

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Nd-Pb-Te ПО РАЗРЕЗУ Nd₂Te₃ –PbTe

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION IN THE Nd-Pb-Te TERNARY SYSTEM IN THE Nd₂Te₃ –PbTe SECTION

Валиев В.К.

Канд. хим. наук, доцент, старший научный сотрудник Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности
e-mail: vaqifveliyev1953@gmail.com

Valiyev V.K.

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

Гасанов К.С.

Д-р техн. наук, доцент, заместитель проректора по научной работе Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности
e-mail: gaman51@mail.ru

Gasanov K.S.

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Deputy Vice-Rector for Research, Azerbaijan State University of Oil and Industry
e-mail: gaman51@mail.ru

Аннотация

Комплексными методами физико-химического анализа изучен характер взаимодействия в системе Nd-Pb-Te по разрезу Nd₂Te₃. Впервые построена диаграмма состояния разреза Nd₂Te₃–PbTe тройной системы Nd-Pb-Te. Установлено, что в разрезе Nd₂Te₃–PbTe образуется два химических соединения составов Nd₂PbTe₄, Nd₂Pb₄Te₇ и узкая область твёрдых растворов на основе PbTe.

Ключевые слова: рентгенограмма, микроструктура, запрещённая зона, эвтектика, перитектика.

Abstract

Complex methods of physicochemical analysis have been used to study the nature of the interaction in the Nd-Pb-Te system along the Nd₂Te₃ section. For the first time, a state diagram of the Nd₂Te₃–PbTe section of the Nd-Pb-Te ternary system was developed. It has been established that two chemical compounds of the compositions Nd₂PbTe₄, Nd₂Pb₄Te₇ and a narrow region of solid solutions based on PbTe are formed in the Nd₂Te₃–PbTe section.

Keywords: x-ray pattern, microstructure, bandgap, eutectic, peritectic.

Введение

Исследования сложных полупроводников значительно расширили семейства полупроводниковых материалов. В связи с этим в ряде научных учреждений осуществляются

поисковые исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств тройных полупроводниковых соединений [1, 2].

В связи с этим в ряде научных учреждений осуществляются поисковые исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств тройных полупроводниковых соединений. В литературе показано, что халькогениды свинца и твердые растворы на их основе используются как материалы для р-ветви термоэлектрических охладителей [3, 4]. Халькогениды редкоземельных элементов и элементов WB подгруппы, а также многокомпонентные фазы на их основе относятся и перспективным веществам для разработки термоэлектрических материалов.

В литературе известны работы по исследованию диаграммы состояния системы $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$. Авторы работ [5, 6] исследовали системы $\text{Ln}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ ($\text{Ln}=\text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$). Но данные об исследовании системы $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ в литературе отсутствуют. Цель настоящей работы исследование взаимодействия бинарных компонентов в системе $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$.

В данной работе комплексными методами физико-химического анализа (дифференциально - термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным, определением микротвердости и плотности) изучен характер взаимодействия во всём возможном концентрированном интервале, впервые построена диаграмма состояния системы $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$.

Экспериментальная часть

Образцы системы $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ весом 6 г синтезированы непосредственно сплавлением исходных элементов (Nd - металлический содержанием примесей не более 0,15%, Te с чистотой 99,999% и свинец марки В3 откочанных до остаточного давления 10^{-3} Па кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания.

Сплавы с содержанием 0-50 мол % PbTe нагревали до 900°C выдерживали 4 часа, затем поднимали температуру до 1200°C с последующей выдержкой в течение 2-х часов. Сплавы, содержащие > 50 мол % PbTe , нагревали до 750°C , затем до 1200°C с выдержкой в течение 4-х часов и медленно охлаждали двухчасовой выдержкой при 900° и 750°C .

Выдержки при нагревании и охлаждении необходимы предотвращения растрескивания ампул вследствие расширения сплавов. Для достижения равновесия в системе $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ все образцы были поставлены на гомогенизирующий отжиг в течение 500 часов при $600\text{ - }650^\circ\text{C}$. Достижение равновесного состояния сплавов контролировали методами микроструктурного и рентгенофазового анализа и определением микротвёрдости.

Результаты и обсуждение

На основании результатов физико-химического анализа впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ тройной системы Nd-Pb-Te (рис. 1).

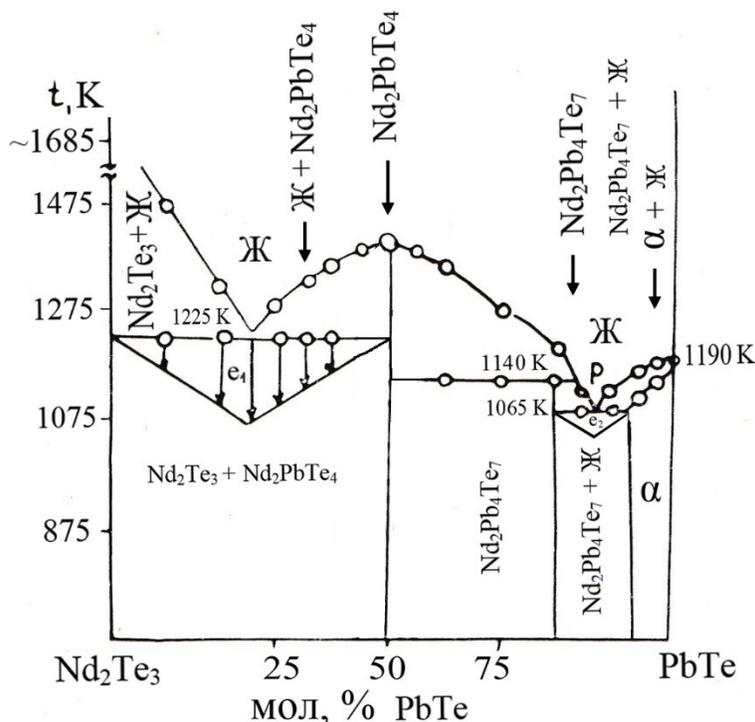


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Nd_2Te_3 - PbTe

Из рис. 1 видно, что диаграмма состояния системы Nd_2Te_3 - PbTe составлена из двух сравнительно простых диаграмм, первая из них - диаграмма состояния системы Nd_2Te_3 - Nd_2PbTe_4 является эвтектической, во второй Nd_2PbTe_4 - PbTe компоненты образуют перитектическое соединение и ограниченные твердые растворы на основе PbTe . В системе Nd_2Te_3 - PbTe образуется два химических соединения состава Nd_2PbTe_4 и $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и α твердые растворы на основе PbTe . Из них первое Nd_2PbTe_4 плавится при 1375 К конгруэнтно а второе $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ образуется по перитектической реакции:



Рентгенографическим и микроструктурным методами установлено, что соединение Nd_2PbTe_4 имеет узкую область гомогенности а твердые растворы на основе PbTe достигает до 5 мол % Nd_2Te_3 .

Ликвидус разреза состоит из четырёх ветвей первичной кристаллизации. Часть ликвидуса в области концентрации 0-25 мол % PbTe соответствует первичному выделению исходного компонента Nd_2Te_3 , в интервале концентрации 25 - 80 мол % PbTe из жидкости выпадают первичные кристаллы соединения Nd_2PbTe_4 , в интервале концентрации 80 - 90 мол % PbTe соответствует образованию перитектического соединения $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и наконец в области концентрации 90-100 мол % PbTe из жидкости выделяется α твердые растворы на основе PbTe .

На рентгенограмме сплавов состава Nd_2Te_3 - PbTe и Nd_2Te_3 - 4PbTe зафиксированы некоторые новые линии, отсутствующие на рентгенограммах Nd_2Te_3 и PbTe и отличающийся от линии рентгенограмм бинарных компонентов (Nd_2Te_3 , PbTe) межплоскостными расстояниями и интенсивностями линий (рис. 2).

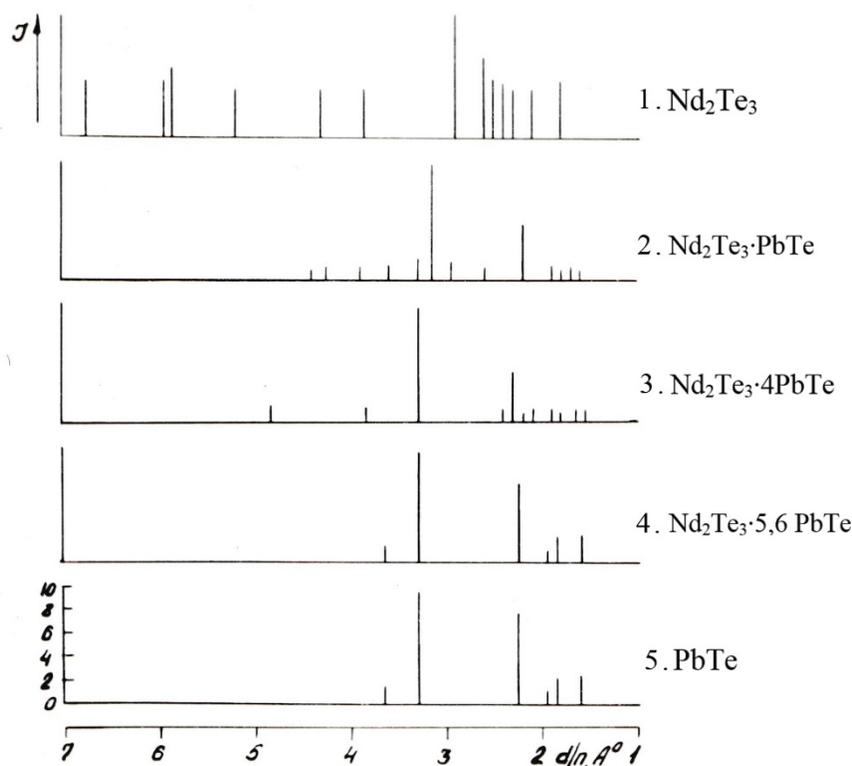


Рис. 2. Штрих диаграммы сплавов системы $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$. 1. Nd_2Te_3 ; 2. $\text{Nd}_2\text{Te}_3\cdot\text{PbTe}$; 3. $\text{Nd}_2\text{Te}_3\cdot 4\text{PbTe}$; 4. $\text{Nd}_2\text{Te}_3\cdot 5,6 \text{PbTe}$; 5. PbTe

Линии, зафиксированные на рентгенограммах $5\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $4\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $3\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $2\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}2\text{PbTe}$; $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}3\text{PbTe}$; а также дополнительно синтезированных образцов $2,5\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $1,5\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}3,5\text{PbTe}$; $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}4,5\text{PbTe}$; $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}5,3\text{PbTe}$ соответствует линиям Nd_2Te_3 ; Nd_2PbTe_4 ; $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и PbTe как межплоскостным расстояниям, так и по интенсивностям. Линии рентгенограмм фаз $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}5,6\text{PbTe}$ при 675-1025 К и PbTe идентичны.

В ряду $\text{Nd}_2\text{PbTe}_4\text{-Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7\text{-Nd}_2\text{Te}_3\cdot 5,6 \text{PbTe}$ микротвердость уменьшается, а плотность увеличивается. Составы полученных соединений подтверждены химическим анализом, результаты которого даны в табл.

Таблица

Результаты химического анализа

| Соединение | Nd масс. % | | Pb масс. % | | Te масс. % | |
|-------------------------------------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | теор. | эксп. | теор. | эксп. | теор. | эксп. |
| Nd_2PbTe_4 | 17,72 | 17,75 | 31,36 | 31,39 | 50,92 | 50,95 |
| $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ | 14,34 | 14,35 | 44,42 | 44,44 | 41,22 | 41,23 |

Теллуруплюмбатов неодима (Nd_2PbTe_4 и $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$) при длительном хранении на воздухе не подвергаются изменению, во влажном воздухе и воде гидролизуются с выделением теллуристого водорода. Они реагируют с разбавленными и концентрированными кислотами HCl , HNO_3 и H_2SO_4 реакция с щелочами NaOH и KOH происходит сравнительно медленно. Nd_2PbTe_4 и $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ устойчивы по отношению к органическим растворителям; метиловому и этиловому спиртам, ацетону, бензолу, толуолу, при взаимодействии с F_2 , Cl_2 , J_2 в обычных условиях

разлагаются и теллур окисляется до +6. Измерение электрофизических свойств сплавов Nd_2PbTe_4 , $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и Nd_2Te_3 -5,6PbTe в температурном интервале 300÷1200 и 300÷1000 К проведено компенсационным методом (рис. 3) [7].

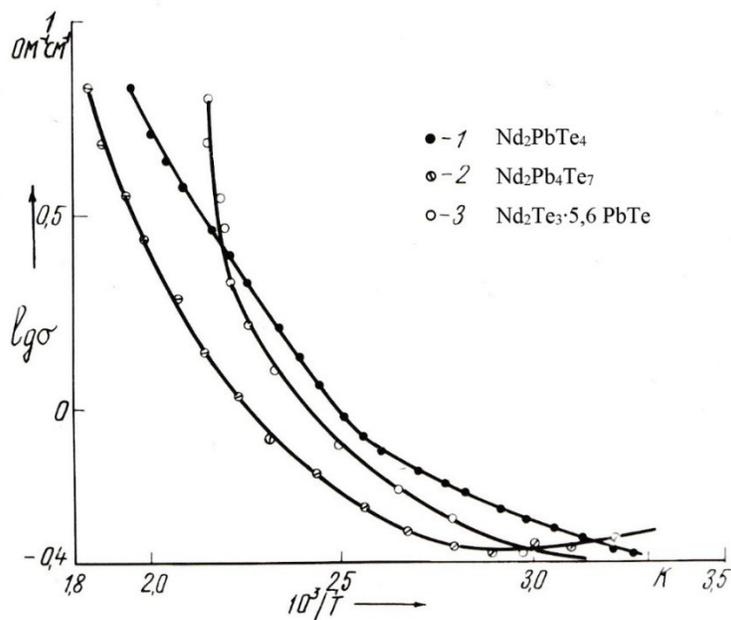


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности: 1. $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$; 2. $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}4\text{PbTe}$; 3. $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{-}5,6\text{PbTe}$

Электропроводность Nd_2PbTe_4 , $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и Nd_2Te_3 -5,6PbTe при повышении температуры изменяется как у полупроводников. Nd_2PbTe_4 является n-, а $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и Nd_2Te_3 -5,6PbTe p-типом полупроводников. Ширины запрещенной зоны Nd_2PbTe_4 , $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и Nd_2Te_3 -5,6PbTe равны 0,48; 0,56 и 0,61; эВ соответственно.

Выводы:

Впервые построена диаграмма состояния разреза Nd_2Te_3 – PbTe. Установлено, что в разрезе Nd_2Te_3 – PbTe образуются химические соединения составов Nd_2PbTe_4 и $\text{Nd}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и узкая область твёрдых растворов на основе PbTe. Полученные соединения обладают полупроводниковыми свойствами n и p типов и могут быть использованы в качестве термопереключателей низкотемпературных электрических генераторов.

Литература:

1. *Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, - 1975. - 196 с.
2. *Прокофьева Л.В., Равич Ю. И, Пиенай-Северин, Д.А. Константинов, П.П. Шабалдин, А.А.* ФТП 44, 742, 2010.
3. *L.C. Low, Y.H.R. Chang, Y.S. Yong, T.L. Lim, T.L. Yoon and K.M. Lim,* 2022. New phase of lead chalcogenide alloy: Ternary alloy PbSrSe₂ for future thermoelectric application. Materialia, 23, p.101443.

4. *Tomasz S.* Semimagnetic semiconductors based on lead chalcogenides. In *Lead Chalcogenides: Physics & Applications*, pp. 385-425. Routledge, 2021.
5. *В. К. Валиев, И. И. Аббасов, Дж. И. Гусейнов, Х. А. Адгезалова* // Физико - химические исследование сплавов системы $PbTe - Gd_2Te_3$. Современные проблемы физико - математических наук. Материалы IV Всероссийской научно - практической конференции с международным участием 22-25 ноября 2018 г. Город Орёл. С. 166-170.
6. *Валиев В.К., Гасанов К.С.* Изучение характера взаимодействия в тройной системе Sm-Pb-Te по разрезу Sm_2Te_3 -PbTe. Журнал естественнонаучных исследований, 2022, Том 7, № 1, С. 41-44
7. *Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов ; Под ред. Л. С. Стыльбанса.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. - Москва : Наука, 1968. - 383 с