ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ (02.00.00)

УДК 546.65-87.24

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВІ₂SE₃-ND₃SE₄ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ

Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Ганбарова Г.Т., Исмаилов З.И.,

Мамедова С.Г., Джафарова Е.К., Мамедов Е.А.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: zakir-51@mail.ru

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, измерением микротвердости и электрофизических свойств изучен характер физико-химического взаимодействия в системе Bi_2Se_3 -Nd_ $3Se_4$. Построена диаграмма состояния системы и установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы Nd-Bi-Se и относится к простому эвтектическому типу, с образованием ограниченных твердых растворов на основе сесквида теллурида висмута эвтектике, отвечает составу 83 моль% Bi_2Se_3 + 17 моль% Nd_ $3Se_4$, температура плавления эвтектики –915 К. Растворимость со стороны Bi_2Se_3 при компатной температуре составляет 5 моль% Nd_ $3Se_4$. Согласно данным МСА граница растворимости на основе Bi_2Se_3 при 915 К доходит до 12 мол% Nd_ $3Se_4$, с понижением температуры она снижается до 5 мол% Nd $_3Se_4$. На основании дифференциально-термического анализа, был сделан вывод, что фиксированные эффекты на кривых нагревания всех сплавов являются обратимыми. Число эффектов указывает на несложность взаимодействия между селенидами висмута и неодима. По знаку термо-эдс было установлено, что все сплавы твердых растворов, как при комнатной температуре, так и в исследованном температуреном интервале, обладают р-типом проводимости.

Ключевые слова: селениды, система, твердые растворы, фазовая диаграмма

PHASE EQUILIBRIUM IN THE BI2SE3-ND3SE4 AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE NEW PHASES Sadygov F.M., Ilyasly T.M., Ganbarova G.T., Ismailov Z.I., Mamedova S.G.,

Dzhafarova E.K., Mamedov E.A.

Baku State University, Baku, e-mail: zakir-51@mail.ru

By differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD) and microstructural (ISA) analyzes, measurement of micro-hardness and electrical properties, studied the nature of physical and chemical interaction in Bi_2Se_3 -Nd₃Se₄ system. The diagram of the system status and found that it is a quasi-binary section of the ternary system Nd-Bi–Se and refers to the simple eutectic type, to form a limited solid solutions based on bismuth telluride seskvida eutectic composition corresponds to 83 mol% $Bi_2Se_3 + 17 \text{ mol}\% \text{ Nd}_3Se_4$ melting point eutectic -915 °C. Solubility by Bi_2Se_3 at room temperature is 5 mol% Nd₃Se₄. According to MCA According to the solubility of the boundary on the basis of Bi_2Se_3 at 915 K up to 12 mol% Nd₃Se₄, the temperature is lowered, it drops to 5 mol% Nd₃Se₄. Based on differential – thermal analysis, it was concluded that the fixed effects on the heating curves of all alloys are reversible. Number of effects indicates the simplicity of interaction between bismuth selenides and neodynium. According to the sign of the thermal emf. it was found that all the alloys of solid solutions, both at room temperature and in the temperature range studied have p-type conductivity.

Keywords: selenide, system, solid solutions, phase diagram

Селениды висмута и неодима относятся к различным классам полупроводников, в которых электронная структура компонентов сильно различается.

В большинстве производимых термоэлектрических генераторов используются полупроводниковые преобразователи на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 . Экологическая опасность теллура определяет необходимость разработки новых безтеллуридных полупроводниковых термоэлектрических преобразователей. По температуре плавления и технологическим параметрам теллуриду висмута Bi_2Te_3 ($t_{nn} = 585$ °C) подобен селенид висмута Bi_2Se_3 ($t_{nn} = 706$ °C) [7]. Получение на основе Bi_2Se_3 и Nd₃Se₄

Получение на основе Bi₂Se₃ и Nd₃Se₄ новых термоэлектрических материалов является актуальной задачей и требует фундаментальных поисков в указанной области. Соединение Bi_2Se_3 является термоэлектрическим преобразователем n-типа с концентрацией носителей зарядов электронов $8 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Коэффициент Зеебека изменяется от -60 мкВ/К при 7 К до -190 мкВ/К при 300 К. При 300 К теплопроводность составляет порядка 1,55 Вт/К·м. Сопротивление изменяется от ~0,4 мОм·см при температуре, близкой к 0 К до 2 мОм·см при 300 К. Термоэлектрическая добротность ZT также повышается с ростом температуры, достигая около 0,1 при 300 К) [8].

Кристаллическая структура Bi₂Se₃ может быть описана как кубическая упаковка из атомов Bi и Se. Слои, образованные атомами Bi и Se, укладываются вдоль направления оси абцисс в виде пяти слоевых пакетов Se–Bi–Se–Bi–Se, образуя квантиплетный слой и соединяясь друг с другом слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами [9, 10].

Полуторные селениды лантаноидов Nd_3Se_4 со структурой Th_3P_4 являются одними из необычных по величине изменения электрофизических свойств.

Получение новых материалов на его основе является актуальной задачей и требует фундаментальных поисков в указанной области. Для разработки методики оптимизации условий получения новых фаз на основе Ві Se, целесообразно исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах с его участием. Соединение Bi₂Se₂ кристаллизуется в ромбической сингонии типа тетрадимита (Bi₂Te₂S) с параметрами элементарной ячейки a = 4,18 Å, c = 28,7 Å. Селенид висмута является полупроводником п-типа с шириной запрещенной зоны 0,35 эВ [1]. Монокристаллы Ві₂Se₂ имеют слоистую структуру с электропроводимостью вдоль слоев 2000 Ом⁻¹См⁻¹, термо-эдс – 100 МКВ/град., и удельной теплопроводностью 0,025 ккал/см с град.; микротвердость Ві₂Se₂ равна 720 МПа [2, 3].

Соединение Nd₃Se₄ имеет кубическую сингонию типа Th₃P₄ с a = 8,879 Å, пространственная группа I43d. Для Nd₃Se₄ при 1100 °C величина термоэлектрической эффективности $Z = 1.10^{-3}$ град.⁻¹, возрастающая с температурой [3].

Цель исследования. Исследование характера физико-химического взаимодействия в системе Bi₂Se₃-Nd₃Se₄. Изучение электрофизических свойств полученных твердых растворов в широком интервале температур.

Материалы и методы исследования

Исходные бинарные соединения Bi₂Se₂ и Nd₂Se₄ плавятся конгруэнтно при 979 и 2023 К (4,5). Bi₂Se, непосредственно кристаллизуется из расплава стехиометрического состава. Поэтому его синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированной (10-2 Па) кварцевой ампуле при температуре 1050 К с последующим медленным охлаждением. Соединение Nd₃Se₄ также синтезировали из соответствующих простых веществ керамическим методом при 1350 К в условиях вакуума. Учитывая, что при высоких температурах неодим взаимодействует с кварцем, синтез соединения Nd₂Se₄ и сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных кварцевых ампулах. Индивидуальность полученных соединений Bi₂Se₂ и Nd₂Se₄ контролировали методами ДТА и РФА. Образцы системы Bi₂Se₃ и Nd₃Se₄ готовили из предварительно синтезированных исходных соединений посредством керамического метода в условиях вакуума при 1250 К. Готовили две серии сплавов: первая серия для исследования физико-химического, а вторая для исследования электрофизических свойств. Для достижения состояния, максимально близкого к равновесному, сплавы подвергались длительному термическому отжигу. Для этого полученные негомогенизированные сплавы массой 3 г были перетерты в порошок, тщательно перемешаны и запрессованы в таблетки, а затем отожжены при 650 К в течение двух недель. Исследования проводились методами ДТА (прибор термоксан-2 и ВДТА 8М2), РФА (порошковый дифрактометр Д8 ADVANCE фирмы Bruker), МСА – сканирующей электронной микроскопии (СЭИ, Phillips-XL 30 FEG) и микротвердости (с помощью прибора ПМТ-3). Компенсационным методом [4, 5] были исследованы измерение электропроводности, термо-эдс и электрофизические свойства.

Результаты исследования и их обсуждение

На основании дифференциально-термического анализа был сделан вывод, что фиксированные эффекты на кривых нагревания всех сплавов являются обратимыми. Число эффектов указывает на несложность взаимодействия между селенидами висмута и неодима. Анализ дифрактограммы ряда сплавов системы закаленных после отжига и исходных соединений показал, что все сплавы за исключением области концентрации 0-5 моль % Nd₃Se₄ содержат линии исходных компонентов Nd₂Se₃ и Nd₃Se₄, что подтверждает квазибинарность этого разреза и отсутствия в нем новой фазы. МСА проводили на отшлифованных и полированных поверхностях сплавов. Показано, что сплавы системы до 5,0 мол % Nd₂Se₄ состоят из одной фазы, характерной для твердых растворов. На основании результатов выше указанных анализов построена фазовая диаграмма состояния системы Bi₂Se₃ и Nd₂Se₄ (рис. 1).

При изучении микротвердости сплавов получены два ряда значений 850 и 3250 МПА, соответствующие α-твердым растворам на основе Bi₂Se₃ и Nd₂Se₄.

Как видно, диаграмма состояния является квазибинарным сечением тройной системы Nd–Bi–Se и относится к простому эвтектическому типу, с образованием ограниченных твердых растворов на основе сесквида теллурида висмута эвтектике отвечает составу 83 моль % $Bi_2Se_3 + 17$ моль % Nd₃Se₄ температура плавления эвтектики – 915 К.

Растворимость на основе Bi_2Se_3 при 300 К достигает 5 мол% Nd_3Se_4 . Для определения границы области гомогенности на основе Bi_2Se_3 синтезировали дополнительные сплавы через 1 моль% Nd_3Se_4 , которые в дальнейшем при соответствующих температура в течение 250 г, затем закаляют в воде.

Согласно данным МСА граница растворимости на основе Bi_2Se_3 при 915 К доходит до 12 мол % Nd₃Se₄, с понижением температуры она снижается до 5 мол % Nd₃Se₄.





Puc. 2.

а – температурные зависимости электропроводности; б – изменение ширины запрещенной зоны сплавов твердых растворов на основе Bi,Se,: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0 мол % Nd₃Se₄

Кривые температурной зависимости электропроводности можно разделить на две области: низкотемпературная (до 390-450 К) и высоко температурная (выше 450-550 К).

а

В первой области удельная проводимость носит металлический характер, а во второй полупроводниковый (рис. 2). Такой ход кривых зависимости $\lg \sigma \sim f (10^3/T \cdot K)$ присущ исходному соединению Bi₂Se₂ [2].

Из высокотемпературной области кривых электропроводности рассчитаны значения термической ширины запрещенной зоны (рис. 3, б). При добавлении Nd_3Se_4 , ΔE незначительно возрастает от 0,35 ЭВ для Ві₂Se₃ до 0,41 ЭВ для образцов с содержанием 5% мол Nd₃Se₄.

На рис. 3 отмечена температурная зависимость коэффициента термо-эдс Bi₂Se₃ и твердых растворов $(Bi_2Se_3)_{1-X}$ и $(Nd_3Se_4)_X$. В интервале температур 400–500 К наблюдается рост коэффициента термо-эдс и при 500 К достигает максимального значения, затем, с дальнейшим увеличением температуры, монотонно понижается.



Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термо-эдс сплавов твердых растворов на основе Bi_2Se_3 : 1-0,5; 2-1,0; 3-2,0; 4-3,0 мол % Nd_3Se_4

Понижение α с увеличением температуры в сплаве Nd_3Se_4 смещается в сторону низких температур. По знаку термо-эдс было установлено, что все сплавы твердых растворов, как при комнатной температуре, так и в исследованном температурном интервале, обладают р-типом проводимости.

Более подробное обсуждение результатов изучения электрофизических параметров можно провести с помощью исследования других кинетических коэффициентов, но близость составов и родственный характер температурных зависимостей кривых термоэлектрических параметров, свидетельствует об аналогичности механизма явлений переноса в настоящих веществах с ранее изученными твердыми растворами на основе Bi₂Se₂ [4].

Выводы

1. Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, измерением микротвердости изучен характер физико-химического взаимодействия в системе Bi_2Se_3 -Nd_3Se_4. Построена диаграмма состояния системы и установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы Nd-Bi-Se. Растворимость со стороны Bi_2Se_3 при комнатной температуре составляет 5 моль% Nd_3Se_4.

2. Изучение электрофизических свойств полученных твердых растворов

в широком интервале температур. Все сплавы из области твердых растворов имеют р-тип проводимости.

Список литературы

1. Абрикасов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М., Наука, 1975. – 220 с.

2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi2Te3. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

3. Садыгов Ф.М., Оруджева Г.Б., Исмаилов З.И., Джафарова Е.К. Электрофизические свойства сплавов на основе Bi2Se3 // Тезисы док. VIII Всерос. науч. конф. смеждународ.участиеммолод.ученых похимии. – СПб., 2014. – С. 159–160.

4. Садыгов Ф.М., Гамбарова Г.Т., Исмаилов З.И., Ильяслы Т.М. Электрофизические свойства растворов на основе Bi2Se3 // Кинетика механизма кристаллизации: тезисы док. VIII Межд. науч. конф. – Иванова, 2014. – С. 65–66.

5. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1975. – 275 с.

6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

7. Nor Y.S. et. al. p-type Bi2Se3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications // Phys. Rev. - 2009. - B 79 (19). - P. 5208.

8. Kristie, J. Koski et. al. Chemical Intercalation of Zerovalent Metals into 2D Layered Bi2Se3 Nanoribbons // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – P. 13773–13779.

9. Tarakina N.V. et.al. Comparative study of the microstructure of Bi2Se3 thin films grown on Si (111) and InP (111) substrates // Crystal Growth & Design. – 2012. – Vol. 27. – $N_{\rm e}$ 4. – P. 1913–1918.

10. Qianfan, Zhang et all. Exotic topological insulator states and topological phase transitions in Sb2Se3 – Bi2Se3 heterostructures // ASC NANO. – 2012. – Vol. 6. – $N_{\rm D}$ 3. – P. 2345–2352.