

УДК 546.668 24 23+536.42

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ YbSe–YbTe

Мотря С.Ф.<sup>1</sup>, Бунда В.В.<sup>2</sup>, Семрад О.О.<sup>1</sup>, Поторій М.В.<sup>1</sup>

*Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла<sup>1</sup>  
Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права<sup>2</sup>*

Халькогеніди рідкоземельних елементів (РЗЕ) являють собою широку групу подвійних і більш складних сполук.

Серед них маємо напівпровідники, люмінофори, феро- і антиферомагнетики, діелектрики і надпровідники. Зокрема, селенід і телурид іттербію є напівпровідниками р-типу і на їх основі розроблені термістори з температурним діапазоном від  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $800^{\circ}\text{C}$  [1].

Відомості про потрійну систему Yb–Se–Te в літературі обмежені, тому метою нашої роботи було вивчення фізико-хімічної взаємодії по розрізу YbSe–YbTe даної системи, а також залежності питомої електропровідності взірців від складу і температури.

Для приготування взірців були використані високого ступеня чистоти елементарні речовини: селен – В4, телур – В4, іттербій – В2.

Хоча методи синтезу халькогенідів РЗЕ мають ряд особливостей, але в принципі особливо не відрізняються від методів одержання напівпровідникових сполук іншого складу [1, 2].

Враховуючи специфіку синтетико-препаративної хімії халькогенідів РЗЕ автори частково використали прийоми та умови синтезу, які опубліковані в роботах [1, 2].

Взірці системи YbSe–YbTe готували спіканням елементарних компонентів в корундизових тиглях. Які розміщали в кварцеві ампули, вакуумування яких проводили до остаточного тиску 0,1 Па. Леткі компоненти (Se, Te) бралися з незначним надлишком, але не більше 2 мол. % від стехіометричного складу. Синтез здійснювали в печах шахтного типу зі зворотнім градієнтом (верхня частина синтезної ампули нагрівалася на 370 К вище, ніж нижня частина, де знаходилася шихта в корундизовому тиглі).

Таким чином, вдавалося запобігти сублімації і розгону шихти. Максимальна температура синтезу не перевищувала 1270 К

при інтенсивному вібраційному перемішуванні. З метою гомогенізації одержаних взірців їх відпалювали на протязі 60 діб при  $1070 \pm 7$  К. Відпалені взірці представляли собою спечені продукти сіро-коричневого кольору.

Одержані склади системи YbSe–YbTe досліджували РФА. Запис дифрактограм проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK $\alpha$  - випромінювання). При аналізі дифрактограм спостерігається їх однотипність, а також закономірне збільшення міжплощинних відстаней при зростанні концентрації телуру (рис.1).

Результати рентгенографічного дослідження показали, що на рентгенограмах кожного із складів системи YbSe–YbTe всі лінії належать тільки твердому розчину з кубічною ґраткою, як і у вихідних бінарних компонентів (YbSe, YbTe кристалізуються в кубічній ґратці, структурному типі NaCl, просторова група Fm3m) [1].

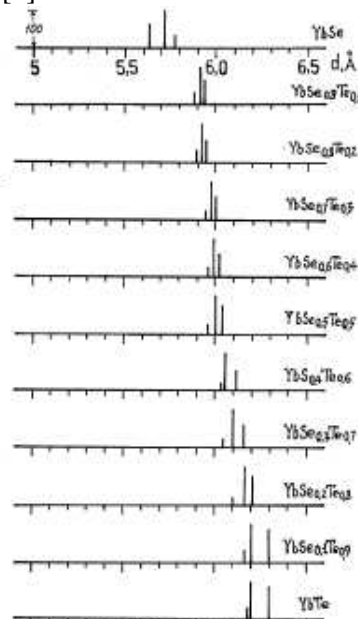


Рис.1. Штрихдіаграми складів твердих розчинів системи YbSe–YbTe.

Концентраційні залежності параметрів комірок взірців системи YbSe–YbTe приведені на рис. 2.

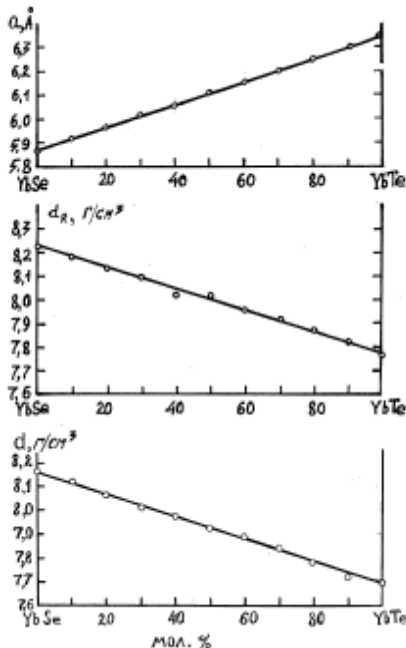


Рис.2. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок і густин твердих розчинів системи YbSe–YbTe.

Параметр “a” кубічної комірки монотонно зростає від  $a = 5,89 \text{ \AA}$  для YbSe до  $a = 6,35 \text{ \AA}$  в YbTe.

Таким чином, встановлена зміна параметрів гранецентрованих комірок складів, добре узгоджується із законом Vegарда і свідчить про утворення в системі YbSe–YbTe неперервного ряду твердих розчинів аніон-аніонного заміщення.

По рентгенівським даним розраховали, а пікнометричним зважуванням визначили густини всіх складів твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Із експериментальних результатів слідує, що значення густин лінійно зменшується при заміні селену на телур, що характерно для типових твердих розчинів заміщення.

#### Електрофізичні дослідження.

Взірці для вимірювання електропровідності і термо-е.р.с. готували пресуванням порошоків заданих складів твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  під тиском  $150 \text{ КГ/см}^2$  в сталій розбірній прес-формі. Таблетки поміщали в корундизові тигельки, які вставляли у кварцеві ампули і вакуумували до  $0,13 \text{ Па}$ . Відпал таблеток здійснювали при  $1070 \pm 7 \text{ К}$  на протязі 7 діб. Охолодження таблеток проводили з швидкістю  $60 \text{ град/год}$

до кімнатної температури. На відпалені таблетки наносили електроди. В якості електродів використовували алюмінієві контакти при температурі  $20\text{--}180^\circ\text{C}$  ( $293\text{--}453 \text{ К}$ ) і галієво-індієві контакти при температурах рідкого азоту.

Вимірювання температури проводили за допомогою мідь-константанової термопари (з абсолютною похибкою  $\pm 1 \text{ К}$ ), яку підключали до вольтметра В7-16. Взірець розміщали в кріостаті системи УТРЕКС, що дозволяло проводити температурні дослідження електропровідності в інтервалі  $77\text{--}400 \text{ К}$ .

Дослідження температурної залежності електропровідності складів твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  проводили двозондовим методом в режимі постійного струму. Струм, який пропускали через таблетки, реєстрували електрометричним підсилювачем У5-11, а виміряну напругу задавали стабілізованим джерелом живлення Б5-49. принципова схема установки для дослідження температурної залежності електропровідності детально описана в роботі [3]. Результати дослідження температурної залежності електропровідності складів твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  приведені на рис.3а.

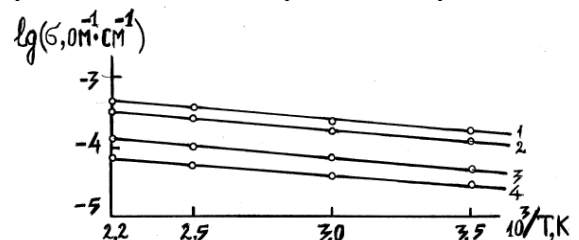


Рис.3а. Залежність електропровідності твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  від температури (де  $x = 0,7$  (1);  $x = 0,5$  (2);  $x = 0,4$  (3);  $x = 0,2$  (4)).

Як видно із рисунка величини електропровідності для всіх виключно складів змінюються не значно, але стабільно зростають з підвищенням температури. Таке зростання електропровідностей обумовлюється збільшенням концентрації носіїв струму.

Встановлено, що з підвищенням вмісту телуру в твердих розчинах  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  збільшується питома електропровідність при кімнатній температурі рис. 3б.

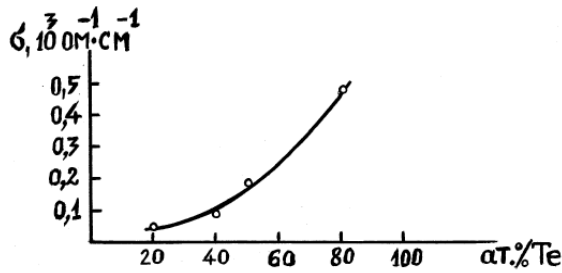


Рис.3б. Залежність питомої електропровідності твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  від складу (де  $x = 0,7$  (1);  $x = 0,5$  (2);  $x = 0,4$  (3);  $x = 0,2$  (4)).

Дослідження залежностей опору від температури для цілого ряду взірців показало напівпровідний характер цієї залежності, тобто при зниженні температури, опір зростає, що спостерігається на рис. 4.

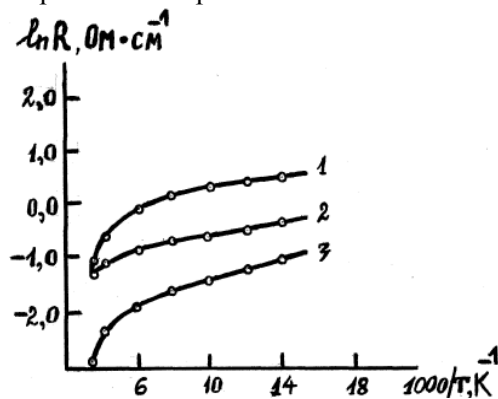


Рис.4. Залежність логарифму опору від оберненої температури для твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  (де  $x = 0,25$  (1),  $0,5$  (2),  $0,75$  (3)).

В літературі [3] приведені суперечливі результати відносно ширини забороненої зони  $\text{YbSe}$ . Відносно  $\text{YbTe}$  цей параметр визначений однозначно [3]. Для оцінки ширини забороненої зони  $\text{YbSe}$  і твердих розчинів ми скористалися формулою Бьюба [4]:

$$E = C \cdot \frac{N_x - N_m}{A_m - A_x}$$

де  $C$  – константа для серії аналогічних сполук;

$N_x$  – число валентних електронів аніону;

$N_m$  – число валентних електронів катіону;

$A_x$  – атомний номер аніону;

$A_m$  – атомний номер катіону.

Ширина забороненої зони обрахована із даних температурної залежності електропровідності для  $\text{YbTe}$  по даним [3] складає  $0,95$  еВ. По формулі Бьюба розраховували коефіцієнт “ $C$ ” для всіх складів

твердих розчинів:  $C = 29$ . тоді розраховані значення  $E_g$  для твердих розчинів будуть такі:

$$E_g(\text{YbSe}) = 1,12 \text{ eV};$$

$$E_g(\text{YbSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}) = 1,078 \text{ eV};$$

$$E_g(\text{YbSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}) = 1,035 \text{ eV};$$

$$E_g(\text{YbSe}_{0,25}\text{Te}_{0,75}) = 1,00 \text{ eV};$$

$$E_g(\text{YbTe}) = 0,96 \text{ eV};$$

Як бачимо спостерігається плавне зростання ширини забороненої зони при збільшенні концентрації селену, що є закономірним для селеновмісних речовин. По графіках

$$\ln R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$$

були розраховані величини енергії активації домішкової провідності для вищевказаних складів твердих розчинів, які приведені на рис. 5.

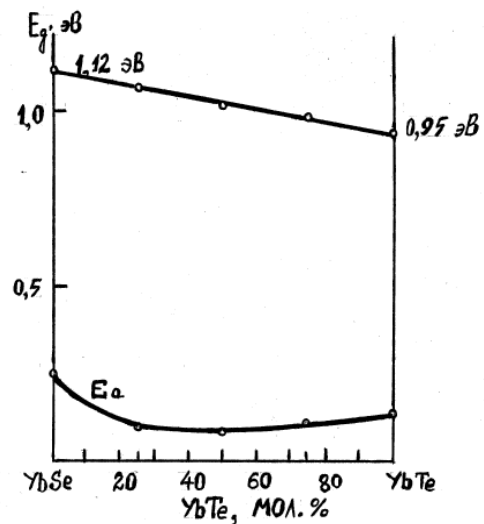


Рис. 5. Ширина забороненої зони та енергії активації електропровідності твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  (де  $x = 0,25$ ;  $0,5$ ;  $0,75$ ).

## Висновки

Рентгенофазовим аналізом, вимірюванням густини, дослідженням електропровідності досліджена система  $\text{YbSe}-\text{YbTe}$ .

Встановлено, що в системі  $\text{YbSe}-\text{YbTe}$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів аніон-аніонного заміщення.

В твердих розчинах  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  із зростанням вмісту телуру збільшується питома електропровідність при кімнатній температурі.

В температурному інтервалі 303-404 К значення електропровідності збільшується для всіх досліджуваних зрізів твердих розчинів  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Енергія активації твердих розчинів  $E_a = 0,25 \pm 0,05$  eВ.

#### Література

1. Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. Халькогениды редкоземельных элементов.//М.: Наука.-1975.-254с.
2. Семрад Е.Е., Мотря С.Ф., Ворошилов Ю.В., Бунда В.В. Физико-химические и электрофизические свойства твердых растворов системы  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .//Тезисы докл. VIII научно-технической
- конференции «Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов», Ужгород-1994.-С.132.
3. Абрикосов Н.Х., Зинченко К.А., Елисеев А.А. Исследование диаграммы состояния системы Yb-Te.//Журн. Неорган. Материалы.-1970.-т.6.-№6.-С.1172-1174.
4. Переш Є.Ю., Різак В.М., Сем рад О.О. Хімія твердого тіла. ч.1.//Ужгород: "Закарпаття".-2000.-209с.

### PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTROPHISICAL INVESTIGATION OF SOLID SOLUTIONS IN YbSe–YbTe SYSTEM

Motrya S.F., Bunda V.V., Semrad O.O., Potoriy M.V.

YbSe–YbTe polythermal section of Yb-Se-Te ternary system has been studied by X-ray and microstructure analyses and by density measurement in whole range of concentrations. It was established that continuous series of solid solutions of anion-anionic substitution are formed in YbSe–YbTe system. The value of a parameter of cubic cell grows monotonously with the increasing of Te content.

Investigation of electric resistance dependence on temperature showed that  $\text{YbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  solid solution have semiconducting type of conductivity. The width of forbidden zone increases from  $E_g = 0,95$  eV for YbTe to  $E_g = 1,12$  eV for YbSe. Energies of activation of electroconductivity of solid solutions were determined.