

UOT 553.08+ 553.411.071

ƏHMƏD QARAYEV

BİSMUT SÜRMƏ SELENİDİN SU MÜHİTİNDƏ SİNTEZ ŞƏRAİTİNİN ARAŞDIRILMASI

İlk dəfə olaraq bismut(III) oksid, sürmə(III) oksid və elementar selenin bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdən su mühitində hidrazin monohidratın iştirakı ilə bismut sürmə selenidin sintez şəraiti öyrənilmiş, alınan birləşmənin termogravimetrik, rentgenfaza və kimyəvi analizləri aparılmışdır. Həmçinin birləşmənin əmələ gəlməsinin temperaturdan, mühitin pH-dan, reduksiyaedicinin miqdarından asılılığı araşdırılmış və prosesin reaksiya tənləyi tərtib edilmişdir. Alınan maddənin fiziki-kimyəvi analizlərinə əsasən tərkibinin BiSbSe₃ formuluna uyğun gəldiyi təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: bismut(III) oksid, su mühiti, sürmə(III) oksid, rentgenfaza, kimyəvi analiz, bismut sürmə selenid.

Son dövrlər halkogenid kristalları (S, Se, Te ilə metalların və As, Sb, Bi ilə birləşmələr) intensiv şəkildə araşdırılır. Bu alınan birləşmələr tətbiq üçün geniş perspektivlərə malik olan super keçiricilər, maqnitlər, topoloji izolyatorlar, katalizatorlar və digər funksional materiallar kimi səciyyəndirilir. İkili və üçlü selenidlər yüksəktemperaturlu elektronika cihazlarının istehsalında istifadə olunur. Məsələn, HgSe və PbSe fotorezistorlarda və fotoelementlərdə işlədilir. Lazerlərin istehsalında CdSe, PbSe, GaSe, lüminoforların istehsalında – ZnSe, BaSe, termoelektrik materialların istehsalında Bi₂Se₃, In₂Se₃, Gd₂Se₃ istifadə olunur. Bir sıra selenidlər – arsen, sürmə, indium selenidləri yankeçiricilərin tərkibinin bir hissəsidir. Son araşdırmalar göstərir ki, BiSbSe₃ orta istilik diapazonunda termoelektrik (TE) materiallar kimi enerji istehsalına yeni və etibarlı bir namizəddir.

Müəlliflər tərəfindən BiSbSe₃ üçlü xalkogenid şüşələri birbaşa sintez metodundan istifadə etməklə sintez edilmişdir. Struktur və morfoloji xassələrini müəyyənləşdirmək üçün rentgen difraksiyası, ötürmə elektron mikroskopu və tarama elektron mikroskopundan istifadə edilmişdir. BiSbSe₃-ün polikristal, amorf (toz) və nazik təbəqələri müvafiq olaraq rentgen difraksiyası ilə öyrənilmişdir [1]. İşdə [2] polikristal Bi_{48-x}Sb_xSe₅₂ ərintiləri (burada x = 0,6, 25, 35 və 44 at.%) birbaşa mono-temperatur metodu ilə əldə edilmişdir. Səth morfologiyası, kristalın təbiəti və kompozisiya təhlili tarama elektron mikroskopundan, rentgen difraksiyasından istifadə edilərək öyrənilmişdir. Rentgen difraksiyası (XRD) və enerji dispersiyalı rentgen spektroskopiyası (EDX) müvafiq olaraq Bi_{48-x}Sb_xSe₅₂ nümunələrinin təbiətdə polikristal olduğunu göstərdi. Otaq temperaturunda müasir termoelektrik (TE) materialan olan Bi₂Se₃ və Bi₂Te₃-ə alternativ olaraq, elektrik enerjisinin zəif xüsusiyyətlərinə və yüksək istilik keçiriciliyinə görə az əhəmiyyətli olmayan BiSbSe₃ sintez edilmişdir. Maraqlıdır ki, tərkibində 50% Sb olan BiSbSe₃, görkəmli elektron və fonon transferlərini nümayiş etdirir [3]. BiSbSe₃-nin termoelektrik xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırmaq üçün SnCl₄ ilə aşqarlamaq yolu ilə kation kodlaşdırma və anion kodlaşdırılması aparıldı. SnCl₄ ilə aşqarlama əsasən elektrik keçiriciliyi və ZT keyfiyyət amilini artırmaq üçün təsirlə bir yol olan Seebeck əmsalı arasındakı əlaqəni tənzimləyir [4].

İkili və üçlü selenidlər müxtəlif yollarla sintez olunur: sadə elementlərdən birbaşa sintezilə. Hidrogen selenidinin təsiri ilə sulu məhlullardan çökdürmə (hidrogen sulfid təsiri

24953

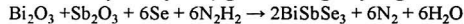
ilə sulfidlərin çökdürülməsinə bənzər). Metalların və ya metal oksidlərin hidrogen selenidi ilə qarşılıqlı təsiri. Metal selenidlərin hidrogen və ammonyakla reduksiyası. Selenidlərin elektrokimyəvi metodla sintezi və s.

Su mühitində ikili və üçlü selenidlərin sintezi yüksək temperatur, mürəkkəb konstruksiyalı avadanlıqlar və xüsusi şərait tələb etmədiyindən, işlərimizdə bu üsuldən istifadə etməyi nəzərdə tutmuşuq. Bu baxımdan ilk dəfə olaraq su mühitində bismut sürmə selenidinin sintez şəraiti öyrənilmişdir.

Təcrübi hissə. Stexiometrik nisbəti gözləməklə müəyyən miqdar bismut(III) oksidə sürmə(III) oksid uyğun miqdarda elementar selen tozu ilə qarışdırılır. Sonra qarışıq üzərinə müəyyən miqdarda hidrazin monohidratın məlum qatılıqlı məhlulu əlavə edilir və qızdırılır. Məhlul qaynama həddinə çatdıqda ağ rəngli oksidlərin tədricən qara rəngə çevrilməsi baş verir. Məhlulda selenin miqdarının azaldığı görünür (selen hidrazin monohidratda həll olaraq qırmızı rəngli məhlul əmələ gətirir). Sonda qara rəngli bismut sürmə selenidinin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. İlk analizlər nümunənin tərkibində hər üç elementin – bismut, sürmə və selenin olduğu göstərmişdir. Optimal şəraitdə alınmış bismut sürmə selenidinin termoqravimetric analizləri Almaniyalı istehsalçı olan NETZSCH STA 449F349F3 cihazında yerinə yetirilmişdir. Nümunənin fərdiliyi "Bruker" 2D PHASER rentgen difraktometrinin vasitəsi ilə təyin edilmişdir.

Təcrübələr miqdarı olaraq belə aparılmışdır. 466 mq Bi_2O_3 , 292 mq Sb_2O_3 , 237 mq sərbəst selenə qarışdırılır və üzərinə 10 ml 1:4-ə nisbətində durulaşdırılmış hidrazin monohidrat məhlulu əlavə edilir. Qarışıq qaynayana kimi qızdırılır və prosesin başa çatdığı yoxlanılır. Çöküntü süzülərək məhluldan ayrılır, yuyulur və qurudulur. Prosesin sonunda 891mq BiSbSe_3 alınmışdır. Bu nəzəri miqdarla (899 mq) eynilik təşkil edir.

Sintez prosesinin reaksiya tənliyini aşağıdakı kimi gətiriyini göstərmək olar.



Bu zaman qara rəngli və kristallik çöküntü alınır. Hidrazin monohidrat qüvvətli əsasi mühitə malik olduğundan onun durulaşmış məhlulu da əsasi mühit yaradır. Belə ki, birləşmənin əmələ gəlməsi əsasi mühitdə baş verir (pH= 10-11). Yuxarı pH-da nümunənin həll olması nəzərə çarpır. Reaksiyanın gedişində əsas faktor reduksiyaedici kimi hidrazin monohidrat olduğundan, birləşmənin əmələ gəlməsinə reduksiyaedicinin ($\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) miqdarının təsiri öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

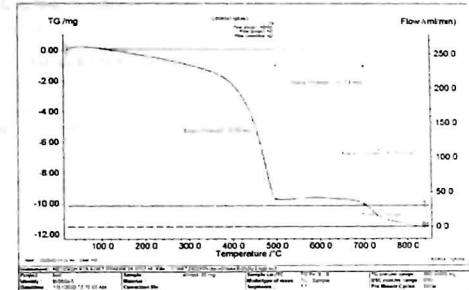
BiSbSe_3 -ün əmələ gəlməsinin hidrazin monohidratın miqdarından asılılığı $\text{C}_{\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}} = 10\%$, tem-r. 363-373 K

S №	Bi_2O_3 mq	Sb_2O_3 mq	Se, mq	$\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ml	Çöküntünün nəzəri kütl. mq	Çöküntünün təcrübi kütl. mq	Çöküntünün formulu
1	466.0	292.0	237.0	4+5ml su	899.1	945.41	BiSbSe_3
2	-	-	-	6+5ml su	-	905.22	BiSbSe_3
3	-	-	-	8+5ml su	-	895.06	BiSbSe_3
4	-	-	-	10+5ml su	-	897.50	BiSbSe_3
5	-	-	-	12+5ml su	-	896.25	BiSbSe_3

Cədvəldəki rəqəmlərdən görüldüyü kimi birinci təcrübədə selen, bismut və sürmə(III) oksidi tam çevirə bilməmişdir, yəni hidrazin məhlulunun miqdar kifayət etməmişdir. Sonrakı təcrübələrdə hidrazin məhlulunun miqdar kifayət etmiş və təcrübi qiymətlər nəzəri qiymətlərə

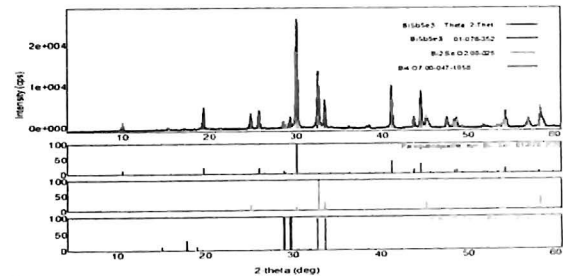
çox yaxın olmuşdur. Sonuncu iki təcrübədə çöküntünün kütlələri eyni olsa da çöküntü məhluldan çətin ayrılır. 3 və 4-cü təcrübələrdə alınan çöküntü BiSbSe_3 -dən ibarət olmuşdur. Çöküntülər süzülür, distilla suyu ilə təmiz yuyulur və 383 K temperaturda qurudulur. Prosesin gedişinə temperaturun təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda reaksiyanın sürəti çox aşağı olur, lakin temperatur artdıqca reaksiyanın sürəti də artır və məhlulun qaynama temperaturunda proses bir neçə dəqiqəyə başa çatır. Bu səbəbdən nümunənin sintezində optimal olaraq temperatur 85-95°C seçilmişdir.

Su mühitində alınan bismut sürmə selenidinin havanın iştirakı ilə derivatofrafta termiki analizi aparılmışdır.



Şəkil 1. Nümunənin termoqravimetric analiz əyrisi.

Şəkildən görüldüyü kimi birləşmədə uçucu maddə selen olduğundan, nümunədə selena görə itki 11,85 mq olmalıdır, təcrübi olaraq kütlə itkisi 11,53 mq olmuşdur ki, bu da nümunədə selenin miqdarının düzgünlüyünü göstərir. Qalıq isə bismut və sürmə oksidləri olmuşdur. Bütün bunlar nümunənin tərkibinin BiSbSe_3 formulunun uyğun gəldiyini göstərir. Nümunənin rentgenfaza analizi aparılmış və nəticələri şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Bismut sürmə selenid nümunəsinin difraktoqramı.

Piklərin yerinin və intensivliyinin standartda uyğun gəlməsi maddənin fərdiyyətini (JCPDS 01-078-3628) və kristal quruluşu malik olduğunu göstərir. Birləşmənin rentgenfaza analizi də birləşmənin BiSbSe₃ olduğunu təsdiq etmişdir.

Birləşmənin kimyəvi analizi bu qayda üzrə aparılmışdır. Nümunə nitrat turşusu ilə parçalanır və azot qazları ayrılıb qurtarana kimi buxarlandırılır. Sürmə oksidlər şəklində çökür, çöküntü süzgəç kağızından süzülür, zəif turşusu məhlulu ilə yuyulur və 550°C-də yandırılır. Əmələ gələn Sb₂O₃ çökür və kütləsi müəyyən edilir. Məhlulun pH-ı 5-6 haddinə nizamlanır və bismut hidrokسيد çökərək məhluldan ayrılır. Bi(OH)₃ süzülür, yuyulur, qurudulub çökür və buradan bismutun kütləsi hesablanaraq tapılır, selen isə məhlula keçir. Süzüntüdə olan selen ionları hidrosilamin metodu ilə təyin edilir. Alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Bismut sürmə selenid nümunəsinin kimyəvi analizi

BiSbSe ₃ nümunəsi. q	Komponentlər. q					
	bismut		sürmə		Selen	
	nəzəri	prakt.	nəzəri	prakt.	nəzəri	prakt.
0.5681	0.2091	0.1931	0.1217	0.1208	0.2371	0.2209

Qeyd: dörd təcrübənin nəticəsinin orta qiyməti.

Alınan nəticələrdən görünür ki, təcrübədə əldə edilən qiymətlər nəzəri qiymətlərə uyğun gəlir. Bu da alınan bismut sürmə selenidin tərkibinin BiSbSe₃ formuluna müvafiq olduğunu göstərir. Həmçinin bismut sürmə selenidin sıxlığı piknometrik metodla (5.68 q/sm³) təyin edilmişdir.

Beləliklə, bismut (oksid), sürmə(III) oksid və elementar selenin bismut sürmə selenidin sintezi ilk dəfə olaraq məhlulda (su mühitində), 80-90°C temperaturda yerinə yetirilmiş və fiziki kimyəvi analizlərlə tərkibinin BiSbSe₃ formuluna uyğun gəldiyi təsdiqlənmişdir. Bütün bunlar bismut sürmə selenidin kimyəvi reaktiv, yarımkəçirici material və nazik təbəqə alınmasında xammal kimi istifadə edilməsinə imkan verə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Ammar A.H., Farid A.M., Farag A.M. Structural, absorption, dispersion and photo-induced characteristics of thermally vacuum-evaporated BiSbSe₃ thin films // Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, vol. 416, pp. 50-57.
2. Ammar A.H., Abo Ghazala M.S., Alla Farag. Influence of composition on structural, electrical and optical characterizations of Bi48-x Sb x Se52 ternary chalcogenide system // Indian Journal of Physics, 2013, № 87(12); DOI: 10.1007/s12648-013-0352-y
3. Navrátil J., Lošťák P., Drasar Č., Optical properties of (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃ single crystals // Bazik solid state physics, 1996, <https://doi.org/10.1002/pssb.2221940233>
4. Xiaoying Liu, Dongyang Wang, Haijun Wu, Jinfeng Wang. Intrinsically Low Thermal Conductivity in BiSbSe₃: A Promising Thermoelectric Material with Multiple Conduction Bands // Advanced functional materials, 2018; <https://doi.org/10.1002/adfm.201806558>
5. Zhang D., Lei J., Guan W., Ma Z., Cheng Z., Zhang L., Wang C. & Wang Y. Cation-anion codoping to enhance thermoelectric performance of BiSbSe₃ // Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, № 93, pp. 299-303.

AMEA Naxçıvan Bölməsi
E-mail: ahmedgarayev@mail.ru

Ahmad Garayev

RESEARCH OF SYNTHESIS OF BISMUTH ANTIMONY SELENIDE IN THE AQUEOUS MEDIUM

In the interaction of bismuth oxide and antimony oxide with elemental selenium, the conditions for the synthesis of BiSbSe₃ in aqueous medium were studied, and X-ray structural, thermogravimetric, and chemical analyzes were performed. The dependence of the formation of the compound on temperature, pH of the medium, and the amount of reducing agent was studied, and an equation of the reaction of the process was compiled. Based on the physico-chemical analysis of the obtained substance, it was determined that its composition corresponds to the formula BiSbSe₃.

Keywords: bismuth oxide, water environment, antimony oxide, thermogravimetric, x-ray analysis, chemical analysis, BiSbSe₃.

Ахмед Гараев

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА СЕЛЕНИДА ВИСМУТА СУРЬМЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

При взаимодействии оксида висмута(III) и оксида сурьмы(III) с элементарным селеном изучены условия синтеза BiSbSe₃ в водной среде, выполнен рентгеноструктурный, термогравиметрический и химический анализы. Исследована зависимость образования соединения от температуры, pH среды и количества восстановителя и составлено уравнение реакции процесса. На основании физико-химического анализа полученно вещества было определено, что его состав соответствует формуле BiSbSe₃.

Ключевые слова: оксид висмута(III), оксид сурьмы(III), синтез, водная среда, термогравиметрический, рентгеноструктурный анализ, химический анализ, BiSbSe₃.

(Kimya elmləri doktoru Bayram Rzayev tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxilolma tarixi: İkin variant 04.03.2020
Son variant 18.05.2020