



UOT 546.86.87+546.65.2

Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z ÇOXKOMPONENTLİ BƏRK MƏHLULLAR ƏSASINDA MATERIALLARIN SİNTEZİ VƏ TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

K.L. Şirinov¹, D.S. Əjdərova², Ö.M. Əliyev², V.M. Rəhimova²¹Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

²AMEA-nın akad. M. Nəgəyev adına Kataliz və Qeyri-İzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: kqki@kqki.science.az

Redaksiyaya daxil olub 02.11.2018.

Fiziki-kimyəvi analiz metodları əsasında Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z çoxkomponentli bərk məhlullar sintez olunmuş və onların geniş temperatur intervalında elektrofiziki xassələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan materiallar yüksək termoelektrik xassələrə malikdir. Tərkibi Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18} olan bərk məhlulun termoelektrik effektivliyi $Z=3,52 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ təşkil edir.

Açar sözlər: bərk məhlul, termoelektrik xassələr, elektrik keçiriciliyi, termo-e.h.q.; istilik keçiriciliyi termoelektrik effektivliyi

DOI: <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-564-569>

GİRİŞ

Məlumdur ki, stibium və bismutun telluridlərindən ibarət olan sistemlərdə qeyri-məhdud həllolma sahəsi müşahidə olunur. Bunun səbəbi hər iki telluridin tetradimit Bi₂Te₃S quruluş tipində kristallaşması, yaxın ərimə temperaturuna malik olmaları, eyni kimyəvi rəhbət tipi və yaxın ion radiuslarına malik olmalarıdır [1–3]. Bu materiallar termoelektrik xassəli olub, 77–620 K temperatur intervalında tətbiq olunurlar. Bu materiallar soyuducu və temperaturu stabilizədirici cihazlarda, həmçinin termogeneratorlarda işlədilir [2–4].

Bi_{2-x}Sb_xTe₃ bərk məhlulları laylı quruluşla malik olduqlarına görə onlarda son illərin tədqiqatları nəticəsində topoloji izolyatorluq xassəsi tapılmışdır. Bu isə öz növbəsində göstərilən materialların gələcəkdə

elektronikanın mühüm sahəsi olan spintronika və topoloji kvant kompüterlərinin yaradılmasında istifadəsini stimullaşdırır.

Göstərilən bərk məhlulların geniş tətbiq sahələrinə malik olmasının səbəbi onların xassələrinin tərkibinin dəyişdirilməsi və yükdaşıyıcıların qatılığının idarə olunması ilə təyin olunur. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, Bi₂Te₃ əsasında alınmış n-tip keçiriciliyi malik materiallar daha çox maraq kəsb edir [5, 6]. Bu materialların ümumi istilik keçiriciliyi və laylı quruluşlu (Te₁-Bi-Te_x-Bi-Te₁) olduğundan güc parametri $\alpha^2\sigma$ bir qayda olaraq kiçik olur. Ona görə də materialın faydalı iş əmsalını (Z) artırmaq məqsədilə kation və ya anion əvəzləmələrində iştirak edən atomların sayını artırmaq zərurəti yaranır [7].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Başlanğıc material kimi 99,999% təmizliyə malik Sb, Bi və Te-dan, 99,97% təmizliyə malik Nd və Yb-dan və xüsusi təmiz

markalı kükürd və seləndən istifadə olunmuşdur. Məlumdur ki, nadir torpaq elementlərinin koordinasiya ədədi xalkogenid

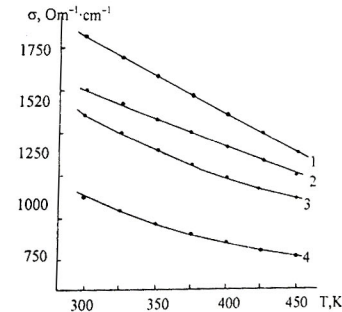
birləşmələrində 6-dan 9-a qədər dəyişir və Sb(Bi) kimi müxtəlif həndəsi vəziyyətlərdə yerləşir [8]. Bu biza Bi₂Te₃ birləşməsində bismutun stibiumla, stibiumun bir hissəsində Nd və ya Yb-lə əvəz etməyə imkan verir. Alınacaq materialın qadağan olunmuş zonasının enini (ΔE) artırmaq məqsədilə Te-un bir hissəsi S və Se-lə əvəz olunmuşdur. Beləliklə, Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_y və Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z tərkibli çoxkomponentli bərk məhlul sintez olunmuşdur, burada x, y və z-in qiyməti 0<y+z<0,9, 0<x<0,6 intervalında dəyişir.

Materiallar istiqamətlənmiş kristallaşma variantlarından olan vertikal zonalı tarazlaşdırma metodu (Bricman–Stokbaryer metodu) ilə sintez edilmişdir. Bu metod bir neçə monokristallik blokdan ibarət olan nümunələr almağa imkan vermişdir. Uzunluğu 100–120 mm və diametri 6–8 mm olan kristallardan elektrofiziki tədqiqatlar üçün uzunluğu 10–15 mm olan nümunələr kəsilmişdir.

Elektrik, istilik keçiriciliklərinin və termo-e.h.q.-nin əmsalının temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. Bütün fiziki ölçmələr sabit cərəyanda aparılmışdır.

TƏCRÜBƏLƏRİN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Elektrik keçiriciliyi termo-e.h.q. və yinin temperatur asılılıqları l-ci şəkillə istilik keçiriciliyi 300–450 K temperatur intervalında ölçülmüşdür. Elektrik keçiricili-



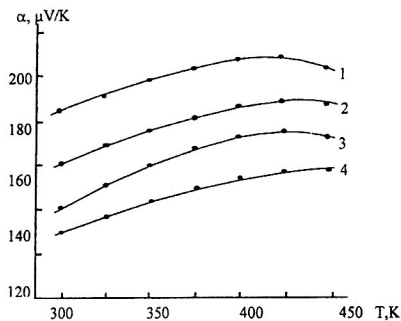
Şəkil 1. Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_z bərk məhlullarının elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları: 1 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}; 2 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Yb_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}; 3 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Te_{2,20}Se_{0,18}; 4 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Gd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}.

Şəkilləndə göstərilən kimi, temperatur artdıqca σ -nin qiyməti azalır. Aşqar keçiricilik sahəsində yükdaşıyıcıların qatılığı tədqiq olunan materiallarda praktiki olaraq temperaturdan asılı deyil. Ona görə də elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı yürtlüklüyün temperatur

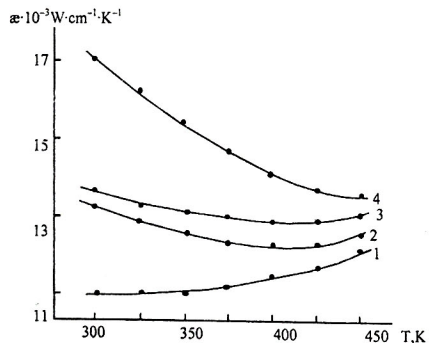
asılılığı ilə təyin olunur. Yürtlüklüyün temperatur asılılığı isə temperatur artdıqca azalır. $1g\sigma_0(lgT)$ ayrılıqlarının meyl bərk məhlulun əmələ gəlməsində iştirak edən əvəzləyici atomların sayı artdıqca azalır.

Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_z bərk məhlulla-

rında temperatur artıqca aşqar sahəsində termo-e.h.q.-nin qiyməti artır, tərkibdən və yükdaşıyıcılarının qatılığından asılı olaraq müxtəlif temperaturalarda maksimuma çatdıqdan sonra azalır (şək.2).



Şəkil 2. Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z bərk məhlullarında termo-e.h.q.-nin temperatur asılılıqları. 1 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}; 2 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Yb_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}; 3 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Te_{2,20}Se_{0,18}; 4 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Gd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}.



Şəkil 3. Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z bərk məhlullarının istilik keçirmələrinin temperatur asılılıqları. 1 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}; 2 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Yb_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}; 3 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Te_{2,20}Se_{0,18}; 4 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Gd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}.

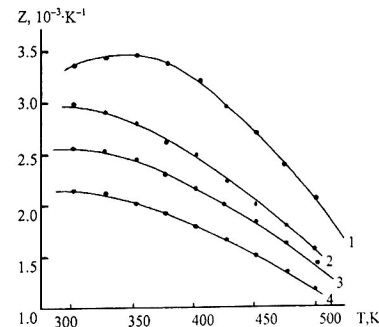
Yükdaşıyıcıların qatılığı yaxın olan nümunələrin termo-e.h.q.-nin temperatur asılılıqlarının müqayisəsi göstərir ki, termo-e.h.q.-nin maksimum qiymətinin temperaturu bərk məhlulda əvəzləmədə iştirak edən atomların sayı artıqca artır.

Tam istilik keçirmənin temperatur asılılıqları şəkil 3-də verilmişdir. Göründüyü kimi, 300–450 K temperatur intervalında ə-nin dəyişmə xarakteri aşqar zonasındakı temperatur asılılıqlarından fərqlənir və temperatur artıqca azalır.

Bu azalma fononların qəfəsin istilik dalğalarının səpilməsinin artması ilə əlaqədardır.

Bi₂Te₃-də əvəzləyici komponentlərin minimum qiyməti daha yüksək temperatur tərəfinə sürüşmüşdür (şək. 3).

Beləliklə, elektrik, istilik keçirmə və termo-e.h.q.-nin aşqar keçiricilik zonasında temperatur asılılıqlarının müqayisəsinə əsasən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, qeyri-əsas daşıyıcılarının meydana çıxması termo-e.h.q.-nin azalmasına və tam istilik keçirmənin qiymətinin artmasına səbəb olur. Bu halda elektrik keçiriciliyinin ciddi artımı müşahidə olunur. Sintez olunmuş bərk məhlulların termoelektrik effektivliyinin (Z) temperatur asılılıqları şək.4-də verilmişdir.



Şəkil 4. Bi_{2-x}(Sb, Ln)_xTe_{3-y-z}Se_yS_z bərk məhlullarında termoelektrik effektivliyinin temperatur asılılıqları. 1 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,09}S_{0,09}; 2 – Bi_{1,88}Sb_{0,04}Nd_{0,04}Yb_{0,04}Te_{2,82}Se_{0,18}; 3 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Yb_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,26}; 4 – Bi_{1,88}Sb_{0,06}Gd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,18}.

Göründüyü kimi, tərkibi Bi_{1,88}Sb_{0,06}Nd_{0,06}Te_{2,82}Se_{0,09}S_{0,09} olan material mövcud termoelementlərlə müqayisədə yüksək effektivliyə (Z=3.52·10³K⁻¹) malikdir.

Temperatur artıqca Z-in qiyməti azalır və göstərilən tərkib üçün 500 K-də Z=2.12·10³K⁻¹ təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, effektivliyin maksimum qiyməti x,y və z-in

(əvəzləyici komponentlərin) qiyməti artıqca azalır. Ona görə də verilmiş temperatur intervalı üçün materialın termoelektrik effektivliyinin optimallaşdırılmasında yalnız bərk məhlulların tərkibinin variasiyasından yox, həm də yükdaşıyıcıların qatılığının dəyişdirilməsi variantından istifadə etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Свечникова Е.Е., Ниhezина И.Ю., Коржуев М.А. Термоэлектрические свойства кристаллов Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}. // Неорган. Материалы. 2011, т. 47, № 12, с. 1442–1446.
2. Степанов Н.П., Калашников А.А., Улашкевич Ю.В. Оптические функции кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в области возбуждения плазмонов и межзонных переходов. // Оптика и спектроскопия. 2010, т. 109, № 6, с. 958–963.
3. Вейс А.Н. Термоэлектрики и их применения. СПб.: Изд-во ФТИ. 2006. 316 с.
4. Koumoto K., Mori T. Thermoelectric nonmaterial's design and applications springier series in materials Science. Springer. New York. 2013, pp. 387–398.
5. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃. М.: Наука, 1972, 320 с.
6. Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н. Термоэлектрические свойства твердых растворов Bi_{2-x}Sb_xTe₃. // ФТТ. 2006, т. 48, № 12, с. 2164–2169.
7. Гольцман Б.М., Иконникова Л.Н., Кутасов В.А., Равич Ю.И. // ФТТ. 1985, т. 24, № 2, с. 334–341.
8. Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М. О реализации закона простых, постоянных кратных отношений в кристаллохимии халькогенидов редкоземельных элементов. // ЖНХ. 1979, т. 24, № 1, с. 68–73.

REFERENCES

1. Svechnikova E.E., Nihezina I.Ju., Korzhuev M.A. Thermoelectric properties of crystals Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} *Neorganicheskie materialy - Inorganic Materials*. 2011, vol. 47, no. 12, pp. 1442–1446. (In Russian).
2. Stepanov N.P., Kalashnikov A.A., Ulashkevich Ju.V. Optic functions of crystals of solid solutions Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ in the excitation field of plasmons and interseasonal transitions. *Optika i spektroskopija - Optics and Spectroscopy*. 2010, vol. 109, no. 6, pp. 958–963. (In Russian).
3. Vejs A.N. Thermo-electrics and their use. St. Petersburg: FTI Publ. 2006, 316 p.
4. Koumoto K., Mori T. Thermoelectric nonmaterial's design and applications springier series in materials Science. Springer. New York. 2013, pp. 387–398.
5. Gol'man B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. Semiconductor Bi₂Te₃-based thermo-electric materials. Moscow: Nauka Publ., 1972, 320 p.
6. Kutasov V.A., Luk'janova L.N. Thermoelectric properties of solid solutions Bi_{2-x}Sb_xTe₃. *Fizika tverdogo tela - Physics of the Solid State*. 2006, vol. 48, no. 12, pp. 2164–2169. (In Russian).
7. Gol'man B.M., Ikonnikova L.N., Kutasov V.A., Ravich Ju.I. *Fizika tverdogo tela - Physics of the Solid State*. 1985, vol. 24, no. 2, pp. 334–341. (In Russian).
8. Eliseev A.A., Kuz'micheva G.M. On implementation of the law of permanent simple proportions in crystal chemistry of chalcogenides of rare earth elements. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii - Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1979, vol. 24, no. 1, pp. 68–73.

SYNTHESIS AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON MULTICOMPONENT SOLID SOLUTIONS Bi_{2-x}(Sb, Ln)₂Te_{3-y-z}Se_yS_zK.L. Shirinov¹, D.S. Ajdarova², O.M. Aliyev², V.R. Ragimova²

Azerbaijan State Pedagogical University
AZ1001 Baku, U. Hajibekov str., 34; e-mail: kintteacher2010@mail.ru
Acad. M. Nagiyev Institute of Catalyst and Inorganic Chemistry
National Academy of Sciences of Azerbaijan
AZ 1143 Baku, H. Javid Ave., 113; e-mail: kaki@kaki.science.az

Multi-component solid solutions Bi_{2-x}(Sb, Ln)₂Te_{3-y-z}Se_yS_z have been synthesized and their thermoelectric properties examined by means of physical-chemical analysis. It revealed that material of Bi_{1.88}Sb_{0.06}Nd_{0.06}Te_{2.82}Se_{0.09} composition is characterized by high thermoelectric effectiveness ($Z=3.52 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$).

Keywords: solid solution, thermoelectric properties, electric conductivity, heat conductivity, thermoelectric effectiveness

СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi_{2-x}(Sb, Ln)₂Te_{3-y-z}Se_yS_zК.Л. Ширинов¹, Д.С. Аждарова², О.М. Алиев², В.М. Рагимова²

Азербайджанский государственный педагогический университет
AZ1001 Баку, ул. У. Гаджибекова, 34; e-mail: kintteacher2010@mail.ru
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр. Г. Джасида, 113; e-mail: kaki@kaki.science.az

Синтезированы многокомпонентные твердые растворы Bi_{2-x}(Sb, Ln)₂Te_{3-y-z}Se_yS_z и методами физико-химического анализа изучены их термоэлектрические свойства. Установлено, что материал состава Bi_{1.88}Sb_{0.06}Nd_{0.06}Te_{2.82}Se_{0.09} характеризуется высокой термоэлектрической эффективностью ($Z=3.52 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$).

Ключевые слова: твердый раствор, термоэлектрические свойства, электропроводность, теплопроводность, термоэлектрическая эффективность