

CHEMICAL SCIENCES

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Er-Bi -Se.

Исмаилов З.И.

*кафедра «Общей и неорганической химии, к.т.н., доцент
Бакинский государственный университет,
Азербайджан, Баку*

Султанова С.Г.

*кафедра «Общей и неорганической химии, научный сотрудник
Бакинский государственный университет,
Азербайджан, Баку*

Диниева К.Р.

*кафедра «Общей и неорганической химии, лаборант
Бакинский государственный университет,
Азербайджан, Баку*

INVESTIGATION OF THE TERNARY SYSTEM Er-Bi-Se

Ismailov Z.,

*Departments "General and inorganic chemistry, Ph.D. Associate Professor
Baku State University,
Azerbaijan, Baku*

Sultanova S.,

*Department of General and Inorganic Chemistry, Researcher
Baku State University,
Azerbaijan, Baku*

Dinieva K.

*Department of General and Inorganic Chemistry, laboratory assistant
Baku State University,
Azerbaijan, Baku*

DOI: [10.5281/zenodo.7049670](https://doi.org/10.5281/zenodo.7049670)

АННОТАЦИЯ

Методами физико-химического анализа исследовано система $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Er}_2\text{Se}_3$ которая являются квази-бинарным сечением тройной системы Er-Bi-Se.

Индексированием рентгенограмм порошков установлено, что образование тройных фаз состава Er-Bi-Se₃ соединения ErBiSe_3 кристаллизуются в ромбической сингонии типа стибнита: параметры кристаллической решётки ErBiSe_3 следующие ErBiSe_3 $a=12,43$, $b=14,20$, $c=3,95$ Å. Растворимость Er_2Se_3 со стороны Bi_2Se_3 составляет 3-5 мол % при температуре 300K соответственно.

МСА показывает, что сплавы системы $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ содержанием 95,97,50 мол. % Er_2Se_3 состоят из одной фазы, а остальные из двух фаз. Соединения ErBiSe_3 с твердым раствором на основе Bi_2Se_3 образует эвтектику, содержащую 15 мол. % Er_2Se_3 , которая плавится при 700K.

ABSTRACT

The systems $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Er}_2\text{Se}_3$ and, which are a quasi-binary section of the ternary system Er-Bi-Se, have been studied by the methods of physicochemical analysis.

Indication of powder X-ray diffraction patterns established that the formation of ternary phases of the composition Er-Bi-Se₃ of the compounds ErBiSe_3 crystallize in the orthorhombic system of the stibnite type: the parameters of the crystal lattice of ErBiSe_3 $a = 12.43$, $b = 14.20$, $c = 3.95$ Å. The solubility of Er_2Se_3 on the side of $\text{Bi}_2(\text{Sb}_2)\text{Se}_3$ is 3-5 mol% at a temperature of 300K, respectively.

MSA shows that alloys of the $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ system with a content of 95.97.50 mol. % Er_2Se_3 consist of one phase, and the rest of two phases. ErBiSe_3 compounds with a solid solution based on Bi_2Se_3 form a eutectic containing 15 mol. % Er_2Se_3 , which melts at 700K.

Ключевые слова: система, фаза, кристаллизация, сплав, температура, разрез.

Keywords: system, phase, crystallization, alloy, temperature, cut.

Введение:

Изучение химического взаимодействия в системе $\text{Ln}_2\text{X}_3\text{-Sb}_2\text{X}_3\text{-Bi}_2\text{X}_3$ (Ln-P3Э ; X-S, Se, Te) представляет интерес в связи с применением редкоземельных элементов при коммутации термоэлементов на основе B_2X_3 (B-Sb, Bi; X-S, Se, Te) [1-5].

Халькогениды сурьмы состава Sb_2X_3 (X –Se, Te) и твердые растворы на их основе используются в качестве термоэлектрического материала при изготовлении n-ветвей термоэлектрических приборов. Халькогениды висмута, а также многокомпо-

нентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки термоэлектрических и фотоэлектрических материалов [1-4]. Селениды висмута относятся к различным классам полупроводников, в которых электронная структура компонентов сильно различается.

Получение на основе Bi_2Se_3 новых термоэлектрических материалов является актуальной задачей и требует фундаментальных поисков в указанной области. Поэтому исследование фазообразования тройных систем Er-Bi-Se имеет научное и практическое значение.

Цель исследования:

Целью настоящей работы является, изучение характера химического взаимодействия компонентов в тройной системе Er-Bi-Se

Материалы и методы исследования:

С целью выяснения характера химического взаимодействия компонентов в тройной системе Er-Bi-Se исследованы разрезы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Er}_2\text{Se}_3$.

Соединение Bi_2Se_3 кристаллизуется в ромбической сингонии типа тетрадимита ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) с параметрами элементарной ячейки $a=17,34$, $b=17,78$, $c=4,82$. Селенид висмута является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны $0,35$ эВ [1]. Монокристаллы Bi_2Se_3 имеют слоистую структуру с электропроводностью вдоль слоев $2000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, термо-эдс – 100 МКВ/град. , и удельной теплопроводностью $0,025 \text{ ккал/см}\cdot\text{с}\cdot\text{град.}$; микротвердость Bi_2Se_3 равна 720 МПа [2, 3].

Er_2Se_3 образуется с открытым максимумом при 1800К , относится к кубической сингонии [4,5] $a=17,653$, $b=7,22$, $c=3,95 \text{ \AA}$ Er_2Se_3 кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе P-4m2 . Структура трехмерная.

Er_2Se_3 является полупроводником, удельная электропроводность $\sigma=6,6\text{-}26,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (300К), коэффициент термо-ЭДС $\alpha=250\text{-}400 \text{ мкВ/град}$ (при 300К). Ширина запрещенной зоны $\Delta E=0,25 \text{ эВ}$ [5].

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

нием микротвердости и плотности. Для синтеза образцов использовали Bi марки В-5, селен марки В-4 и эрбий марки ЭрМ-0.

Режим синтеза подбирали исходя из физико-химических свойств элементарных компонентов, бинарных соединений Bi_2Se_3 , Er_2Se_3 и предварительных данных ДТА тройных сплавов.

Сплавы получали непосредственным сплавлением компонентов в вакуированных кварцевых ампулах при 1150К с последующим медленным охлаждением при выключенной печи.

Образцы с содержанием 60 мол \% Er_2Se_3 и выше получали в виде спека. Их повторно измельчали и превращали в таблетки. Сплавы с содержанием Er_2Se_3 ниже 60 мол \% компактные, темно-серого цвета с металлическим блеском. Для достижения гомогенности сплавы после синтеза дополнительно отжигали при температурах на $50\text{-}100\text{К}$ ниже солидуса в течении 500 часов. Полученные образцы подвергали детальному физико-химическому исследованию. Запись кривых нагревания и охлаждения сплавов осуществляли на Linseis START 1600, «Термоскан-2», РФА-осуществляли снятием рентгенограммы порошков на дифрактометре фирмы «Bruker» марки D8 Advance (на CuK_2 -излучение).

Для исследования МСА (микроскоп марки МИМ-7) шлифы сплавов травили разбавленной азотной кислотой (1:1), микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 10 и 20 Г . Погрешность измерения составляла $2,2\text{-}4,3\%$. Ликвидус высокотемпературной части диаграммы выполняли на ВДТА-8 M_2 в инертной атмосфере с использованием W-W/Re-термопар. Скорость нагрева 40 град/мин . При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава 10 мол. \% конц. $\text{H}_2\text{SO}_4+45\text{г}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+90 \text{ мол. \%}$ H_2O время травления 26с . МСА показывает, что сплавы системы $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ (Bi_2Se_3) содержанием $95,97,50 \text{ мол. \%}$ Er_2Se_3 состоят из одной фазы, а остальные из двух фаз.

Результаты и обсуждение:

На основании результатов, полученных вышеуказанными методами построена фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Er}_2\text{Se}_3$ (рис.1).

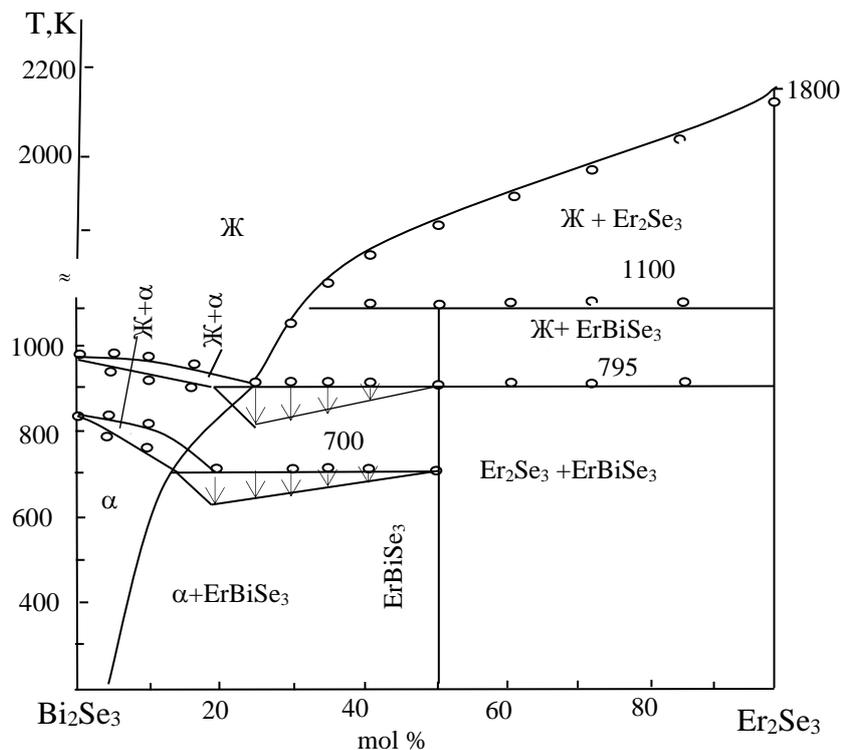


Рис.1 Фазовая диаграмма системы Bi_2Se_3 - Er_2Se_3

Как видно из рисунка, система является квази-бинарным и эвтектического типа. Из фазовой диаграммы системы Er_2Se_3 - Bi_2Se_3 видно, что при соотношении 1:1 происходит перитектическое образование соединений состава $ErBiSe_3$.

Область диаграммы богатая Er_2Se_3 наиболее тугоплавкая. Соединения $ErBiSe_3$ с α -твердым раствором на основе Bi_2Se_3 образуют эвтектику, содержащую 15 мол. % Er_2Se_3 (рис.1) которая плавится при 700К. Растворимость Er_2Se_3 в Bi_2Se_3 при 300К составляет 5 мол. %.

Индексированием рентгенограмм порошков $ErSbSe_3$ установлено, что эти соединения изоструктурные и кристаллизуются ромбической сингонии типа Sb_2S_3 .

Параметры элементарной ячейки $ErBiSe_3$ составляет: $a=12,68$, $b=14,30$, $c=5,15$ Å,

Межплоскостные расстояния (d , Å) hkl и интенсивности линий указанных соединений на дифрактограмме приведены в таблице.

таблица
Межплоскостные расстояния (d ,Å), hkl и интенсивности линий на дифрактограмме соединения $ErBiSe_3$

ErBiSe ₃					
d, Å	α, %	hkl	d, Å	α, %	hkl
5,5648	20	200	1,5474	13	550
5,0246	14	120	1,4645	15	071
3,9230	30	220	1,3761	10	271
3,5238	100	130	1,7624	9	620
3,2457	33	201	1,7264	25	414
3,0910	70	320	1,6320	9	061
2,7875	30	400			
2,6938	11	040			
2,6143	12	031			
2,5311	15	131			
2,4876	25	420			
2,5850	10	330			
2,2368	28	500			
2,1571	10	050			
2,0645	14	520			
1,9278	38	002			
1,8537	19	160			

Из таблицы видно, что рентгенографическая плотность ErBiSe_3 равна $6,01 \text{ г/см}^3$, а пикнометрическая $6,21 \text{ г/см}^3$, а микротвердость составляет 2015 МПа.

Выводы:

1. Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, измерением микротвердости изучен характер физико-химического взаимодействия систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Er}_2\text{Se}_3$, которая являются квазибинарным сечением тройной системы Er-Bi-Se.

2. Построена диаграмма состояния системы и установлено, что она относится к простому эвтектическому типу.

Литература

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. «Халькогениды редкоземельных элементов». М.: Наука 1975. 275 с.
2. Абрикасов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. «Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе». М.: Наука 1975. 220 с.
3. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. «Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 ». М.: Наука 1972. 320 с.
4. Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Гамбарова Г.Т., Исмаилов З.И. и др. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_3\text{Se}_4$ и электрофизические свойства образующихся фаз // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 4. – с. 53-56; <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35861>

5. Садыгов Ф.М., Гамбарова Г.Т., Исмаилов З.И., Ильяслы Т.М. Электрофизические свойства растворов на основе Bi_2Se_3 // Кинетика механизма кристаллизации: тезисы док. VIII Межд. науч. конф. – Иванова, 2014. – с. 65–66. <http://crystal.isc-ras.ru>

6. Kristie, J. Koski et. al. Chemical Intercalation of Zerovalent Metals into 2D Layered Bi_2Se_3 Nanoribbons // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – P. 13773–13779. <https://doi.org/10.1021/ja304925t>

7. Садыгов Ф.М., Джафарова Е.К., Бабанлы М.Б. и др. Взаимодействие в тройной системе Tm-Bi-Se по разрезам $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Tm}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Tm}_3\text{Se}_4$ // Журн. Неорг. химии, 2001, т.46, N8, с.1379-1381.

8. Шурова М.А., Андреев О.В., Харитонцев В.Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ // Вестник Тюменского Государственного Университета. Социально-экономические и правовые исследования, 2014, N5, с.113-121.

9. Andreev O.V., Kharitsontsev V.B., Elyshev A.V. Compositions of phases in the interaction of rare-earth metals with selenium // Russ J.Inorg.Chem., 2013, v.58, p.910-915.

10. Babanly M.B., Makhmudova M.A., Aliev Z.S., Imamaliyeva S.Z. Thermodynamic properties of phases in the Yb-Bi-Se system // Inorg. Mater., 2011, v.47(4), p. 352-355.