

UOT 546 ( 811.86.87.22+811.86.22)

## Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-CoSe<sub>2</sub> SİSTEMİNİN FAZA TARAZLIĞININ VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

M.H.Şahbazov, A.Z.Məmmədova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti  
AZ 1001, Bakı, Ü.Hacıbəyov küç., 34; e-mail: [adpu@azri.com](mailto:adpu@azri.com)

*Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> – (CoSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> sistemi tədqiq edilmiş və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tərəfdən mikrodiagram qurulmuş, sistemdə bərk məhlul sahəsi təyin edilmiş və ərintilərin termoelektrik parametrləri ölçülmüşdür. Ərintilərin qəfəs sabitləri və keçiriciliyin tipi müəyyənləşdirilmişdir*

**Açar sözlər:** peritektika, termoelektrik parametr, sinqoniya.

A<sub>2</sub><sup>V</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> tip birləşmələr və onlar əsasında yeni fazaların öyrənilməsi həm elmi, həm də praktiki cəhətdən böyük əhəmiyyətə malikdir. Göstərilən birləşmələrdən Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> və onun əsasında bərk məhlul ərintiləri yüksək effektivliyə malik termoelektrik material kimi aşağı temperatur intervalında tətbiq olunur [1-3]. Bu birləşmə romboedrik quruluşda kristallaşır, qəfəs sabitləri: a=4,31 A° ; c=30,20 A°, erimə temperaturu 861 K-dir. Qadağan olunmuş zolağın eni 0,35 eV, yükdaşıyıcıların qatılığı isə n=2,5·10<sup>19</sup> sm<sup>-3</sup> bərabərdir. Bu nöqtəyə nəzərdən bismut və kobaltın xalkogenidləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı alınacaq mürəkkəb tərkibli fazalar və bərk məhlul ərintiləri maraq doğurur.

Əvvəllər bizim tərəfimizdən bismutun

xalkogenli birləşmələrinin iştirakı ilə olan bəzi sistemlər tədqiq edilmişdir [4]. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – CoSe<sub>2</sub> sistemi ilk dəfədir ki, tədqiq olunur.

Hazırkı işin əsas məqsədi Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – CoSe<sub>2</sub> sisteminin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> əsasında bərk məhlul sahəsinin sərhəddinin təyini, sistemin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tərəfdən hal diaqramı hissəsinin qurulması və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> əsasında bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik parametrlərinin ölçülməsidir. Sistemin başlanğıc komponenti CoSe<sub>2</sub> haqqında aşağıdakı məlumatlar vardır: CoSe<sub>2</sub> birləşməsi 1211K temperaturda peritektik reaksiya ilə əmələ gəlir, kubik, FeS<sub>2</sub>(C2) sinqoniyada kristallaşır. Qəfəs sabitləri: a=5.856 A° [5], elektrik keçiriciliyi 1·10<sup>6</sup> om<sup>-1</sup>·sm<sup>-1</sup>, termo-e.h.q-sı – 20 mkV/K, qadağan olunmuş zolağın eni metallik, keçiricilik tipi-n, maqnit momenti 2.38.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-CoSe<sub>2</sub> sisteminin başlanğıc komponentləri aşağıdakı təmizlikdə olan elementlərdən sintez edilmişdir: B3 (99.9990) təmizlikli bismutdan, 99.9000 markalı kobaltdan, 99.9990 təmizlikli tellurdan, elektrolitik 99.998 təmizlikli seləndən. Sistemin müxtəlif tərkibli ərintiləri isə Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> və CoSe<sub>2</sub> liqaturlardan havası 0.133 Pa təzyiqinə qədər sorulmuş kvarts ampulada sintez edilmişdir. Sintez olunmuş ərintilər 350<sup>0</sup>-də 200 saat müddətində homogenləşdirilmişdir. Sonra isə Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-CoSe<sub>2</sub> sisteminin ərintiləri fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodları (DTA, MQA, RFA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin

ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Diferensial termiki analiz NTR-73 markalı Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Termocüt xromel-alümel götürülmüş və qızma sürəti 10 dər/dəq. olmuşdur.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Ərintilərin tərkibində fazaların sərhəddini aşkar etmək üçün zəhərləyici kimi C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + NaOH =2:1 və 1n.HNO<sub>3</sub> məhlulları götürülmüşdür.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Anod olaraq, Cuk<sub>α</sub> – şüalanmasından və Ni – süzgecindən istifadə olunmuşdur.

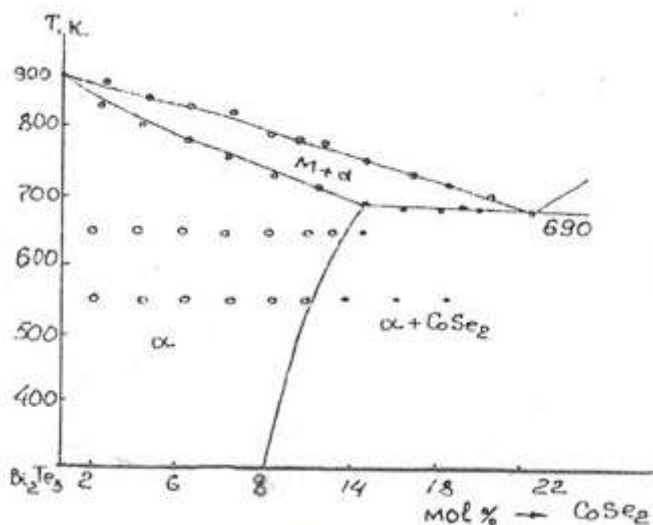
Mikrobərklik PMT-3 metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Sıxlıq isə

piknometrik üsulla təyin edilmiş, doldurucu olaraq toluol götürülmüşdür.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{CoSe}_2$  sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında alınmış, havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. Onlar qüvvətli mineral turşularda ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) yaxşı həll olurlar.  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x} (\text{CoSe}_2)_x$  sistemindəki  $x=0.00$ ;  $0.02$ ;  $0.04$ ;  $0.06$ ;  $0.08$ ;  $0.10$ ;  $0.15$ ;  $0.20$ ;  $0.25$  qiymətlərinə uyğun

ərintilər sintez olunmuş və məlum fiziki-kimyəvi metodlardan istifadə edərək,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  birləşməsi tərəfdən bərk məhlul sahəsi müəyyən edilmişdir. Termiki analizə əsasən  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x} (\text{CoSe}_2)_x$   $x<0.25$  sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil).



Şəkil.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{CoSe}_2$  sisteminin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tərəfdən hal diaqramı hissəsi.

Sistemdə bərk məhlul sahəsi 300K-də 8mol.%  $\text{CoSe}_2$  olduğu halda, 690 K-də 15 mol.%  $\text{CoSe}_2$  çatır. Göstərilən tərkibdən sonrakı ərintilər iki fazalıdır. Şliflənmiş nümunələrin səthində mikroquruluşa baxdıqdan sonra mikrobərklik təyin edilmişdir. Mikrobərklik tərkibdən asılı olaraq  $92 \text{ kq/mm}^2$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  özü üçün) ilə  $102 \text{ kq/mm}^2$  (8 mol.%  $\text{CoSe}_2$ ) arasında artır, sonrakı nümunələrdə təxminən dəyişməz qalır. Kristal qəfəsinin sabitləri (parametrləri) hesablanmış və tərkibindən asılı olaraq azalaraq Veqard qanununa tabe olur. Romboedrik quruluşa malik olan  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  birləşməsi üçün  $a=4.26 \text{ \AA}$ ;  $c=30.06 \text{ \AA}$  qiymətləri olan qəfəs sabitləri 8 mol.%  $\text{CoSe}_2$  tərkibli nümunə üçün azalır. Qəfəs sabitlərinin azalması Bi atomu ilə Co ion radiuslarının fərqli olmasıdır.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələri sistemin bərk məhlul sahəsini təsdiq edir. Termoelektrik parametrləri ( $\alpha$ -termo-

e.h.q,  $\sigma$ -elektrikkeçirmə,  $\alpha_{\text{üm}}$ -istilikkeçirmə) ölçmək üçün  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  birləşməsi və 1,3,5,10 mol.%  $\text{CoSe}_2$  tərkibli nümunələr ayrıca sintez edilmişdir. Alınmış nümunələrin termoelektrik xassələrini ölçmək üçün onlar xüsusi həndəsi formaya salınmışdır. Alınmış nəticələr cədvəldə verilmişdir.

Termoelektrik h.q-si tərkibdən asılı olaraq artdığı halda elektrikkeçirmə təxminən 3 dəfə azalır. İstilikkeçirmə də tərkibdən asılı olaraq azalır. Termoelektrik effektivliyi  $Z=\alpha^2\sigma/\alpha$  ifadəsinə görə hesablamaq və hansı tərkibli nümunələrin daha cox Z-ə malik olduğunu müəyyən etmək olur. Qeyd edək ki,  $Z=\alpha^2\sigma/\alpha_{\text{qəf}}$ . (burada,  $\alpha_{\text{qəf}}$  -kristal qəfəsin hesabına olan istilikkeçirmə) nəzərə alsaq,  $\alpha_{\text{üm}} = \alpha_{\text{qəf}} + \alpha_{\text{el}}$  ifadəsindən  $\alpha_{\text{qəf}}$  və  $\alpha_{\text{el}}$  (elektronların hesabına olan istilikkeçirmə) hesablamaq lazımdır.  $\alpha_{\text{el}}=LT\sigma$  olduğunu nəzərə alsaq,  $\alpha_{\text{el}}$ - hesablamaqla  $\alpha_{\text{qəf}} = \alpha_{\text{üm}} + \alpha_{\text{el}}$  ifadəsi hesablanmış olur.

(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(CoSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> sisteminin tərkibdən asılı olaraq termoelektrik göstəriciləri (300 K)

Tərkib (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> (CoSe <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	$\alpha$ , mK/V	$\sigma$ , Om <sup>-1</sup> sm <sup>-1</sup>	$\alpha_{\text{üm}}$ , 10 <sup>-3</sup> kal/(sm <sup>2</sup> ·san·k)	$\alpha_{\text{el}}$ , 10 <sup>-3</sup> kal/(sm <sup>2</sup> ·san·k)	$\alpha_{\text{qaf}}$ , 10 <sup>-3</sup> kal/(sm <sup>2</sup> ·san·k)	$\mu$ , sm <sup>2</sup> /(V·san)	Keçiriciliyin tipi, n,p
0.00	210	2190	4.86	2.68	2.18	546	n
0.01	236	1580	4.63	2.56	2.07	420	n
0.03	278	1096	4.50	2.48	2.02	380	n
0.05	262	748	3.88	2.37	1.51	290	n
0.08	256	682	2.98	2.19	0.79	256	n

Cədvəldən göründüyü kimi  $\alpha_{\text{el}}$  və  $\alpha_{\text{qaf}}$  parametrləri tərkibdən asılı olaraq azalır.  $\alpha_{\text{qaf}}$ -tədqiq etdiyimiz bütün nümunələrdə az qiymətlər alır.

$\mu = R_x \cdot \sigma$  ifadəsindən istifadə edərək tədqiq etdiyimiz nümunələr üçün yükdaşıyıcıların yürüklüyü ( $\mu$ ) hesablanmışdır və onun qiyməti tərkibdən asılı olaraq 546

sm<sup>2</sup>/(V·san) (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)-dən 256 sm<sup>2</sup>/(V·san) (8 mol.% CoSe<sub>2</sub>) kimi azalır.

Bu isə yükdaşıyıcıların qatılığının dəyişməsi ilə əlaqələndirilə bilər. Termo-e.h.q-nin işarəsinin dəyişməsinə görə keçiriciliyin tipi müəyyən edilmişdir. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsi və onun əsasında nümunələr n-tip keçiriciliyə malikdir. Bu isə Bi və Co atomlarının oksidləşmə dərəcəsi ilə izah olunur.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. М.: Наука. 1972. 334 с.
2. Банкина В.Ф., Абрикосов Н.Х. Структурные изменения в поликристаллических термоэлектрических твердых растворах халькогенидов Bi и Sb в зависимости от условий их получения и обработки. // ЖНХ. 2004. Т.9. № 4. С. 931.
3. Крестовников А.Н., Романцева Л.А., Куликова Г.А. и др. В кн: Термоэлектрические материалы. М.: МИСис. 1971. 235 с.
4. Hüseynova T.R., Seidova N.Ə., Şahbazov M.H. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsi əsasında ərintilərin alınması və fiziki-kimyəvi xassələri. // Kimya problemləri. 2011. №1. s.128-130.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 2. /Под общей ред. акад. РАН Н.П.Лякишиева. М.: Машиностроение.1997. 1024 С.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-CoSe<sub>2</sub>

М.Г.Шахбазов, А.З.Мамедова

Физико-химическими методами анализа изучена система (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(CoSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> и построена диаграмма состояния стороны на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Определена область растворимости на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Изучены термоэлектрические параметры сплавов в области твердого раствора на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

**Ключевые слова:** перитектика, термоэлектрические параметры, сингония.

---

**RESEARCH INTO PHASE EQUILIBRIUMS AND ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES  
OF  $Bi_2Te_3$ - $CoSe_2$  SYSTEM**

***M.H.Shahbazov, A.Z.Mamedova***

*Using physical-chemical methods of analysis we have explored the system  $(Bi_2Te_3)_{1-x}(CoSe_2)_x$  and built a state diagram to comply with  $Bi_2Te_3$ . An area of solubility on the basis of  $Bi_2Te_3$  has been identified; thermo-electric parameters of alloys in hard solution examined on the basis of  $Bi_2Te_3$ .*

**Keywords:** *peritectics, thermo-electric parameters, syngonia*

*Redaksiyaya daxil olub 21.05.2012.*