

УДК 546.(652.664.87.24).

СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$

Ф.М.Садыгов, З.И.Исмаилов, Т.М.Ильяслы, Х.А.Гусейнова, С.З.Джафарова

Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул.З.Халилова, 23; e-mail: zakir-51@mail.ru

Методами ВДТА, ДТА, МСА и определением микротвердости исследованы физико-химические свойства систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$. Установлено, что обе системы являются квазибинарными сечениями тройных систем Nd(Dy) - Bi - Se . Растворимость со стороны Bi_2Se_3 составляет при комнатной температуре 4.0 и 5.0 моль. % соответственно.

Ключевые слова: диаграмма состояния, растворимость, микротвердость, квазибинарное сечение.

Для выяснения характера химического взаимодействия между сесквиселенидом висмута и Nd_3Se_4 , Dy_3Se_4 исследованы системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$. Соединение Bi_2Se_3 плавится с открытым максимумом и имеет ромбическую слоистую структуру ($a=4.134$, $c=28.54\text{\AA}$) типа тетрадимита. Bi_2Se_3 - полупроводник с малой шириной запрещенной зоны 0.36эВ, коэффициентом термо-ЭДС 100 мкВ/град, низкой решеточной теплопроводностью (0.026 Вт/см·град) и электропроводностью р- и п-типа, 400-2000 Ом⁻¹ см⁻¹ при комнатной температуре [1,2]. Nd_3Se_4 кристаллизуется в кубической сингонии типа Th_3P_4 , $a=8.87\text{\AA}$. Nd_3Se_4 имеет высокие термоэлектрические свойства при 1200K $Z=0.40 \cdot 10^{-1}$ [3,4]. Dy_3Se_4 кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии, $a=7.00$, структура типа CaHo_2Se_4 [4] и обладает полупроводниковыми свойствами [5-8].

Исходными материалами для синтеза сплавов служили: Bi марки В-3, Se-4, Nd и Dy металлический Нм-0, Дис-0. Сплавы получали непосредственным сплавлением компонентов в вакуированных кварцевых ампулах при 1500 К с последующим медленным охлаждением в выключенной печи. Образцы с содержанием 60 мол.% Ln_3Se_4 и выше получали в виде спека. Их повторно измельчали и превращали в порошок, который затем прессовали в виде таблеток. Сплавы с содержанием Ln_3Se_4

ниже 60 мол.% компактные, темно-серого цвета с металлическим блеском.

Для получения равновесного состояния сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 750 К в течение двух недель.

Исследование проводили методами ВДТА, ДТА, МСА и определением микротвердости. При исследовании микроструктуры сплавов использован травитель состава $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + разбавленная H_2SO_4 (1:1). МСА показывает, что сплавы систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3(\text{Dy}_3)\text{Se}_4$ до 4.0 мол.% Dy_3Se_4 состоят из одной фазы, характерной для твердых растворов. С увеличением содержания второго компонента твердые растворы распадаются и образуют двухфазные механические смеси.

ВДТА проводили на приборе ВДТА-8м2 в инертной атмосфере с использованием W-W/Re-термопар, ДТА - на пирометре Термоскан-2 в откачанных до 10^{-3} мм.рт.ст. кварцевых ампулах. Скорость нагрева 10 град/мин. Микротвердость сплавов измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 10 и 20 г. При изучении микротвердости получено два ряда значений, на светлой фазе $72\text{-}90 \cdot 10^7$ н/м, соответствующее Bi_2Se_3 , на серой фазе $360\text{-}350 \cdot 10^7$ н/м, соответствующее Nd_3Se_4 , Dy_2Se_4 .

На основании результатов, полученных вышеуказанными методами, построены фазовые диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-}$

Nd_3Se_4 , $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$. Диаграммы состояния системы являются квазибинарными и относятся к простому эвтектическому типу (рис. 1,2).

Составы эвтектик отвечают 15 мол.% Nd_3Se_4 , 25 мол.% Dy_3Se_4 и температурам 950, 940 К соответственно. Со стороны Bi_2Se_3 обнаружена область твердых растворов до 4.0 мол.% Nd_3Se_4 , 5.0 мол.% Dy_3Se_4 при комнатной температуре.

Для определения границы твердых растворов сплавы вблизи Bi_2Se_3 через 1 мол.%, подвергали гомогенизирующему отжигу при выбранных температурах. Микроструктуры этих сплавов показали, что от комнатной температуры до температуры эвтектики растворимость увеличивается до 7-8 мол.% $\text{Nd}_3(\text{Dy}_2)\text{Se}_4$.

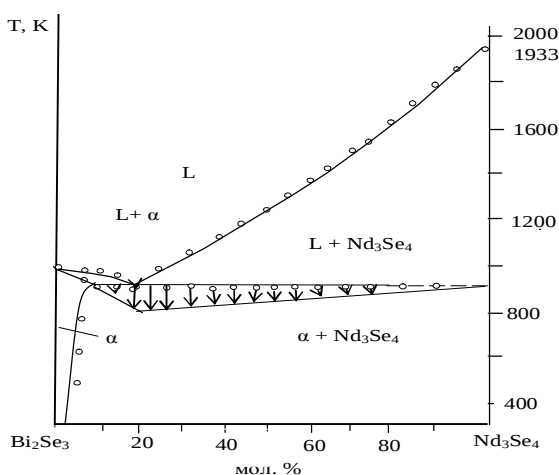


Рис.1. Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$

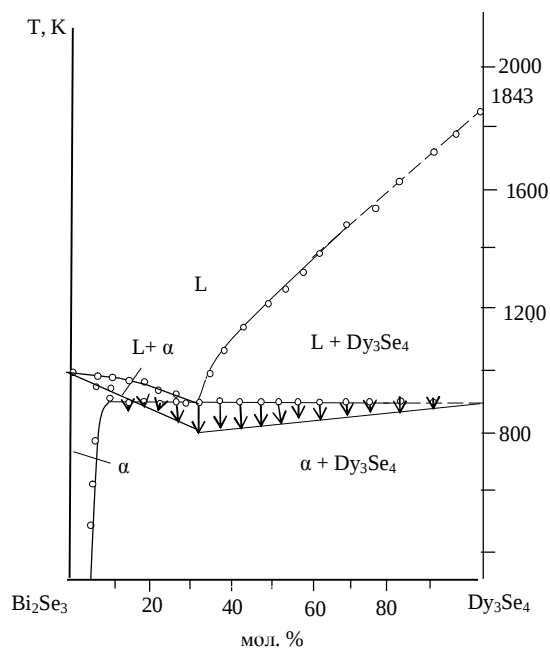


Рис.2. Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$

Сравнивая результаты исследования разрезов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$ с данными аналогичных разрезов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Ln}_3\text{Se}_4$ [9], можно заключить, что характер взаимодействия в указанных разрезах аналогичен. Это, по всей вероятности, связано с близостью электронного строения лантанидов. Разрезы являются квазибинарными и имеют узкие области растворимости на основе соединения $\text{B}_2^{\text{V}}\text{X}_3^{\text{VI}}$.

Некоторые электрофизические свойства образцов твердых растворов указанных систем изучены при комнатной температуре. Установлено, что все эти образцы являются полупроводниками р-типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука. 1972. 320 с.
2. Debies P., Rabalais J. // Chem.Phys., 1977. v. 20. № 2. p. 277.
3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порицкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220 с.
4. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. С. 260.
5. Абрикосов Н.Х., Зинченко К.А. В кн. Редкоземельные металлы и их соединения. Киев: Наукова Думка. 1970. 173 с.
6. Малиненко В.П., Алешина Л.А., Ильин А.М. Физические явления и эффекты для получения и преобразования информации: Учеб. Пособие. ПетрГУ. – Петрозаводск. 2003. 126 с.

7. G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. "Complex Thermoelectric Materials". // Nature Materials. 2008. p.105-114.
8. Кузьмичева Г.М. Халькогениды редкоземельных элементов. М., МИТХП. 2003. 48 с.
9. Рустамов П.Г., Садыгов Ф.М., Абилов Ч.И. // Ж. неорган. Материалы. 1982. т.18. №7. С. 1123.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$ SİSTEMLƏRİ

F.M.Sadiqov, Z.İ.İsmayilov, T.M.İlyaslı, H.Ə.Hüseynova, S.Z.Cəfərova

YDTA, DTA, MQA və mikrobərkliyin təyini metodları ilə $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$ sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki sistem Nd (Dy) - Bi-Se üçlü sistemin kvazibinar kəsiyidir. Bi_2Se_3 təbəqədən həllolma otaq temperaturunda 4.0 və 5.0 mol% təşkil edir.

Açar sözlər: hal diaqramı, həllolma, mikrobərkliy, kvazibinar kəsiy.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$ SYSTEMS

F.M.Sadygov, Z.İ.İsmailov, T.M.İlyaslı, H.A.Hüseynova, S.Z.Jafarova

Using methods of and HDTA, DTA, MSA and defining micro-hardness, we have examined physical-chemical properties of $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Dy}_3\text{Se}_4$ systems.

It revealed that the both systems are quasi-binary sections of ternary system Nd (Dy) - Bi-Se. The solubility of Bi_2Se_3 at room temperature is 4.0 and 5mol% respectively.

Keywords: diagram of state, solubility, micro-hardness, quasi-binary section.

Поступила в редакцию 19.03.2013.