

Изучение характера взаимодействия в тройной системе Sm-Pb-Te по разрезу Sm_2Te_3 - PbTe

Study of the nature of interaction in the ternary system Sm-Pb-Te along the section Sm_2Te_3 - PbTe

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-химических исследований: дифференциально-термического (ДТА), рентгено-фазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и плотности изучен характер взаимодействия в системе Sm_2Te_3 -PbTe, и построена диаграмма состояния. Изучены температурные зависимости электропроводности и термоЭДС сплавов системы. Установлено, что при введении Sm_2Te_3 в состав PbTe образуются твердые растворы, и изменяются некоторые физико-химические свойства. В системе также наблюдается образование соединений состава Sm_2PbTe_4 и $\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$.

Ключевые слова: твердые растворы, микроструктура, дифрактограмма, физико-химический анализ, диаграмма состояния, электропроводность, термоЭДС.

Abstract

Using complex methods of physical and chemical studies: differential-thermal (DTA), X-ray phase (XRF), microstructural (MSA) analyzes, as well as by measuring microhardness and density, the nature of the interaction in the Sm_2Te_3 -PbTe system was studied and a state diagram was constructed. The temperature dependence of electrical conductivity and thermoEMF was studied system alloys. It has been established that when Sm_2Te_3 is introduced into the PbTe composition, solid solutions are formed and some physicochemical properties change. The formation of compounds of the composition Sm_2PbTe_4 and $\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ is also observed in the system.

Keywords: solid solutions, microstructure, diffractograms, physicochemical analysis, phase diagram, electrical conductivity, thermo EMF

Авторами работ [1] рентгенографическим методом исследований теллуриды редкоземельных металлов. В работе [2] изучены диаграммы состояния системы Ln_2Te_3 -PbTe ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$). Но не изучена система Sm_2Te_3 -PbTe.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия бинарных компонентов в системе Sm_2Te_3 - PbTe.

С целью изучения взаимодействия между PbTe и Sm₂Te₃ синтезировали 24 образца из соответствующих элементов. В качестве исходных веществ использовали свинец марки В3000, теллур чистотой 99,999% и самарий, содержащий не более 0,15% примесей. Образцы синтезировали в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах с применением метода вибрационного перемешивания. Ампулы нагревали до 1275 К и выдерживали при этой температуре 4 часа, затем температура поднималась до 1475 К с последующей выдержкой в течение 4 часов и медленно охлаждали с двухчасовой выдержкой при 1125 и 1025 К. Для достижения равновесия в системе PbTe-Sm₂Te₃ все образцы были поставлены на гомогенизирующий отжиг в течение 500 часов при 875 – 925 К.

Взаимодействие в системе Sm₂Te₃- PbTe изучали методом дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости, определением плотности и их разреза основания. Впервые была построена диаграмма состояния разреза Sm₂Te₃- PbTe (рис. 1.)

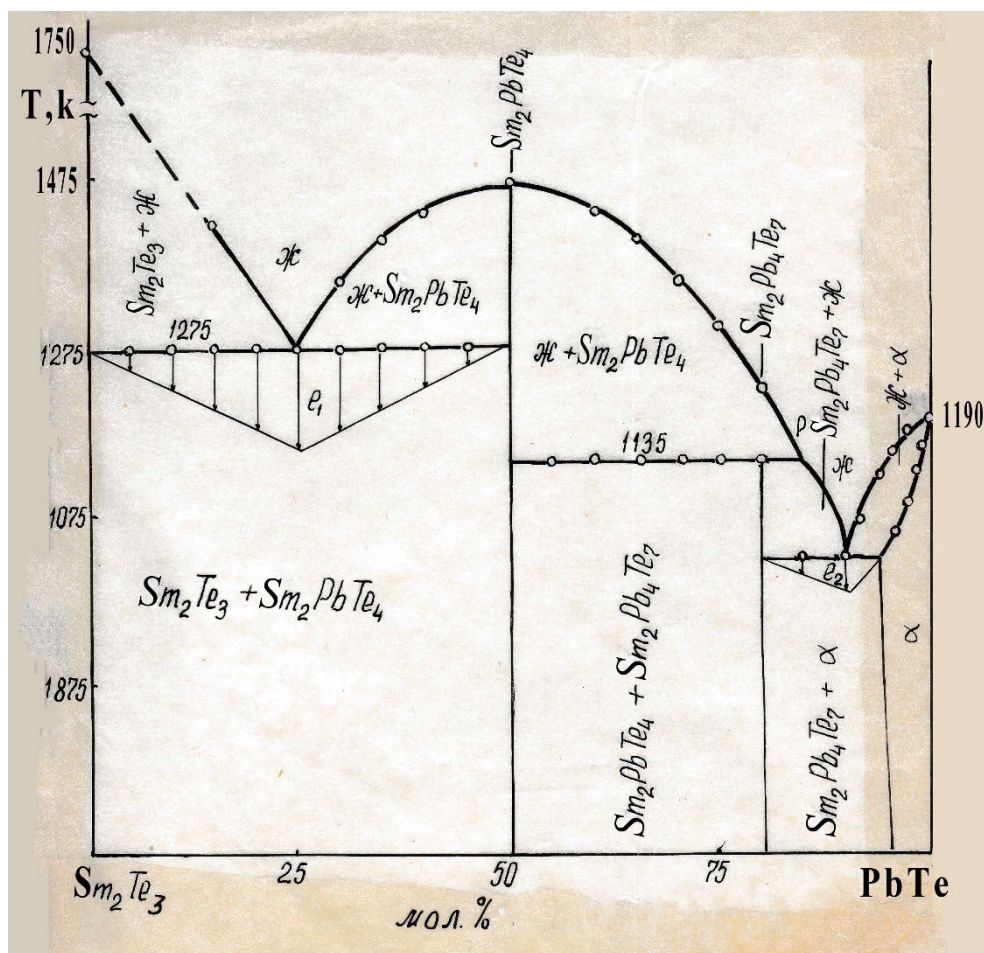
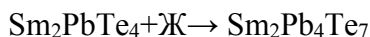


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Sm₂Te₃- PbTe

Из рис. 1 видно, что диаграмма состояния системы Sm₂Te₃- PbTe состоит из двух сравнительно простых диаграмм, первая из которых является эвтектической, а во второй Sm₂Te₃- PbTe компоненты образуют перитектическое соединение и ограниченные твердые растворы на основе PbTe. В системе Sm₂Te₃- PbTe образуются два химических соединения состава Sm₂PbTe₄ и Sm₂Pb₄Te₇ и α-твердые растворы на основе PbTe. Из них Sm₂PbTe₄ плавится при 1260К конгруэнтно, а Sm₂Pb₄Te₇ образуется по перитектической реакции при 1135К.



Методами физико-химического анализа установлено, что соединение имеет узкую область гомогенности, а твердые растворы достигают ~7 моль% при 1090 К. Микроструктуры исследования и определения микротвердости сплавов системы Sm_2Te_3 - PbTe подтверждают результаты ДТА и РФА. Микроструктуры соединений Sm_2PbTe_4 и $\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ и образцы из области твердых растворов однофазны. Состав полученных соединений подтвержден химическим анализом

Таблица 1

Результаты химического анализа теллуруплюмбатов самария

Соединение	Sm% масс		Pb% масс		Te% масс	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
Sm_2PbTe_4	29,58	29,55	20,37	20,35	50,21	50,18
$\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$	14,90	14,87	41,00	40,97	44,18	44,16

На ректогенограммах сплавов состава Sm_2Te_3 - PbTe и $\text{Sm}_2\text{Te}_3 \cdot 4 \text{PbTe}$ зафиксированы некоторые новые линии, отсутствующие на рентгенограмм бинарных компонентов Sm_2Te_3 · PbTe и отличающиеся от линии рентгенограмм бинарных компонентов Sm_2Te_3 и PbTe , а межплоскостные расстояния и интенсивность линии рентгенограмм фаз $\text{Sm}_2\text{Te}_3 \cdot 5,6\text{PbTe}$ и PbTe при 790-925К указывают на их идентичность (рис.2).

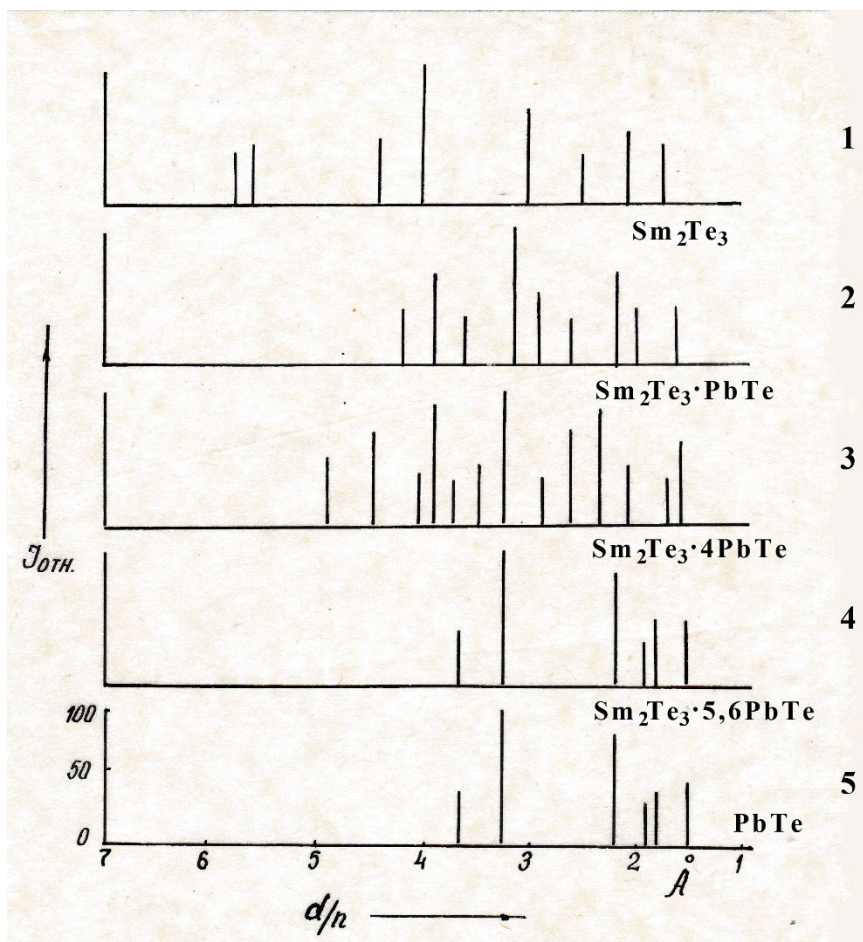


Рис. 2. Системы рентгенограмм некоторых образцов системы:

1. Sm_2Te_3 ; 2. $\text{Sm}_2\text{Te}_3\text{PbTe}$; 3. $\text{Sm}_2\text{Te}_3\cdot 4\text{PbTe}$; 4. $\text{Sm}_2\text{Te}_3 \cdot 5,6\text{PbTe}$; 5. PbTe

В ряду $\text{Sm}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{Sm}_2\text{PbTe}_4 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$ микротвердость образцов уменьшается, а плотность увеличивается. Теллуруплюмбаты самария на воздухе не подвергаются изменению, во влажном воздухе гидролизуются с выделением теллуридоводорода. Они хорошо реагируют с минеральными кислотами, а их реакция щелочами происходит медленно.

Органические растворители на них не действуют.

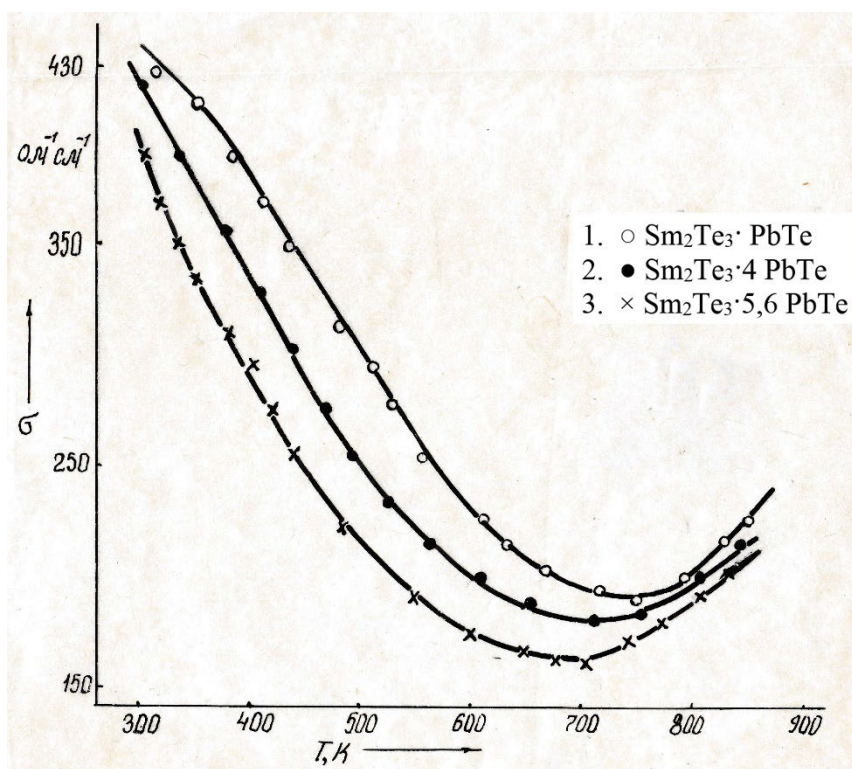


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности.
1. Sm₂Te₃PbTe; 2. Sm₂Te₃4PbTe; 3. Sm₂Te₃·5,6PbTe

Измерение электрофизических свойств сплавов Sm₂PbTe₄, Sm₂Pb₄Te₇ и Sm₂Te₃·5,6 PbTe проводилось в температурном интервале 300÷1200К, компенсационным методом (рис. 3). Sm₂PbTe₄ является n, а Sm₂Pb₄Te₇ и Sm₂Te₃·5,6PbTe р типом полупроводников, а ширина их запрещенной зоны 0,63; 0,72; 0,78 эВ соответственно.

Выводы

Впервые построена диаграмма состояния разреза Sm₂Te₃- PbTe, тройной системы Sm-Pb-Te. Установлено, что в разрезе Sm₂Te₃- PbTe образуются химические соединения составов Sm₂PbTe₄, а Sm₂Pb₄Te₇ и узкая область твердых растворов на основе PbTe. Полученные соединения обладают полупроводниковыми свойствами n и p типов и могут быть использованы в качестве термopереключателeй низкотемпературных электрических генераторов.

Литература:

1. Дэрроу М.С., Уайт В.Б., Рой Р., Изменение твердости при микровдавливании в зависимости от состава для поликристаллических растворов в системах PbS/PbTe, PbSe/PbTe и PbS/PbSe // Журнал материаловедения. – 1969. – №4. – С. 313-319.
2. Валиев В.К. Автореф. канд. дисс. Баку. – 1993.