

UOT 546.811.86.22

(Bi₂Te₃)_{1-x}(Ga₂Te₃)_x SİSTEMİNİN FAZA TARAZLIĞININ VƏ TERMoeLEKTRİK XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

M.H.Şahbazov, E.M.Mustafayeva, Z.T.Əliağayeva, S.Ş.Zeynallı

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti**AZ 1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç., 34; e-mail: adpu@azru.com*

Fiziki-kimyəvi analiz DTA, MQA, RFA ilə də mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyi ilə (Bi₂Te₃)_{1-x}(Ga₂Te₃)_x sisteminin Bi₂Te₃ tərəfdən hal diaqramının hissəsi qurulmuş və Bi₂Te₃ əsasında məhdud həllolma sahəsinin sərhəddi müəyyənləşdirilmişdir. Sistemin Bi₂Te₃ əsasında bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələri həm otaq temperaturunda, həm də geniş temperatur intervalında (~700 K) tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: kvazibinar sistem, evtektika, bərk məhlul, likvidus, solidus.

Məlumdur ki, stibium və bismutun xalkogenli birləşmələri termoelektrik materiallar olub, elektrik enerjisini istilik enerjisinə çevirici kimi geniş tətbiq olunur [1-4]. Ona görə də yeni termoelektrik materialların axtarışı elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Tədqiq etdiyimiz (Bi₂Te₃)_{1-x}(Ga₂Te₃)_x sistemin başlanğıc komponentləri haqqında qısa məlumat:

Bi₂Te₃ birləşməsi mürəkkəb zonalı, mürəkkəb quruluşlu və mürəkkəb kimyəvi rəbitəyə malik olmaqla, aşağı temperatur intervalında enerji çeviriciləri kimi termoelementlərin, termosoyuducuların, termogeneratorların və s. hazırlanmasında geniş tətbiq olunan defekt quruluşlu yarımkəçiricidir. Stexiometrik tərkibli Bi₂Te₃ 585 °C-də açıq maksimumla əriyir və likvidus əyrisində maksimuma uyğun olmayaraq bismutun 0.065 at % artığı tərəfə yerini dəyişir.

Bi₂Te₃ heksaqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs sabitləri: $a = 4.3835$; $c = 30.48$ Å, fəza qrupu $R\bar{3}m - D_{3d}^5$, sıxlığı 7.8588 q/sm³, mikrobərkliyi 940 MPa, qadağan olunmuş zolağın eni $\Delta E_g = -0.29$ eV, termo.-e.h.q.-si 150-167 mkV/dər. Elektrikkeçiriciliyi 400-600 Om⁻¹·Sm⁻¹, istilikkeçirməsi $14.5 \cdot 10^{-3}$ Vt/sm-dər., yükdaşıyıcıların qatılığı isə $2.5 \cdot 10^{19}$ sm⁻³-dir [2].

Ga₂Te₃ birləşməsi qara rəngli, fətohəssas, suya qarşı davamlı bərk maddədir. Ərimə temperaturu 792°C, sıxlığı 5.58-5.60 q/sm³, mikrobərkliyi 2370 MPa, əməlgəlmə istiliyi 65-82.5 kkal/mol. Ga₂Te₃-ün strukturu defekt olmaqla, sfalerit (ZnS) struktur tiplidir: sabitləri $a = 5.887 \pm 0.003$ Å, xüsusi elektromüqaviməti $2.7 \cdot 10^6$ Om·sm, yükdaşıyıcıların qatılığı $7.2 \cdot 10^9 - 3.14 \cdot 10^{16}$ sm⁻³, termo.-e.h.q.-si 560-569 mkV/dər. Qadağan olunmuş zolağın eni $\Delta E_g = 0.975$ eV, fotokeçiricidir [5].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

(Bi₂Te₃)_{1-x}(Ga₂Te₃)_x sisteminin ərintiləri havası 0.133 Pa təzyiqə qədər çıxarılmış kvarts ampulada eyni zonalı sobada elementlərdən birbaşa sintez olunmuşdur. Sistemin başlanğıc komponentləri Bi₂Te₃ və Ga₂Te₃: gallium xüsusi təmiz – 99.9998, bismut B-3, təmiz tellurdan B-3 markalı istifadə edilmişdir. Sistemi tədqiq etmək üçün

müxtəlif tərkibli ərintilər sintez olunmuş və ərintiləri homogenləşdirmək üçün termiki emal edilmişdir. Termiki emal edilmiş müxtəlif tərkibli ərintilər fiziki-kimyəvi analiz DTA, RFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyi ilə tədqiq olunmuşdur. Diferensial-termiki analiz NTR-73 markalı alçaq tezlikli termografda

aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10 dər/dəq olmuş və etalon kimi Al_2O_3 götürülmüşdür. Mikroquruluş analizi MİM-8 metallik mikroskopda aparılmış və ərintilərdə faza sərhəddini təyin etmək üçün aşılavıcı olaraq $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=1:1$ qarışığından istifadə olunmuşdur. Ga_2Te_3 -lə zəngin olan ərintilər qara rəngdə asan

dağılan, Bi_2Te_3 -ün artması ilə işıqlı, təbəqəli olur. Rentgenfaza analiz DRON-3 rentgen difraktometrində $\text{CuK}\alpha$ -şüalanmasında və nikel süzgəcindən istifadə olunmaqla aparılmışdır. Ərintilərin mikrobərkliyi PMT-3 markalı metalloqrafik cihazda və xüsusi çəki doldurucu toluol olmaqla ölçülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ sisteminin müxtəlif tərkibli ərintiləri suda və üzvi həlledicilərdə (aseton, benzol, toluol) həll olmur. Mineral turşular: HNO_3 adi temperaturda şiddətli, HCl və H_2SO_4 isə qızdırdıqda parçalayırlar. Həmçinin ərintilərə qələvilər də (NaOH , KOH) təsir göstərir. Ərintilərin homogenləşdirilməsi 300 saat 450°C -də tablamaya qoyulmuşdur. Mikroquruluş analizi vasitəsilə ərintilərin tarazlıq halına nəzarət edilmişdir. Sistemin bütün ərintilərinin termoqrammasında iki 570°C -də evtektik və likvidus temperaturlarını göstərən effektlər alınmışdır.

Sistemdə 0.3 mol % Bi_2Te_3 və 0.5 mol % Ga_2Te_3 bərk məhlul homogen sahələri müəyyən edilmişdir ki, bunu mikroquruluş analizi təsdiq edir. Ərintilərin mikroquruluş analizi göstərir ki, tərkibləri 0.5-99.4 mol % Ga_2Te_3 olan ərintilər iki fazadan: tutqun - Ga_2Te_3 və işıqlı faza Bi_2Te_3 -dən ibarətdir. Evtektik tərkib 570°C və 55 mol % Bi_2Te_3 uyğun gəlir. Sistemdə evtektikanın tərkibini mikroquruluş və differensial-termiki analizlərinin nəticələri də təsdiq edir (Tamman üçbucağının qurulması).

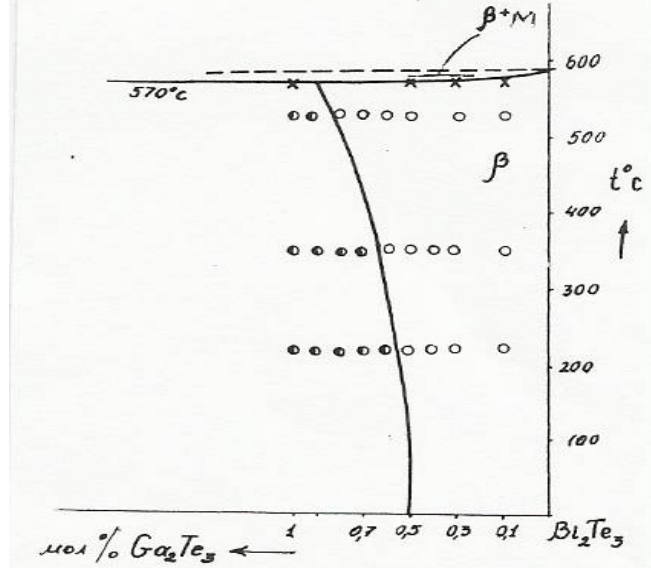
Aparılmış mikroquruluş analizə əsasən Bi_2Te_3 əsasında bərk məhlul sahəsinin

sərhəddi müəyyənləşdirilmişdir. Sistemdə evtektik temperaturda 570°C həllolma 0.7 mol % Ga_2Te_3 , otaq temperaturunda isə azalaraq 0.5 mol % Ga_2Te_3 çatır. Sistemin ərintilərinin mikrobərklikləri ölçülmüş və Bi_2Te_3 -lə zəngin olan işıqlı faza – 900 MPa, tutqun faza Ga_2Te_3 -lə zəngin olan ərintilər isə 2340 MPa olur ki, bu da ədəbiyyatlarda olan məlumatlarla tam üst-üstə düşür. Yuxarıda göstərilən tədqiqat üsullarına əsasən $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ sisteminin Bi_2Te_3 tərəfdən hal diaqramının hissəsi qurulmuşdur (şəkil 1).

Sistemin termoelektrik xassələrini ölçmək üçün Bi_2Te_3 əsasında bərk məhlul ərintiləri kiçik faizlərdə: 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 və 0.5 mol % Ga_2Te_3 ayrıca sintez olunmuş və ərintilər xüsusi həndəsi formaya ($D=4-6$ mm; $l=8-10$ mm olmaqla) salınaraq həm otaq temperaturunda, həm də geniş temperatur (~ 700 K qədər) intervalında ölçülmüşdür. Ölçmə nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, Bi_2Te_3 əsasında bütün tədqiq olunan bərk məhlul ərintiləri n-tiplidir. $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ sisteminin Bi_2Te_3 əsasında bərk məhlul ərintilərinin bəzi termoelektrik xassələri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

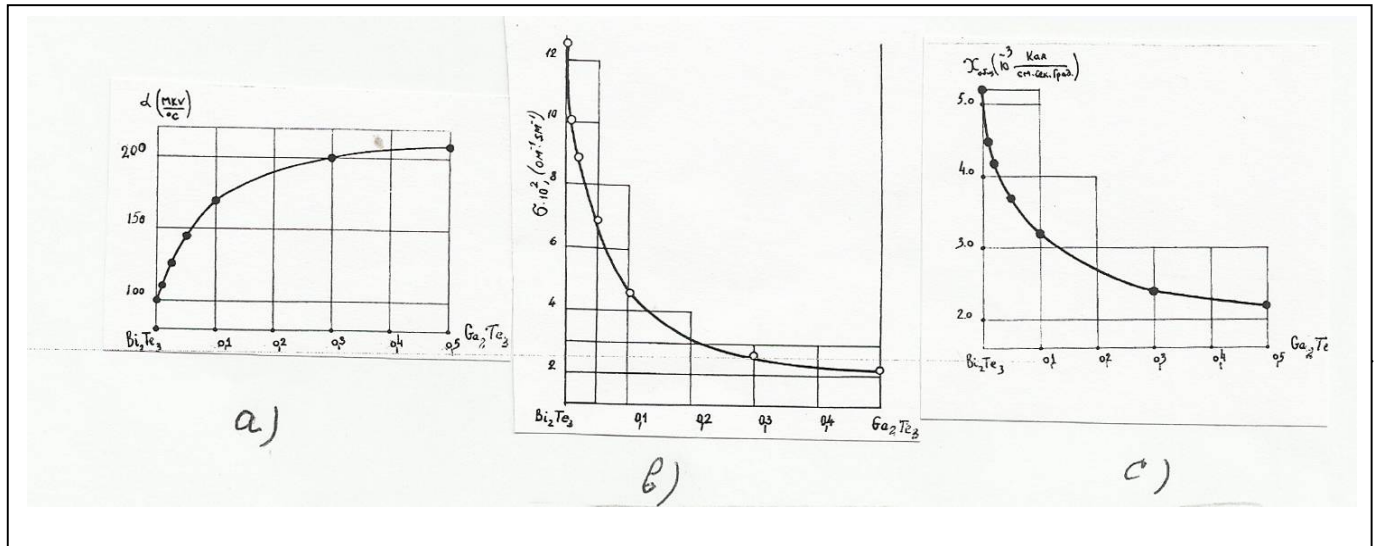
Tərkib, Mol %		σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$	α , mkV/dər	$\alpha^2 \sigma$	$\lambda_{\text{ümumi}} \cdot 10^{-3}$ kal/sm·san·dər	$\lambda_{\text{elektron}}$ kal/sm·san· dər	$\lambda_{\text{qəfəs}} 10^{-3}$ kal/sm·san·dər	$Z \cdot 10^{-1}$, dər ⁻¹
Bi_2Te_3	Ga_2Te_3							
100	0	1250	100	12.50	5.32	2.30	3.00	0.56
99.9	0.1	1020	110	13.34	4.5	1.90	2.60	0.71
99.8	0.2	880	125	13.75	4.2	1.60	2.50	0.78

99.7	0.3	680	146	14.30	3.7	1.30	2.40	0.92
99.6	0.4	460	172	12.72	3.2	0.80	2.40	0.95
99.55	0.45	250	198	10.4	2.4	0.50	1.90	1.03
99.5	0.5	230	210	10.14	2.2	0.40	1.80	1.10



Şəkil 1. Bi₂Te₃ tərəfdən hal diaqramının hissəsi

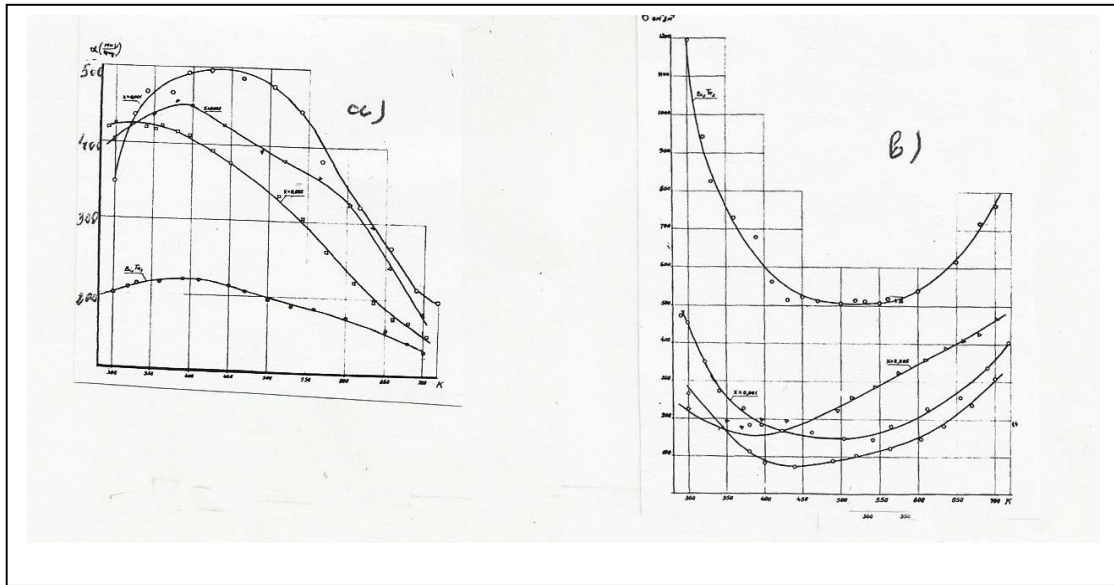
Cədvəldən görüldüyü kimi ərintilərdə (təxminən iki dəfə) sonra isə tədricən (şəkil Ga₂Te₃-ün artması ilə termoe.h.q.-si kəskin 2a). Elektrikkeçiricilik tərkibdən asılı olaraq artır azalır.



Şəkil 2. Bi₂Te₃ əsasında ərintilərin termo.-e.h.q.-sinin (a), elektrikkeçirməsinin (b) və istilikkeçirməsinin (c) otaq temperaturunda tərkibdən asılılığı.

Cədvəldə göstərilən tərkibli bərk rinin temperatur asılılıqları da ölçülmüşdür. məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələ- Belə ki, bütün bərk məhlul ərintilərinin

istilikkeçirmə və termo.-e.h.q.-si sonra isə temperaturun artması ilə (~700 K) temperaturdan asılı olaraq azalır (şəkil 3a), elektrikkeçiriciliyi isə 500 K qədər azalır, artır (şəkil 3b).



Şəkil 3. Bi_2Te_3 əsasında ərintilərin termo.-e.h.q.-sinin (a) və elektrikkeçirmələrinin (b) temperatur asılılığı.

ƏDƏBİYYAT

1. Абрикосов Н.Х., Агеев Ю.И., Иванова Л.Д. и др. Исследование монокристаллов термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов Sb и Bi. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. №11. с. 1381-1385. (Abrikosov N.H., Ageev Ju.I., Ivanova L.D. i dr. Issledovanie monokristallov termojelektricheskix materialov na osnove tverdyh rastvorov hal'kogenidov Sb i Bi. // Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy. 1979. T. 15. №11. c. 1381-1385.)
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука. 1972. 334 с. (Golsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. Poluprovodnikovye termojelektricheskie materialy na osnove Bi_2Te_3 . M.: Nauka. 1972. 334 s.)
3. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. Термоэлектрические свойства Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 монокристаллов в диапазоне 100-700 К. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. №7. с. 672-675. (Ivanova L.D., Granatkina Ju.V. Termojelektricheskie svojstva Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 monokristallov v diapazone 100-700 K. // Neorgan. materialy. 2000. T. 36. №7. c. 672-675.)
4. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. М.: Наука. 1967. 258 с. (Kolenko E.A. Termojelektricheskie ohlazhdajushhie pribory. M.: Nauka. 1967. 258 s.)
5. Медведева З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука. 1968. 315 с. (Medvedeva Z.S. Halkogenidy elementov IIIB podgruppy periodicheskoy sistemy. M.: Nauka. 1968. 315 s.)

6. Şahbazov M.H., Zeynalli S.Ş. Mustafayeva E.M. *Kimya Problemləri*. 2014. №3. s. 281-284.
E.M. GaTe-Bi₂Te₃ sistemində faza tarazlığı. //

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$**

М.Г.Шахбазов, Э.М.Мустафаева, З.Т.Алиагаева, С.Ш.Зейналлы

Азербайджанский государственный педагогический университет
AZ1001 Баку, ул.У.Гаджибекова, 34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА), а также измерением микро- твердости исследована система $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ и выявлена область ограниченной растворимости на основе Bi_2Te_3 . Изучены термоэлектрические свойства сплавов твердых растворов на основе Bi_2Te_3 в широком интервале температур.

Ключевые слова: квазибинарная система, эвтектика, твердый раствор, ликвидус, солидус.

**RESEARCH INTO PHASE EQUILIBRIUM AND THERMOELECTRIC PROPERTIES IN
THE SYSTEM $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$**

M.H.Shahbazov, E.M.Mustafayev, Z.T.Aliagaeva, S.Sh.Zeynalli

Azerbaijan State Pedagogical University
34 Hajibeyov str., Baku AZ 1001; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

Using methods of physic-chemical analysis (DTA, XRD, ISA) and microhardness measurements the authors examined the system $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ and identified areas of limited solubility based on Bi_2Te_3 . Thermoelectric properties of solid solutions on the basis of Bi_2Te_3 have been analyzed in broader temperature intervals.

Keywords: quasi-binary systems, eutectic, solid solution, liquids, solidus.

Redaksiyaya daxil olub 17.03.2015.