

ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-SmSe}$ И ИХ СВОЙСТВА

Андреев О. В.¹, Инглизьян П. Н.², Щурова М. А.¹, Калиев Д. И.¹

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
²Сухумский физико-технический институт, Сухуми, Абхазия

E-mail: margarita.shurova@list.ru

Цель исследования – создание новых термоэлектрических материалов на основе селенидов с конгруэнтным характером плавления (Bi_2Se_3 , Sb_2Se_3) в их сочетании с селенидами самария (Sm_2Se_3 , SmSe). Для этого необходимы надёжные сведения о протяжённости твёрдых растворов на их основе, а также отработка методик синтеза данных сплавов. Сведения о фазовых равновесиях и свойствах образующихся фаз в системах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ [1, 2] и $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ [1], а также $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-SmSe}$ [3] противоречивы. Согласно литературным данным в них образуются сложные тройные селениды, сведений о которых, однако, не обнаружено ни в одной из информационных баз. Протяжённости твёрдых растворов определены ориентировочно. Не обнаружено сведений по изменению термоэлектрических характеристик фаз в областях твёрдых растворов, не изучалось влияние легирующих компонентов для целенаправленного изменения электрофизических характеристик фаз.

Все образцы синтезировались из простых веществ: висмута Bi Ви-0000, селена Se ос.ч 17-4, самария Sm См М-1 и сурьмы Sb Су-0000 ампульным методом. Образцы последовательно выдерживали при 400°C , затем при $700\text{-}800^\circ\text{C}$. Часть образцов получена в литом, часть – в частично спечённом виде.

Система $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$

Образцы, содержащие 0, 1, 3, 5, 7, 10 мол. % Sm_2Se_3 отожжённые при температуре 550°C , по данным микроструктурного анализа (МСА) (рис. 1) и рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 2) являются однофазными.

В соединении Bi_2Se_3 ионы висмута Bi^{3+} имеют координационное число (КЧ) = 6 [4-6] и $r(\text{Bi}^{3+}) = 1,030 \text{ \AA}$ [7]. В условиях синтеза образуется низкотемпературная модификация $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$. Координационное число (КЧ) иона самария Sm^{3+} в $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ равно 6 [7]. Ионный радиус Sm^{3+} для КЧ = 6 равен $0,958 \text{ \AA}$. Близость ионных радиусов катионов (различие составляет для КЧ(Sm^{3+}) = 6; 7,0 %) определяет незначительное изменение параметров элементарной ячейки Bi_2Se_3 в области твёрдого раствора в сторону уменьшения (рис. 3). Параметры элементарной ячейки

изменяются немонотонно. Формула твёрдого раствора на данный момент может быть представлена как $\text{Bi}_{2-2x}\text{Sm}_{2x}\text{Se}_3$ ($x = 0\text{-}0,10$).

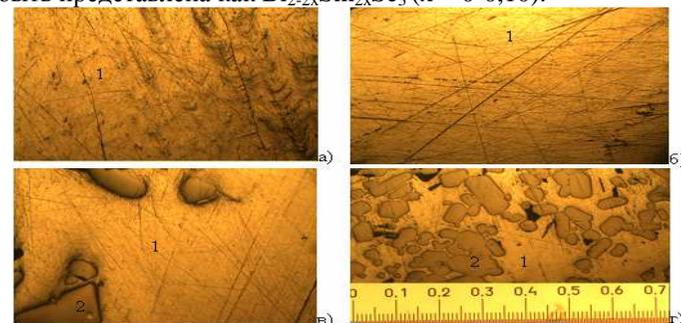


Рис 1. Микроструктура образцов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$. а) – 1 мол. % Sm_2Se_3 ; б) – 10 мол. % Sm_2Se_3 ; в) – 20 мол. % Sm_2Se_3 ; г) – 40 мол. % Sm_2Se_3 . Изображённые на фотографиях фазы обозначены: 1 – твёрдый раствор на основе Bi_2Se_3 ; 2 – твёрдый раствор на основе $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$.

В образцах состава 20, 30 и 40 мол. % Sm_2Se_3 по данным МСА и РФА в равновесии находятся твёрдые растворы на основе Bi_2Se_3 и $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$.

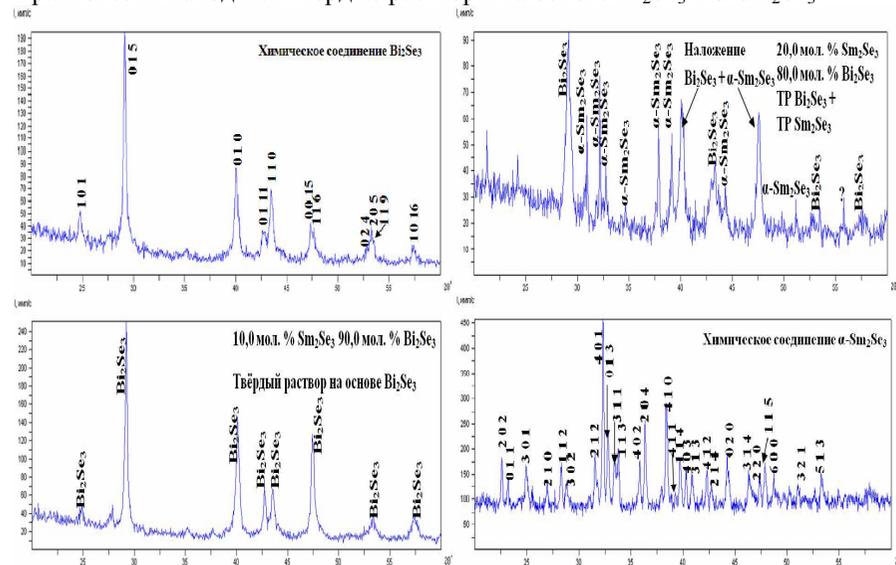


Рис. 2. Дифрактограммы образцов разреза $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$. Химические составы указаны в подписях. Условия съёмки: дифрактометр ДРОН-7, CuK_α -излучение ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), Ni-фильтр

Система $Sb_2Se_3-Sm_2Se_3$

Образцы, содержащие 1, 3, 5, 7 мол. % Sm_2Se_3 по данным МСА (рис. 4) и РФА (рис. 5), являются однофазными.

В соединении Sb_2Se_3 ионы Sb^{3+} имеют координационное число (КЧ) = 7 [8] и $r(Sb^{3+}) = 0,773 \text{ \AA}$.

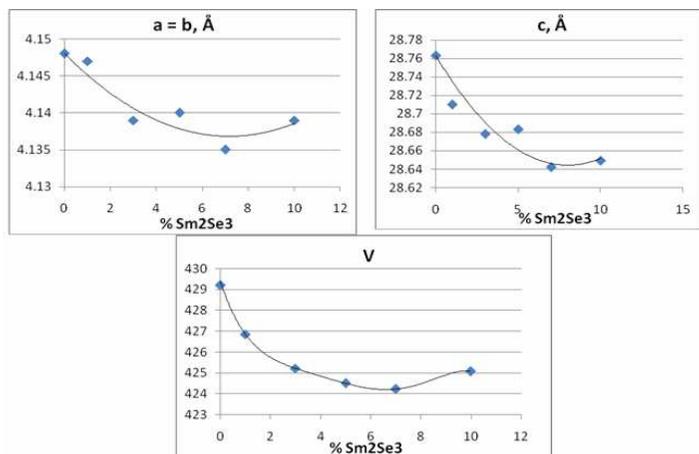


Рис. 3. Динамика изменения параметров элементарной ячейки для Bi_2Se_3

В условиях синтеза образуется низкотемпературная модификация $\alpha-Sm_2Se_3$. Ввиду того, что радиус Sm^{3+} в данной модификации Sm_2Se_3 больше радиуса Sb^{3+} в Sb_2Se_3 (рис. 6) наблюдается незначительное увеличение параметров элементарной ячейки по сравнению с чистым Sb_2Se_3 .

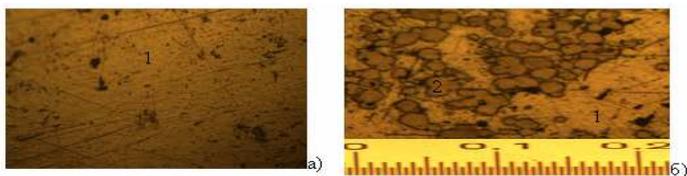


Рис 4. Микроструктура образцов системы $Sb_2Se_3-Sm_2Se_3$. а) – 1 мол. % Sm_2Se_3 ; б) – 25 мол. % Sm_2Se_3 . Изображённые на фотографиях фазы обозначены: 1 – твёрдый раствор на основе Sb_2Se_3 ; 2 – твёрдый раствор на основе $\alpha-Sm_2Se_3$.

Область твёрдого раствора распространяется до 5 мол. % Sm_2Se_3 . Параметры элементарной ячейки Sb_2Se_3 для образца с содержанием 7 мол. % Sm_2Se_3 ($a = 11,684 \text{ \AA}$, $b = 11,785 \text{ \AA}$, $c = 3,968 \text{ \AA}$, $V = 546,41 \text{ \AA}^3$) практически не отличаются от таковых для чистого Sb_2Se_3 (поэтому его параметры и не отображены на рис. 6), его рентнограмма имеет слишком большой фон, что свидетельствует о выделении второй фазы – $\alpha-Sm_2Se_3$, хотя его рефлексы и не обнаруживаются на рентнограмме в явном виде. Предварительно формула твёрдого раствора может быть представлена как $Bi_{2-2x}Sm_{2x}Se_3$ ($x = 0-0,05$). Таким образом, ввиду достаточно большого различия ионных радиусов Sb^{3+} и Sm^{3+} в $\alpha-Sm_2Se_3$ ($r(Sm^{3+})$, КЧ = 6) больше $r(Sb^{3+})$ на 24%) растворимость $\alpha-Sm_2Se_3$ в чистом Sb_2Se_3 при небольшом изменении параметров элементарной ячейки довольно низка.

Образцы, содержащие от 10 до 40 мол. % Sm_2Se_3 , по данным РФА и МСА являются двухфазными и образованы твёрдыми растворами на основе Bi_2Se_3 и $\alpha-Sm_2Se_3$.

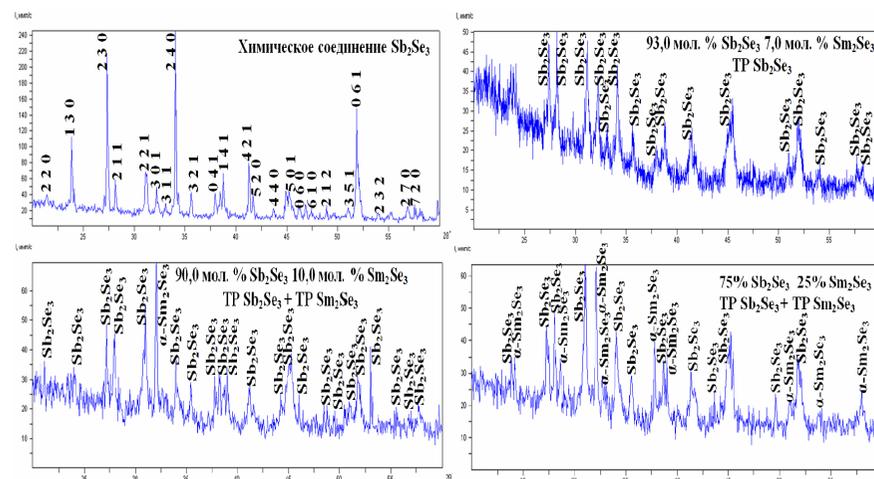


Рис. 5. Дифрактограммы образцов разреза $Sb_2Se_3-Sm_2Se_3$. Химические составы указаны в подписях. Условия съёмки: дифрактометр ДРОН-7, CuK_{α} -излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), Ni-фильтр.

Системы $Bi_2Se_3-Sm_2Se_3$ и $Sb_2Se_3-Sm_2Se_3$ образованы изоформульными соединениями, в которых ионы сурьмы, висмута и самария трёхвалентны, с близкими значениями ионных радиусов. Данные факторы позволяют считать, что на основе Sb_2Se_3 и Bi_2Se_3 образуются твёрдые растворы типа замещения, в котором с изменением химического

состава образцов ионы самария замещают ионы висмута и сурьмы в их кристаллографических позициях. На всех дифрактограммах отожжённых или охлаждённых из расплава однофазных образцов изученных систем присутствуют только рефлексы твёрдых растворов на основе Sb_2Se_3 и Bi_2Se_3 . Изменяется интенсивность ряда рефлексов, но все соответствующие рефлексы на дифрактограммах присутствуют. На фотографиях шлифов не наблюдается никаких зёрен вторых фаз. На всех дифрактограммах отожжённых или охлаждённых из расплава двухфазных образцов присутствуют только рефлексы твёрдых растворов на основе Bi_2Se_3 (Sb_2Se_3) и на основе $\alpha-Sm_2Se_3$. На фотографиях шлифов присутствуют зёрна твёрдого раствора на основе $\alpha-Sm_2Se_3$ тёмно-коричневого цвета.

Изменяется интенсивность ряда рефлексов, но все соответствующие рефлексы на дифрактограммах присутствуют. На фотографиях шлифов не наблюдается никаких зёрен вторых фаз. На всех дифрактограммах отожжённых или охлаждённых из расплава двухфазных образцов присутствуют только рефлексы твёрдых растворов на основе Bi_2Se_3 (Sb_2Se_3) и на основе $\alpha-Sm_2Se_3$. На фотографиях шлифов присутствуют зёрна твёрдого раствора на основе $\alpha-Sm_2Se_3$ тёмно-коричневого цвета.

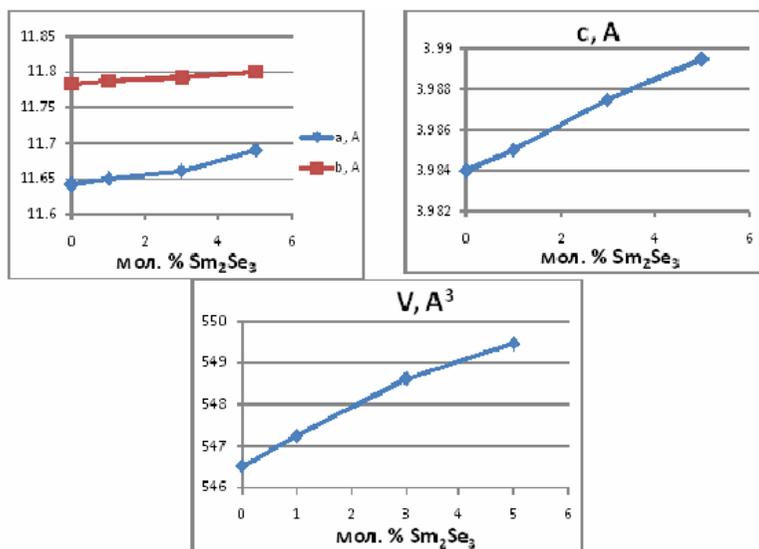


Рис. 6. Динамика изменения параметров элементарной ячейки для Sb_2Se_3 .

Система Bi_2Se_3 - $SmSe$

Образцы, содержащие 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0 мол. % $SmSe$, по данным МСА и РФА являются однофазными. Протяжённость твёрдого раствора на основе Bi_2Se_3 при температуре 25°C гарантировано составляет 5 мол. % $SmSe$, однако, по нашим оценкам, она больше указанной в работе [3] и может составлять около 7 мол. % $SmSe$. Образцы, содержащие 14, 30, 33, 40, 50 мол. % $SmSe$, согласно данным МСА и РФА являются гетерогенными. Разрез Bi_2Se_3 - $SmSe$ является неквазибинарным. Коннода проходит в нём от $\alpha-Sm_2Se_3$ к соединениям системы $Bi-Sm-Se$.

Таблица.

Электрофизические характеристики исследованных образцов

Тг, °C	Тх, °C	ΔT , °C	Тср, °C	α , мкВ/град	ρ , 10^{-4} Ом·см	κ , 10^2 Ватт/(см·град)	$(\alpha^2/\rho) \cdot 10^6$, Ватт/см·град ²	Z, 10^{-4} 1/град
100% Bi_2Se_3								
60,0	44,2	15,8	52,1	69,14	13,42	1,72	3,56	2,08
118,3	79,6	38,6	99	75,4	14,81	1,74	3,84	2,21
170,7	130,4	40,3	150,5	82,58	17,31	1,79	3,94	2,2
219,4	179,9	39,5	199,7	85,5	22,07	1,47	3,31	2,25
269,5	230,4	39	250	89,15	25,86	1,38	3,07	2,22
321,7	280,1	41,6	300,9	94,02	27,13	1,65	3,26	1,98
99% Bi_2Se_3 1% $SmSe$								
60,3	43,4	16,9	51,8	66,1	8,14	1,79	5,4	3
120	79,9	40,1	99,9	71,62	8,88	1,77	5,78	3,27
170,2	130	40,2	150,1	79,21	9,88	1,75	6,35	3,63
220	179,3	40,7	199,7	83,17	11,16	1,67	6,28	3,76
270	230	40	250	89,58	13,04	1,6	6,15	3,84
320	280,1	39,9	300,1	96,93	15,48	1,58	6,07	3,85
97% Bi_2Se_3 3% $SmSe$								
60	42,8	17,2	51,4	60,8	14,35	1,29	2,6	2
120,3	80	40,4	100,2	67,15	15,7	1,26	2,9	2,3
170	130	40	150	75,41	17,64	1,26	3,22	2,56
219,9	180	39,9	199,9	80,79	19,96	1,23	3,27	2,66
270,8	230	40,8	250,4	87,34	22,75	1,16	3,35	2,88
320	280,1	39,9	300	95,95	26,82	1,17	3,43	2,92
60	42,8	17,2	51,4	60,8	14,35	1,29	2,6	2
120,3	80	40,4	100,2	67,15	15,7	1,26	2,9	2,3

Для образцов составов 0, 1 и 3 мол. % $SmSe$ в Сухумском физико-техническом институте получены данные по изменению электрофизических характеристик, которые представлены в таблице. Все синтезированные образцы имеют полупроводниковый тип проводимости, являясь полупроводниками n-типа. Коэффициент Зеебека возрастает, теплопроводность уменьшается. Несмотря на увеличение удельного

сопротивления с ростом температуры, термоэлектрическая добротность образцов уменьшается. Значения коэффициента Зеебека для полученного нами Bi_2Se_3 ниже литературных данных для Bi_2Se_3 , полученного ампульным методом, для которого α больше 150 мкВ/град [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Садыгов Ф. М., Рустамов П. Г., Мехтиева С. А., С. М. Гаджиев, О. М. Алиев, Ч. И. Абилов. Физико-химическое исследование системы $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников (Саратов, 29-31 мая 1990 г.). Саратов. 1990. С. 41.
2. Садыгов Ф. М. Журнал неорганической химии. 1993. Том 38. № 6. С. 1065-1070.
3. Ильясов Т. М., Садыгов Ф. М./Неорганические материалы. 1990. Том 26. № 11. С. 2276-2279.
4. Kristie J. Koski, Colin D. Wessells, Bryan W. Reed, Judy J. Cha, Desheng Kong, and Yi Cui/Journal of the American Chemical Society. 2012. Vol. 134. pp. 13773-13779.
5. N. V. Tarakina, S. Schreyeck, T. Borzenko, C. Schumacher, G. Karczewski, K. Brunner, C. Gould, H. Buhmann and L. W. Molenkamp/Crystal Growth & Design. 2012. Vol. 27. no. 4. pp. 1913–1918.
6. Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang and Shou-Cheng Zhang/Nature physics. 2009. Vol. 5. pp. 438-442.
7. Shannon R. D. Acta Crystallography. 1976. A. 32. P. 751-767.
8. Абрикосов А. Н., Банкаина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе/М.: Наука, 1975. 220 с.
9. Hor, Y.S., A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J.G. Checkelsky, A. Yazdani, M.Z. Hasan, N.P. Ong, and R.J. Cava. Phys. Rev.2009. B 79 (19) 5208.