

УДК 541.123.6:546.65'87'24

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ YbTe-SnTe-Bi₂Te₃ ПРИ 300 И 800К

Расулова К.Д., Алиев З.С., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе YbTe-SnTe-Bi₂Te₃ при 300 и 800К. Указанные в литературе тройные соединения YbSnTe₂, YbBi₂Te₄ и YbBi₄Te₇ не подтверждены. Установлено, что в системе образуются широкие области твердых растворов на основе SnTe (α) и Bi₂Te₃ (β). Теллурид иттербия находится в коннодной связи с α- и β-фазами, а также тройными соединениями SnBi₂Te₄, SnBi₄Te₇ и SnBi₆Te₁₀.

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

THE SOLID-STATE EQUILIBRIA AT 300 AND 800K IN THE SYSTEM YbTe-SnTe-Bi₂Te₃

Rasulova K.D., Aliyev Z.S., Babanly M.B.

Baku State University, Baku, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

The solid-state equilibria at 300 and 800K in the quasiternary system YbTe-SnTe-Bi₂Te₃ have been investigated by XRD analysis and scanning electron microscopy. The compounds YbSnTe₂, YbBi₂Te₄ and YbBi₄Te₇ pointed in the literature are not confirmed. It is established that the system forms a wide fields of solid solutions based on SnTe (α) and Bi₂Te₃ (β). Ytterbium telluride forms konnods with the α- and β-phases, as well as ternary compounds SnBi₂Te₄, SnBi₄Te₇, and SnBi₆Te₁₀.

Keywords: phase diagram, ytterbium telluride, tin-bismuth tellurides, solid solutions, the system Yb-Sn-Bi-Te

Сесквителлурид висмута и тройные тетрадимитоподобные соединения A^{IV}Bi₂Te₄, A^{IV}Bi₄Te₇, A^{IV}Bi₆Te₁₀ и др. привлекают внимание исследователей в связи с их перспективными термоэлектрическими свойствами [8]. С другой стороны, недавно установлено, что теллуриды элементов подгруппы германия с висмутом являются трехмерными топологическими изоляторами и перспективны для использования в квантовых компьютерах [10].

Для поиска и разработки методик направленного синтеза и выращивания монокристаллов новых многокомпонентных фаз на основе указанных соединений целесообразно исследование 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 (A). В работе [7] построены политермические разрезы YbTe-SnBi₂Te₄ (SnBi₄Te₇, SnBi₆Te₁₀) системы (A). Установлено, что все три разреза неквазибинарны 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 %.

Целью данной работы является исследование твердофазных равновесий в системе (A) при 300 и 800К.

Материалы и методы исследования

Исходные соединения и боковые квазибинарные составляющие системы A изучены подробно. YbTe, SnTe и Bi₂Te₃ плавятся конгруэнтно при 2000, 1080 и 858 К соответственно [3]. Первые два соединения имеют кубическую структуру типа NaCl (Пр. гр.) с периодами: a=6,366Å, Z=4 и a=6,3272 Å, Z=4, а Bi₂Te₃ кристаллизуется в структуре типа тетрадимита (Пр. гр.): a=4,38; c=30,4 Å.

Результаты многочисленных работ по системе SnTe-Bi₂Te₃, выполненных до 1991 г., обобщены в [9]. Но их данные относительно числа и состава образующихся тройных соединений противоречивы. В работе [5] проведено новое детальное рентгенографическое исследование системы SnTe-Bi₂Te₃ и с учетом всех имеющихся литературных данных представлена ее компилятивная фазовая диаграмма. Согласно этой диаграмме, в системе существуют три тройных соединения SnBi₂Te₄, SnBi₄Te₇ и SnBi₆Te₁₀, имеющие тетрадимитоподобные структуры и плавящиеся с разложением по перитектическим реакциям при 873, 863 и 855К, соответственно. Последнее образует непрерывный ряд твердых растворов с Bi₂Te₃. Параметры их тетрадимитоподобной гексагональной решетки (Пр. гр.) равны a=4,414; c=41,56 Å (SnBi₂Te₄) и a=4,397; c=41,49 Å (SnBi₄Te₇) и a=4,390; c=102,47 Å (SnBi₆Te₁₀) [5].

По данным [2] в системе YbTe-SnTe образуется тройное соединение YbSnTe₂ с конгруэнтным плавлением 1335К и ромбической структурой (a=4.72, b=9.503, c=11.16 Å). Растворимость на основе YbTe достигает 10 моль %. В работе [4] представлен но-

вый вариант фазовой диаграммы этой системы, значительно отличающийся от данных [2]. Согласно [4] в системе образуется непрерывный ряд высокотемпературных твердых растворов замещения, которые претерпевают биноидальный распад при ~950К. Растворимость на основе YbTe и SnTe при комнатной температуре составляет 3 и 35 мол. %.

Согласно [6] квазибинарная система YbTe-Bi₂Te₃ характеризуется образованием тройных соединений YbBi₂Te₄ и YbBi₄Te₇. Первое плавится с разложением при 873К, а второе – конгруэнтно при 923К. YbBi₄Te₇ и YbBi₂Te₄ имеют кубическую структуру с параметрами: $a=10,62$ и $a=10,48$ Å, соответственно. Существование этих соединений не подтверждено в работе [1], согласно которой система YbTe-Bi₂Te₃ образует фазовую диаграмму эвтектического типа с ограниченной растворимостью на основе исходных соединений.

Экспериментальная часть. 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 SnTe и Bi₂Te₃ получали сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных (~10⁻²Па) кварцевых ампулах при 1000-1100К с последующим медленным охлаждением. Учитывая взаимодействие иттербия с кварцем, соединения YbTe и сплавы системы (А) синтезировали в танталовых или графитизированных кварцевых ампулах в условиях вакуума. Синтез YbTe проводили взаимодействием элементарных компонентов при температуре 1200К в течение 10-12 ч. После завершения реакции температуру печи уменьшали до ~900К, при которой образец выдерживали в течение 300 ч. Завершенность синтезов контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы (А) получали взаимодействием исходных соединений в различных соотношениях в условиях вакуума. Сначала печь в течение 5-6 ч.

нагревали до 1300К, при которой ампулу с расплавленной (или частично расплавленной) реакционной смесью выдерживали в течение 2 ч, а затем медленно охлаждали и подвергали длительному (~1000 ч) отжигу при 800К. После отжига серию сплавов охлаждали медленно в режиме выключенной печи, а вторую серию закаляли от 800К вбрасыванием ампул в холодную воду.

Отожженные сплавы были исследованы методами рентгенфазового анализа (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, CuK_α – излучение) и сканирующей электронной микроскопии (PhilipsXL-30 FEG).

Результаты исследования и их обсуждение

На основании полученных экспериментальных данных определены фазовые составы различных сплавов при 300 и 800К. С использованием этих результатов, а также данных по боковым квазибинарным системам и внутренним политемпературным разрезам YbTe-SnBi₂Te₄ (SnBi₄Te₇, SnBi₆Te₁₀) установлен характер твердофазных равновесий в системе (А) при указанных температурах.

В таблице приведены фазовые составы сплавов по разрезам SnTe-[YbBi₂Te₄] и Bi₂Te₃-[YbSnTe₂].

На рис. 1 представлены изотермические сечения Т-х-у диаграммы при 300К (рис. 1, а) и 800К (рис. 1,б), на рис. 2 – порошковые рентгенограммы, а на рис. 3 – данные СЭМ некоторых сплавов системы А, отожженных при различных температурах.

Фазовые составы некоторых сплавов в системе YbTe-SnTe-Bi₂Te₃

Разрез	Состав	Фазовый состав	
	мол. % SnTe	300К	800К
SnTe-[YbBi ₂ Te ₄]	95	α ₁	-
	90	α ₁	α ₁
	85	α ₁ +S ₁ (следы)	α ₁
	80	α ₁ +S ₁	α ₁
	65	α ₁ +S ₁	α ₁ +S ₁
	60	α ₁ +S ₁ +α ₂ (следы)	α ₁ +S ₁
	50	α ₁ +α ₂ +S ₁	α ₁ +α ₂ +S ₁
	33,3	α ₂ +S ₁	α ₂ +S ₁
	30	α ₂ +S ₁ +S ₂	α ₂ +S ₁ +S ₂
	20	α ₂ +S ₂	α ₂ +S ₂
	10	α ₂ +β	α ₂ +β
Bi ₂ Te ₃ -[YbSnTe ₂]	мол. %Bi ₂ Te ₃		
	95	β	β
	90	β	β
	85	b+α ₂ (следы)	b+α ₂ (следы)
	70	α ₂ +b	α ₂ +b
	60	α ₂ +b+S ₂	α ₂ +b+S ₂
	50	α ₂ +S ₂	α ₂ +S ₂
	20	α ₁ +α ₂ +S ₁	α ₁ +α ₂ +S ₁
2	α ₁ +α ₂	α ₁ +α ₂	

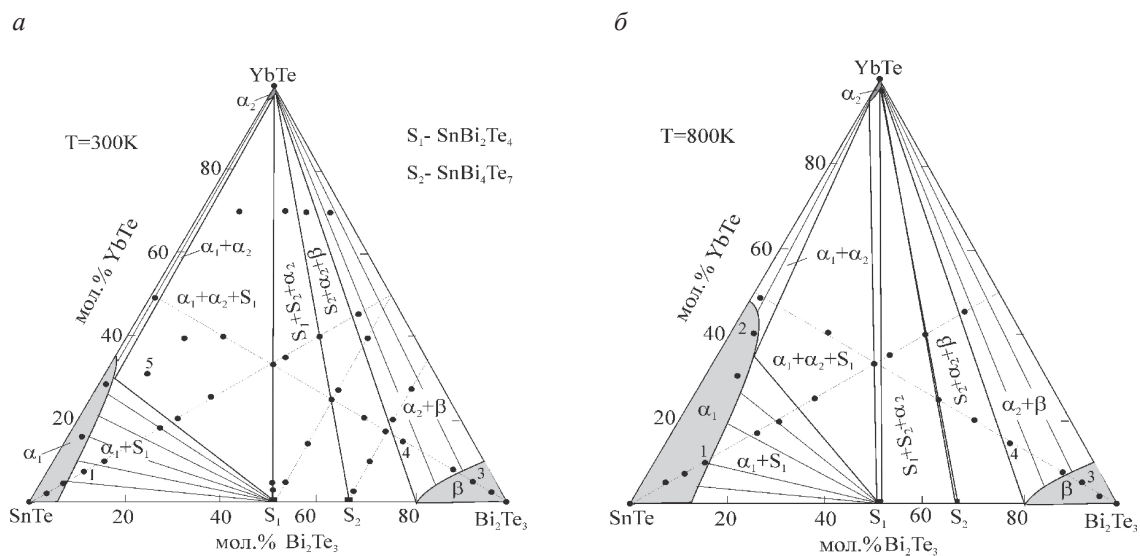


Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий системы (А) при 300К (а) и 800К (б). Кружками обозначены составы исследуемых сплавов фазами системы (А), что связано с более высокой термодинамической стабильностью YbTe по сравнению с другими фазами данной системы

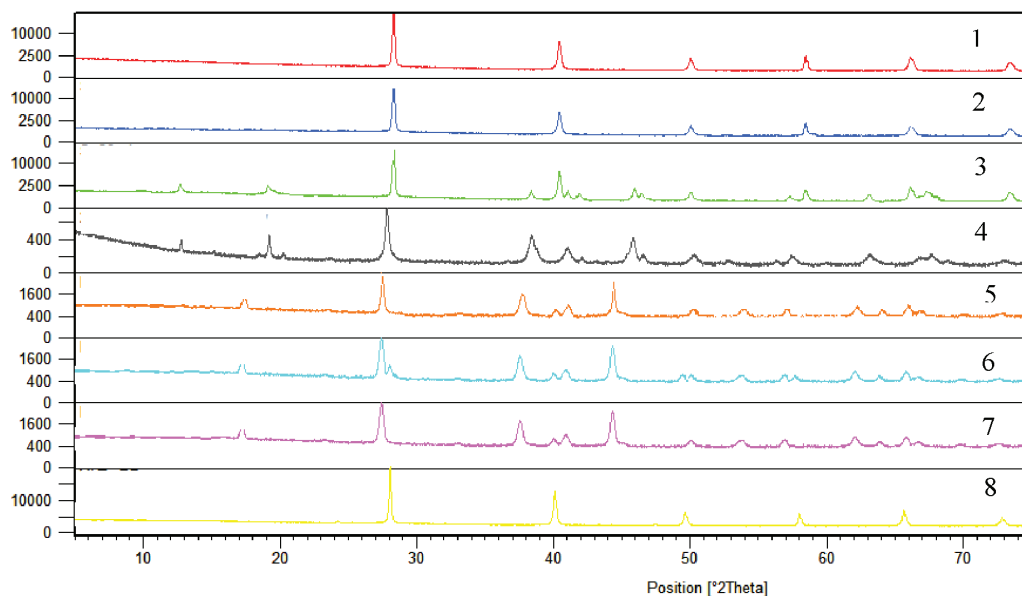


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы некоторых сплавов системы (А): 1 – SnTe; 2-образец № 1 (800К); 3 – № 1(300К); 4 – SnBi₂Te₄; 5 – № 3 (300К); 6 – № 4 (300К); 7 – Bi₂Te₃; 8 – YbTe

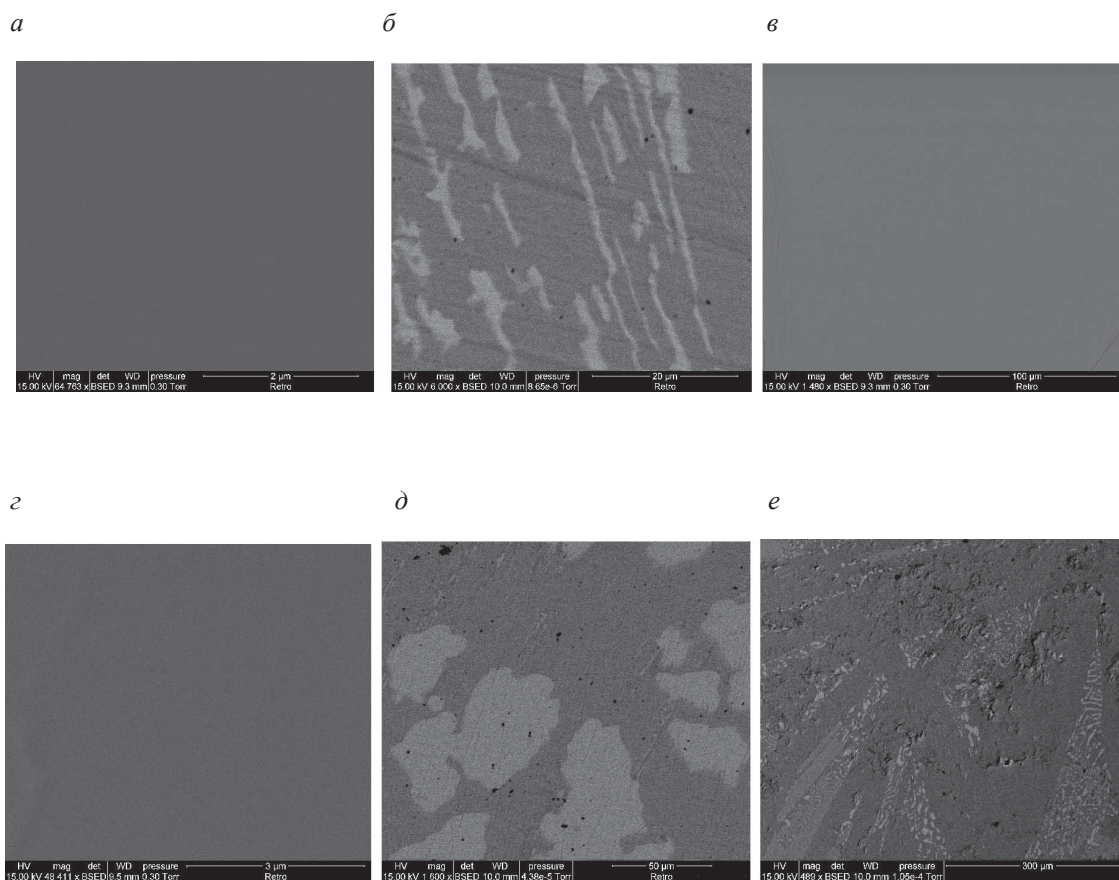


Рис. 3. Результаты СЭМ некоторых сплавов системы (А):
 а – образец № 1 (300К); б – № 1 (800К); в – № 2 (300К); г – № 3 (300К); д – № 4 (300К);
 е – № 5 (300К)

Как видно из рис. 1, система (А) характеризуется образованием широких областей гомогенности на основе SnTe (α_1), YbTe (α_2) и Bi₂Te₃ (β). При 300К область гомогенности α_1 -фазы имеет вид полосы шириной 4-5 мол. % и длиной ~35 мол. % вдоль боковой системы YbTe-SnTe. Область гомогенности β -фазы по боковой квазибинарной системе SnTe-Bi₂Te₃ составляет >80 мол. % Bi₂Te₃ и непрерывно сужаясь до боковой системы YbTe-SnTe достигает >90 мол. % Bi₂Te₃. При 300К область гомогенности α_2 -фазы по разрезам YbTe-SnTe [4], YbTe-Bi₂Te₃ [1] и YbTe-SnBi₂Te₄ (SnBi₄Te₇, SnBi₆Te₁₀) [7] не превышает 3 мол. %. Эта фаза образует стабильные конноды со всеми другими.

Диаграмма твердофазных равновесий системы (А) при 800К имеет качественно аналогичный вид (рис. 1,б). Основное различие с рис. 1,а состоит в том, что при 800К область гомогенности α_1 -фазы существенно больше. Она имеет вид полосы шириной 10-12 мол. % и длиной ~48 мол. % вдоль боковой системы SnTe-YbTe. Порошковая рентгенограмма сплава № 1 (80 мол. % SnTe, 10 мол. % YbTe), закаленного от 800К имеет дифракционную картину идентичную SnTe, а медленно охлажденный образец (300К) того же состава- двухфазный. На нем присутствуют линии отражения соединения YbBi₂Te₄ (S₁). Результаты СЭМ указанных образцов подтверждают данные РФА (рис. 3,а,б).

Данные РФА и СЭМ образца № 2 (68 мол. % SnTe, 29 мол. % YbTe) показывает его однофазность как при закалке, так и при медленном охлаждении (рис. 2,в; 3,в).

Области гомогенности β -фазы при 300К и 800К практически одинаковы. Дифрактограммы и картины СЭМ показывают, что сплав № 3 (90 мол. % Bi_2Te_3 ; 5 мол. % YbTe) однофазный (рис. 2; 3,г). Из рис. 2 и 3,д, е видно, что образец № 4 (70 мол. % Bi_2Te_3 ; 15 мол. % YbTe) состоит из двухфазной смеси $\alpha_2 + \beta$, а образец № 5 – из трехфазной смеси $\alpha_1 + \alpha_2 + S_1$.

Список литературы

1. Алиев З.С., Расулова К.Д., Ибадова Г.И., Садыгов Ф.М. Фазовые равновесия в системе YbTe-Sb₂Te₃-Bi₂Te₃ // X Международное Курнаковское Совещание по физико-химическому анализу. – Самара, 2013. – С. 212-215.
2. Алиев О.М., Ахмедова Н.Р., Рагимова В.М. и др. Тройная система Yb-Sn-Te. // Ж. Неорган. химии, 2009, т. 54, № 11, с. 1910-1914.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Р.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, т. 1, 1996. – 992 с.; т. 2, 1997. – 1024 с.
4. Ибадова Г.И., Алиев З.С., Вейсова С.М. Фазовые равновесия в системе SnTe-YbTe / X Курнаковское совещание: Сб. статей. – Самара, 2013. – С. 86-90.
5. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Кретова М.А., Авилов Е.С., Земсков В.С. Рентгенографическое исследование смешанослойных соединений в квазибинарной системе SnTe-Bi₂Te₃ // Неорган. материалы, 2003, т. 39, № 3. С. 305-311.
6. Максудова Т.Ф. Фазовая диаграмма системы Bi₂Te₃-YbTe // Хим. Пробл., 2005, № 1, с. 89-92.
7. Расулова К.Д., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Взаимодействие теллурида иттербия с тройными фазами системы SnTe-Bi₂Te₃ // Вестник БГУ, 2013, сер. естеств. наук, № 4, с. 22-26.
8. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т. 77, № 1, с. 3-21.
9. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. – М.: Наука, 1991. – 368 с.
10. 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 / ncomms 1638 (2012).