

Ga-Bi-Te ÜÇLÜ SİSTEMİN Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 KƏSİYİNİN TƏDQIQI

K.E.Yəhyayeva, N.Ə.Seyidova, M.H.Şahbazov

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

Fiziki-kimyəvi analiz (DTA, RFA, MQA, xüsusi çəkinin və mikrobərkliyin ölçülməsi) metodları ilə Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 sistemi tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 kəsiyi Ga-Bi-Te üçlü sisteminin politermik kəsiyidir. Sistemdə otaq temperaturunda Bi_2Te_3 əsasında 0.7mol% Ga_3Te_2 həll olur. Ga_3Te_2 əsasında isə bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq təyin edilməmişdir. Hal diaqramında iki üçlü evtektik və üç üçlü peritektik nöqtənin tərkibi və temperaturu tapılmışdır.

$\text{A}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$ tip qeyri-üzvi birləşmələr (o cümlədən Bi_2Te_3) və onun əsasında bərk məhlul ərintilərinin alınması və xassələrinin tədqiqi aktual elmi məsələdir. Bu tip birləşmələrdən Bi_2Te_3 mürəkkəb zonalı quruluşa malik olmaqla defekt yarımkeçirici olub, aşağı temperatur intervalında ($T \leq 300$ K) enerji çevriciləri kimi cihazqayırmağa geniş tətbiq olunur.

Maraqlıdır ki, Bi_2Te_3 birləşməsinə kiçik fazalı başqa yarımkeçiricilər ilə aşqarlaşmaqla işçi temperatur intervalını az da olsa genişləndirmək olar (≤ 450 K). Bi_2Te_3 ensiz (qısa) zolaqlı yarımkeçiricilər (qısa qadağan olunmuş zolağa: $\Delta E = 0.24 \pm 0.29$ eV malikdir) sinfinə aid edilir.

Hazırkı işin əsas məqsədi Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini öyrənməklə bərk məhlul sahələrini və yeni fazaları aşkar etməkdən ibarətdir.

Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 sisteminin ilkin komponentləri haqqında aşağıdakı məlumatlar vardır:

Bi_2Te_3 birləşməsi $T = 861$ K-də konqru-

ent əriyir, romboedrik və heksaqonal sinqoniyalarda kristallaşır. Heksaqonal sinqoniyanın elementar qəfəsinin sabitləri: $a = 4.3835 \pm 0.0005$ Å, $c = 30.487 \pm 0.001$ Å.

Romboedrik sinqoniyanın elementar qəfəsinin sabitləri: $a_R = 10.477$ Å, $\alpha_R = 240'32''$; sıxlığı: $d = 7.8588$ q/sm³, $H_\mu = 96$ kQ/mm²; yükdaşıyıcıların qatılığı $n = 2.5 \cdot 10^{19} \div 10^{20}$ sm⁻³ bərabərdir [1, 2].

Bi_2Te_3 birləşməsi və onun əsasında alınan bərk məhlullar defekt quruluşludur. Kvazistexiometrik Bi_2Te_3 tərkibi aşağıdakı kimidir:

$$\text{Bi}_2\text{Te}_3 \begin{cases} \text{Bi} - 40.065 \pm 0.015 \text{ at.}\% \\ \text{Te} - 59.939 \pm 0.015 \text{ at.}\% \end{cases}$$

Ga_3Te_2 birləşməsi haqqında ədəbiyyatda çox az məlumat vardır. O, peritektik birləşmə olub, inkonqruent əriyir. Ərimə temperaturu 753°C olmaqla 600°C -də tamamilə parçalanmır. Havada dayanıqlıdır və heksaqonal kristallik qəfəsə malikdir: onun sabitləri: $a = 6.43$; $c = 14.2$ Å [3].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini aydınlaşdırmaq üçün hər 5 və 10 mol%-dən bir ərinti nümunələri sintez edilmişdir. Sistemin ərintilərinin sintezi Bi_2Te_3 və Ga_3Te_2 komponentlərini içərisi 0.133 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılmış kvars ampulada müəyyən ərimə temperatur intervalında birgə əritməklə aparılmışdır. Emal edilərək homogenləşdirilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi analiz metodlarının (DTA, RFA, MQA, xüsusi çəkinin və mikrobərkliyin ölçülməsi) köməyi ilə tədqiq edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, Ga_3Te_2 birləşməsinin peritektik olduğunu nəzərə alaraq Ga_3Te_2 peritektika temperaturundan aşağıda uzun müddət saxlanılmaqla homogenləşdirilmişdir. Homogenləşməyə DTA və MQA metodları ilə nəzarət edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz NTR-73

markalı aşağı tezlikli termografda aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10 dərəcə/dəq olmuş, etalon Al_2O_3 və termocüt xromel-alümel götürülmüşdür.

Ərinti nümunələrinin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman CuK_α -şüalanmadan və filtr olaraq Ni süzgəcindən istifadə olunmuşdur.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Nümunələrdə faza sərhədlərini müəyyən etmək məqsədi ilə əvvəlcə nümunələr yaxşı cilalanmış və zəhərləyici (aşılmalı) olaraq qatı $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ məhlulu götürülmüşdür.

Mikrobərkliyin ölçülməsi PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda aparılmışdır. Mikrobərkliyin çəkiddən asılılığına əsasən optimal çəki müəyyən edilmişdir (cədvəl).

Nümunələrin xüsusi çəkilişi piknometrik üsulla təyin edilmişdir və doldurucu maye toluol götürülmüşdür.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Ga}_3\text{Te}_2$ sistemi ərintiləri kompakt halda alınmış qara rəngli maddələrdir. Alınmış ərinti nümunələrinə su və üzvi həlledicilər (spirt, benzol, aseton və s.) təsir etmir. Lakin mineral turşular (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) onları parçalayır.

Differensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, homogenləşdirilmiş nümunələrin termoqramlarında iki və üç endotermik effektlər

müşahidə edilir. Tərkibi 0–60 mol.% Bi_2Te_3 olan ərinti nümunələrində adi gözlə seçilə bilən təbəqələşmə müşahidə olunur. Bi_2Te_3 miqdarı 99.3 mol.% olan ərintilər bir fazalı olub, bərk məhlul xarakteridir. Sistemin ərintilərində Ga_3Te_2 miqdarı artdıqca bərk məhlul sahəsi yox olur və iki fazalı mexaniki qarışıq əmələ gəlir, yerdə qalan ərintilər isə üç fazalıdır.

Mikroquruluş analiz göstərir ki, onlardan bir çoxu peritektik (70 mol.% Bi_2Te_3), digərləri isə üçlü evtektik (50 mol.% Bi_2Te_3) reaksiyalar əmələ gəlir.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Ga}_3\text{Te}_2$ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA və mikrobərkliklərinin ölçülmələrinin nəticələri

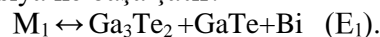
Tərkib, mol.%		Termiki qızma effektləri, °C	Fazaların mikrobərkliyi, H, kQ/mm ²						
Bi_2Te_3	Ga_3Te_2		Bi_2Te_3	BiTe	Bi_2Te	$\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$	GaTe	Bi	Ga_3Te_2
100	–	585	95	–	–	–	–	–	–
99.8	0.2	583, 577	95	–	–	–	–	–	–
99.6	0.4	582, 573	96	–	–	–	–	–	–
99.3	0.7	580, 570	95	–	–	–	–	–	–
99.0	1.0	578, 570	95	–	–	–	–	–	–
95.0	5.0	560, 520	96	124	–	–	40	–	–
90.0	10.0	550, 520, 460	96	125	–	–	40	–	–
80.0	20.0	550, 435, 460, 400	–	125	85	–	41	–	–
70.0	30.0	630, 420, 400, 290	–	–	85	76	40	–	–
60.0	40.0	570, 350, 290, 180	–	–	85	76	40	–	–
50.0	50.0	376, 280, 180	–	–	–	76	evt	–	–
40.0	60.0	746, 350, 240, 180	–	–	–	–	41	evt	–
30.0	70.0	747, 268, 240	–	–	–	–	41	60	evt
20.0	80.0	746, 450, 240	–	–	–	–	–	63	77
10.0	90.0	746, 652, 241	–	–	–	–	–	62	76
95.0	5.0	750, 480, 241	–	–	–	–	–	–	77
100.0	–	753	–	–	–	–	–	–	78

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Ga}_3\text{Te}_2$ sisteminin ilk dəfə hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil).

Ga-Bi-Te üçlü sisteminin trianqulyasiyasına əsasən $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Ga}_3\text{Te}_2$ kəsiyi iki əlavə GaTe-Bi-Ga və $\text{GaTe-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}$ kvaziüçlü sistemlərini kəsir. Ona görə də $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Ga}_3\text{Te}_2$ sisteminin hal diaqramı iki hissədən ibarətdir. Sistemin hal diaqramının birinci hissəsində 240°C, ikinci hissəsində isə 180°C uyğun gələn effektlər solidusa, qalanları isə likvidusa aiddirlər. Diaqramın birinci hissəsinin likvidusunda 746°C 60 mol.% Ga_3Te_2 əsasən təbəqələşmə, M_1 və M_2 məhlullarının qarışığı

müşahidə olunur, yəni maye halda bir-biri ilə qarışmır.

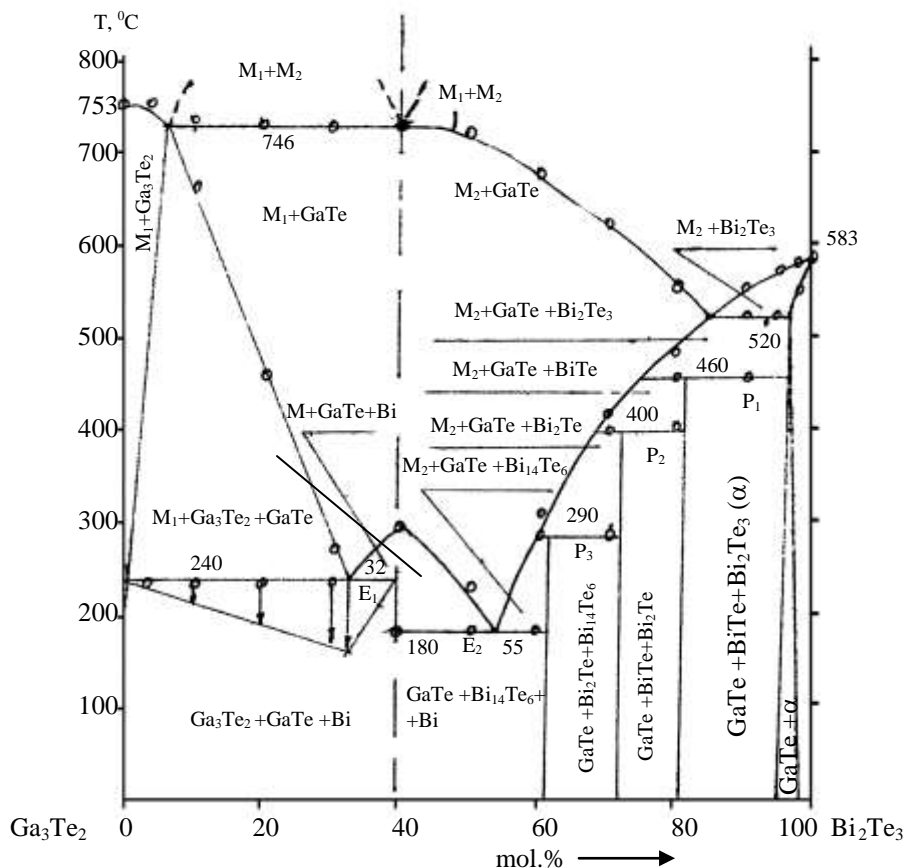
Sistemin hal diaqramında GaTe sahəsi demək olar ki, tam təbəqələşmə altındadır. Solidusda isə nəticədə Ga_3Te_2 , GaTe və Bi kristallaşır. Bu maddələrin tam kristallaşması üçlü evtektik temperaturda 240°C-də non-variant reaksiya ilə başa çatır:



Tamman üçbucağının qurulmasının köməyi ilə üçlü evtektikanın tərkibinin hal diaqramının ikinci hissəsinin likvidusunda az miqdarda ~40–55 mol.% Bi_2Te_3 təbəqələşmə

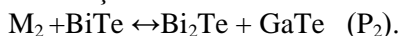
(M_1+M_2), sonra isə ikifazlı $M_2 + \text{GaTe}$ və $M_2+\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ibarət ikili evtektika vardır. Temperatur azaldıqca Bi_2Te_3 (α) M_2 məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq dördfazlı peritektik reaksiyaya girir və BiTe ilə GaTe əmələ gətirir

ki, bu da 466°C -də izotermik xətlə göstərilmişdir. Nonvariant proses:

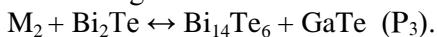


Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 sisteminin hal diaqramı.

Diaqramda göstərilən 466°C temperaturdan aşağı 80 – 96 mol.% intervalında GaTe , Bi_2Te_3 (α) və BiTe qarışığının üçlü kristallaşması müşahidə olunur. 400°C -də BiTe məhlulda (M_2) həllolması nəticəsində Bi_2Te_3 peritektik birləşməsi alınır:



400°C -dən aşağı 70 – 80 mol.% Bi_2Te_3 qatılıq intervalında GaTe , BiTe və Bi_2Te_3 üç fazanın birgə kristallaşması baş verir. Hal diaqramında 290°C izotermik xəttə dördfazlı peritektik reaksiya nəticəsində $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ birləşməsi əmələ gəlir:



Nəhayət, 40 – 70 mol.% Bi_2Te_3 qatılıq intervalında 180°C -də ərintilər üçlü evtektikada tam kristallaşır:



Bi_2Te_3 - Ga_3Te_2 sistemində Bi_2Te_3 əsasında bərk məhlul sahəsini müəyyən etmək məqsədilə bir neçə tərkibli ərinti nümunələri (0.5 , 0.7 , 0.8 , 1.0 və 1.5 mol.% Ga_3Te_2) sintez olunaraq, müxtəlif temperaturalarda homogenləşdirilmiş və onlar diferensial-termiki, mikroquruluş analiz metodları ilə tədqiq olunaraq bir faza ilə iki faza arasında sərhədlər müəyyənləşdirilmişdir. Ərintilərin xüsusi çəkirlərinin təyindən görünür ki, onların tərkibindən asılılığı monoton dəyişir.

ƏDƏBİYYAT

1. Гольцман Б.М. и др. Полупроводниковые термоэлектрические мате-

риалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука. 1972. 320 с.

2. Иорданишвили Е.К. Полупроводниковые термоэлектрические материалы. ЛДНТП. Ленинград. 1963. 160 с.
3. Медведева З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука. 1968. 216 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗА $Bi_2Te_3-Ga_3Te_2$ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $Ga-Bi-Te$

К.Е.Яхьяева, Н.А.Сеидова, М.Г.Шахбазов

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов исследована система $Bi_2Te_3-Ga_3Te_2$ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что диаграмма состояния является неквазибинарным сечением тройной системы $Ga-Bi-Te$. В системе $Bi_2Te_3-Ga_3Te_2$ на основе Bi_2Te_3 в интервале 0.7 мол.% Ga_3Te_2 образуется твердый раствор.

THE ANALYSIS OF $Bi_2Te_3-Ga_3Te_2$ CUTS IN THE TERNARY SYSTEM $Ga-Bi-Te$

K.E.Yahyayeva, N.A.Seidova, M.G.Shakhbazov

The $Bi_2Te_3-Ga_3Te_2$ system has been examined using differential-thermic, X-ray-phase and micro structural analysis and a diagram of its condition built. It has been established that a diagram of condition is non-quasi-binary section of the triple $Ga-Bi-Te$ system. A solid solution is formed on the basis of Bi_2Te_3 in the interval 0.7 mol.% Ga_3Te_2 within the $Bi_2Te_3-Ga_3Te_2$ system.