

UOT 546 (811.86.87.22+811.86.22)

(Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_xSİSTEMİNİN FAZA TARAZLIĞININ VƏ TERMÖELEKTRİK XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

X.P.Əmirova, E.M.Mustafayeva, M.H.Şahbazov

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
Az 1000 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.34; e-mail: adpu@azri.com

Fiziki - kimyəvi analiz metodları (DTA, MQA, RFA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə (Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_x sistemi tədqiq edilmiş, Bi₂Te₃ tərəfdən mikrodiqram qurulmuş və bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələri ölçülmüşdür. Ərintilərin qadağan olunmuş zolağının eni və qəfəs sabitləri müəyyənləşdirilmişdir

Açar sözlər: sinqoniya, konqruent, liqatur, peritektika.

Kiçik (ensiz) qadağan olunmuş zonaya malik yarımkəçirici materiallar (Sb₂Se₃, Bi₂Se₃, Sb₂Te₃, Bi₂Te₃ və s.) termoelektrik və fotohəssas xassəyə malik olduqlarından yarımkəçiricilər texnikasında geniş tətbiq olunur. Göstərilən birləşmələr təəssüf ki, dəyişən tərkibli birləşmələr olub, defekt quruluşa malikdirlər. Bi₂Te₃ və onun əsasında bərk məhlul ərintiləri yüksək effektivliyə malik termoelektrik material kimi aşağı temperatur intervalında işlədilir [1,2]. Bu birləşmə heksaqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs sabitləri: a=4.3835Å; c=30.48Å; ərimə temperaturu 585°C; sıxlığı 7.8588 q/sm³; mikrobərkliyi 94 kQ/mm². Qadağan olunmuş zolağın eni 0.29 eV, termo.-e.h.q n-Bi₂Te₃ üçün 150-167 mkv/dər., istilikkeçirməsi 14.5 ·10⁻³ vt/sm.dər, yükdaşıyıcıların qatılığı isə 2.5·10¹⁹sm⁻³ bərabərdir.

Bismutun xalkogenli birləşmələrinin iştirakı ilə olan bəzi sistemlər bizim tərəfimizdən də tədqiq olunmuşdur [3]. Bu nöqtəyi-nəzərdən bismut və dəmirin xalkogenli birləşmələri

arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir maraqlı kəsb edir. Sistemdə Bi₂Te₃ əsasında olan mürəkkəb fazalar və bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələri ilk dəfədir ki tədqiq edilir.

Hazırkı işin əsas məqsədi (Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_x sisteminin hal diaqramının Bi₂Te₃ tərəfdən mikrodiqramının qurulması, Bi₂Te₃ əsasında bərk məhlul sahəsinin sərhəddinin təyini və bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələrinin tədqiqidir. Sistemin başlanğıc komponenti FeSe₂ inkonqruent əriyən birləşmədir, rombik qəfəsdə (FeS₂ tip) kristallaşır. Termiki analizin nəticəsinə görə FeSe₂ kristallaşması 742°C başlayır və 640°C-də (peritektik reaksiyanın temperaturu) qurtarır. Qəfəs sabitləri: a=6.2655Å; b= 5.2619Å; c=3.8743 Å. Qadağan olunmuş zolağın eni ΔE=0.60eV, termo.-e.h.q-si - 6.2 v/k, elektrikkeçiriciliyi 200 (Om · Sm)⁻¹, keçiriciliyin tipi -ρ. FeSe₂ zəif ferromaqnit xassəlidir və maqnit momenti - yarımkəçiricidir [4].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

(Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_x sisteminin başlanğıc liqaturları (B-3) 99.9990 xüsusi təmiz bismutdan, 99.9 markalı texniki dəmirdən, (B-3) 99.9990 təmiz tellurdan və (XT-1) 99.998 elektrolitik təmiz seləndən sintez olunmuşdur. Sistemin müxtəlif tərkibli ərintiləri isə Bi₂Te₃ və FeSe₂ başlanğıc liqaturlardan 0.133 Pa təzyiqə qədər havası çıxarılmış kvarts ampulada 500-800°C temperatur intervalında birgə əritməklə sintez edilmişdir. Alınmış müxtəlif tərkibli ərintilər 400°C 200 saat müddətində termiki

emal olunmuşdur. Sistemin homogenləşdirilmiş ərintiləri fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodlarının köməyi ilə tədqiq edilmişdir. Differensial-termiki analiz NTR-73 markalı alçaq tezlikli termoqrafda aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10 dər./dəq. olmuş və etalon olaraq Al₂O₃ götürülmüşdür. Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmış və ərintilərdə faza sərhəddini təyin etmək üçün aşılamaçı olaraq 1n. HNO₃-dən istifadə olunmuşdur. Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen

difraktometrində, CuK_{α} - şüalanmasından və Ni-süzgəcindən istifadə olunmuşdur. Mikrobərklik ərintilərdə PMT-3 markalı metalloqrafik bərklik ölçən cihazda, yük 10q

götürülməklə ölçülmüşdür. Xüsusi çəki doldurucu toluol olmaqla, piknometrik üsulla aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında alınmış, havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. Lakin mineral turşular (HCl , H_2SO_4) onları yaxşı həll edirlər. Sistemdəki $x=0.00$; 0.01 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.08 qiymətlərinə uyğun bərk məhlul ərintiləri ayrıca sintez olunmuş və fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodlarının köməyi ilə Bi_2Te_3 tərəfdən bərk məhlul sahəsinin sərhəddi müəyyən edilmişdir. Termiki analizin nəticələrinə əsasən sistemin Bi_2Te_3 tərəfdən hal diaqramı hissəsi qurulmuşdur. Otaq temperaturunda Bi_2Te_3 əsasında həllolma sahəsi 10 mol% FeSe_2 , temperaturun artması ilə həllolma sahəsi 14 mol% FeSe_2 -yə çatır. Səthi cilalanmış ərintilərə mikroskopda baxılmış, 10 mol% FeSe_2 tərkibli nümunəyə qədərki ərintilər bərk məhlul üçün xarakterik olan bir fazalıdırlar. Bunu mikrobərkliyin ölçülməsindən alınan kəmiyyətlər də təsdiq edir. Belə ki, Bi_2Te_3 -də FeSe_2 -nin miqdarı artdıqca (10 mol% FeSe_2 qədər) ərintilərin mikrobərkliyi artır. Bi_2Te_3 -nin mikrobərkliyi $H\mu=94\text{kQ/mm}^2$ olduğu halda, 10 mol% FeSe_2 tərkibli ərinti üçün artaraq 101kQ/mm^2 bərabər olur. Mikrobərkliyin qiymətinin tərkibindən asılı olaraq artması, bərk məhlul ərintiləri üçün xarakterikdir. Sonrakı ərintilərdə FeSe_2 -nin miqdarının artmasına baxmayaraq, mikrobərkliyin qiyməti təxminən dəyişməz qalır ki, bu da sistemdə mexaniki qarışığın olduğu sahəni göstərir.

Rentgenfaza analizinin nəticəsi olaraq qəfəs sabiti hesablanmış və Bi_2Te_3 üçün: $a=4.3835 \text{ \AA}$; $c=30.487 \text{ \AA}$ olduğu halda, 10 mol% FeSe_2 tərkibli ərinti üçün artaraq $a=4.45 \text{ \AA}$, $c=30.82 \text{ \AA}$ qiymət alır. Kristal qəfəsin sabitləri tərkibindən asılı olaraq düz xətt qanununa uyğun artır və Veqard qanununa tabe olur. Qəfəs sabitlərinin tərkibindən asılı olaraq artmasına səbəb Bi_2Te_3 -in kristall qəfəsində bismutu əvəz edən dəmirin (burada kation əvəzlənməsi gedir) ion radiuslarının müxtəlif ($r_{\text{Bi}^{+3}} - 0,93 \text{ \AA}$; $r_{\text{Fe}^{+3}} - 0,80 \text{ \AA}$) olmasıdır.

Sistemin ərintilərinin mikroquruluşunun, mikrobərkliyinin və qəfəs sabitlərinin təyini Bi_2Te_3 tərəfindən hal diaqramı hissəsində - mikrodiqramda bərk məhlul sahəsinin sərhəddini təsdiq edir.

$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ sisteminin bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xəssələrini ölçmək üçün, ərintilər xüsusi həndəsi formaya ($D=4-6\text{mm}$, $\ell=8-10\text{mm}$) salınaraq, xüsusi qurğuda aparılmışdır. Ərintilərin 300K temperaturda termo.-e.h.q-si tərkibdən asılı olaraq artır. Bi_2Te_3 -ün termo.-e.h.q-si 200 mk.V/dər. olduğu halda, 8 mol% FeSe_2 tərkibli ərinti nin termo.-e.h.q-si 312 mk.V/dər. çatır (cədvəl)

$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{FeSe}_2)_x$ sisteminin ərintilərinin termoelektrik parametrləri (300 K)

Tərkib, mol%		Termo.-e.h.q., mk V/dər	Elektrik keçirmə, $(\text{Om} \cdot \text{Sm})^{-1}$	İstilik keçirmə, $10^3 \text{ kal./sm.san.k.}$	Qadağan olunmuş zolağın eni ΔE , eV	Yük daşıyıcıların yürüklüyü, $\text{sm}^2/(\text{san.v})$	Yük daşıyıcıların qatılığı, sm^{-3}	Keçiriciliyin tipi n-və ya p
Bi_2Te_3	FeSe_2							
100	0	200	2200	4.82	0.29	540	4.60	n
99	1	258	1008	4.21	0.34	556	3.24	n
97	3	278	872	3.78	0.46	584	2.68	n

95	5	290	694	3.34	0.51	602	1.67	n
92	8	312	540	2.98	0.58	611	1.21	n

Termoelektrik hərəkət qüvvəsinin işarəsinin dəyişməsinə görə Bi₂Te₃ və onun əsəsindəki bərk məhlul ərintiləri n-tip keçiriciliyə malikdir. Ərintilərin istilik keçirməsi Bi₂Te₃ üçün $4.82 \cdot 10^{-3}$ kal/sm.san.dər. olduğu halda, 8 mol% FeSe₂ tərkibli ərintinin istilik keçirməsi $2.98 \cdot 10^{-3}$ kal/sm.san.dər. qiymət alır. Bi₂Te₃ üçün elektrik keçirmə 2200 (Om · Sm)⁻¹ olduğu halda, 8 mol% FeSe₂-nin elektrik keçirməsi 540 (Om · Sm)⁻¹ qədər azalır. Qadağan olunmuş zolağın eni (ΔE_T) Bi₂Te₃ üçün 0.29 eV-dan 8 mol% FeSe₂ ərintisində artaraq

0.58 eV çatır. Yükdaşıyıcıların qatılığı Bi₂Te₃-də $4.6 \cdot 10^{19}$ sm⁻³ qiymət aldığı halda, 8 mol% FeSe₂ ərintidə $1.21 \cdot 10^{19}$ sm⁻³ olur. Bərk məhlul ərintilərində FeSe₂-nin miqdarı artdıqca yükdaşıyıcıların yüüklüyü də artır. Bi₂Te₃ üçün 540 sm²/v.san. olduğu halda, FeSe₂ ərintisi üçün artaraq 612 sm²/v.san olur. Sistemdə Bi₂Te₃ əsəsində olan müxtəlif tərkibli bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələri geniş temperatur intervalında (300-700K) ölçülmüşdür.

ƏDƏBİYYAT

1. Гольцман Б.М. и др. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃. М.:Наука. 1972. 334 с.
2. А.с. СССР. №6181. 1978. Алиджанов М.А. и др. Термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃.
3. Hüseynova T.R., Seidova N.Ə., Şahbazov M.H. Bi₂Te₃ birləşməsi əsəsində ərintilərin alınması və fiziki-kimyəvi xassələri. // Kimya Problemləri. 2011. №1. s.128-130.
4. Румянцев Ю.А. и др. Тр. Восточно-Сибирского филиала АН СССР 1962. 41. 114-120 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ (Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_x

Х.П.Амирова, Э.М.Мустафаева, М.Г.Шахбазов

*Физико-химическими методами анализа исследована система (Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_x, построена микродиаграмма со стороны Bi₂Te₃ и изучены термоэлектрические свойства сплавов. Определена ширина запрещенной зоны и кристаллические параметры решетки сплавов.
Ключевые слова: сингония, конгруэнтное плавление, лигатура, эвтектика*

RESEARCH INTO PHASE EQUILIBRIUMS AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF (Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_x SYSTEM

H.P.Amirova, E.M.Mustafayeva, M.G.Shahbazov

*The use of physico-chemical methods of analysis made it possible to examine (Bi₂Te₃)_{1-x}(FeSe₂)_x system and draw up a micro-diagram for Bi₂Te₃ and analyze thermo-electrical properties of alloys. A width of forbidden gap and crystalline parameters of alloy lattices have been identified.
Keywords: crystal system, congruent melting, ligature, eutectics.*

Redaksiyaya daxil olub 28.05.2013.