

KİMYA

UOT:546(65, 87, 23) 541.123.2

Ce-Bi-Se SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

F.M.SADIQOV, Z.İ.İSMAYILOV,
S.H.MƏMMƏDOVA, Y.K.CƏFƏROVA*Bakı Dövlət Universiteti*
zakir.ismayilov@mail.ru

Ce-Bi-Se üçlü sistemi Bi_2Se_3 - Ce_2Se_3 , Bi_2Se_3 - $CeSe$ və Bi_2Se_3 - Ce_3Se_4 kvazibinar kəsikləri üzrə tədqiq edilmiş, $Ce_8Bi_2Se_{15}$, $CeBiSe_3$, $Ce_2Bi_2Se_3$ tərkibli üç inkonqruent əriyən birləşmələr tapılmışdır.

$(Bi_2Se_3)_{1-x}(Ce_2Se_3)_x$, $x \leq 0,5$ tərkibli bərk məhlulların 300-800 K temperatur intervalında elektrofiziki xassələri öyrənilmiş (α, σ, γ) və onların termoelektrik xassəyə malik olması müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: inkonqruent, termoelektrik, sistem, evtektika, kvazibinar, hal diaqramı, bərk məhlul.

Nadir torpaq elementləri NTE və Vb qrup elementlərinin xakogenidləri texnikada fətohəssas və termoelektrik xassəyə malik materiallar kimi özünə geniş tətbiq sahəsi tapmışdır [1-6]. Bu sahədə yeni materialların axtarışını davam etdirmək və daha effektiv termoelektrik material tapmaq məqsədilə bismut elementinin Ce-Bi-Se üçlü sistemində faza əmələgətirməsi öyrənilmişdir. Ona görə də Bi_2Se_3 - Ce_2Se_3 , Bi_2Se_3 - $CeSe$ və Bi_2Se_3 - Ce_3Se_4 kəsiklərinin tədqiqatı aparılmışdır. Sistemləri tədqiq etmək üçün uyğun nümunələr 0,1 Pa atmosfer təzyiqinə qədər havasızlaşdırılmış kvarts ampulalarda 1200-1250 K temperaturda Bi_2Se_3 liqaturundan və Ce, Se elementlərdən Ce_2Se_3 , $CeSe$ və Ce_3Se_4 birləşmələrinə uyğun 6-8 saat ərzində sintez edilmişdir.

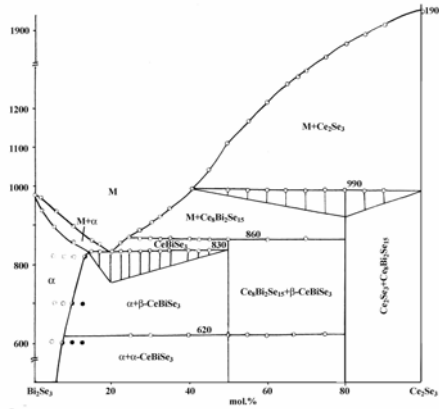
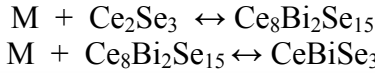
Ərintilərdə tarazlıq halının yaranması və homogenləşmə getməsi üçün onlar solidus temperaturundan 50 K aşağı temperaturda 350 saat müddətində dəmləməyə uğradılmışdır. Ərintilərdə tarazlıq halının yaranmasına fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə nəzarət edilmişdir. Ərintilərinin müxtəlif kimyəvi reagentlərə, o cümlədən mineral turşu, qələvi və bəzi üzvi həlledicilərə qarşı davamlılığı yoxlanılmış və müəyyən edilmişdir ki, onlar otaq temperaturunda

havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlı olub, mineral turşu və qələvilərin təsirindən isə parçalanırlar.

Bütün nümunələrdə DTA, RFA, MQA analizləri aparılmış və mikrobərklikləri təyin edilmişdir.

Göstərilən tədqiqatların ümumiləşdirilməsi nəticəsində sistemlərin hal diaqramı qurulmuşdur.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Ce}_2\text{Se}_3$ sistemi kvazibinardır (şəkil 1). Sistemdə 860 və 990 K uyğun olaraq iki inkonqruent əriyən birləşmə, peritektik nonvariant tarazlıq reaksiyası ilə alınır:



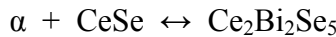
Şəkil 1. $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Ce}_2\text{Se}_3$ sisteminin hal diaqramı.

CeBiSe_3 birləşməsi 620 K-də polimorf keçidə malikdir $\alpha\text{-CeBiSe}_3 \leftrightarrow \beta\text{-CeBiSe}_3$ (620 K cədvəl 1-də CeBiSe_3 , $\text{Ce}_8\text{Bi}_2\text{Se}_{15}$ birləşmələrinin rentgenoqramlarına əsasən hesablanmış müstəvilərəarası məsafə, hkl və difraksiya xətlərinin intensivliklərinin qiymətləri verilmişdir. Rentgenoqram göstəricilərinə əsasən Sistemdə evtektika 20 mol % Ce_2Se_3 və 830 K temperaturda kristallaşır. Sistemdə Bi_2Se_3 əsasında otaq temperaturunda 6 mol % Ce_2Se_3 həllolma sahəsi əmələ gəlir.

$\text{CeBiSe}_3, \text{Ce}_8\text{Bi}_2\text{Se}_{15}$ birləşmələrinin kristalloqrafik və fiziki-kimyəvi parametrləri hesablanmışdır (cədvəl 1,2).

$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CeSe}$ sisteminin tədqiqatının nəticələri şəkil 2-də verilmişdir. Göründüyü kimi $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CeSe}$ sistemi kvazibinardır.

Sistemdə Bi_2Se_3 əsasında məhdud həllolma sahəsi (5 mol % CeSe tərkibə qədər) mövcuddur. $\text{Ce}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ birləşməsi 600 K temperaturda bərkfazlı peritektoid reaksiya üzrə əmələ gəlir:



$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-CeSe}$ sistemində evtektika nöqtəsinin koordinatları 15 mol % CeSe və 900 K temperaturna uyğundur.

Sistemdə Bi_2Se_3 əsasında otaq temperaturunda 5 mol % CeSe tərkibli

həllolma sahəsi əmələ gəlir.

Cədvəl 1

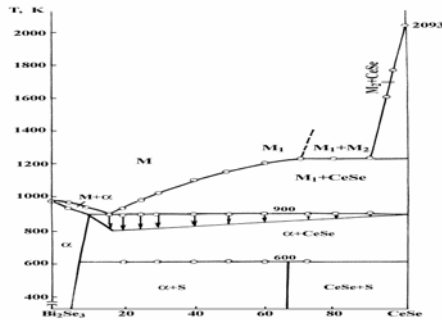
CeBiSe₃, Ce₈Bi₂Se₁₅ birləşmələrinin rentgenoqramlarının hesablanması nəticələri

CeBiSe ₃				Ce ₈ Bi ₂ Se ₁₅			
I _{nisbi}	d _{eksp.} , °Å	hkl	d _{hes.} , °Å	I _{nisbi}	d _{eksp.} , °Å	hkl	d _{hes.} , °Å
8	5.8621	200	5.8520	11	1.5703	560	1.5711
27	5.0276	001	5.0276	12	1.5607	262	1.5621
69	4.2371	020	4.2409	4	4.9828	320	4.9828
15	3.7654	310	3.7372	10	4.5063	400	4.4901
8	3.3022	320	3.3315	27	3.6479	006	3.6370
65	3.0789	140	3.0685	17	3.0789	530	3.0796
15	2.9462	400	2.9361	100	2.8277	620	2.8398
100	2.8322	231	2.8363	60	2.3860	446	2.3913
50	2.4254	112	2.4133	4	2.2593	644	2.2657
29	2.3394	250	2.3332	8	2.0918	750	2.0879
23	2.2589	051	2.2703	17	2.0059	840	2.0080
34	2.1264	060	2.1200	13	1.9103	638	1.9108
27	2.0863	160	2.0860	13	1.8268	940	1.8236
12	1.9065	401	1.9069	13	1.7585	10.20	1.7612
11	1.6793	700	1.6779	4	1.6836	4.4.11	1.6821

Cədvəl 2

CeBiSe₃, Ce₈Bi₂Se₁₅ birləşmələrinin kristalloqrafik göstəriciləri

Birləşmə	Sinqoniyası	Qəfəs parametrləri, Å ⁰			ρ _{rentq.} , q/cm ³	ρ _{pikn.} , q/cm ³	Z	Elementar qəfəsin həcmi, °Å ³
		a	b	c				
CeBiSe ₃	rombik	11,70	12,72	5,03	6.50	6.45	5	748.585
Ce ₈ Bi ₂ Se ₁₅	tetraqonal	16,12	–	20,16	6.46	6.42	8	7038.3



Şək. 2. Bi₂Se₃–CeSe sisteminin hal diaqramı.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Ce}_3\text{Se}_4$ sisteminin tədqiqat nəticələrinə görə $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Ce}_3\text{Se}_4$ sistemi kvazibinardır. Evtetik tiplidir. Sistemdə 25 mol % Ce_3Se_4 tərkibdə və 860 K temperaturda evtektika kristallaşır.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Ce}_2\text{Se}_3$ sisteminin Bi_2Se_3 əsasındakı bərk məhlul ərintilərinin elektrofiziki xassələri öyrənilmişdir.

Bi_2Se_3 birləşməsi və onun əsasındakı $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Ce}_2\text{Se}_3)_x$ bərk məhlul ərintilərinin 300 K temperaturda xüsusi elektrikkeçiriciliyi, termo-e.h.q. əmsalı, ümumi istilik keçirməsi, yükdaşıyıcıların yürüklüyü və qatılığı, qadağan olunmuş zolağın eninin qiyməti və nümunələrin keçiricilik tipi cədvəl 3-də verilmişdir. Bi_2Se_3 və $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Ce}_2\text{Se}_3)_x$ bərk məhlul ərintilərinin xüsusi elektrik keçiriciliyi, termo-e.h.q. əmsalının və istilikkeçirməsinin temperatur asılılığı şəkil 3-də verilmişdir.

Göründüyü kimi Bi_2Se_3 birləşməsi və onun əsasındakı bərk məhlul nümunələrinin elektrikkeçirməsi $\sim T \leq 500\text{-}560$ K temperatura qədər azalır, yəni metallik keçiriciliyə malik olur. Bu azalma təmiz komponentdə $(\text{Bi}_2\text{Se}_3) \sim 560$ K temperaturuna qədər olduğu halda 1,3,5 mol % Ce_2Se_3 tərkibli nümunələrdə uyğun olaraq $\sim T = 530, 510, 490$ K temperaturalara qədər davam edir. Göründüyü kimi tərkibdə Ce_2Se_3 -un miqdarı artdıqca yüksək temperatur sahəsində elektrikkeçirmə artır, yəni keçiricilik yarımkeçirici xarakter daşıyır. Elektrikkeçirmənin temperaturdan asılı olaraq kəskin artması, bütün tərkiblərdə $\sim T \geq 640\text{-}660$ K-dən sonra başlayır, yəni bu temperatur məxsusi keçiricilik sahəsinə uyğundur ki, qadağan olunmuş zolağın eni də bu sahəyə görə hesablanmışdır. Termo-e.h.q. əmsalının temperatur asılılığın qrafikindən (şəkil 4-(b)) göründüyü kimi termo-e.h.q.əmsalı temperaturdan asılı olaraq mürəkkəb xarakterlə dəyişir. $\sim 300\text{-}550$ K temperatur intervalında termo-e.h.q düz xətt qanunu üzrə artır. Bi_2Se_3 birləşməsi üçün bu artım ~ 550 K-də maksimum olur. 1,3,5 mol % Ce_2Se_3 tərkibli nümunələrdə isə maksimum müvafiq olaraq $\sim T = 600, 570, 520$ K temperaturalarına uyğun gəlir. Temperaturun sonrakı artımı ilə termo-e.h.q. azalır və bu azalma $\sim T = 780\text{-}840$ K temperatura kimi kəskin, sonra isə zəif davam edir. Bu növ dəyişmə ikizonalı modelə görə izah oluna bilər. Müəyyən edilmişdir ki, nümunələrin n-tip keçiriciliyi bütün temperatur intervalında saxlanılır. Nisbətən yuxarı temperaturda $\alpha^2\sigma$ (xüsusi termoelektrik gücü) hesablanmış və onun yüksək qiymət aldığı müəyyən edilmişdir.

İstilikkeçirmənin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi şəkil 3-(c)-də göstərilmişdir.

$\chi \sim f(T)$ asılılıq qrafikindən göründüyü kimi temperaturun artması ilə həm Bi_2Se_3 , həm də onun əsasında bərk məhlul ərintilərində istilikkeçirmə azalır. Bu azalma $\sim 650\text{-}700$ K-ə qədər davam edir, lakin sonra χ tədricən zəif artmağa başlayır.

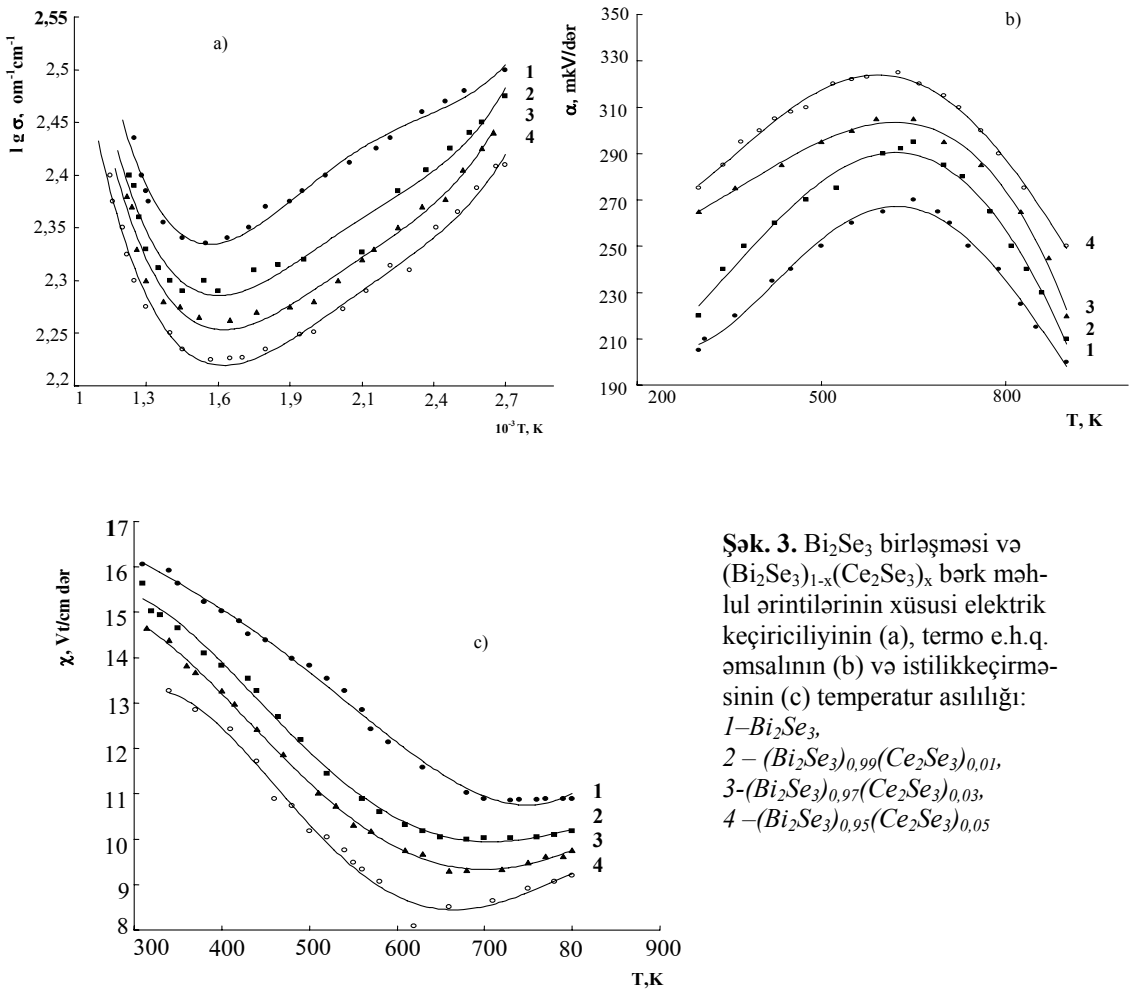
Termoelektrik effektivliyin qiyməti ($Z = \alpha^2\sigma / \chi$) bərk məhlul ərintilərində Bi_2Se_3 birləşməsinə nisbətən böyükdür (cədvəl 3). Bu səbəbdən onlardan termoelektrik enerji çeviricilərinin mənfə qollarının hazırlanmasında istifadə

etmək olar.

Cədvəl 3

Bi₂Se₃ birləşmələri və onların əsasında bərk məhlul ərintilərinin, CeSbSe₃ və CeBiSe₃ birləşmələrinin bəzi elektrofiziki xassələri (300 K)

Tərkib, mol. %		Xüsusi elektrik keçiriciliyi, σ , $\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Termo-e.h.q. əmsalı, α , mkV/dər	Yükdaşıyıcıların qatılığı, n , cm^{-3}	Yükdaşıyıcıların yüklüyü, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{san}$	Qadağan olunmuş zolağın eni, ΔE_g , eV	Termoelektrik effektivliyi, $Z \times 10^{-3}$, K^{-1}	Keçiriciliyin tipi
Sb ₂ Se ₃	Ce ₂ Se ₃							
100	0	$3.3 \cdot 10^{-6}$	864	$8 \cdot 10^{10}$	580	1.22	0.5865	n
99,0	1,0	$7.9 \cdot 10^{-5}$	621	$7.2 \cdot 10^{12}$	524	1,08	5,235	n
97,0	3,0	$8.0 \cdot 10^{-3}$	414	$6.7 \cdot 10^{14}$	466	0,90	198,43	n
95	5,0	$4.6 \cdot 10^{-2}$	264	$5.9 \cdot 10^{16}$	396	0,88	442,82	n
CeBiSe ₃		162	166	$6 \cdot 10^{17}$	46,2	0,64	0,64	n



Şək. 3. Bi₂Se₃ birləşməsi və (Bi₂Se₃)_{1-x}(Ce₂Se₃)_x bərk məhlul ərintilərinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin (a), termo e.h.q. əmsalının (b) və istilikkeçirməsinin (c) temperatur asılılığı:
 1 – Bi₂Se₃,
 2 – (Bi₂Se₃)_{0,99}(Ce₂Se₃)_{0,01},
 3 – (Bi₂Se₃)_{0,97}(Ce₂Se₃)_{0,03},
 4 – (Bi₂Se₃)_{0,95}(Ce₂Se₃)_{0,05}

ƏDƏBİYYAT

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Поресков Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М.: Наука, 1975 , 220 с.
2. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М., 2002, 376 с.
3. Мамедова С.Г., Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М. Исмаилов З.И. Т-х-у диаграмма системы Ce-Bi-Te // ЖНХ, 2009, т.54, №2 , с.364-367.
4. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials // Semiconductors and semimetals. / Ed. Terry M. Tritt San 5.Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p.51-98.
5. Patent Az.İ 2010 0089 “Bismut telluridi əsasında termoelektrik material” Sadıqov F.M., İsmayilov Z.İ., Yusifov Y.Ə., Babanlı M.B., İlyaslı T.M.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ Ce- Bi-Se

Ф.М.САДЫГОВ, З.И.ИСМАИЛОВ, С.Г.МАМЕДОВА, Я.К.ДЖАФАРОВА

РЕЗЮМЕ

Были проведены исследования по разрезу Ce-Bi-Se тройной системы Bi_2Se_3 - Ce_2Se_3 , Bi_2Se_3 -CeSe в Bi_2Se_3 - Ce_3Se_4 и построена диаграмма состояния. В системе были выявлены три инконгруентно плавящиеся соединения. Исследованы электрофизические свойства (α, σ, χ) образца $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Ce}_2\text{Se}_3)_x$ $x \leq 0,5$ при 300-800K и установлено, что образцы обладают термоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: инконгруент, термоэлектрические, система, эвтектика, квазивинар, диаграмма состояния, твердые растворы.

THE PHYSICAL-CHEMICAL RESEARCH OF Ce-Bi-Se SYSTEM

F.M. SADIGOV, Z.I. ISMAYILOV,
S.H MAMMADOVA, Y.K. JAFAROVA

SUMMARY

Researches on the Ce-Bi-Se cut on the Bi_2Se_3 - Ce_2Se_3 , Bi_2Se_3 -CeSe and Bi_2Se_3 - Ce_3Se_4 three system have been carried out and the condition diagram is constructed. Electrophysical properties (α, σ, χ) of the sample $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Ce}_2\text{Se}_3)_x$ $x \leq 0,5$ at 300-800K have been investigated at 300-800K and it is established that the samples possess thermoelectric properties. Three incongruently melting bonds have been revealed in the system.

Key words: incongruent, thermoelectric, system, eutectic, incongruent, case diagram, solid solution

Redaksiyaya daxil oldu: 30.03.2011-ci il
Çapa imzalandı: 02.11.2011-ci il