммах системы сплавов $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Dy}_2\text{Te}_3)_x$ кроме теплового эффекта, соответствующего плавлению, не наблюдаются другие тепловые эффекты. На кривых нагрева и охлаждения получаются острые пики, соответствующие плавлению и затвердеванию. Это позволяет утверждать, что в процессе этого синтеза образуются конгруэнтно плавящиеся сплавы. В бинарном соединении SnS частичная замена атомов Pb на атомы Dy способствует снижению температуры плавления. При частичной замене атомов Pb на атомы Dy снижение температуры плавления исследуемых сплавов в бинарном соединении PbTe показывает, что РЗМ в этих кристаллах выступает в роли смягчителей.

Для твердых растворов системы $\text{PbTe}-\text{Dy}_2\text{Te}_3$ изучены температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС в области температур 300–850 К. На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-ЭДС. Исследование температурной зависимости электропроводности проводили на образцах 1, 3, 5 мол.% Dy_2Te_3 .

Как видно из рис. 2, электропроводность при 300 К с увеличением содержания Dy_2Te_3 в твердом растворе до 1 мол.% увеличивается, а с дальнейшим увеличением Dy_2Te_3 в составе электропроводность уменьшается.

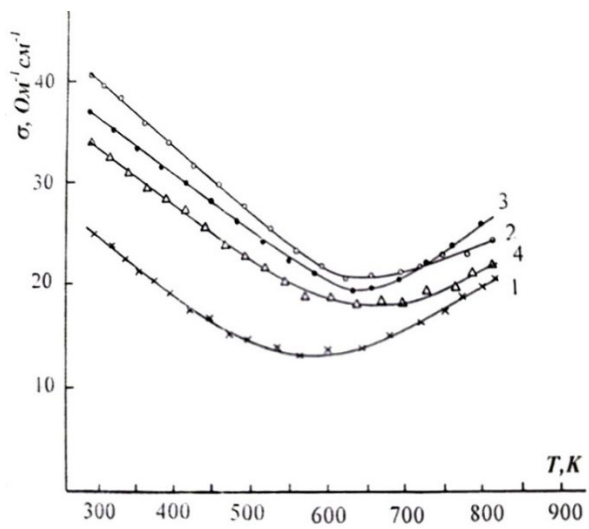


Рис 2. Температурная зависимость электропроводности твердых растворов $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Dy}_2\text{Te}_3)_x$
 1. PbTe; 2. 1% Dy_2Te_3 ; 3. 3% Dy_2Te_3 ; 4. 5% Dy_2Te_3

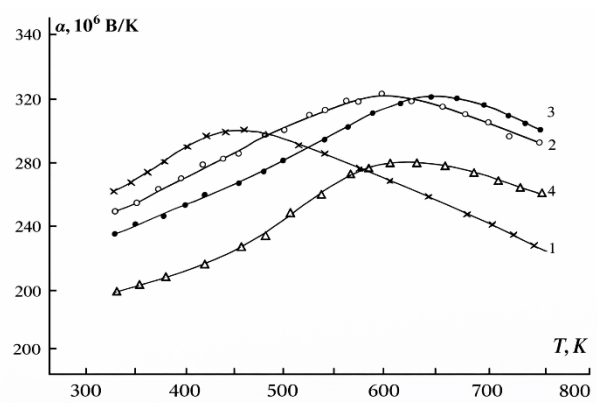


Рис 3. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС твердых растворов $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Dy}_2\text{Te}_3)_x$
 1. PbTe; 2. 1% Dy_2Te_3 ; 3. 3% Dy_2Te_3 ; 4. 5% Dy_2Te_3

В сплавах $\text{PbTe-Dy}_2\text{Te}_3$, где содержание второго компонента меньше 1 мол.%, происходит интенсивный процесс заполнения дефектных мест, присущих PbTe , и предполагается увеличение подвижности и снижение концентрации носителей заряда. При повышении содержания Dy_2Te_3 на процесс заполнения вакансий накладывается процесс создания новых дефектов, присущих самому твердому раствору. Во второй области, где содержание второго компонента более 1 мол.%, процесс создания новых дефектов преобладает над процессом заполнения вакансий, что и обеспечивает увеличение концентрации носителей.

При низких температурах (от комнатной до 600–700К) значение электропроводности твердого раствора у всех исследованных образцов характерно и уменьшается, т.е. металлический характер проводимости, а с дальнейшим ростом температуры наблюдается полупроводниковый характер, и сопротивление, присущее PbTe , в области температур 650–750 К электропроводность достигает своего наименьшего значения. С дальнейшим ростом температуры электропроводность растёт и переходит в область собственной проводимости.

До температуры $T = 500$ К термо-ЭДС растёт почти линейно (рис. 3) и хорошо согласуется с теоретическими значениями, рассчитанными по формулам для вырожденных полупроводников в случае с одним носителем. С повышением температуры в области собственной проводимости обнаружено в базовом соединении PbTe , а также в его структурных аналогах. Причиной этому служит сложный характер зонной структуры этих соединений, состояние валентной зоны из двух близких зон и объясняется существованием легких и тяжелых дырок соответственно.

Выводы

Впервые проведено исследование системы $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ и построена её диаграмма состояния в тройной системе Dy-Pb-Te . Показано, что в данном разрезе формируются химические соединения Dy_2PbTe_4 и $\text{Dy}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$, а также наблюдается узкая область твёрдых растворов на основе PbTe . Эти соединения обладают полупроводниковыми свойствами n - и p -типов и представляют интерес для применения в термопереключателях 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 естественнонаучных исследований. 2022. №. 1. С. 41-44.
2. Валиев В.К., Гасанов К.С. Физико-химическое исследование сплавов системы $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ // Журнал естественнонаучных исследований. 2024. №. 2. С. 18-23.
3. 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 естественнонаучных исследований. 2023. №. 2. С. 15-20.
4. Валиев В.К., Гасанов К.С., Алиев И.С., Юсубов Ф.Ф. Разрез $\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ системы Yb-Pb-Te // Журнал естественнонаучных исследований. 2025. №. 3. С. 30-35.
5. Абрикосов Х.Х., Чепелёва Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI . Наука, М. (1975) 210 с.
6. Проновьева Л.В., Равич Ю.И., Пшеная-Северин Д.А., Константинов П.П., Жаболдин А.А. ФТП 44, 742 (2010). Равич Ю.И., Немов С.А. ФТП 36, 3 (2002).
7. Алиев Ф.Ф., Гасанов Г.А. // ФТП, 2012, т.46, №3, с.313. Гусейнов Дж.И., Меджидов М.И., Испайлов И.С. и др. // ФТП, 2017, т.51, с.161.
8. Larson P., Mahanti S.D., Speerouch S., Kanatzidis M. // Phys. Rev. B, 1999, Vol. 59, No. 24, p.15660. Смоленский Г.А., Боярченков М.А., Лисовский Ф.В., Раев В.К. Микроэлектроника, 1972, т.1, с.26.
9. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . Наука, М. (1968).