

Для цитирования:

Мухтарова З.М. Фазовые равновесия в системе YbTe – Yb₃Ge₅. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 64–67.

For citation:

Mukhtarova Z.M. Phase equilibrium in Ybte–Yb₃Ge₅ system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 64–67.

УДК 546.668.289.24

З.М. Мухтарова

Зияфат Мамед кызы Мухтарова

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, пр. Г. Джавида, 113, AZ1143

E-mail: iradam@rambler.ru

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ YbTe – Yb₃Ge₅

Методами физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости изучена система YbTe – Yb₃Ge₅, которая является квазибинарным сечением тройной системы Ge–Te–Yb. Установлено, что диаграмма состояния системы является квазибинарной и относится к эвтектическому типу с монотектикой. Координаты эвтектики: состав 85 мол.% Yb₃Ge₅, температура 915 К.

Ключевые слова: полупроводник, неквазибинарное, квазибинарное сечение, микротвердость, эвтектика, фазовая диаграмма

UDC: 546.668.289.24

Z.M. Mukhtarova

Ziyafat M. Mukhtarova

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev, Azerbaijan National Academy of Sciences, Javid Ave., 113, Baku, Az1143, Azerbaijan

E-mail: iradam@rambler.ru

PHASE EQUILIBRIUM IN YbTe–Yb₃Ge₅ SYSTEM

Study of properties of semiconductors developed in close connection with their technical applications. The present work was devoted to study of phase equilibria and character of interaction in YbTe–Yb₃Ge₅ system. The section of YbTe–Yb₃Ge₅ in ternary system Ge–Te–Yb is not only scientific, but also practical interest. The section of YbTe–Yb₃Ge₅ was studied by methods of physical-chemical analysis: differential-thermal (DTA), high temperature differential-thermal (HTDT), X-ray phase, microstructural analysis (MSA), as well as measurement of density and micro hardness. DTA was performed with pyrometer HTP-75 in quartz ampoule pimpled off till 0.1333 Pa. HTDT was performed with HTDT-8m (T_{melt}≥1500÷2000K) by analogical method. X-ray phase analysis was performed by powder method with X-ray diffractometer DRON-2 (CuK α -radiation with Ni-filter). MSA was performed with microscope MIM 8. Micro hardness of alloys

was measured with micro hardness tester PMT-3. Density of alloys was determined by pycnometer test. During investigations of the system we used germanium B-4, tellurium B-3, ytterbium Yb-1. Alloys were synthesized at 1450–1700 K temperature range and at this temperature ampoule was kept 5–6 h. Cooling was performed slowly. DTA shows that on thermograms of alloys of the system have two effects. Obtained effects are endothermic reversible. For confirming the data of DTA, microstructural analysis, as well as measurement of micro hardness were performed with X-ray analysis. As the data show, at the concentration of 15–80 mol% of Yb_3Ge_5 monotectic conversion occurs which is confirmed with isothermal line at 1025 K. Thus, it was established that the section of $4YbTe-Yb_3Ge_5$ is quasibinary cross-section of ternary system $Ge-Te-Yb$ and its diagram is related to eutectic type with monotectics. Eutectic of the system $4YbTe-Yb_3Ge_5$ corresponds to composition of 85% mol% of Yb_3Ge_5 and temperature of 915 K.

Key words: semiconductor, non-quasi binary, quasi binary sections, microhardness, eutectic, phase diagram

В последние годы требования техники к полупроводниковым материалам значительно возросли. Учение о свойствах полупроводников развивалось в тесной связи с их техническими применениями [1, 2].

Большая роль в создании перспективных материалов отводится полупроводниковым системам с участием теллуридов редкоземельных элементов.

Однако узость интервала рабочих температур, плавления и механической прочности ограничивают возможности их практического применения.

Для достижения указанной цели работы необходимо изучение фазовых равновесий и характера взаимодействий в системе $YbTe - Yb_3Ge_5$ с построением фазовой диаграммы, определением областей гомогенности и новых полупроводниковых фаз.

Разрез $YbTe - Yb_3Ge_5$ в тройной системе $Ge - Te - Yb$ представляет не только научный, но и практический интерес.

YbTe. Эта система известна образованием одного соединения YbTe. Соединение YbTe авторы [3, 4] получили из элементов ампульным методом. Температура плавления YbTe = 2003 К. YbTe кристаллизуется в кубической сингонии типа NaCl, параметры решетки $a = 6,37 \text{ \AA}$ [5].

Yb_3Ge_5 . Соединение Yb_3Ge_5 плавится конгруэнтно при 1355 К и претерпевает полиморфное превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 1200 К, существует в виде двух модификаций: $\alpha-Yb_3Ge_5$ и $\beta-Yb_3Ge_5$. Соединение $\alpha-Yb_3Ge_5$ имеет кристаллическую структуру типа Th_3Pb_5 , $\beta-Yb_3Ge_5$ относится к гексагональной сингонии с параметрами решетки $a = 6,847$; $c = 4,076 \text{ \AA}$, пространственная группа (пр.гр.) $R\bar{6}2m$. Сингония Yb_3Ge_5 гексагональная.

Для определения характера взаимодействия в тройной системе $Ge - Te - Yb$ [6] были исследо-

ваны четыре квазибинарных разреза $GeTe - YbTe$, $GeTe - Yb_3Ge_5$ [7], $Yb_3Ge_7Te_2 - Ge$, $Yb_3Ge_7Te_2 - YbTe$ [8] и два неквазибинарных $Ge_{0,79}Yb_{0,21} - Te$ [9] и $[Yb_3Ge_5]_{0,45}[GeTe]_{0,55} - [Yb_3Ge_7Te_2]_{0,85}[6YbTe]_{0,15}$ [10].

Разрез $YbTe - Yb_3Ge_5$ исследован методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), высокотемпературным дифференциально-термическим (ВДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также измерением плотности и микротвердости.

ДТА проводили на пирометре НТР-75 в откачанных до 0,1333 Па кварцевых ампулах: эталоном служил Al_2O_3 . Скорость нагрева достигала $9 - 10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$.

ВДТА проводили на термоанализаторе марки ВДТА-8М ($T_{пл} \geq 1500-2000 \text{ К}$) по аналогичной методике. Опыты проводили в среде гелия марки ВЧ. Чистота газа 99,999. Образцы для ВДТА готовили в виде прессованных штапиков диаметром $5,7 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и высотой около $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. В качестве эталонного образца использовали штапик из молибдена. Скорость нагрева и охлаждения составляла 80 К/с.

РФА порошкообразных образцов проводили на рентгенодифрактометре ДРОН-2 на CuK_{α} -излучении с Ni-фильтром.

МСА проводили с помощью микроскопа МИМ-8 на предварительно приготовленных шлифах, полированных пастой ГОИ. Травителем служила смесь $1n \text{ HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ в соотношении 2:1, время травления 10-15 с.

Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой 0,15 н.

Плотность сплавов определяли пикнометрически, наполнителем служил толуол.

По результатам, полученным методами физико-химического анализа, построена диаграм-

ма состояния разреза $\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$, которая является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ge} - \text{Te} - \text{Yb}$.

При проведении исследования системы использовали германий марки В-4, теллур марки В-3, иттербий марки Итб-1.

Синтез сплавов проводили при температуре 1450-1700 К и при этой температуре ампула выдерживалась в течении 5-6 ч. Охлаждение проводилось медленно. Сплавы системы синтезировали взаимодействием стехиометрической смеси Yb , Ge , Te с применением вибрационного перемешивания, причем исходные компоненты (Ge , Te) дополнительно очищались зонной плавкой и вакуумной сублимацией.

После синтеза в ампуле не наблюдалось никаких следов непрореагировавших элементов. Полученные слитки для гомогенизации отжигались в течении 200 ч при 800 К. Однородность синтезированных слитков проверялась методами микроструктурного анализа. Все полученные сплавы системы устойчивы по отношению к воде.

После синтеза и отжига сплавы плотные, компактные, с большим содержанием германия серого цвета с металлическим блеском. Сплавы же, богатые иттербием, пористые и неустойчивые. Минеральные кислоты разлагают их на воздухе.

В таблице приведены составы, результаты ДТА и измерения микротвердости сплавов системы $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$.

Таблица

Состав, результаты ДТА и измерения микротвердости сплавов разреза $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$
Table. The composition and results of DTA and microhardness of alloys for section $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$

№	Состав, мол. %		Термические эффекты нагревания, К	Микротвердость, кг/мм ²	
	YbTe	Yb_3Ge_5		YbTe	Yb_3Ge_5
1	100	—	2005	190	
2	90	10	915, 1025, 1600,	190	685
3	95	15	915, 1025, 1160	190	685
4	80	20	915, 1025, 1180	190	685
5	70	30	915, 1025	190	685
6	60	40	915, 1025	190	685
7	50	50	915, 1025	190	685
8	40	60	915, 1025	190	685
9	30	70	915, 1025	190	685
10	20	80	915, 1025	190	685
11	15	85	915	эвтектика	
12	10	90	910, 1100	—	685
13	5	95	910, 1250	—	685
14	0	100	1355	—	685

ДТА показывает, что на термограммах сплавов системы имеют по два эффекта. Полученные эффекты эндотермически обратимые.

В интервале концентраций 15 мол. %-80 мол. % Yb_3Ge_5 химическое взаимодействие между YbTe и Yb_3Ge_5 ограничено, что обусловлено большой областью расслаивания.

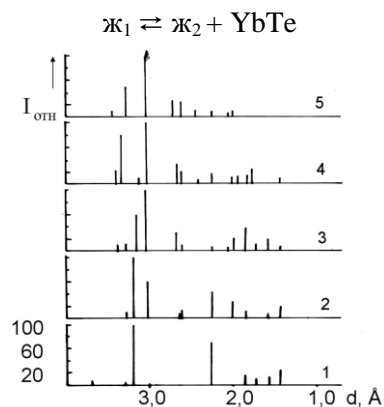


Рис. 1. Штрихдиаграмма сплавов разреза $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$:
1 – YbTe , 2 – 80 мол. % YbTe , 3 – 50 мол. % YbTe ,
4 – 20 мол. % YbTe , 5 – Yb_3Ge_5
Fig. 1. Stick-diagram of alloys of $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$ section:
1 – YbTe , 2 – 80 mol. % of YbTe , 3 – 50 mol. % of YbTe ,
4 – 20 mol. % of YbTe , 5 – Yb_3Ge_5

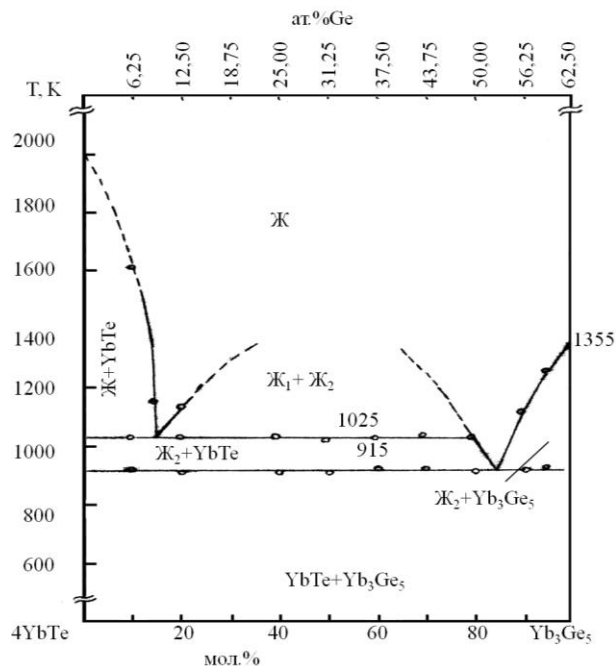


Рис. 2. Диаграмма состояния разреза $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$
Fig. 2. State diagram of $4\text{YbTe} - \text{Yb}_3\text{Ge}_5$ section

Микроструктура отожженных сплавов показывает, что они двухфазные. Значение микротвердости темной фазы 190 кг/мм² (YbTe), светлой 685 кг/мм² (Yb_3Ge_5). В сплавах, содержащих от 15 мол. % до 80 мол. % Yb_3Ge_5 , обнаружено два

слоя: темный YbTe и светлый Yb₃Ge₅, что характерно для сплавов из области расщепления.

Для подтверждения данных ДТА, микроструктурного анализа, а также измерения микротвердости был проведен рентгенофазовый анализ. Путем сопоставления штрихдиаграмм установлено, что сплавы системы содержат лишь линии исходных компонентов (рис. 1).

Учитывая результаты ДТА, МСА, РФА и измерения микротвердости сплавов, построена диаграмма состояния разреза 4YbTe – Yb₃Ge₅ (рис. 2).

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, в системе химическое взаимодействие меж-

ду исходными компонентами отсутствует, что отражается на диаграмме состояния большой областью расщепления YbTe и Yb₃Ge₅. В интервале концентрации 15-80 мол.% Yb₃Ge₅ происходит монотектическое превращение, которое соответствует изотермической линии при 1025 К.

Таким образом, установлено, что разрез 4YbTe – Yb₃Ge₅ является квазибинарным сечением тройной системы Ge – Te – Yb и диаграмма его относится к эвтектическому типу с монотектикой.

Эвтектика системы 4YbTe – Yb₃Ge₅ отвечает составу 85 мол.% Yb₃Ge₅ и температуре 915 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржуев М.А. Электросопротивление и термо э.д.с. теллурида германия. *Электронная техника. Сер. 6. Материалы.* 1983. № 6 (179). С. 33–39.
2. Еременко В.Н., Мелишев К.А., Буянов Ю.И. Диаграмма состояния системы иттербий-германий. *ДАН УССР. Серия А.* 1983. № 3. С. 84–89.
3. Ярембаш Е.И., Елисейев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. С. 258.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. М.: Машиностроение. 2001. Т. 3. С. 383–384.
5. Мухтарова З.М., Курбанов Т.Х., Алиев О.М. Система GeTe–YbTe. *Журн. неорган. химии.* 1985. Т. 30. № 5. С. 1332–1334.
6. Мухтарова З.М., Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С. Фазовое равновесие в системе GeTe–Yb₃Ge₅. *Азерб. хим. журн.* 2007. № 4. С. 155–157.
7. Бахтиярлы И.Б., Мухтарова З.М., Аждарова Д.С., Мамедов Ф.М. Ликвидус тройной системы Ge–Te–Yb. XVIII Мендел. съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007. Т.1. С. 120.
8. Бахтиярлы И.Б., Мухтарова З.М., Аждарова Д.С., Максудова Т.Ф. О химическом взаимодействии в системах Yb₃Ge₇Te₂–Ge, Yb₃Ge₇Te₂–YbTe. *Хим. проблемы.* 2007. № 1. С. 92–94.
9. Мухтарова З.М., Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С. Политермическое сечение Ge_{0,79}Yb_{0,21}–Te тройной системы Ge–Yb–Te. *Хим. проблемы.* 2007. № 2. С. 383–384.
10. Мухтарова З.М., Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С. Политермическое сечение [Yb₃Ge₅]0,45[GeTe]0,55–[Yb₃Ge₇Te₂]0,85[6YbTe]0,15. *Азерб. хим. журн.* 2008. № 2. С. 100–101.

REFERENCES

1. Korjuyev M.A. The electrical resistance and thermal emf of germanium telluride. *Electronic equipment. Ser. 6. Materialy.* 1983. N 6. (179). P. 33–39 (in Russian).
2. Yeremenko V.N., Melishevich K.A., Buyanov Yu.I. Phase diagram of ytterbium-germanium system. *DAN USSR. Seriya A.* 1983. N 3. P. 84–89 (in Russian).
3. Yarembash E.I., Elisseyev A.A. Chalcogenides of rare earth elements. M.: Nauka. 1975. P. 258 (in Russian).
4. The state diagrams of binary metallic systems. Directory. M.: Mashinostroenie. 2001. V. 3. P. 383–384 (in Russian).
5. Mukhtarova Z.M., Kurbanov T.Kh., Aliyev O.M. GeTe–YbTe system. *Zurn. Neirg. Khimii.* 1985. V. 30. N 5. P. 1332–1334 (in Russian).
6. Mukhtarova Z.M., Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S. Phase equilibria in the system GeTe–Yb₃Ge₅. *Azerbaijan Khim. Zhurn.* 2007. N 4. P. 155–157 (in Russian).
7. Bakhtiyarly I.B., Mukhtarova Z.M., Azhdarova D.S., Mamedov F.M. Liquidus of ternary system Ge–Te–Yb. XVIII Mendel. Congress on General and Applied Chemistry. Moscow. 2007. V. 1. P. 129 (in Russian).
8. Bakhtiyarly I.B., Mukhtarova Z.M., Azhdarova D.S., Maksudova T.F. On the chemical interaction in Yb₃Ge₇Te₂–Ge, Yb₃Ge₇Te₂–YbTe. *Systems. Khim. problemy.* 2007. N 1. P. 92–94 (in Russian).
9. Mukhtarova Z.M., Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S. Polytermic Ge_{0,79}Yb_{0,21}–Te-section triple Ge–Yb–Te system. *Khim. problemy.* 2007. N 2. P. 383–384.
10. Mukhtarova Z.M., Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S. Polytermic-section of [Yb₃Ge₅]0.45[GeTe]0.55–[Yb₃Ge₇Te₂]0.85[6YbTe]0.15. *Azerbaijan Khim. Zhurn.* 2008. N 2. P. 100–101 (in Russian).

Поступила в редакцию 27.10.2016

Принята к опубликованию 16.01.2017

Received 27.10.2016

Accepted 16.01.2017