

Садыгов Фуад Микаил,
д.х.н., проф., кафедра «Общая и неорганическая химия»
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
Sadigov Fuad Mikail, Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Baku State University, Baku, Azerbaijan

Исмаилов Закир Ислам,
к. т.н., доцент, кафедра «Общая и неорганическая химия»
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
Ismailov Zakir Islam, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Department of General and Inorganic Chemistry
Baku State University, Baku, Azerbaijan

Мирзаева Рахила Джумшуд
к.х.н., научный сотрудник, кафедра «Общая и неорганическая химия»
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
Mirzaeva Rakhila Dzhumshud, Candidate of Chemical Sciences, Researcher,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Baku State University, Baku, Azerbaijan

Гасанова Зивяр Тофиг,
научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии
Бакинский Государственный Университет, г. Баку, Азербайджан
Hasanova Zivar Tofiq, Research Fellow, Department of General
and Inorganic Chemistry, Baku State University, Baku, Azerbaijan

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Er}_2\text{Te}_3$ STUDY OF THE $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Er}_2\text{Te}_3$ SYSTEM

Аннотация: Методами дифференциально - термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов и также измерением микротвердости и плотности исследовано разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Er}_2\text{Te}_3$ тройной системы Er- Bi- Te. В системе образуются тройное соединение состава ErBiTe_3 кристаллизующееся в гексагональной решетке с параметрами: $a=4,20$; $c=31,11\text{\AA}$ ($c/a=7,1$). Растворимость со стороны Bi_2Te_3 составляет 6 мол% при комнатной температуре. Изучены электрофизические свойства соединений ErBiTe_3 .

Abstract: The $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Er}_2\text{Te}_3$ section of the Er-Bi-Te ternary system was investigated by the methods of differential thermal, X-ray phase and microstructural analyzes and also by measuring the microhardness and density. In the system, a ternary compound of the composition ErBiTe_3 is formed, which crystallizes in a hexagonal lattice with the following parameters: $a = 4,20$; $c = 31,11\text{\AA}$ ($c / a = 7,1$) The solubility on the side of Bi_2Te_3 is 6 mol% at room temperature. The electrophysical properties of ErBiTe_3 compounds have been studied.

Ключевые слова: система, фаза, квазибинарный, кристаллизация, разрез.

Keywords: System, phase, quashi-binary, crystallization, section.

Халькогениды состава $\text{V}^{\text{V}}_2\text{X}_3$ ($\text{V}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi}$); $\text{X} = \text{Se, Te}$ [1-3] и твердые растворы на их основе используются в качестве термоэлектрического материала при изготовлении п-ветвей термоэлектрических приборов халькогениды стибнита и висмута относятся к различным классам полупроводников в которых электронная структура компонентов сильно различается [4-6].



Получение на основе Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 термоэлектрических материалов являются актуальной задачей, и требует фундаментальных поисков в указанной области. Поэтому исследование фазообразования тройных систем $\text{Ln}-\text{V}^{\text{V}}-\text{X}$ (где $\text{Ln}-\text{Er}$; $\text{V}^{\text{V}}-\text{Sb, Bi}$; $\text{X}-\text{Se, Te}$) имеет научное и практическое значение [7,8].

Характер химического взаимодействия в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Er}_2\text{Te}_3$ изучали дифференциально-термическим (ДТА), рентгенографическим (РФА), микроструктурным (МСА) анализами и измерением микротвердости и плотности.

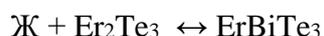
Для синтеза образцов использовали висмут марки В-4, теллур марки АТ₂ и эрбий марки ЭрМ-0.

Режим синтеза подбирали исходя из физико-химических свойств элементарных компонентов, бинарных соединений Bi_2Te_3 и Er_2Te_3 предварительных данных ДТА тройных сплавов [7,8].

Сплавы системы получали непосредственным сплавлением компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах при 900-1150К в зависимости от состава с последующим медленным охлаждением при выключенной печи. Образцы с содержанием 60 мол% Er_2Te_3 и выше получали в виде спека. Их повторно измельчали и превращали в таблетки. Для достижения гомогенности сплавы после синтеза дополнительно отжигали при температурах на 50-100К ниже солидуса в течение 500 часов. Полученные образцы подвергали детальному физико-химическому исследованию. Запись кривых нагрева и охлаждения сплавов осуществляли Linseis START1600, «ТЕРМОСКАН-2».

На основании результатов полученных вышеуказанными методами было установлено, что система $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Er}_2\text{Te}_3$ является квазибинарной, с образованием ограниченных твердых растворов на основе Bi_2Te_3 и инконгруэнтно плавящегося ErBiTe_3 . Эвтектика кристаллизуется при концентрации 18 мол% Er_2Te_3 и температуре 830К.

Соединение ErBiTe_3 образуется при концентрации 50 мол% Er_2Te_3 по перитектической реакции



Для установления границ твердых растворов синтезировали дополнительные сплавы через 1 мол% Er_2Te_3 и отжигали при соответствующей температуре в течение 350 ч. Границы растворимости согласно данным МСА, соответствуют содержанию Er_2Te_3 от 5 мол% при 300К до 8 мол% при 830К.

Выделенное таким путем индивидуальное соединение ErBiTe_3 подвергали исследованию физико-химических, кристаллохимических и электрофизических свойств.

Установлено, что ErBiTe_3 кристаллизуется в структурном типе тетрадимита с пространственной группой $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ и параметрами гексагональной ячейки $a = 4,21$; $c = 31,15\text{\AA}$ $c/a = 7,4$. Расчёт рентгенограмм показал, что «раздробление» катионной части структуры Bi_2Te_3 и замена части атомов на Er не влияет на общий мотив структуры. Рентгенографическая плотность равна $7,41\text{г/см}^3$, а пикнометрическая $7,43\text{г/см}^3$.

Микротвердость соединения ErBiTe_3 составляет 2380МПа.

Зависимость удельной электропроводности (σ) от температуры соединения ErBiTe_3 проявляет полупроводниковый ход проводимости (рис.2) начиная от комнатной температуры до $\sim 450\text{К}$, тройному соединению соответствует примесная, а выше 500К собственная область проводимости.



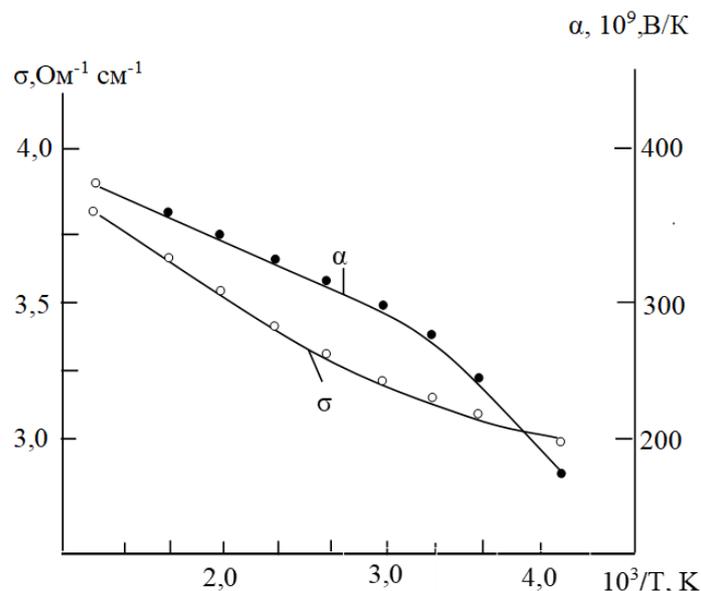


Рис. Температурная зависимость удельной электропроводности (σ) соединения ErBiTe_3

Расчитанное значение термической ширины запрещенной зоны для ErBiTe_3 равно $\sim 0.21 \text{ эВ}$. На этом же рисунке приведена температурная зависимость коэффициента термо-эдс (α) соединения ErBiTe_3 . Видно, что с увеличением температуры α сильно растет. В дальнейшем наблюдается ее насыщение, а затем и уменьшение. Такой необычный характер изменения термо-эдс присущ сложно зонным полупроводникам, отчего и можно предположить, что полученное новое соединение ErBiTe_3 также обладает сложной зонной структурой, по-видимому аналогичной зонной структуре сесквителлурида висмута. В пользу такого предположения говорит и характер холловской подвижности (U_x), носителей тока от температуры. В области 300-650К для U_x присущ закон $T^{2.0 \div 2.3}$, а при более высоких температурах варьирующим в изменении подвижности становится закон $T^{3.0 \div 3.4}$.

По знаку коэффициентов термо-эдс и Холла установлен, что ErBiTe_3 является полупроводником «n» типа.

Список литературы:

1. Goltsman B.M., Kidinov V.A., Smirnov I.A. Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 1972, 320p
2. N.P. Lyakisheva, State diagrams of double metallic systems.. М.: Engineering, v.2. 1997, 1023p.
3. Sadygov F.M., Jafarova E.K., Babanly M.B. et al., Character of phase formation in Sb_2Se_3 (Bi_2Se_3)-TmSe systems, Zh. Inorg. Chemistry, 2002, v.47, N10, p.1713.
4. Sadygov F.M., Ilyasly T.M., Nasibova L.E., Aliev I.I. Physico-chemical study of the Sb_2Se_3 - Nd_2Se_3 system // Zh. Inorg. Chemistry, 2013, vol. 58, N9, pp. 1253-1256.
5. Sadygov F.M., Mamedova S.G., Babanly M.B., Ilyasly T.M. Phase equilibria in the Ce-Sb-Se system along the Sb_2Se_3 - Ce_2Se_3 section // Zh. Inorg. Chemistry, 2001, vol. 46, N8, pp. 1382-1383.
6. G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer "Complex Thermoelectric Materials" Nature Materials 7, 2008 p.105-114
7. Sadygov F.M., Ilyasly T.M., Ganbarova G.T., Zlomanov V.P., Aliev I.I. Physical and chemical study of the Sb_2Se_3 - Nd_2Se_3 system // Inorg. Mater. 2017, vol. 53, N7, pp. 681-685.
8. Shurova M.A., Andreev O.V., Kharitontsev V.B. Phase equilibria in the Bi_2Se_3 - Sm_2Se_3 system // Bulletin of the Tyumen State University. Socio-economic and legal research, 2014, N5, pp.113-121.

