

ЧЕТВЕРНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СВИНЦА

Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Авилон Е.С., Кретова М.А., Нихезина И.Ю.,
Михайлова А.Б.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им А.А.Байкова
Российской академии (РАН) г. Москва

E-mail: zemskov@imet.ac.ru

Решеточная теплопроводность является важным термоэлектрическим параметром, определяющим, в значительной мере, термоэлектрическую эффективность материала [1]. В этой связи, большой интерес проявляется к сплавам твердых растворов в системах, образованных соединениями со структурой типа NaCl (PbTe, PbSe), с одной стороны, и соединениями со структурой типа тетрадимита (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3), с другой [2, 3]. Достижению низких значений решеточной теплопроводности в халькогенидах со сложными кристаллическими решетками способствуют следующие факторы: присутствие тяжелых металлов в составе соединений, образование твердых растворов с изовалентным и гетеровалентным замещением; разупорядочение кристаллической решетки за счет высокой концентрации точечных дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрии, а также образование сверхструктур с большими периодами кристаллической решетки. Кроме того, интерес связан с возможностью создания наноразмерных термоэлектрических материалов, для получения которых использовали некоторые фазовые превращения (кристаллизация расплава, распад пересыщенного твердого раствора, эвтектический распад, спинодальный распад и т.д.). Полученные в результате этих превращений наноразмерные композиты характеризуются существенным снижением решеточной теплопроводности за счет эффективного рассеяния фононов на границах наночастиц. Равновесные диаграммы состояния указанных выше систем являются основой получения композитов, при изготовлении которых использовались перечисленные выше фазовые превращения.

В настоящей работе проводилось рентгенографическое и металлографическое исследование сплавов четверных твердых растворов по диагональным разрезам $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbSe-Bi}_2\text{Te}_3$ в тройной взаимной системе $\text{Pb, Bi} \parallel \text{Se, Te}$ в области составов вблизи твердого раствора PbTe-PbSe (δ -кубическая фаза).

В работе [4] нами ранее исследовалась правая (относительно состава $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_4$) часть квадрата $\text{PbTe-PbSe-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. В настоящей работе исследовали левую часть квадрата $\text{PbTe-PbSe-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, примыкающую к стороне PbTe-PbSe (рис.).

В боковых системах PbTe-PbSe и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ограничивающих квадрат, существует непрерывный ряд твердых растворов [5]. В квазибинарной системе $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ авторами обнаружены пять тройных слоистых соединений тригональной симметрии, принадлежащих к гомологическому ряду $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$: PbBi_2Te_4 (C6) ($m=1, n=1$) ($N=21$), $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$ (C7) ($m=2, n=3$) ($N=57$), PbBi_4Te_7 (C8) ($m=1, n=2$) ($N=12$), $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ (C9) ($m=1, n=2$) ($N=51$) и $\text{PbBi}_8\text{Te}_{13}$ (C10) ($m=1, n=3$) ($N=66$), где N – число слоев в элементарной ячейке [6].

В квазибинарной системе $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ тетрадимитоподобные соединения не образуются [7]. В этой системе существует другой гомологический ряд соединений, которому соответствует обобщенная формула: $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$ ($m=1; n=1-3$). Низкосимметричные соединения с моноклинными решетками, принадлежащие гомологическому ряду $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$, имеют следующий состав: $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ (C1) ($m=1, n=1$), $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ (C2) ($m=1, n=2$) и $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ (C3) ($m=1, n=3$).

Поликристаллические образцы твердых растворов в системах $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbSe-Bi}_2\text{Te}_3$ были получены методом «ампульного» синтеза. В качестве исходных материалов использовали Pb, Bi, Te и Se высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99.99 %. Сплавы синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях. Синтез проводили при температуре 1020-1190 К в зависимости от состава сплавов с последующим их охлаждением со скоростью 4 град/мин до 770 К. С этой температуры сплавы охлаждали на воздухе. Полученные образцы отжигали в течение 200-400 ч при 770 К, после чего закаливали в воду со льдом.

Сплавы исследовались с помощью рентгенофазового анализа порошков. Регистрация дифракционного спектра образцов проведена на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» фирмы «Rigaku» в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Угловой диапазон съемки изменялся от 9 - 100° с шагом 0,02° и скоростью движения детектора 2°/мин. Уточнение периодов структуры и индентирование полученных спектров выполнено в программном комплексе CELREF.

Сплавы исследовали также методом металлографии и измерения микротвердости с помощью металлографического микроскопа POLIVAR

МЕТ 66 фирмы Reichert-Jung, оснащенного цифровой фотокамерой ДСМ 510.

Результаты рентгенографического исследования и измерения микротвердости сплавов твердых растворов в системе PbSe-Bi₂Te₃ представлены в таблице 1. Приведены параметры кубической решетки типа NaCl, а также фазовый состав и параметры решетки гексагональных фаз на основе соединений C4 и C6.

Таблица 1.

Результаты рентгенографического исследования сплавов в системе PbSe-Bi₂Te₃

№ обр.	Мол. % Bi ₂ Te ₃	Параметр решетки δ-твердого раствора (нм)	Параметры 9-слойной решетки Pb ₂ Bi ₂ (Te _{1-x} Se _x) ₅ (нм) (C4)	Параметры 21-слойной решетки PbBi ₂ (Te _{1-x} Se _x) ₄ (нм) (C6)	Фазовый состав	Н, МПа
	0	0.615	-	-	(δ)	585
47	5	0.615	-	-	(δ)	800
46	10	0.6154	-	-	(δ)+(C1)*	860 613
45	25	0.621	a=0.432, c=1.737	a=0.437, c=4.067	(δ)+(C6)+ (C4)	670 615
44	33	0.617	a=0.430 c=1.726	a=0.435, c=4.063	(δ)+(C6)+ (C4)	715 1230
3	40	-	a=0.429 c=1.701	a=0.429, c=4.0464	(C5)+(C6)	620
7	50**	-	-	a=0.43005 c=4.0463	(C6)	560

* При этом составе наблюдаются рентгеновские отражения моноклинной фазы Pb₅Bi₆Se₁₄ (C1) со следующими параметрами решетки: a=1.5996 нм, b=0.4200 нм, c=2.1576 нм, β=97.36°.

** №7 отвечает точке пересечения диагональных разрезов PbSe-Bi₂Te₃ и PbTe-Bi₂Se₃

Проведенное исследование показало, что протяженность области твердого раствора на основе PbSe составляет около 5 мол. % Bi₂Te₃.

В таблице 2 представлены результаты рентгенографического анализа сплавов разреза, исходящего из угла PbTe, а также измерения микротвердости. Основные фазовые поля, которые пересекает разрез PbTe-Bi₂Se₃: это кубическая δ – фаза, 9-слойная гексагональная фаза и твердый раствор PbBi₂(Te_{1-x}Se_x)₄ (C6).

Таблица 2.

Результаты рентгенографического исследования сплавов в системе PbTe-Bi₂Se₃

№ обр.	Мол. % Bi ₂ Se ₃	Параметр решетки δ-твердого раствора (нм)	Параметры 9-слойной решетки Pb ₂ Bi ₂ (Te _{1-x} Se _x) ₅ (нм) (C4)	Параметры 21-слойной решетки PbBi ₂ (Te _{1-x} Se _x) ₄ (нм) (C6)	Фазовый состав	Н, МПа
	0	0.645	-	-	(δ)	575
43	5	0.640	a=0.445 c=1.757	-	(δ)+(C4)	1265
42	10	0.635	a=0.442 c=1.748	-	(δ)+(C4)	860 613
41	25	0.621	a=0.435, c=1.717	-	(δ)+(C4)	670 615
40	33	0.613	a=0.432 c=1.726	a=0.432, c=4.058	(δ)+(C4)+ (C5)	715 1230
2	40	-	a=0.435, c=1.726	a=0.435, c=4.091	(C4)+(C5)	620
7	50	-	-	a=0.43005 c=4.0463	(C6)	560

Сравнение полученных результатов по сплаву № 45 – (PbSe)_{0.75}(Bi₂Te₃)_{0.25} со сплавом № 41 – (PbTe)_{0.75}(Bi₂Se₃)_{0.25} показывает, что параметры решетки уменьшаются с ростом содержания Se, что связано с меньшими размерами атомов Se по сравнению с атомами Te. Ковалентные октаэдрические радиусы Te и Se равны R_{Te} =0.156 нм и R_{Se}=0.140 нм, соответственно [8].

Из совокупности данных рентгеновского и микроструктурного анализов следует, что граница области твердого раствора на основе PbTe не превышает 5 мол.% Bi₂Se₃.

Из измерений микротвердости для сплавов PbTe-Bi₂Se₃ и PbSe-Bi₂Te₃ видно, что в области твердых растворов на основе PbTe наблюдается резкий рост микротвердости до 1265 МПа вблизи 5-10 мол. % Bi₂Se₃ с последующим её понижением. Исходя из рентгеновских данных следует, что эти зависимости отвечают δ-твердому раствору с кубической решеткой. Второй фазой с микротвердостью 750-580 МПа является твердый раствор PbBi₂(Te_{1-x}Se_x)₄ с 21-слойной гексагональной решеткой.

На рис. представлена схема изотермического сечения $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-Bi}_2\text{Te}_3$ при 770 К, построенная по совокупности данных настоящей работы (левая часть квадрата относительно состава $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_4$) и данных работы [4] (правая часть квадрата).

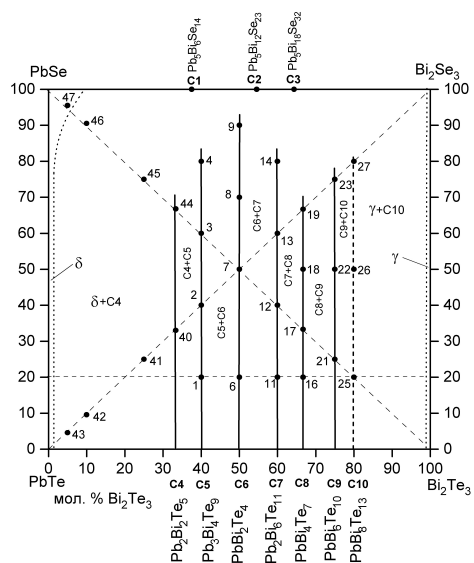


Рис. Схема тройной взаимной системы $\text{Pb,Bi} \parallel \text{Se,Te}$, иллюстрирующая фазовый состав системы при 770 К.

Номера и составы синтезированных сплавов.

Основными фазам являются семь тетрадимитоподобных тройных соединений. Установлено, что в тройной взаимной системе $\text{Bi,Pb} \parallel \text{Se,Te}$ существуют протяженные области твердых растворов тригональной симметрии на основе слоистых соединений гомологических рядов: $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$ и $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$. Твердые растворы с анионным замещением могут быть представлены следующими обобщенными формулами: $\text{Pb}_2\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_5$ ($N=9$), $\text{Pb}_3\text{Bi}_4(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_9$ ($N=16$), $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_4$, ($N=21$), $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{11}$ ($N=57$), $\text{PbBi}_4(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_7$ ($N=12$) и $\text{PbBi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{10}$ ($N=51$) ($0 < x < 0,8-0,9$). Сплавы твердого раствора $\text{PbBi}_8(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{13}$ с 66-слойной решеткой обнаружены в очень незначительном количестве и показаны на рис. пунктиром.

В отличие от тетрадимитоподобных соединений, соединения в системе $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ относятся к более низкой симметрии. Установлено, что этим соединениям соответствует гомологический ряд соединений $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$ ($m=1, n=1-3$). Они имеют моноклинную решетку типа минерала каниззарита и образованы наложением друг на друга двух типов слоевых фрагментов: $[(\text{PbSe})_5]$ и $[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]$, которые упаковываются в направлении оси a кристаллической решетки.

Из результатов структурных исследований следует, что в сечении $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-Bi}_2\text{Te}_3$ отсутствует стабильная диагональ, при наличии которой квадрат можно было бы разделить на две самостоятельные тройные системы типа $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, в случае стабильности диагонали $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3$, и типа $\text{PbSe-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, в случае, если был бы стабильным диагональный разрез – $\text{PbSe-Bi}_2\text{Te}_3$. Из этого следует, что диагональные системы $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbSe-Bi}_2\text{Te}_3$ не являются квазибинарными.

Следует отметить, что гомологические ряды слоистых соединений характерны для большого числа халькогенидных систем и могут быть использованы для предсказания состава и структуры новых соединений со сложной кристаллической структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kanatzidis M.G. Accounts of Chemical Research. 2005. v. 38. № 4. p. 361-370.
2. Ikeda T., Toussaint M.B., Bergum K., Ivanaga S., G. Jeffrey Snyder. Journal of Materials Science. 2011. v.46. № 11. p.3846-3854.
3. Ikeda T., Haile S.M., Ravi V.A., Azizgolshani H., Gasgoin F., G. Jeffrey Snyder. Acta Materialia. 2007. v. 55. №. 4. p.1227-1239.
4. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Константинов П.П., Авиллов Е.С., Кретова М.А., Нихезина И.Ю. Материаловедение. 2011. № 9. с.19-26.
5. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скудная Е.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука. 1967. с.176
6. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Авиллов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Неорганические материалы. 2002. т.38. № 1. с.24-32.
7. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Константинов П.П., Авиллов Е.С., Кретова М.А., Нихезина И.Ю. Перспективные материалы. 2011. № 3. с. 5-14.
8. Семилетов С.А. Кристаллография. 1976. Т.21. № 4.С.752-757.