

**К ВОПРОСУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ
РЗЭ, ОЛОВА И СВИНЦА****О.М.АЛИЕВ, Е.А.БАХШАЛИЕВА, В.М.РАГИМОВА***Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана*

Методами физико-химического анализа впервые изучены фазовые равновесия в системах $SmTe-PbTe$ и $YbTe-PbTe$, построены их диаграмма состояния. Установлено образование в них соединения $LnPbTe_2$. $SmPbTe_2$ образуется по перитектической реакции при 1030 К, а $YbTbTe_2$ плавится конгруэнтно при 1350 К.

Исследования, проведенные рядом авторов [1–6] и нами, свидетельствуют, что халькогениды иттербия, европия и самария можно отнести к полупроводникам с зонным механизмом проводимости, т.е. как соединениями с преобладанием ковалентной составляющей химической связи, так и халькогениды свинца и олова.

Для халькогенидов элементов IV группы она образуется за счет взаимодействий наполовину заполненных р-орбиталей атомов металла и халькогена при локализации пары электронов между ними. В халькогенидах РЗЭ у металла образуются гибридные sd^2 -орбитали, по конфигурации похожие на р-орбитали, с помощью которых он взаимодействует с р-орбиталями атома халькогена.

В действительности реализуется промежуточный случай. При этом ковалентная составляющая по нашему мнению, обуславливает образование энергетических полос (зон), а ионная – увеличение координационного числа до оптимального, т.е. происходит перестройка структуры с координационным числом 3 структуры с координационным числом 6.

В этом случае взаимодействие р-орбиталей или sd^2 -орбиталей приводит к перекрытию обеих их частей, т.е. к двухстороннему взаимодействию.

Таким образом, изложенное выше позволяет сделать вывод о наличии сходства в характере взаимодействия валентных электронов и следовательно, в характере химической связи у монохалькогенидов двухвалентных элементов IV группы и РЗЭ. Это подтверждает предположение о возможности образования широкой области твердых растворов между халькогенидами IV-группы и РЗМ.

Для подтверждения высказанных предположений нами проведены исследования взаимодействия в системах SmTe–PbTe и YbTe–PbTe.

Сплавы для исследования готовились с различным содержанием монотеллуридов самария, иттербия и свинца. Синтез проводили в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах 1250–1300 К. После окончания реакции ампулы со сплавами медленно (со скоростью 25⁰/час) охлаждали до 950 К и при этом режиме в течение недели гомогенизировали.

На полученных сплавах проводились физико-химические исследования: дифференциально-термический анализ (ДТА) проведен на пирометре НТР-70, рентгенофазовый анализ на установке ДРОН-2, микроскопический анализ на микроскопе МИМ-7, а микротвердость сосуществующих фаз измеряли на микротвердомере ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма состояния SmTe–PbTe и YbTe–PbTe, построенная на основании данных физико-химического анализа, приведена на рис.1, а и б. Как видно из рисунка, в указанных системах протекает сложное химическое взаимодействие с образованием одной промежуточной фазы состава LnPbTe₂ (Ln=Sm, Yb).

Соединение SmPbTe₂ плавится с разложением при 1030 К и образуется по перитектической реакции



а соединение YbPbTe₂ плавится конгруэнтно при температуре 1350 К.

По данным рентгенофазового анализа, в области концентрации 0-50 мол% PbTe в рентгенограммах принимают участие фазы LnTe (SmTe или YbTe), в области 50-85 мол% PbTe совместно кристаллизуются LnPbTe₂ и α-твердые растворы, образуемые на основе монотеллурида свинца, а в области концентрации 85-100 мол.% PbTe (в системе SmTe–PbTe) и 70–100 мол.% PbTe (в системе YbTe–PbTe) в рентгенограммах обнаружены только дифракционные линии PbTe, что подтверждает образование твердых растворов на основе PbTe.

Рентгенограмма сплава состава 50 мол.% PbTe отличается от рентгенограммы как от исходных, так и промежуточных сплавов по значениям межплоскостных расстояний и интенсивности линий.

Проведенные исследования свидетельствуют, что наибольшая область твердых растворов наблюдается в системе YbTe–PbTe (рис.1, б). Как по данным металлографического, так и рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов сплавы с максимальным содержанием YbTe (30 мол.%) однофазны. Период кристаллической решетки этой системы в зависимости от содержания YbTe изменяется по закону, близкому к закону Вегарда. Микротвердость также меняется плавно, увеличиваясь с 50 кг/мм² (чистым PbTe с травленной поверхностью) до ~150 кг/мм² (сплав с содержанием 30 мол.% PbTe).

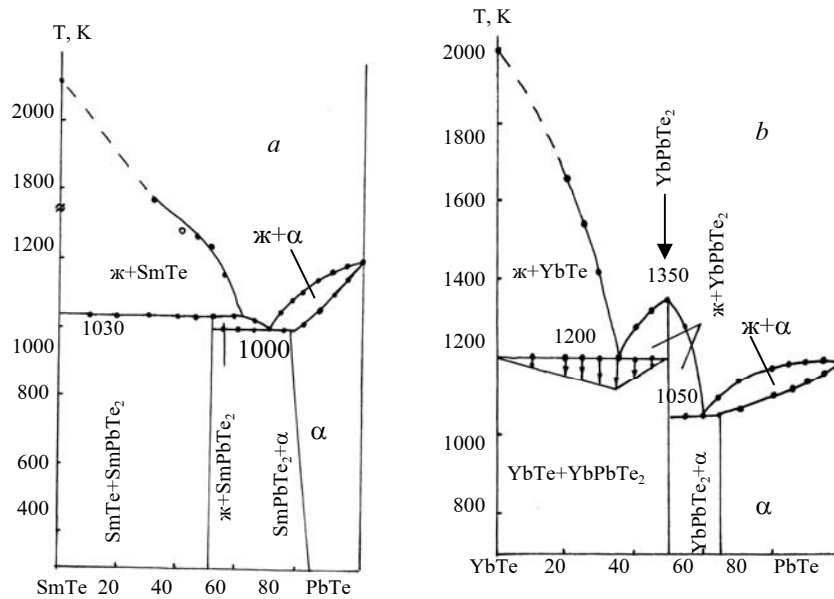


Рис.1. Диаграмма состояния системы SmTe–PbTe (а) и YbTe–PbTe (б).

Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что в пределах исследуемых образцов встречаются участки с плавным изменением составных элементов. В образце с 30 мол.% YbTe наблюдаются участки с содержанием YbTe до 50 мол.%. Следует отметить, что из-за высокой температуры плавления SmTe и YbTe, область растворимости на их основе нами не были исследованы, однако из-за близкой структуры и радиуса образование области гомогенности на основе SmTe и YbTe вполне вероятно.

Несколько меньшей растворимости в PbTe обладает SmTe. При 1000 К (в температуре эвтектики) растворимость SmTe в PbTe достигает не более 20 мол.%, а при комнатной - растворимость составляет 15 мол.%. Микротвердость сплавов возрастает от 40 до 90 кг/мм² (для сплава 15 мол.% SmTe) (рис. 2 а).

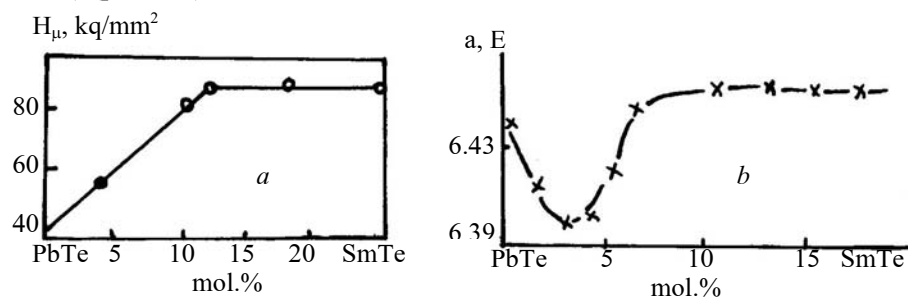


Рис.2 Изменение микротвердости (а) и периода решетки (б) в зависимости от содержания SmTe и PbTe

Изменение периода кристаллической решетки для твердых растворов этой системы сплавов в зависимости от состава отличается от закона Вегарда. При увеличении содержания SmTe до 5 мол.% период решетки уменьшается до 6.42 Å, при дальнейшем увеличении содержания SmTe он возрастает (рис. 2 б).

Как видно из рис. 1 а и б, ликвидус системы SmTe–PbTe и YbTe–PbTe состоит из ветвей первичной кристаллизации LnTe, LnPbTe₂ и PbTe. Ветви первичной кристаллизации LnTe и PbTe пересекаются при эвтектической точке с координатами 70 мол.% PbTe и 1000 К (в системе SmTe–PbTe) и 60 мол.% PbTe и 1010 К (в системе YbTe–PbTe) соответственно.

Как показано выше, для сплавов PbTe, содержащих SmTe, характерно наличие минимума в зависимости периода кристаллической решетки от содержания SmTe, который соответствует максимальной концентрации электронов в сплаве. Это явление можно объяснить сокращением размеров ионизованных атомов самария. Однако оно может свидетельствовать о том, что зона проводимости PbTe преимущественно состоит из связывающих состояний. Переход электронов с 4f-уровней в эти состояния приводит к усилению химической связи, т.е. к сокращению периода кристаллической решетки.

Таким образом, впервые изучена и построена диаграмма состояния разрезов SmTe–PbTe и YbTe–PbTe; установлено образование одного тройного теллурида состава LnPbTe₂ и широкие области твердых растворов на основе теллурида свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубков А.В., Жузе В.П., Смирнов И.А. и др. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. М.: Наука. 1972. 360 с.
2. Алиев О.М., Агаев А.Б., Гуршумов А.П. Редкоземельные полупроводники. Баку: РП СНИО. 1990. 578 с.
3. Садовская О.А. Автореф. дис. ... канд.хим.наук. М.: ИОНХ. 1970. 28 с.
4. Mooser E., Pearson W.B. //J.Electronics. 1956. №1. P.629.
5. Pauling L. The Nature of the chemical Bond. N-Y: 962. 160 p.
6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1968. 340 с.

QALAY VƏ QURĞUŞUNUN NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİNİN MONOXALKOGENİDLƏRİ İLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİ

Ö.M.ƏLİYEV, E.Ə.BAXŞƏLİYEVƏ, V.M.RƏHİMOVA

XÜLASƏ

Fiziki-kimyəvi analiz üsullarından istifadə etməklə ilk dəfə olaraq SmTe–PbTe və YbTe–PbTe sistemləri tədqiq edilmiş və onların hal diaqramı qurulmuşdur. Mürəkkəb kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində LnPbTe₂ (Ln=Sm, Yb) aralıq fazanın əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

SmPbTe_2 birləşməsi peritektik reaksiya üzrə 1030 K əmələ gəlir, YbPbTe_2 birləşməsi isə 1350 K-də konqruent əriyir.

**THE QUESTION OF THE INTERACTION
OF MONOCHALCOGENIDES RARE EARTH ELEMENTS TIN AND LEAD**

O.M.ALIYEV, E.A.BAKHSHALIYEVA, V.M.RAHIMOVA

SUMMARY

By methods of physicochemical analysis the phase equilibrium has been studied in the systems SmTe-PbTe and YbTe-PbTe , their states diagram of have been constructed. The formation of the compound LnPbTe_2 ($\text{Ln}=\text{Sm, Yb}$) has been established. In these systems these compounds form by peritectic reaction at 1030 K but YbPbTe_2 melts congruently at 1350 K.