

УДК 541.123.6:546.65'87'24

ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ YbTe-PbTe-Bi₂Te₃¹Алиев З.С., ²Расулова К.Д., ¹Имамалиева С.З., ¹Бабанлы М.Б.¹Институт Катализа и Неорганической Химии, НАН Азербайджана, Баку,
e-mail: babanly_mb@rambler.ru;²Бакинский Государственный Университет, Баку

Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе YbTe-PbTe-Bi₂Te₃. Построены ее проекция поверхности ликвидуса и изотермические сечения при 900, 1000 и 1100К. Указанные в литературе тройные соединения YbPbTe₂, YbBi₂Te₄ и YbBi₄Te₇ не подтверждены. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из пяти полей, отвечающих первичной кристаллизации твердых растворов на основе исходных бинарных соединений, а также тройных соединений PbBi₂Te₄ и PbBi₄Te₇.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, теллурид иттербия, теллуриды свинца-висмута, твердые растворы, система Yb-Pb-Bi-Te

LIQUIDUS SURFACE OF YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ SYSTEM¹Aliev Z.S., ²Rasulova K.D., ¹Imamaliev S.Z., ¹Babanly M.B.¹Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of ANAS, Baku, babanly_mb@rambler.ru;²Baku State University, Baku

By DTA and XRD methods the phase equilibria in the YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ are studied. The projection of the liquidus surface of the system as well as isothermal sections at 900, 1000 and 1100 K of the phase diagram is constructed. The existence of the ternary compounds including YbPbTe₂, YbBi₂Te₄ and YbBi₄Te₇, reported earlier were not confirmed. Liquidus surface of the system YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ consists of five fields of the primary crystallization of solid solutions based on initial binary compounds and also PbBi₂Te₄ and PbBi₄Te₇.

Keywords: phase diagram, liquidus surface, ytterbium telluride, tellurides lead-bismuth, solid solutions, Yb-Pb-Bi-Te system

Теллуриды тяжелых р²- и р³- элементов, а также многокомпонентные фазы на основе являются перспективными материалами разработки термоэлектрических преобразователей энергии, топологических изоляторов и т.д. [4, 9, 10].

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 систем, содержащих теллуриды некоторых р²-, р³-элементов и РЗЭ. В [6, 7] представлены результаты исследования квазитройных систем YbTe-SnTe-Bi₂Te₃ и YbTe-Sb₂Te₃-Bi₂Te₃.

В данной работе построена поверхность ликвидуса и изотермические сечения фазовой диаграммы при 900, 1000 и 1100 К квазитройной системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ (А).

Ранее нами были изучены политепические разрезы YbTe-PbBi₄Te₇ и YbTe-PbBi₂Te₄ [3] и изотермические разрезы при 300 и 800 К [2] этой системы. Указанные в литературе тройные соединения YbPbTe₂, YbBi₂Te₄ и YbBi₄Te₇ не подтверждены. Установлено [3], что первый разрез частично квазибинарный и имеет фазовую диаграмму эвтектического типа. Второй неквазибинарный из-за инконгруэнтного характера плавления соединения PbBi₂Te₄, но стабилен ниже солидуса. Согласно [2] в системе

А образуются широкие области твердых растворов на основе PbTe и Bi₂Te₃. Теллурид иттербия находится в коннодной связи с этими фазами, а также тройными тетрадимитоподобными соединениями боковой системы PbTe-Bi₂Te₃.

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) с периодами: $a = 6,366 \text{ \AA}$, $Z = 4$ и $a = 6,4603 \text{ \AA}$, $Z = 4$, а Bi₂Te₃ кристаллизуется в структуре типа тетрадимита (Пр.гр.): $a = 4,38$; $c = 30,4 \text{ \AA}$ [8].

Боковые квазибинарные составляющие системы А изучены в ряде работ. Согласно компилятивной фазовой диаграмме, построенной в [5], ранее известные соединения PbBi₂Te₄ и PbBi₄Te₇ плавятся при 856 К инконгруэнтно и 858 К конгруэнтно соответственно. Помимо этих в [5] выявлены новые тройные соединения Pb₂Bi₆Te₁₁, PbBi₆Te₁₀ и PbBi₈Te₁₃ с тетрадимитоподобной слоистой структурой. Эти соединения отмечены в субсолидусной области фазовой диаграммы PbTe-Bi₂Te₃, однако установить характер их плавления точно не удалось.

Боковая система YbTe-Bi₂Te₃ имеет фазовую диаграмму эвтектического типа [7], а YbTe-PbTe характеризуется образованием непрерывного ряда высокотемпературных

твердых растворов, претерпевающих бинадальный распад при ~ 1050 К [3].

Материалы и методы исследования

Для синтеза соединений и сплавов были использованы простые вещества следующих марок: свинец - С-000, висмут - ОСЧ-11-4, иттербий - Итб-1, теллур - ТВ-3.

Для изучения фазовых равновесий в системе А вначале были синтезированы исходные бинарные соединения. Соединения PbTe, Bi₂Te₃ получали сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных (~ 10⁻² Па) кварцевых ампулах при температурах на ~ 50 К выше температуры плавления с последующей выдержкой при 800 К в течение 10 ч. и медленным охлаждением. Учитывая взаимодействие иттербия с кварцем, соединения YbTe синтезировали в ниобиевой ампуле, а сплавы системы А - в графитированных кварцевых ампулах в условиях вакуума.

Синтез YbTe проводили взаимодействием тщательно перемешанной смеси порошкообразных Yb и Te. Сначала ампулу выдерживали при 800 К в течение 1 ч., затем температуру медленно поднимали до 1300 К и выдерживали в течение ~ 10 ч. После завершения реакции температуру печи уменьшали до ~ 800 К, при которой образец выдерживали еще в течение 100 ч. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы А получали взаимодействием синтезированных бинарных соединений в различных соотношениях в условиях вакуума. Сначала печь в течение 5-6 ч. нагревали до 1300 К, при которой ампулы с расплавленными (или частично расплавленными) реакционными смесями выдерживали в течение 2-3 ч., а затем медленно охлаждали и подвергали длительному (~ 1000 ч.) отжигу при 800 К.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker).

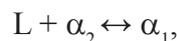
Результаты исследования и их обсуждение

Совместная обработка совокупности полученных данных всех изученных сплавов с учетом Т-х диаграмм боковых квазибинарных систем [1, 5, 6], политермических YbTe-PbBi₂Te₇(PbBi₄Te₄) [3] и изотермических разрезов при 300 и 800 К [2] позволила построить полную Т-х-у диаграмму системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃.

Проекция поверхности ликвидуса. На рис. 1 представлена проекция поверхности ликвидуса системы А. Изотермы выше 1400 К проведены экстраполяцией (пунктиры). Как видно, поверхность ликвидуса состоит из 5 полей первичной кристаллизации, относящихся к α₁- (ниже ~ 1050 К - α₁, α₂) и β-твердым растворам (α₁^β, α₂^β и β-твердые растворы на основе PbTe, YbTe и Bi₂Te₃, соответственно) также тройным соединениям PbBi₂Te₄ и PbBi₄Te₇. Наибольшую протяженность имеет поле первичной кристаллизации α-твердых растворов (ниже ~ 1050 К α₂-фаза) как наиболее тугоплавкой фазы данной системы.

При ~ 1050 К и выше из расплава первично кристаллизуются непрерывные α-твердые растворы вдоль боковой системы YbTe-PbTe (рис. 1). При понижении температуры происходит бинадальный распад α-твердых растворов этой системы на α₁, α₂-фазы на основе PbTe и YbTe соответственно [1]. На поверхности ликвидуса системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ это выражается появлением перитектической кривой КУ.

Точка К отражает момент совпадения температуры критической точки распада α → α₁ + α₂ с температурой ликвидуса и является исходной точкой для перитектической кривой КУ с моновариантным равновесием



которая разграничивает поля первичной кристаллизации α₁- и α₂-фаз.

Типы и координаты всех неинвариантных равновесий системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃, включая граничные квазибинарные, приведены в табл. 1, а типы и температурные интервалы моновариантных равновесий - в табл. 2.

Поверхности ликвидуса других фаз попарно разграничены перитектическим (pU) и эвтектическими кривыми UE₁, e₁E₁, E₁e₄E₂, e₂E₂ и e₃E₂ (рис. 1, табл. 2).

Точки соприкосновения трех полей отвечают неинвариантным четырехфазным переходному (U) и эвтектическим (E₁ и E₂) равновесиям (рис. 1, табл. 1).

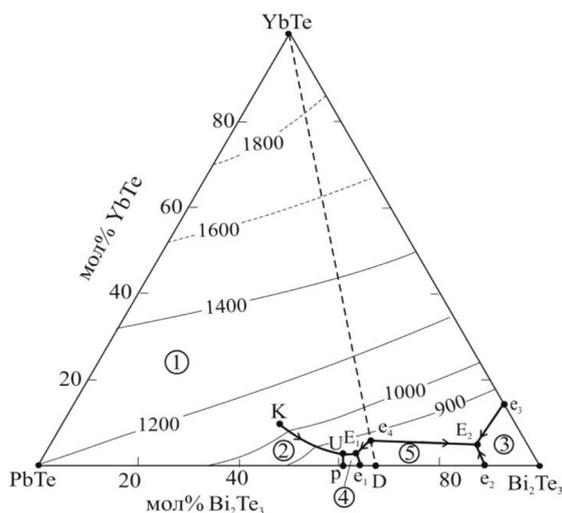


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃

Изотермические сечения при 1100 К (рис. 2), 1000 К (рис. 3) и 900 К (рис. 4). Данные изотермические сечения построены нами с использованием проекции Т-х-у диаграммы, описанных выше ее политермических сечений и имеющих данные по граничным квазибинарным системам.

Как видно из рис. 2, при 1100 К жидкая фаза (L) находится в двухфазном равновесии с α -твердыми растворами, область гомоген-

ности которых расположена вдоль стороны PbTe-YbTe данного концентрационного треугольника в виде непрерывной узкой полосы.

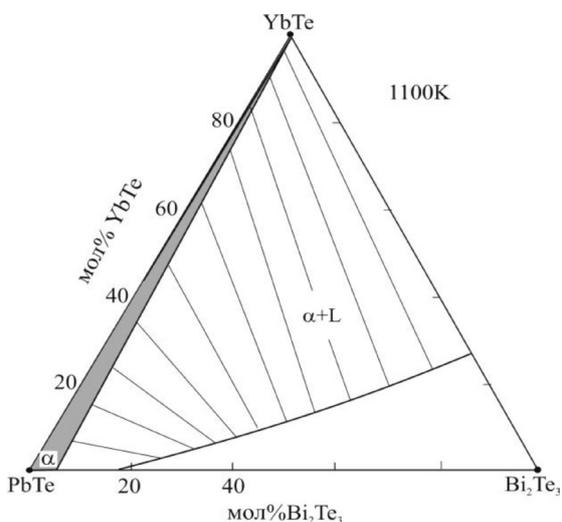


Рис. 2. Изотермическое сечения фазовой диаграммы при 1100 К системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃

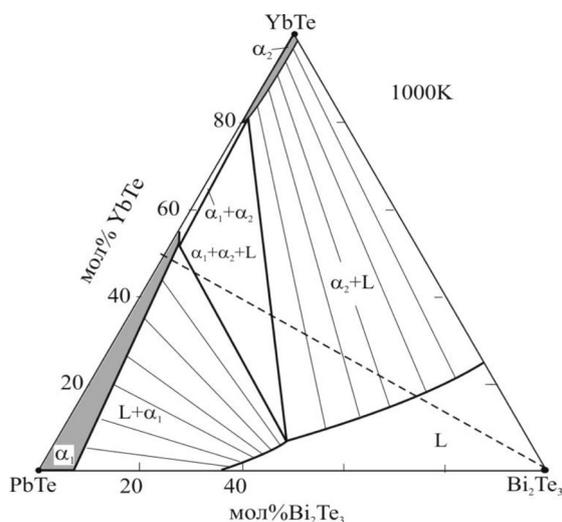


Рис. 3. Изотермическое сечения фазовой диаграммы при 1000 К системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃

Таблица 1

Нонвариантные равновесия в системе YbTe-PbTe-Bi₂Te₃

Точка на рис. 1	Равновесие	Состав, мол%		T, К
		YbTe	Bi ₂ Te ₃	
D	L ↔ PbBi ₄ Te ₇	–	66,7	860
P	L + α_2 ↔ PbBi ₂ Te ₄	–	61	856
e ₁	L ↔ PbBi ₂ Te ₄ + PbBi ₄ Te ₇	–	64	850
e ₂	L ↔ β + PbBi ₄ Te ₇	–	90	848
e ₃	L ↔ α_2 + β	15	85	850
e ₄	L ↔ α_2 + PbBi ₄ Te ₇	6	63	855
U	L + α_1 ↔ α_2 + PbBi ₂ Te ₄	3	60	853
E ₁	L ↔ α_2 + PbBi ₂ Te ₄ + PbBi ₄ Te ₇	3	63	845
E ₂	L ↔ α_2 + β + PbBi ₄ Te ₇	5	86	840

Таблица 2

Моновариантные равновесия в системе YbTe-PbTe-Bi₂Te₃

Кривая на рис. 1	Равновесие	Температурный интервал, К
KU	L + α_2 ↔ α_1	1050–853
pU	L + α_1 ↔ PbBi ₂ Te ₄	856–853
UE ₁	L ↔ α_2 + PbBi ₂ Te ₄	853–845
e ₁ E ₁	L ↔ PbBi ₂ Te ₄ + PbBi ₄ Te ₇	850–845
E ₁ e ₄ E ₂	L ↔ α_2 + PbBi ₄ Te ₇	845–855–840
e ₃ E ₂	L ↔ β + PbBi ₄ Te ₇	848–840
e ₃ E ₂	L ↔ α_2 + β	850–840

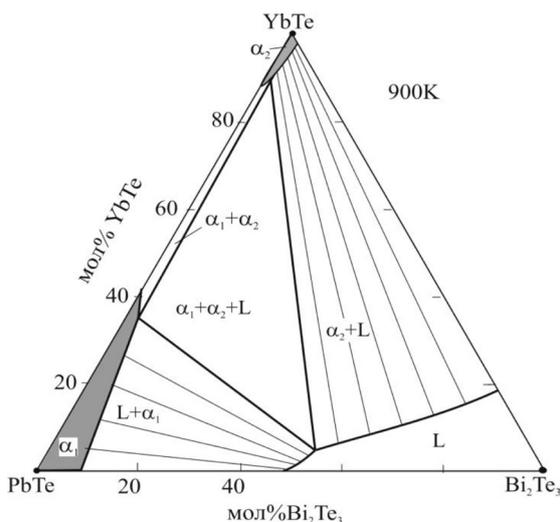


Рис. 4. Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 900 К системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃

Изотермическое сечение при 1000 К имеет более сложную картину фазовых равновесий (рис. 3). Это сечение находится ниже критической точки распада $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ (~ 1050 К). Область гомогенности α_1 -фазы на основе PbTe вдоль боковой системы PbTe-YbTe достигает 55 мол %, а α_2 -фазы на основе YbTe ~ 20 мол %.

Жидкая фаза находится в равновесии с α_1 и α_2 -фазами (области $L + \alpha_1$ и $L + \alpha_2$). Между α_1 и α_2 -фазами имеется узкая двухфазная область $\alpha_1 + \alpha_2$. Указанные двухфазные области разграничены элементарным треугольником, отражающим трехфазное равновесие $\alpha_1 + \alpha_2 + L$ (рис. 3).

Изотермическое сечение при 900 К (рис. 4) имеет качественно аналогичную картину фазовых равновесий и отлича-

ется от рис. 3 только протяженностью различных фазовых областей.

Приеденные, а также другие изотермические сечения, которые нетрудно построить на основе полученных экспериментальных данных могут быть использованы для выбора составов раствор-расплавов при выращивании кристаллов фаз в системе YbTe-PbTe-Bi₂Te₃.

Список литературы

1. Ибадова Г.И., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе PbTe-YbTe // Хим. Проблемы. – 2013. – С. 172–175.
2. Расулова К.Д., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Диаграммы твердофазных равновесий системы YbTe-PbTe-Bi₂Te₃ при 300 и 800 К // Хим. Проблемы. – 2013. – № 3. – С. 288–294.
3. Расулова К.Д., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системах YbTe-PbBi₄Te₇ и YbTe-PbBi₂Te₄ // Хим.Проблемы. – 2013. – № 2. – С. 190–193.
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 3–21.
5. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах Ge(Sn, Pb)Te-Bi₂Te₃. // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 530–540.
6. Aliev Z.S., Ibadova G.I., Tedenac J.-C. Babanly M.B. Study of the YbTe-SnTe-Sb₂Te₃ quasi-ternary system // J. All. Comp. – 2014. – Vol. 602. – P. 248–254.
7. Aliev Z.S., Rasulova K.D., Amiraslanov I.R., Tedenac J.-C., Babanly M.B. Phase diagram of the YbTe-Sb₂Te₃-Bi₂Te₃ quasi-ternary system // J. All. Comp. 2014. – Vol. 589. – P. 399–404.
8. Binary alloy phase diagrams, Ed. T.B. Massalski, Second edition. ASM International, Materials park, Ohio, 1990. – 3875 p.
9. Niesner D., Otto S., Hermann V., Fauster Th et.al. Bulk and surface electron dynamics in a p-type topological insulator SnSb₂Te₄ // Phys.Rev. B. – 2014. – Vol. 89. – P. 081404-081404-5.
10. Politano A., Caputo M., Nappini S. et al. Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – P. 21517–21522.