

УДК 541.123.6:546.65'87'24

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТелЛУРИДА ИТТЕРБИЯ С ТРОЙНЫМИ
ФАЗАМИ СИСТЕМЫ SnTe-Bi₂Te₃****К.Д.РАСУЛОВА, З.С.АЛИЕВ, У.А.КУЛИЕВА, М.Б.БАБАНЛЫ***Бакинский Государственный Университет**Babanly_mb@rambler.ru*

Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия по политермическим сечениям YbTe-0,5SnBi₂Te₄, YbTe-0,33SnBi₄Te₇ и YbTe-0,25SnBi₆Te₁₀ четверной системы Yb-Sn-Bi-Te. Установлено, что все три системы являются неквазибинарными из-за инконгруэнтного характера плавления исходных тройных соединений, но стабильны ниже солидуса. В изученных системах новые промежуточные фазы не образуются, взаимная растворимость компонентов при комнатной температуре не превышает 2 моль %.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, теллурид иттербия, теллуриды олова-висмута, тетрадимитоподобная структура, система Yb-Sn-Bi-Te

Тетрадимитоподобные тройные соединения системы SnTe-Bi₂Te₃ (SnBi₂Te₄, SnBi₄Te₇, SnBi₆Te₁₀) привлекают внимание исследователей в связи с их перспективными термоэлектрическими свойствами, особенно в связи с развитием направления по поиску новых термоэлектрических материалов на основе халькогенидов со сложными кристаллическими решетками [1-4]. С другой стороны, недавно установлено, что теллуриды элементов подгруппы германия с висмутом также являются трехмерными топологическими изоляторами и перспективны для использования в квантовых компьютерах и спинтронике [5,6].

Поиск и разработка методов направленного синтеза и выращивания монокристаллов новых многокомпонентных фаз на основе указанных соединений требует детального исследования фазовых равновесий в соответствующих системах. Учитывая это, мы предприняли комплексное физико-химическое исследование четверной системы Yb-Sn-Bi-Te по концентрационной плоскости YbTe-SnTe-Bi₂Te₃.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий по политермическим разрезам YbTe-0,5SnBi₂Te₄, YbTe-0,33SnBi₄Te₇ и YbTe-0,25SnBi₆Te₁₀. Коэффициенты перед формулами

тройных соединений использованы для соответствия состава по данным разрезам концентрационной плоскости $\text{YbTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ без пересчета.

Исходные соединения вышеуказанных политермических разрезов изучены подробно. Теллурид иттербия плавится конгруэнтно при $\sim 2000\text{K}$ и имеет кубическую структуру типа NaCl (Пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) с периодом: $a=6,366\text{\AA}$ [7]. Тройные соединения SnBi_2Te_4 , SnBi_4Te_7 и $\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$ плавятся инконгруэнтно при 875, 865 и 860 K, соответственно. Параметры их тетрадимитоподобной гексагональной решетки (Пр.гр. $\text{R}\bar{3}\text{m}$) равны $a=4,414$; $c=41,56\text{\AA}$ (SnBi_2Te_4) и $a=4,397$; $c=41,49\text{\AA}$ (SnBi_4Te_7) и $a=4,390$; $c=102,47$ ($\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$) [3, 4].

Эксперименты и их результаты

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

Соединения SnBi_2Te_4 , SnBi_4Te_7 и $\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$ получали сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных ($\sim 10^{-2}\text{Па}$) кварцевых ампулах при 1000-1100K с последующим медленным охлаждением до температуры на 30-50K ниже перитектической точки разложения соответствующего соединения и отжигом в течение 500ч. Учитывая взаимодействие иттербия с кварцем, соединение YbTe и сплавы исследуемых систем синтезировали в графитизированных кварцевых ампулах в условиях вакуума.

Синтез YbTe проводили взаимодействием элементарных компонентов при температуре 1200K в течение 10-12ч. После завершения реакции температуру печи уменьшали до $\sim 800\text{K}$, 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 1300K, при которой ампулу с расплавленной (или частично расплавленной) реакционной смесью выдерживали в течение 2ч., а затем медленно охлаждали и подвергали длительному ($\sim 1000\text{ч.}$) отжигу при 800K.

Отожженные сплавы были исследованы методами дифференциально-термического и рентгенфазового анализов. ДТА проводили на приборах НТР-74 и Термоскан-2 в интервале температур от комнатной до 1300K, а РФА – на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (CuK_α -излучение).

Сопоставление порошковых дифрактограмм сплавов исследуемых систем и чистых исходных соединений показало, что первые состоят из совокупности линий отражения исходных по каждому разрезу

соединений. Новые дифракционные линии, а также заметные смещения линий отражения исходных компонентов не наблюдались (рис.1). На рис.1 в качестве примера представлены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов одной из систем. Таким образом, по данным РФА разрезы $\text{YbTe-0,5SnBi}_2\text{Te}_4$, $\text{YbTe-0,33SnBi}_4\text{Te}_7$ и $\text{YbTe-0,25SnBi}_6\text{Te}_{10}$ являются стабильными коннодами концентрационной плоскости $\text{YbTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$.

Результаты ДТА в сочетании с результатами РФА позволили построить Т-х фазовые диаграммы исследуемых систем (рис.2). Часть кривой ликвидуса α_1 -фазы на основе YbTe построена экстраполяцией к точке плавления чистого YbTe .

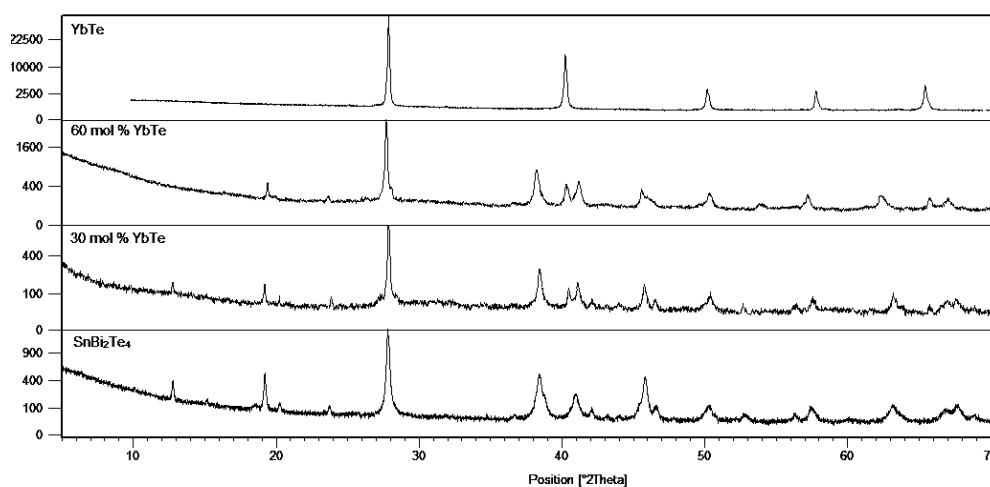


Рис.1. Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы $\text{YbTe-0,5SnBi}_2\text{Te}_4$.

При интерпретации экспериментальных данных нами были использованы фазовые диаграммы граничных квазибинарных систем [4, 8, 9]. Как видно из рис.2., все эти политермические разрезы неквазибинарны, но стабильны ниже солидуса.

В системе $\text{YbTe-0,5SnBi}_2\text{Te}_4$ (рис.2,а) ликвидус состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кристаллизации α_1 - и α_2 -фаз на основе YbTe и SnTe , соответственно. Вторая ветвь возникает в связи с распадом высокотемпературных твердых растворов системы SnTe-YbTe при $<1000\text{K}$ [9]. Термические эффекты ниже солидуса отвечают вторичной кристаллизации α_2 -фазы по моновариантной перитектической реакции $L+\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$. В результате этой реакции в системе формируется трехфазное поле $L+\alpha_1+\alpha_2$. На фазовой диаграмме, согласно общим правилам построения неквазибинарных разрезов, должна найти свое отражение также трехфазная область $L+\alpha_1 \leftrightarrow \text{SnBi}_2\text{Te}_4$, которая, по-видимому, вырождена вблизи точки перитектики соединения SnBi_2Te_4 (рис.2а).

Горизонталь при 870К отвечает неинвариантному переходному равновесию $L+\alpha_2 \leftrightarrow \alpha_1 + \text{SnBi}_2\text{Te}_4$.

Разрез $\text{YbTe}-0,33\text{SnBi}_4\text{Te}_7$ (рис.2б). Ликвидус практически полностью охвачен кривой первичной кристаллизации α -фазы на основе YbTe . Ожидаемые кривые ликвидуса твердых растворов на основе SnTe ($T < 1000\text{K}$) и SnBi_2Te_4 экспериментально не обнаружены. По-видимому, они вырождены вблизи ординаты SnBi_4Te_7 . Термические эффекты при температурах ~ 868 и 860K отвечают моновариантному перитектическому ($L+\alpha \leftrightarrow \text{SnBi}_2\text{Te}_4$) и неинвариантному переходному ($L+\text{SnBi}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow L+\text{SnBi}_4\text{Te}_7$) равновесиям соответственно. В результате последней реакции в субсолидусе формируется двухфазная область $\alpha_2+\text{SnBi}_4\text{Te}_7$, что соответствует данным РФА.

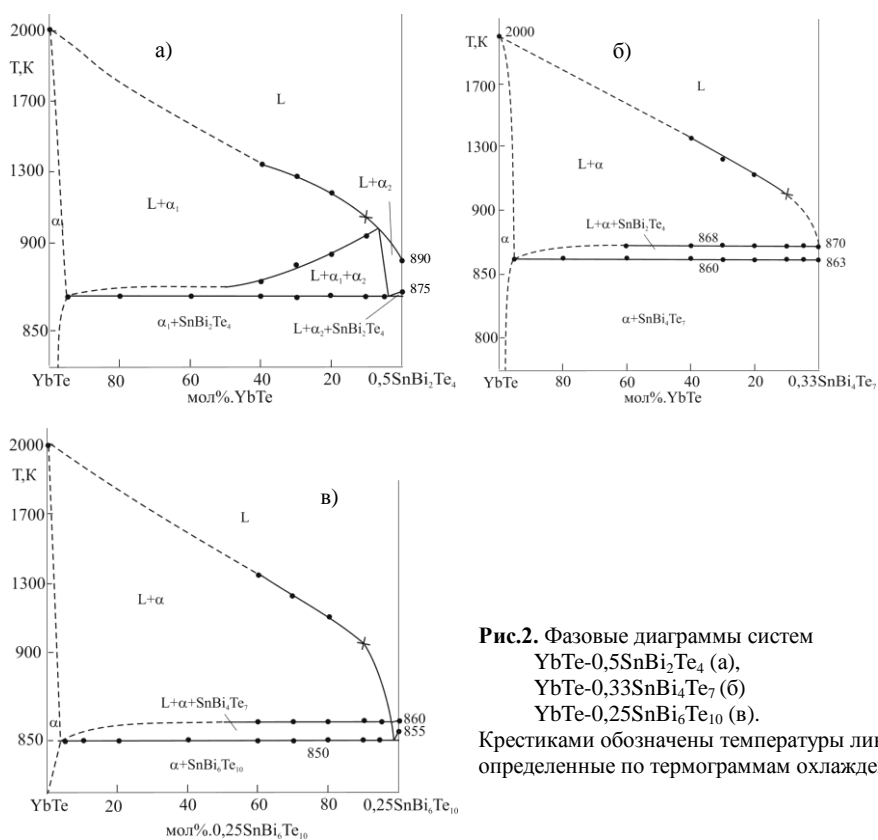


Рис.2. Фазовые диаграммы систем $\text{YbTe}-0,5\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ (а), $\text{YbTe}-0,33\text{SnBi}_4\text{Te}_7$ (б) $\text{YbTe}-0,25\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$ (в). Крестиками обозначены температуры ликвидуса, определенные по термограммам охлаждения.

Разрез YbTe-0,25SnBi₆Te₁₀ (рис. 2в) аналогичен предыдущему (рис. 2б). После первичной кристаллизации α -твердых растворов на основе YbTe кристаллизация продолжается по моновариантной перитектической реакции $L+\alpha\leftrightarrow\text{SnBi}_4\text{Te}_7$ и завершается невариантной реакцией $L+\text{SnBi}_4\text{Te}_7\leftrightarrow\alpha+\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$ при 850К.

Построением треугольника Таммана оценена растворимость на основе YbTe в изученных системах, которая при температуре эвтектики не превышает ~5 моль %.

В заключении отметим, что неквазибинарность изученных разрезов системы YbTe-SnTe-Bi₂Te₃ обусловлена не только перитектическим характером образования исходных тройных соединений, но и тем, что состав высокотемпературных твердых растворов на основе YbTe значительно отклоняется от T-x плоскости этих разрезов [9]. Для определения положения коннод L- α в концентрационном треугольнике YbTe-SnTe-Bi₂Te₃ при различных температурах необходимо построить соответствующие изотермические сечения T-x-y фазовой диаграммы.

Работа выполнена при поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EIF-2011-1(3)-82/69/4-M-50

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
2. Kanatzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials // Semiconductors and Semimetals. / Ed. Terry M. Tritt San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p.51-98
3. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. М.:Наука, 1991, 368 с
4. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Кретова М.А., Авиллов Е.С., Земсков В.С. Рентгенографическое исследование смешанослойных соединений в квазибинарной системе SnTe-Bi₂Te₃. // Неорг.материалы, 2003, т.39, №3, с.305-311
5. Okamoto K., Kuroda K., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. Observation of a Highly Spin Polarized Topological Surface State in GeBi₂Te₄. // Phys.Rev.B. (American Phys.Soc.), 2012, v.86, p.195304-195308.
6. Ereemeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. 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).
7. Binary Alloy Phase Diagrams, Ed.T.B. Massalski, Second Edition. ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, 3875 p.
8. Алиев З.С., Расулова К.Д., Ибадова Г.И., Садыгов Ф.М. Фазовые равновесия в системе YbTe-Sb₂Te₃-Bi₂Te₃. / X Курнаковское совещание, Сб.статей, Самара, 2013, с.82-85
9. Ибадова Г.И., Алиев З.С., Вейсова С.М. Фазовые равновесия в системе SnTe-YbTe/ X Курнаковское совещание, Самара, Сб.статей, 2013, с.86-90

İTTERBİUM TELLURİDİN SnTe-Bi₂Te₃ SİSTEMİNİN ÜÇLÜ BİRLƏŞMƏLƏRİ İLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİ

K.D.RƏSULOVA, Z.S.ƏLİYEV, U.A.QULİYEVA, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

DTA və RFA üsulları ilə Yb-Sn-Bi-Te dördlü sistemi YbTe-0,5SnBi₂Te₄, YbTe-0,33SnBi₄Te₇ və YbTe-0,25SnBi₆Te₁₀ politermik kəsikləri üzrə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, üçlü birləşmələrin inkonqruyen əriməsilə əlaqədar olaraq hər üç kəsik qeyri-kvazibinardır, lakin solidusdan aşağıda stabildir. Komponentlərin otaq temperaturunda qarşılıqlı həllolması ~ 2 mol %-dən artıq deyil.

Açar sözlər: faza diaqramı, itterbium tellurid, qalay-bismut telluridləri, tetradimitə-bənzər quruluş, Yb-Sn-Bi-Te sistemi

INTERACTION OF YTTERBIUM TELLURIDE WITH TERNARY COMPOUNDS OF THE SnTe-Bi₂Te₃ SYSTEM

K.D.RASULOVA, Z.S.ALIYEV, U.A.GULIYEVA, M.B.BABANLY

SUMMARY

The phase equilibria in YbTe-0,5SnBi₂Te₄, YbTe-0,33SnBi₄Te₇ and YbTe-0,25SnBi₆Te₁₀ polythermal cuts of the Yb-Sn-Bi-Te quaternary system have been studied using DTA and XRD. It is established that all studied systems are nonquasibinary due to the incongruent melting of ternary compounds, but are stable below the solidus. Mutual solubility of the components does not exceed 2 mol.% at room temperature.

Key words: phase diagram, ytterbium telluride, tin-bismuth tellurides, tetradymitlike structure, the Yb-Sn-Bi-Te system

Поступила в редакцию: 27.09.13

Подписано к печати: 04.02.14