

UOT 546.86.87+546.65.2

## $\text{Bi}_{2-x}(\text{Sb}, \text{Ln})_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ ÇOXKOMPONENTLİ BƏRK MƏHLULLAR ƏSASINDA MATERİALLARIN SİNTEZİ VƏ TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

K.L. Şirinov<sup>1</sup>, D.S. Əjdərova<sup>2</sup>, Ö.M. Əliyev<sup>2</sup>, V.M. Rəhimova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: [kindteacher2010@mail.ru](mailto:kindteacher2010@mail.ru)

<sup>2</sup>AMEA-nın akad. M. Nəğiyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: [kqki@kqki.science.az](mailto:kqki@kqki.science.az)

Redaksiyaya daxil olub 02.11.2018.

*Fiziki-kimyəvi analiz metodları əsasında  $\text{Bi}_{2-x}(\text{Sb}, \text{Ln})_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  çoxkomponentli bərk məhlullar sintez olunmuş və onların geniş temperatur intervalında elektrofiziki xassələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan materiallar yüksək termoelektrik xassələrinə malikdirlər. Tərkibi  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Nd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,09}$  olan bərk məhlulun termoelektrik effektivliyi  $Z=3,52 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$  təşkil edir.*

*Açar sözlər:* bərk məhlul, termoelektrik xassələr, elektrik keçiriciliyi, termo-e.h.q.; istilik keçiriciliyi termoelektrik effektivliyi

Məlumdur ki, stibium və bismutun telluridlərindən ibarət olan sistemlərdə qeyri-məhdud həllolma sahəsi müşahidə olunur. Bunun səbəbi hər iki telluridin tetradimit  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  quruluş tipində kristallaşması, yaxın ərimə temperaturuna malik olmaları, eyni kimyəvi rabitə tipi və yaxın ion radiuslarına malik olmalarıdır [1–3]. Bu materiallar termoelektrik xassəli olub, 77–620 K temperatur intervalında tətbiq olunurlar. Bu materiallar soyuducu və temperaturu stabiləşdirici cihazlarda, həmçinin termogeneratorlarda işlədilir [2–4].

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  bərk məhlulları laylı quruluşa malik olduqlarına görə onlarda son illərin tədqiqatları nəticəsində topoloji izolyatorluq xassəsi tapılmışdır. Bu işə öz növbəsində göstərilən materialların gələcəkdə

elektronikanın mühüm sahəsi olan spintronika və topoloji kvant kompüterlərinin yaradılmasında istifadəsini stimullaşdırır.

Göstərilən bərk məhlulların geniş tətbiq sahələrinə malik olmasının səbəbi onların xassələrinin tərkibinin dəyişdirilməsi və yükdaşıyıcıların qatılığının idarə olunması ilə təyin olunur. Onu da qeyd etmək lazımdır ki,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  əsasında alınmış n-tip keçiriciliyə malik materiallar daha çox maraq kəsb edir [5, 6]. Bu materialların ümumi istilik keçiriciliyi və laylı quruluşlu ( $\text{Te}_1\text{-Bi-Te}_x\text{-Bi-Te}_1$ ) olduğundan güc parametri  $\alpha^2\sigma$  bir qayda olaraq kiçik olur. Ona görə də materialın faydalı iş əmsalını (Z) artırmaq məqsədilə kation və ya anion əvəzləmələrində iştirak edən atomların sayını artırmaq zərurəti yaranır [7].

## TƏCRÜBİ HİSSƏ

Başlanğıc material kimi 99.999% təmizliyə malik Sb, Bi və Te-dan, 99,97 təmizliyə malik Nd və Yb-dan və xüsusi təmiz markalı kükürd və seləndən istifadə olunmuşdur. Məlumdur ki, nadir torpaq

elementlərinin koordinasiya ədədi xalkogenid birləşmələrində 6-dan 9-a qədər dəyişir və Sb(Bi) kimi müxtəlif həndəsi vəziyyətlərdə yerləşir [8]. Bu bizə  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  birləşməsində bismutun stibiumla, stibiumun bir hissəsini Nd

və ya Yb-la əvəz etməyə imkan verir. Alınacaq materialın qadağan olunmuş zonasının enini ( $\Delta E$ ) artırmaq məqsədilə Te-un bir hissəsi S və Se-lə əvəz olunmuşdur. Beləliklə,  $Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_y$  və  $Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z$  tərkibli çoxkomponentli bərk məhlul sintez olunmuşdur, burada  $x, y$  və  $z$ -in qiyməti  $0 < y+z < 0.9, 0 < x < 0.6$  intervalında dəyişir.

Materiallar istiqamətlənmiş kristallaşma variantlarından olan vertikal zonalı tarazlaşdırma metodu (Bricman –Stokbaryer

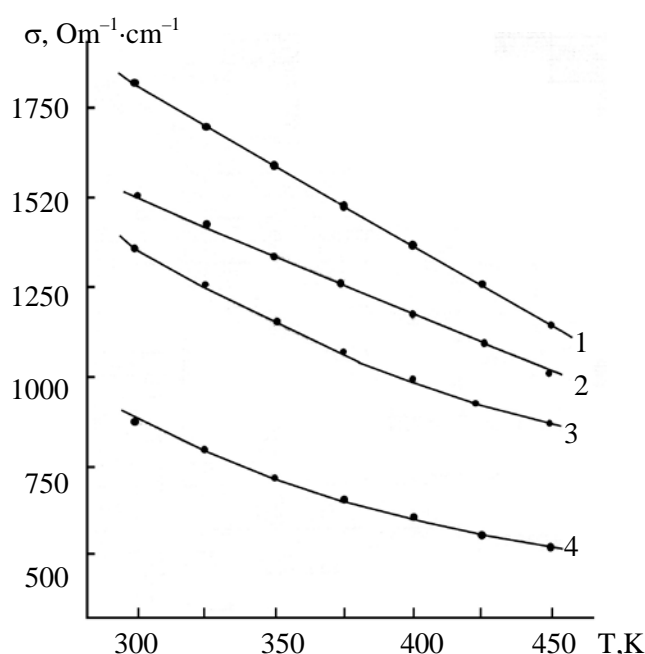
metodu) ilə sintez edilmişdir. Bu metod bir neçə monokristallik blokdan ibarət olan nümunələr almağa imkan vermişdir. Uzunluğu 100–120 mm və diametri 6–8 mm olan kristallardan elektrofiziki tədqiqatlar üçün uzunluğu 10–15 mm olan nümunələr kəsilmişdir.

Elektrik, istilik keçiriciliklərinin və termo-e.h.q.-nin əmsalının temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. Bütün fiziki ölçmələr sabit cərəyanda aparılmışdır.

### TƏCRÜBƏLƏRİN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Elektrik keçiriciliyi termo-e.h.q. və istilik keçiriciliyi 300–450 K temperatur intervalında ölçülmüşdür. Elektrik keçiricili-

yinin temperatur asılılıqları 1-ci şəkildə verilmişdir.



**Şəkil 1.**  $Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z$  bərk məhlullarının elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları: 1 –  $Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}$ ; 2 –  $Bi_{1,88}Sb_{0,06}Yb_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}$ ; 3 –  $Bi_{1,88}Sb_{0,06}Te_{2,20}Se_{0,1}S_{0,1}$ ; 4 –  $Bi_{1,88}Sb_{0,06}Gd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}$ .

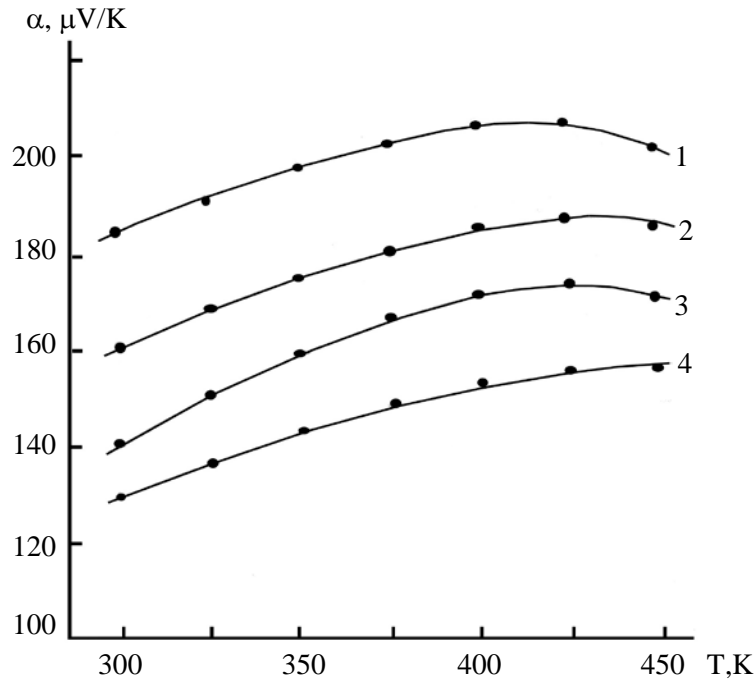
Şəkildən göründüyü kimi, temperatur artdıqca  $\sigma$ -nın qiyməti azalır. Aşqar keçiricilik sahəsində yükdaşıyıcıların qatılığı tədqiq olunan materiallarda praktiki olaraq temperaturdan asılı deyil. Ona görə də elektrik keçiriciliyinin

temperatur asılılığı yüüklüyün temperatur asılılığı ilə təyin olunur. Yüüklüyün temperatur asılılığı isə temperatur artdıqca azalır.  $\lg\sigma_0(\lg T)$  əyrilərinin meyli bərk məhlulun əmələ

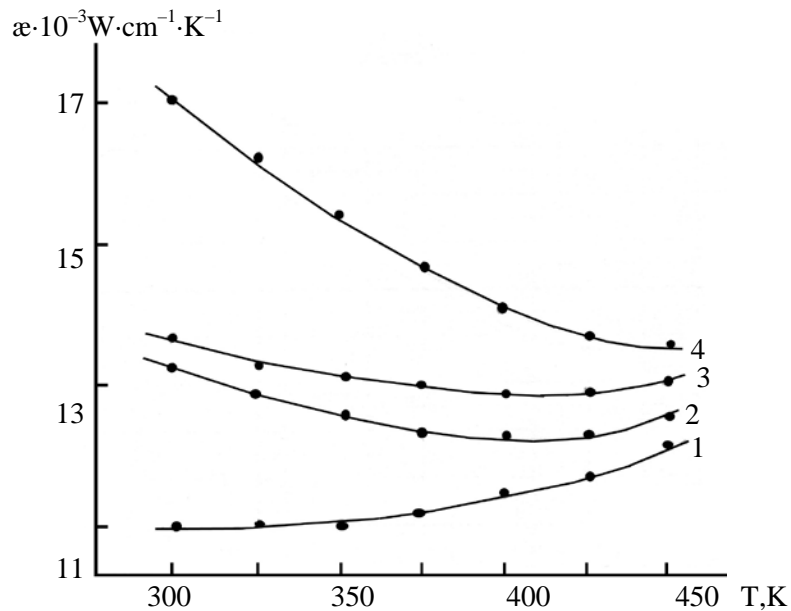
gəlməsində iştirak edən əvəzləyici atomların sayı artdıqca azalır.

$\text{Bi}_{2-x}(\text{Sb}, \text{Ln})_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  bərk məhlullarında temperatur artdıqca aşqar sahəsində termo-

e.h.q.-nin qiyməti artır, tərkibdən və yükdaşıyıcılarının qatılığından asılı olaraq müxtəlif temperaturlarda maksimuma çatdıqdan sonra azalır (şəx.2).



**Şəkil 2.**  $\text{Bi}_{2-x}(\text{Sb}, \text{Ln})_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  bərk məhlullarında termo-e.h.q.-nin temperatur asılılıqları. 1 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Nd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$ ; 2 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Yb}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$ ; 3 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Te}_{2,20}\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,1}$ ; 4 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Gd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$ .



**Şəkil 3.**  $\text{Bi}_{2-x}(\text{Sb}, \text{Ln})_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  bərk məhlullarının istilik keçirmələrinin temperatur asılılıqları. 1 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Nd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$ ; 2 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Yb}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$ ; 3 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Te}_{2,20}\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,1}$ ; 4 –  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Gd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$ .

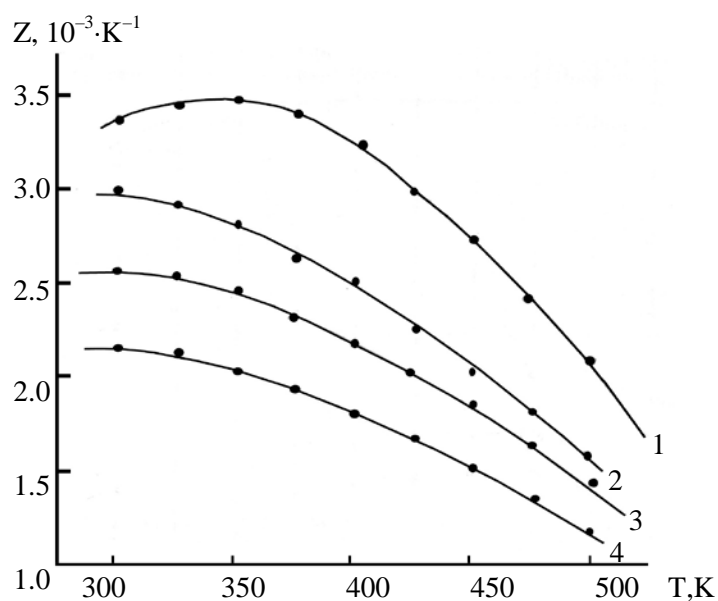
Yükdaşıyıcıların qatılığı yaxın olan nümunələrin termo-e.h.q.-nin temperatur asılılıqlarının müqayisəsi göstərir ki, termo-e.h.q.-nin maksimum qiymətinin temperaturu bərk məhlulda əvəzləmədə iştirak edən atomların sayı artdıqca artır.

Tam istilik keçirmənin temperatur asılılıqları şəkil 3-də verilmişdir. Göründüyü kimi, 300–450 K temperatur intervalında  $\alpha$ -nin dəyişmə xarakteri aşqar zonasındakı temperatur asılılıqlarından fərqlənir və temperatur artdıqca azalır.

Bu azalma fononların qəfəsin istilik dalğalarının səpilməsinin artması ilə əlaqədardır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -də əvəzləyici komponentlərin minimum qiyməti daha yüksək temperatur tərəfinə sürüşmüşdür (şək. 3).

Beləliklə, elektrik, istilik keçirmə və termo-e.h.q.-nin aşqar keçiricilik zonasında temperatur asılılıqlarının müqayisəsinə əsasən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, qeyri-əsas daşıyıcılarının meydana çıxması termo-e.h.q.-nin azalmasına və tam istilik keçirmənin qiymətinin artmasına səbəb olur. Bu halda elektrik keçiriciliyinin ciddi artımı müşahidə olunur. Sintez olunmuş bərk məhlulların termoelektrik effektivliyinin ( $Z$ ) temperatur asılılıqları şəkil 4-də verilmişdir.



**Şəkil 4.**  $\text{Bi}_{2-x}(\text{Sb}, \text{Ln})_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  bərk məhlullarında termoelektrik effektivliyinin temperatur asılılıqları. 1– $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Nd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,09}\text{S}_{0,09}$ ; 2– $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,04}\text{Nd}_{0,04}\text{Yb}_{0,04}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$ ; 3– $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Yb}_{0,06}\text{Te}_{2,80}\text{Se}_{0,20}$ ; 4– $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Gd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,18}$

Göründüyü kimi, tərkibi  $\text{Bi}_{1,88}\text{Sb}_{0,06}\text{Nd}_{0,06}\text{Te}_{2,82}\text{Se}_{0,09}\text{S}_{0,09}$  olan material mövcud termoelementlərlə müqayisədə yüksək effektivliyə ( $Z=3.52 \cdot 10^3 \text{K}^{-1}$ ) malikdir.

Temperatur artdıqca  $Z$ -in qiyməti azalır və göstərilən tərkib üçün 500 K-də  $Z=2.12 \cdot 10^3 \text{K}^{-1}$  təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, effektivliyin maksimum qiyməti  $x, y$  və  $z$ -in

(əvəzləyici komponentlərin) qiyməti artdıqca azalır. Ona görə də verilmiş temperatur intervalı üçün materialın termoelektrik effektivliyinin optimallaşdırılmasında yalnız bərk məhlulların tərkibinin variasiyasından yox, həm də yükdaşıyıcıların qatılığının dəyişdirilməsi variantından istifadə etmək olar.

## ƏDƏBİYYAT

1. Свечникова Е.Е., Нихезина И.Ю., Коржуев М.А. Термоэлектрические свойства кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . // Неорган. Материалы. 2011, т. 47, № 12, с. 1442–1446.
2. Степанов Н.П., Калашников А.А., Улашкевич Ю.В. Оптические функции кристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  в области возбуждения плазмонов и межзонных переходов. // Оптика и спектроскопия. 2010, т. 109, № 6, с. 958–963.
3. Вейс А.Н. Термоэлектрики и их применения. СПб.: Изд-во ФТИ. 2006. 316 с.
4. Koumoto K., Mori T. Thermoelectric nonmaterial's design and applications springier series in materials Science. Springer. New York. 2013, pp. 387–398.
5. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972, 320 с.
6. Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н. Термоэлектрические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ . // ФТТ. 2006, т. 48. № 12, с. 2164–2169.
7. Гольцман Б.М., Иконникова Л.Н., Кутасов В.А., Равич Ю.И. // ФТТ. 1985, т. 24, № 2, с. 334–341.
8. Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М. О реализации закона простых, постоянных кратных отношений в кристаллохимии халькогенидов редкоземельных элементов. // ЖНХ. 1979, т. 24, № 1, с. 68–73.

## REFERENCES

1. Svechnikova E.E., Nihezina I.Ju., Korzhuev M.A. Thermoelectric properties of crystals  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . *Neorganicheskie materialy - Inorganic Materials*. 2011, vol. 47, no. 12, pp. 1442–1446. (In Russian).
2. Stepanov N.P., Kalashnikov A.A., Ulashkevich Ju.V. Optic functions of crystals of solid solutions  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  in the excitation field of plasmons and interseasonal transitions. *Optika i spektroskopija - Optics and Spectroscopy*. 2010, vol. 109, no. 6, pp. 958–963. (In Russian).
3. Vejs A.N. Thermo-electrics and their use. St. Petersburg: FTI Publ. 2006, 316 p.
4. Koumoto K., Mori T. Thermoelectric nonmaterial's design and applications springier series in materials Science. Springer. New York. 2013, pp. 387–398.
5. Gol'man B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. Semiconductor  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermo-electric materials. Moscow: Nauka Publ., 1972, 320 p.
6. Kutasov V.A., Luk'janova L.N. Thermoelectric properties of solid solutions  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ . *Fizika tverdogo tela - Physics of the Solid State*. 2006, vol. 48, no. 12, pp. 2164–2169. (In Russian).
7. Gol'man B.M., Ikonnikova L.N., Kutasov V.A., Ravich Ju.I. *Fizika tverdogo tela - Physics of the Solid State*. 1985, vol. 24, no. 2, pp. 334–341. (In Russian).
7. Eliseev A.A., Kuz'micheva G.M. On implementation of the law of permanent simple proportions in crystal chemistry of chalcogenydes of rare earth elements. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii - Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1979, vol. 24, no. 1, pp. 68–73.

**SYNTHESIS AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON MULTICOMPONENT SOLID SOLUTIONS  $Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z$**

**K.L. Shirinov<sup>1</sup>, D.S. Ajdarova<sup>2</sup>, O.M. Aliyev<sup>2</sup>, V.R. Ragimova<sup>2</sup>**

Azerbaijan State Pedagogical University  
AZ1001 Baku, U. Hajibekov str., 34; e-mail: [kindteacher2010@mail.ru](mailto:kindteacher2010@mail.ru)  
Acad. M. Nagiyev Institute of Catalyst and Inorganic Chemistry  
National Academy of Sciences of Azerbaijan  
AZ 1143 Baku, H. Javid Ave., 113; e-mail: [kqki@kqki.science.az](mailto:kqki@kqki.science.az)

Multi-component solid solutions  $Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z$  have been synthesized and their thermoelectric properties examined by means of physical-chemical analysis. It revealed that material of  $Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,09}$  composition is characterized by high thermoelectric effectiveness ( $Z=3,52 \cdot 10^3 K^{-1}$ ).

**Keywords:** solid solution, thermoelectric properties, electric conductivity, heat conductivity, thermoelectric effectiveness

**СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z$**

**К.Л. Ширинов<sup>1</sup>, Д.С. Аждарова<sup>2</sup>, О.М. Алиев<sup>2</sup>, В.М. Рагимова<sup>2</sup>**

Азербайджанский государственный педагогический университет  
AZ1001 Баку, ул. У. Гаджибекова, 34; e-mail: [kindteacher2010@mail.ru](mailto:kindteacher2010@mail.ru)  
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида, 113; e-mail: [kqki@kqki.science.az](mailto:kqki@kqki.science.az)

Синтезированы многокомпонентные твердые растворы  $Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z$  и методами физико-химического анализа изучены их термоэлектрические свойства. Установлено, что материал состава  $Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,09}$  характеризуется высокой термоэлектрической эффективностью ( $Z=3,52 \cdot 10^3 K^{-1}$ ).

**Ключевые слова:** твердый раствор, термоэлектрические свойства, электропроводность, теплопроводность, термоэлектрическая эффективность.