

UOT 541.123.6:546.23

Ag₂Se-Pb₅Bi₆Se₁₄ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

K.N.Babanlı

AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az

DTA, RFA və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə Ag₂Se-PbSe-Bi₂Se₃ kvaziüçlü sisteminin faza diaqramının Ag₂Se-0.125Pb₅Bi₆Se₁₄ politermik kəsiyi qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə kubik quruluşa malik aralıq qeyri-stexiometrik faza əmələ gəlir. Həmin fazanın homogenlik sahəsi tədqiq edilən kəsik üzrə 900K temperaturda 25 mol%-ə çatır (13-38mol%Ag₂Se), temperaturun azalması ilə isə kəskin daralaraq 400K-də ~28mol% Ag₂Se tərkibdə cırlaşır.

Açar sözlər: faza diaqramı, Ag₂Se-Pb₅Bi₆Se₁₄ sistemi, bərk məhlul, homogenlik sahəsi

Ağır metalların binar və üçlü selenid və telluridləri yeni yarımkeçirici və termoelektrik materiallarının alınması üçün ən əlverişli baza maddələridir [1,2]. O cümlədən gümüş, bismut, və qurğuşun selenidləri və tərkibində bu elementlər olan mürəkkəb tərkibli fazalar yüksək termoelektrik göstəricilərinə malikdirlər. Bu birləşmələr əsasında yeni qeyri-stexiometrik fazaların axtarışı baxımından Ag-Pb-Bi-Se dördkomponentli sisteminin Ag₂Se-PbSe-Bi₂Se₃ qatılıq müstəvisi böyük maraq kəsb edir. Ədəbiyyat məlumatlarının analizi həmin sistemin praktiki olaraq öyrənilmədiyini göstərir.

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq biz həmin sistemdə faza tarazlığını tədqiq etmək qərarına gəldik. Sistemin PbSe-AgBiSe₂ kvazibinar kəsiyinin tədqiqi nəticəsində müəyyən edildi ki, o, PbSe-lə AgBiSe₂ birləşməsinin yüksəktemperaturlu modifikasiyası arasında fasiləsiz əvəzolunma bərk məhlulları (γ-faza) əmələ gəlməsilə xarakterizə olunur. γ-bərk

məhlulların əmələ gəlməsi ilə AgBiSe₂-nün polimorf çevrilmə temperaturu kəskin azalır və artıq 10mol% 2PbSe tərkibli nümunədə çevrilmənin temperaturu otaq temperaturundan aşağı olur [3].

[4,5] işlərində Ag₂Se-PbSe-Bi₂Se₃ sistemin faza diaqramının 900K-də izotermik kəsiyi qurulmuş və göstərilmişdir ki, γ-fazanın homogenlik sahəsi PbSe-AgBiSe₂ kəsiyindən hər iki tərəfə kəskin kənara çıxır və geniş homogenlik zolağı əmələ gətirir.

Ag₂Se-PbSe-Bi₂Se₃ sisteminin tam T-x-y diaqramının qurulması, onun üzərində ilkin kristallaşma sahələrinin, monovariant tarazlıq əyrilərinin gedişinin və nonvariant tarazlıq nöqtələrinin koordinatlarının müəyyən edilməsi üçün, həmçinin həcmi diaqramda müxtəlif faza sahələrinin, o cümlədən γ-fazanın homogenlik sahəsinin dəqiqləşdirilməsi üçün onun bir sıra politermik kəsiklərinin tədqiqi tələb olunur. Təqdim olunan işdə Ag₂Se-Pb₅Bi₆Se₁₄, politermik kəsiyi üzrə faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təcrübi tədqiqatlar aparmaq üçün əvvəlcədən sintez və identifikasiya edilmiş Ag₂Se və Pb₅Bi₆Se₁₄ birləşmələrindən vakuum şəraitində əridilmə üsulu ilə 2 seriya nümunələr hazırlanmışdır. I seriya nümunələr sintezdən sonra 850-900K temperaturda 500 saat müddətində saxlanmış, sonra isə tədricən 400K-nə qədər soyudulmuş və bu temperaturda daha 300s. saxlanmışdır. Bu nümunələr DTA, RFA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodları ilə tədqiq edilmişdir. II seriya nümunələr isə 900K-də γ-fazanın homogenlik sahəsini təyin etmək üçün

hazırlanmışdır. Onların tərkibləri təcrübə gedişində seçilmiş, əridilməklə sintezdən sonra 900K-də (400s) saxlanmış və ampullaları sobadan birbaşa soyuq suya atmaqla təvəllül edilmişlər. Bu seriyadan olan nümunələr RFA və mikrobərkliyin ölçülməsi ilə tədqiq edilmişlər. Termogramlar NTR-72 pirometrində (xromel-alümel termocütləri), ovuntu rentgenoqramları DRON-2 difraktometrində (CuK_α-şüalanma) çəkilmiş, mikrobərklik PMT-3 cihazında təyin edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

DTA, RFA və mikrobərklik ölçmələrinin nəticələri cədvəldə verilir. Üçlü birləşmənin formulu qarşısındakı 0.125 əmsalı bu kəsiyin T-x diaqramlarda tərkibin miqyasının $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ qatılıq üçbucağı ilə eyni olmasını təmin etmək məqsədi daşıyır.

Cədvəldə qeyd edilən termiki effektlər və $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ qatılıq üçbucağının likvidus səthinin gözlənilən ümumi konturu faza diaqramının $\text{Ag}_2\text{Se-0.125 Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ politermik kəsiyini qurmağa imkan verdi (şəkil 1). Diaqramdan göründüyü kimi sistem qeyri-kvazibinardır. Buna səbəb geniş tərkib intervalında (~0-80 mol% Ag_2Se) ərintidən PbSe və AgBiSe_2 arasında əmələ gələn γ -bərk məhlulları kristallaşması və $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ birləşməsinin inkonqruent əriməsidir.

Likvidus əyrisinin digər qolu (~80-100 mol% Ag_2Se) Ag_2Se birləşməsinin yüksəktemperaturlu modifikasiyası əsasında α -fazanın ilkin kristallaşmasına uyğundur.

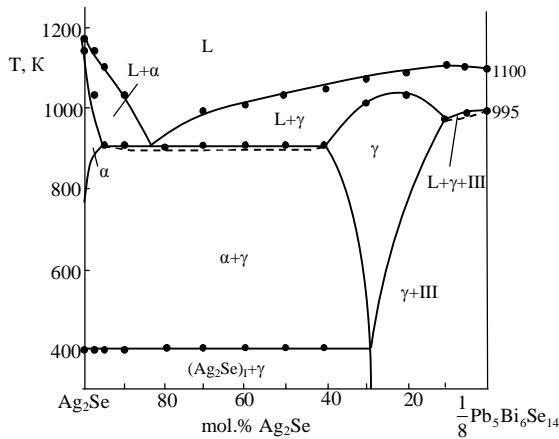
40-45 mol% Ag_2Se qatılıq sahəsində ~910K temperaturda müşahidə olunan termiki

effektlər $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$ evtektik reaksiyası üzrə α və γ -fazaların birgə kristallaşmasına uyğundur (şəkil 1). 0-10 mol% Ag_2Se qatılıq sahəsində isə $L \leftrightarrow \gamma + \text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ sxemi üzrə evtektik kristallaşma baş verir.

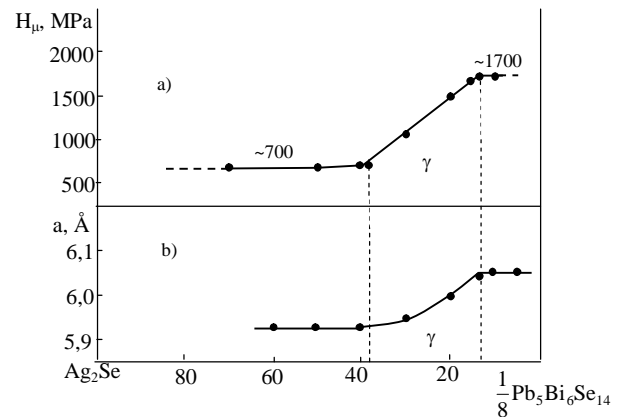
Hər iki prosesə uyğun termiki effektlər praktiki olaraq izotermik olsa da, onlar çox kiçik (3-5°) temperatur intervalında gedir və faza diaqramında müvafiq üçfazlı sahələr ($L + \alpha + \gamma$, $L + \alpha + \text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$) əmələ gətirir. Bu sahələr DTA üsulu ilə tutulmadığı üçün qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Bu proseslər nəticəsində sistemdə subsolidusda $\alpha + \gamma$ və $\gamma + \text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ikifazlı sahələri formalaşır. Təxminən 10-40 mol% Ag_2Se qatılıq sahəsində isə sistemdə maye tamamilə γ -fazaya kristallaşır və birfazlı γ -bərk məhlul alırıq. Bu bivariant prosesdə $L + \gamma$ ikifazlı sahəsində konnod xətlərinin istiqaməti baxılan kəsik müstəvisindən kənara çıxır. Həmin intervalda alınan γ -fazanın homogenlik sahəsi temperaturun azalması ilə kəskin daralır (şəkil.1).

$\text{Ag}_2\text{Se-0.125 Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ politermik kəsiyi üzrə təcrübi nəticələr

Tərkib, mol% Ag_2Se	Termiki effektlər, K		a , Å	H_{μ} , MPa
	Izotermik	politermik	900K	900K
0	995	995-1100	-	-
5	990	990-1105	6.051	-
10	980	980-1110	6.050	1750
20	-	1030-1090	6.006	1550
30	-	1020-1075	5.947	1100
40	400	920-1060	5.931	750
50	400; 910	910-1035	5.930	700
60	403; 910	910-1010	5.930	-
70	403; 913	913-990	-	680
80	403; 915	-	-	-
90	400; 915	915-1020	-	-
95	400; 915	915-1100	-	-
98	400	1030-1135	-	-
100	400; 1170	-	-	-



Şəkil 1. Ag₂Se-PbSe-Bi₂Se₃ sisteminin faza diaqramının Ag₂Se-0,125 Pb₅Bi₆Se₁₄ politermik kəsiyi



Şəkil 2. 900K temperaturda mikrobərkliyin (a) və qəfəs periodunun (b) tərkibdən asılılığı

Sistemdə 400K-də müşahidə olunan termiki effektlər (40-100 mol% Ag₂Se) təmiz gümüş selenidin polimorf çevrilmə temperaturu ilə üst-üstə düşür. Bu, həmin temperatur yaxınlığında Ag₂Se-in hər iki modifikasiyası əsasında həllolmanın cüzi olmasını göstərir.

900K-dən kəskin soyudulmaqla alınmış bəzi nümunələrin mikrobərkliyinin tərkibdən asılılıq xarakteri (şək. 2 a) γ -fazanın bu kəskin üzrə geniş (~13-38 mol% Ag₂Se) homogenlik sahəsinə malik olmasını təsdiq edir. Göründüyü kimi, hal diaqramında 900K-də γ -fazanın homogenlik sahəsinə uyğun qatılıq intervalında mikrobərklik tərkibdən asılı olaraq kəskin dəyişir, $\alpha+\gamma$ və III+ γ sahələrində isə sabit qalır.

900K-də tavlandırılmış nümunələrin ovuntu rentgenoqramlarının analizi nəticəsində müəyyən edildi ki, 15-40mol% Ag₂Se tərkib intervalında onlar birfazlı olub, primitiv kubik qəfəsdə kristallaşırlar. Qəfəs periodu həmin intervalda tərkibin arasılıksız funksiyasıdır, ikifazlı sahələrdə isə praktiki olaraq sabitdir (şək.2,b).

Qeyd etmək lazımdır ki, 900K-də ikifazlı sahələrdə γ -fazanın mikrobərkliyinin və qəfəs periodunun sabit qalması müvafiq konnod xətlərinin tədqiq etdiyimiz kəskin tərkib oxu ilə üst-üstə düşməsi göstərir. Bu, Ag₂Se-Pb₅Bi₆Se₁₄ kəskinin solidusdan aşağıda stabil olmasını sübut edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. // Успехи химии. 2008. т.77. №1. С.3-21.
2. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С. Перспективные термоэлектрические материалы на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов. // Перспективн.материалы. 2000. №5. С. 23-32.
3. Бабанлы К.Н., Алиев И.И., Бабанлы Н.Б. Фазовые равновесия в системе AgBiSe₂-PbSe. // Хим. Проблемы. 2006. №4. С.710-713.
4. Алиев И.И., Бабанлы К.Н., Бабанлы Н.Б. Твердые растворы в системе Ag₂Se-PbSe-Bi₂Se₃. // Неорган. Материалы. 2008. т.44. № 11. С.1310–1313.
5. Бабанлы К.Н., Бабанлы Н.Б., Алиев И.И. Квазитройные системы Ag₂X-PbX-Bi₂X₃ (X-Se, Te). Материалы IV Всеросс. Конф. "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах". Воронеж. 2008. С.565.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Ag_2Se-Pb_5Bi_6Se_{14}$ **К.Н.Бабанлы**

Методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости построен политермический разрез $Ag_2Se-0,125Pb_5Bi_6Se_{14}$ фазовой диаграммы квазитройной системы $Ag_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$. Установлено, что в системе образуется промежуточная фаза переменного состава с кубической структурой, область гомогенности которой по данному разрезу при 900К достигает 25мол% (13-38мол% Ag_2Se), а с уменьшением температуры резко сужается и при 400К вырождается при составе ~28мол% Ag_2Se .

PHASE EQUILIBRIUMS IN THE $Ag_2Se-Pb_5Bi_6Se_{14}$ SYSTEM**K.N.Babanly**

Using methods DTA, X-rays, as well as measurement of micro-hardness, polythermal section $Ag_2Se-0,125Pb_5Bi_6Se_{14}$ of $Ag_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ of phase equilibriums has been investigated. It found that an intermediate phase of variable composition with a cubic structure is formed in the system, i.e. a homogeneity area of this section at 900K reaches up to 25mol% (13-38mol% Ag_2Se), while it sharply narrows as the temperature decreases and degenerates at 400K with ~28mol% Ag_2Se composition.

Redaksiyaya daxil olub 12.09.2011