

УДК 541.123.2

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$

М.Р.АЛЛАЗОВ, С.С.МУСАЕВА, К.З.МУСТАФАЕВА, А.М.АГАЕВ

*Бакинский Государственный Университет**allazov_m@mail.ru*

Методами ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости изучена система $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$ и построена ее фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма относится к диаграммам эвтектического типа с ограниченной (до 2 mol %) растворимостью компонентов с обеих сторон. Координаты инвариантной эвтектической точки соответствует 9 mol % CoSe и температуре 610°C.

Ключевые слова: компонент, фазовая диаграмма, эвтектика, растворимость

Bi_2Se_3 -полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ, применяется в составе термоэлектрических материалов [1-3]. CoSe имеет металлический характер проводимости с достаточно низким удельным сопротивлением [4]. Эвтектические сплавы подобных систем представляет интерес в качестве антидиффузных слоев при коммутации полупроводников *(термоэлементов) с металлическими шинами [5-7]. Кроме того интерес к исследованию системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$ связан с поиском новых материалов-топоизоляторов [8].

Целью настоящей работы является установление характера физико-химического взаимодействия в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$ и наличие новых фаз.

Синтез сплавов проводим совместным сплавлением исходных элементов особой чистоты (кобальт карбонильный с содержанием основного компонента более 99,9%, висмут марки В-4, селен ОСЧ 17-3) в вакуумизированных (0,1Па) кварцевых контейнерах при температуре 1100°C. При этом все компоненты переходят в жидкое состояние и перемешиваются несколько раз. Продолжительность синтеза составляет 6-7 часов. Охлаждение осуществляли со скоростью 6-10 град/мин. Синтезированные сплавы компактные, плотные с большим содержанием Bi_2Se_3 , слоистые.

Полученные сплавы не прилипают к стенкам ампулы и при повторном нагревании кварцевые ампулы не растрескиваются. Поэтому образцы можно подвергать к термической обработке непосредственно после

синтеза в той же ампуле. Образцы подвергнуты к термической обработке при 500°C в течение недели.

Термический анализ образцов проведен на двухкоординатном высокочастотном потенциометре марки НЗ07/1. Сняты термограммы процесса нагрева и охлаждения, и установлены обратимости всех фазовых переходов.

Микроструктурный анализ и измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3. Установлено, что растворимость на основе исходных компонентов составляет меньше 2 мол%, остальные образцы двухфазные с эвтектическим характером кристаллизации.

По совокупности результатов ДТА и МСА построена фазовая диаграмма системы $\text{Vi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$ (рис. 3.2). Фазовая диаграмма относится к диаграммам эвтектического типа с ограниченной растворимостью с обеих сторон. Не обнаружен фазовый переход соединения CoSe , который отражен в фазовой диаграмме бинарной системе Co-Se при 540°C [9,10]. Гомогенный сплав состава CoSe получен также в работе [11].

Однако, в более поздней работе [12] отвергают существование соединения CoSe стехиометрического состава при комнатной температуре. В термограммах сплава состава 50 ат % Co и 50 ат% Se авторы [12] обнаруживают три эффекта фазового перехода при 507, 910 и 1050°C. Анализируя дифрактограммы состава 50 ат % Co и 50 ат% Se авторы приходят к выводу, что данный состав подвергается перетектоидному распаду с образованием Co_9Se_8 и γ -фазы с NiAs -ной структурой.

Этот вопрос тщательно анализирован авторами работы [13], где причина разногласия существования стехиометрического состава объясняется чистотой применяемого к синтезу кобальта. Свои результаты они демонстрируют несколькими термограммами, относящихся моноселениду кобальта, но полученным с участием кобальта чистоты различной марки (рис. 1).

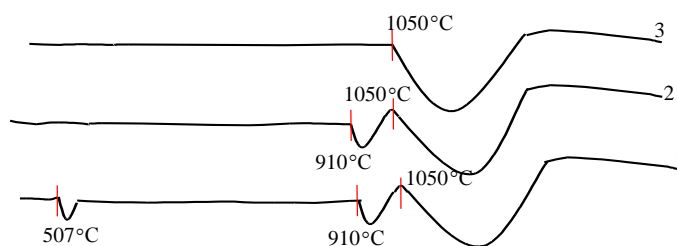


Рис.1. Термограммы, соответствующие стехиометрическому составу CoSe : 1-взаимствован из [12]; 2- синтезирован с применением кобальта марки- кобальт электролитический; 3- синтезирован с применением кобальта марки- кобальт карбонильный [13].

Следует отметить, что электролитический кобальт выпускается чистотой 99,85-99,95% и содержит значительное количество никеля, а кобальт марки карбонильный имеет более высокую чистоту.

Таким образом, полученный CoSe [13] с применением карбонильного кобальта был однофазным и не обладает полиморфным переходом. В работе [13] однородность соединения CoSe при стехиометрическом составе доказана по данным РФА и МСА.

В работах [14,15] приводятся фазовые диаграммы систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-NiSe}$, где установлено наличие тройных соединений состава MeBi_2Se_4 . В системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$ новообразование не установлено. В дифрактограмме состава 50 ат % Co и 50 ат%Se наблюдается набор рентгенорефлексов исходных компонентов, а новые ретгенорефлексы отсутствуют (рис. 2.). Таким образом, подтверждается отсутствие новых соединений в изученном разрезе.

Для уточнения области растворимости со стороны исходных компонентов, сплавы состава 0-5мол.% CoSe и 95-100мол.% CoSe дополнительно отжигали при температуре 200, 300 и 450°C, затем подвергали резкому охлаждению. Установлено, что максимальный предел растворимости на основе исходных соединений не превышает 2 мол% при комнатной температуре и 4 мол% при температуре эвтектики (600°C).

Общий ход изменения микротвердости хорошо согласуется с данными ДТА, РФА, МСА. В системе получены два ряда значений микротвердости, соответствующей α -фазе (≈ 800 МПа) и γ -фазе (≈ 2500 МПа). С образованием твердого раствора микротвердости Bi_2Se_3 (750 МПа) и CoSe (2450 МПа) незначительно возрастает (рис.3б).

Итак, фазовая диаграмма разреза $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$ построена по совокупности результатов ДТА, РФА, МСА, и измерения микротвердости представлены на рис.3а. Как видно из рисунка, она представляет собой квазибинарное сечение тройной системы Co-Bi-Se и относится к эвтектическому типу с ограниченным твердым раствором. При этом эвтектика системы соответствует составу 9 мол % CoSe и 610°C. Кривая ликвидуса состоит из двух ветвей

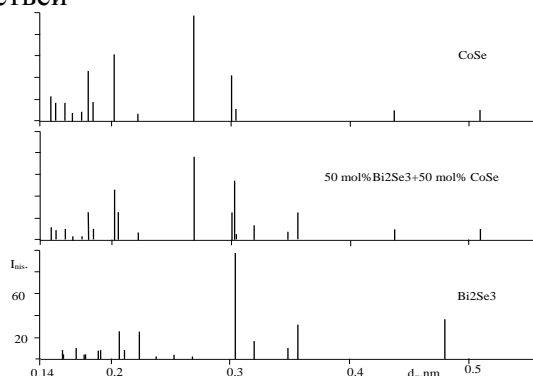


Рис.2. Штрихрентгенограммы сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CoSe}$:
1- Bi_2Se_3 , 2-50 мол.% CoSe, 3- CoSe.

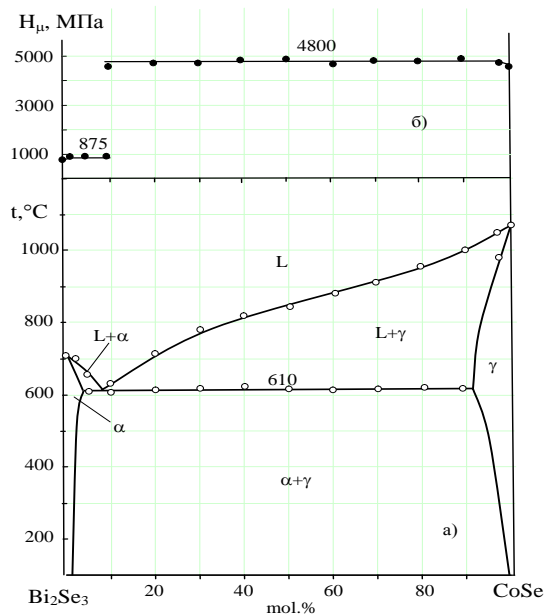


Рис.3. Фазовая диаграмма (а) и значения микротвердости фаз системы Bi_2Se_3 - CoSe (б)

первичной кристаллизации фаз: α (твёрдый раствор на основе Bi_2Se_3) и γ (твёрдый раствор на основе CoSe). Кривая ликвидуса в области кристаллизации γ -фазы имеет S образный характер. Подобный ход кривой ликвидуса характерен для систем с расслаиванием фаз в жидком состоянии. Однако, в данном случае расслаивание фаз не наблюдается под микроскопом, а также визуально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Se_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
2. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.:Наука, 1975, 195с.
3. Баканов В.И., Ларина Н.В.Электрохимическое осаждение нанокристаллических плёнок Bi-Se //Вестник Тюменского государственного университета. 2012, №5, с.6-11
4. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Характер взаимодействия CuInSe_2 с моноселенидом кобальта // Вестник Бакинского Университета, серия естеств. наук, 2007, №1, с. 37-41
5. Кахраманов К.Ш., 5. Алиева Т. Д. , Ахундова Н. М. , Абдинов Д. Ш. Электронные и физико-химические явления в коммутационных контактах термоэлементов термоэлектрических охладителей //Прикладная физика 1999, N 3, с.75-80.
6. Абдинов Д.Ш., Алиева Т.Д., Ахундова Н.М., Тагиев М.М. Электрические и адгезионные свойства коммутационных контактов термоэлементов на основе твёрдых растворов систем Bi-Sb-Te , Bi-Se-Te и Bi-Sb //Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının xəbərləri, fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, 2003, №5 (I), с.41-48
7. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Механизм протекания тока в омических контактах металл-полупроводник // Физика и техника полупроводников. 2007, т.41, в.11, с.1281-1308.

8. H. Zhang et al, Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface //Nature Phys. 2009, v.5, p.438–442.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3-х томах / Под общ. ред. Н.П.Лякишева, М.: Машиностроение, т.1, 1997, 1024 с.
10. Massalski T.B. Binary alloy Phase Diagrams.V.1-2, Ann.Soc.Met., Pergamon, Press, 1986.
11. Komarek K.L, Wessely K. Uberdansmetall chalcogenid systeme. Das system kobalt-selen // Monatsh Chem. 1972, 103, № 3, p. 896-906
12. Джафаров Я.И., Замани И.С., Бабанлы М.Б. Уточнение диаграммы состояния системы Co-Se /В сб. ст. III Респ. конф. «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение», Баку, 1997, с.126-129
13. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М. Р., Бабанлы М. Б. Характер взаимодействия CuInSe_2 с моноселенидом кобальта // Вестник Бакинского Университета, серия естеств. наук, 2007, №1, с. 37-41.
14. Аллазов М.Р., Ширинов Ш.М., Гасансв Ю.М., Мовсум-заде А.А. Исследование системы Bi_2Se_3 -FeSe //Ж.неорган.хим.,1984, т.29, с.1618-1620.
15. Аллазов М.Р., Али иза Кул, Эйнуллаев А.В., Бабанлы М.Б.Т-х-у диаграмма системы Ni-Bi –Se // Ж.неорган.хим., 2006, т.51, №4, с.679-684.

Bi_2Se_3 -CoSe SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI

M.R.ALLAZOV, S.S.MUSAYEVA, K.Z.MUSTAFAYEVA, Ə.M.AĞAYEV

XÜLASƏ

DTA, RFA, MQA və mikrobərkliklərin ölçülməsi metodları ilə Bi_2Se_3 -CoSe sistemində baş verən qarşılıqlı təsirin xarakteri öyrənilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Sistemin faza diaqramı hər iki tərəfdən məhdud həllolma sahəsinə malik evtektik tiplidir. Evtektik nonovariant nöqtənin koordinatları 9 mol% CoSe və 610°C-yə uyğundur.

Açar sözlər: komponent, faza diaqramı, evtektika, həllolma

PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM OF Bi_2Se_3 -CoSe

M.R.ALLAZOV, S.S.MUSAEVA, K.Z.MUSTAFAEVA, A.M.AGAYEV

SUMMARY

Using DTA, XRD, ISA and micro-hardness measurements the character of interactions in the Bi_2Se_3 -CoSe system has been analyzed. Phase diagram refers to the diagrams of the eutectic type with limited (up to 2mol%) solubility of the components on both sides. The coordinate of the invariant eutectic point corresponds to 9 mol% CoSe temperature and 610°C.

Key words: component, the phase diagram, eutectic, solubility

Поступило в редакцию: 29.05.2013 г.

Подписано к печати: 02.07.2013 г.