

UOT 546.3

PROZEODIUM-SELEN SİSTEMİNİN TƏDQIQI

S.H.Məmmədova

Bakı Dövlət Universiteti

E-mail: saba.mammadova36@gmail.com

Açar sözlər: Sistem, xalkogen, termoelektrik, konqruent, inkonqruent, evtektika, likvidus, solidus

Xülasə. Fiziki və kimyəvi analiz üsullarından, o cümlədən diferensial termiki (DTA), yüksək temperaturda diferensial termik (YTDA), rentgenfaza (RFA), mikrostruktur (MSA) analizləri və mikrobərklik ölçmələri ilə əldə edilmiş nəticələrə əsasən Pr-Se binar sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, Pr-Se binar sistemində uyğun olaraq 2400K, 1820K və 1715 K konqruent əriyən PrSe, Pr₃Se₄, Pr₂Se₃ tərkibli üç birləşmə və 1645 K, 1553 K, 1245K-də uyğun olaraq inkonqruent əriyən Pr₄Se₇, PrSe_{1,9} və Pr₃Se₇ tərkibli birləşmələr peritektik çevrilmə reaksiyaları ilə alınır. DTA əsasında müəyyən edilmişdir ki, PrSe ilə Pr₃Se₄ arasında 55 at % Se qatılıqda və 1815 K əriyən evtektika kristallaşır.

Giriş

Müasir enerji çevirici qurğuların yaradılması və tədqiqi sahəsində qeyri-üzvi materialşünasların fasiləsiz tədqiqatlarının aparılması ilə bağlıdır. Məlum olan qeyri-üzvi maddələr içində NTE və B^V(Sb, Bi) xalkogenidləri keçən əsrin ortalarında yarımkeçirici maddələr kimi tədqiqatçıların daim diqqət mərkəzində olmuşdur. NTE xalkogenidləri və onlar əsasında çox komponentli fazalar, o cümlədən selenidləri, fotometrik, termoelektrik materialların yaradılması üçün perspektiv materiallardır [1-4].

Stibium və bismutun selenid və telluridləri yarımkeçirici materiallar arasında xüsusi yer tuturlar və tətbiqi əhəmiyyətli yüksək termoelektrik, fotometrik və s. xassələrə malikdirlər. Bu xüsusiyyətlər həmin materialların elektron sənayesində geniş tətbiq olunmalarına şərait yaradır. [5-7].

B^VX₃ tipli birləşmələr əsasında termoelektrik xassələrin istiqamətli dəyişdirilməsi və tətbiqi əhəmiyyətli elektrofiziki parametrlərə malik olan yeni sinif yarımkeçirici birləşmələrin axtarışı və onların alınmasının fiziki-kimyəvi əsaslarının yaradılması məqsədilə NTE –B^V-X tərkibli (NTE- Ce, Ho,Pr, E₂ və s. B^V- Sb, Bi, X-Se,Te) üçlü sistemlərin bütün temperatur və intervalında tədqiqi üçün sistemlərin yan tərəfi olan Ln-X binar sistemlərin haqqında tam fiziki-kimyəvi parametrlər mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Odur ki, Pr-Sb(Bi)-Se üçlü sistemlərinin tədqiqi, likvidus səthinin proyeksiyasının qurulmasının və orada ilkin komponentlərin və aralıq fazaların tam kristallaşma sahələrinin əmələ gəlməsini aydınlaşdırmaq üçün Pr-Se sisteminin tədqiqinə aid qaranlıq məqamlar vardır [8-11].

Buna görə də Pr-Se sisteminin hal diaqramında əmələ gələn Pr₃Se₄ və Pr₂Se₃ fazalarının əmələ gəlmə xarakteri onlar arasında həll olma sahələri haqqında dəqiq məlumat olmadığı üçün Pr-Se binar sistemlərinin 50-60 at % Se intervalında olan sahəsinə aydınlıq gətirmək üçün qeyd edilən qatılıq intervalında olan sahə tərəfimizdən yenidən tədqiq olunmuşdur.

Təcrübi hissə

Pr-Se binar sisteminin 50-60 at % qatılıq intervalında olan hissəsinin tədqiqi üçün komponentlərin təmizlik dərəcəsi Pr-PPM-O markalı. Se, B-4 markalı metallardan istifadə edərək ampula üsulu ilə havası 10⁻³ Pa təzyiqə qədər seyrəkləşdirilmiş iki temperaturu sobada 900-1200°C temperatur intervalında 30 gün ərzində sintez edilmişdir. Pr- aktiv metal olduğu üçün ampulanın materialı ilə təmasda olmaması üçün iç divarları qrafitləşdirilmişdir, buna ampulaya asetona tökülmə qızdırmaqla nail olunmuşdur. Sintez üçün Prazedium metalı narınlaşdırılmış və PrSe, Pr₃Se₄, Pr₂Se₃ tərkibə uyğun nümunələr hazırlanmışdır. Pr-Se arasında qarşılıqlı təsir 300-500K arasında baş verir. Sintezdən sonra nümunələr əzilərək toz halına salınmış və yüksək təzyiqdə (P=250 kq/mm²) sıxılaraq həb halına salınmış və bərk fazalı sintez üsulu ilə 1300K-də 500 saat ərzində termiki emal edilmişdir.

Termiki emaldan sonra nümunələr BDTA-987 markalı cihazda onların termoqramları çəkilmişdir. Termoqramlarda 1:1 nisbətində uyğun 2400 K, 3:4 nisbətində uyğun 1820 K və 2:3 nisbətində uyğun

1715 K termiki effektlər alınmışdır. Bu onu göstərir ki, komponentlərin 1:1 nisbətində PrSe tərkibli mono selenid Prazedium 2400 K-də əriyir, 3:4 nisbətində Pr_3Se_4 tərkibli birləşmə 1810 K-də 2:3 nisbətində isə Pr_2Se_3 tərkibli birləşmə 1715 K-də konqruent əriyirlər. Pr_3Se_4 ilə Pr_2Se_3 arasındakı sahələri araşdırmaq üçün nümunələr hazırlanaraq sintez edilmiş və termiki emaldan sonra BDTA-987 pirometrində termoqramlar çəkilmişdir.

Termoqramlarda iki qızma effekti alınmışdır ki, həmin effektlər iki birləşmə arasında likvidus və solidusa uyğun gəlir. Başqa sözlə hər iki birləşmə arasında Rozebomun birinci tip həllolma diaqramına uyğun arasıkəsilməz bərk məhlul əmələ gəlir. RFA-nın nəticələri də termiki analizin nəticələrini təsdiqləyir. Sistemdə 1:4, 3:4 və 2:3 nisbətində PrSe, Pr_3Se_4 və Pr_2Se_3 tərkibli prozedium selenidlər alınır.

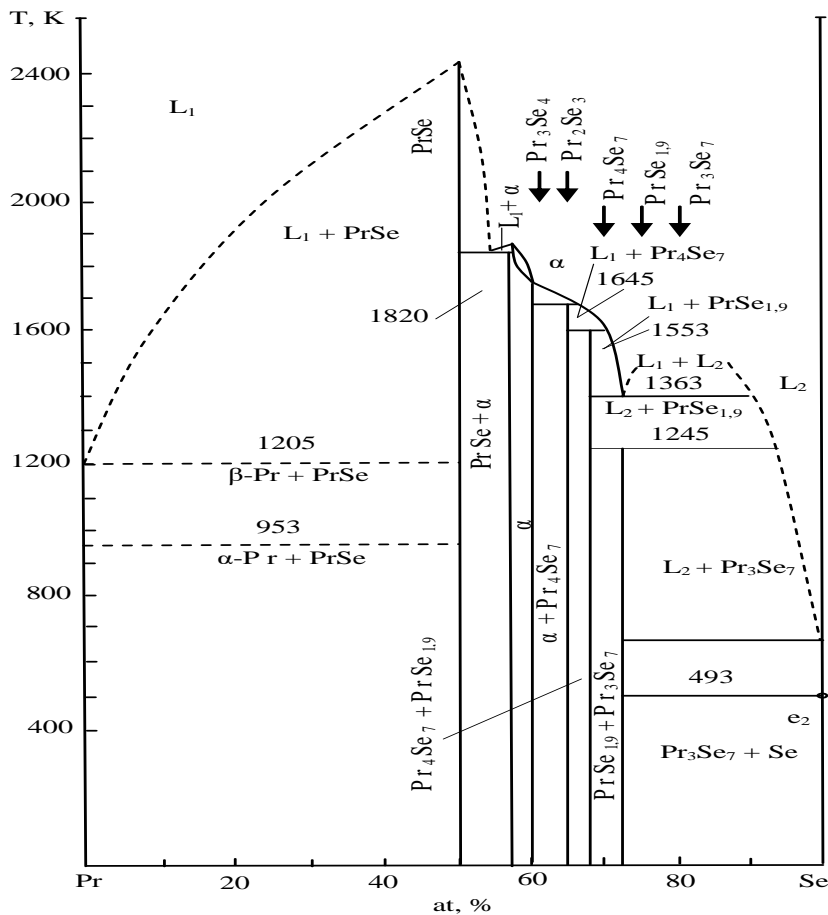
MSA -əsasən müəyyən edilmişdir ki, 57,2-60,0 at % Se intervalında nümunələr birfazalıdır. DTA əsasında müəyyən edilmişdir ki, PrSe ilə Pr_3Se_4 arasında 55 at % Se qatılıqda və 1815 K əriyən evtektika kristallaşır.

Ərintilərin mikrobərkliklərinin təyini nəticəsində 50-60 at % Se qatılıq intervalında üç sıra qiymətlər alınmışdır. 2250 MPa –PrSe, 2850MPa - Pr_3Se_4 və 345 MPa - Pr_2Se_3 fazalarına uyğun gəlir.

Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə 50 at % Se tərkibdə PrSe prozedium selenid tərkibli, 57,2 at % Se tərkibdə Pr_3Se_4 tərkibli prozedium selenid və 60,0 at % Se tərkibində isə Pr_2Se_3 prozedium seskvi selenid alınır. Hər üç birləşmə konqruent əriyərək açıq maksimumda alınır. PrSe-2400 K, Pr_3Se_4 -1820 K, Pr_2Se_3 -1715 K.

Sistemdə PrSe ilə Pr_3Se_4 arasında 55 at % Se tərkibdə və 1815 K əriyən evtektika kristallaşır.

Beləliklə, əldə edilmiş təcrübi nəticələr əsasən Pr-Se sisteminin 50-60 at % Se qatılıqlı intervalında olan və ədəbiyyat məlumatlarına əsasən Pr-Se binar sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil).



Şəkil. Pr-Se binar sisteminin hal diaqramı

Şəkildən göründüyü kimi Pr-Se binar sistemində uyğun olaraq 2400K, 1820K və 1715 K konqruent əriyən PrSe, Pr₃Se₄, Pr₂Se₃ tərkibli üç birləşmə və 1645 K, 1553 K, 1245K-də uyğun olaraq inkongruent əriyən Pr₄Se₇, PrSe_{1.9} və Pr₃Se₇ tərkibli birləşmələr peritektik çevrilmə reaksiyaları ilə alınır.



Sistemdə PrSe ilə β-Pr arasında 1245 K-də Pr tərəfdə və Pr₃Se₇ ilə Se arasında isə 493 K-də cırılmış evtektik tərkiblər kristallaşır.

Sistemdə 1363 K uyğun gələn termiki effektlər 70-90 at% Se qatılıq intervalında monotektik tarazlıq reaksiyası ilə təbəqələşmə sahəsi əmələ gəlir:



Sistemdə 953 K uyğun gələn termiki effektlər prazediumun modifikasiyasına uyğun gəlir.



Pr-Se binar sistemində alınan birləşmələr kristallo-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

Pr-Se sistemi birləşmələrinin kristallik qulusu

Birləşmə	Quruluş tipi	Pirson simvolu, fəza qrupu	Qəhs parametrləri ; nm		
			a	b	c
PrSe	NaCl	cF8, Fm3m	0,5953	-	-
Pr ₃ Se ₄	Th ₃ P ₄	C128, I43D	0,89042	-	-
Pr ₄ Se ₇	-	iP, p4/mbm	0,843	-	0,851
PrSe ₂	SbCu ₂	ip6, p4/nmn	0,4172	-	0,8402

Nəticə

1. Fiziki və kimyəvi analiz metodlarından istifadə edərək, və mikrobərklik ölçmələri ilə əldə edilmiş nəticələrə əsasən Pr-Se binar sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur.

2. Müəyyən edilmişdir ki, Pr-Se binar sistemində uyğun olaraq 2400K, 1820K və 1715 K konqruent əriyən PrSe, Pr₃Se₄, Pr₂Se₃ tərkibli üç birləşmə və 1645 K, 1553 K, 1245K-də uyğun olaraq inkongruent əriyən Pr₄Se₇, PrSe_{1.9} və Pr₃Se₇ tərkibli birləşmələr peritektik çevrilmə reaksiyaları ilə alınır. Diferensial termiki analizə əsasında müəyyən edilmişdir ki, PrSe ilə Pr₃Se₄ arasında 55 at % Se qatılıqda və 1815 K əriyən evtektika kristallaşır.

ƏDƏBİYYAT

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃ 1972, 320с
2. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М: Наука, 1975, 260 с.
3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М:Наука, 1975, 220 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под ред. Н.П.Лякишева, М.: Машиностроение, т.2. 1997, стр.1023.

5. Eliana M.F.Vieira, Joana Figueirab, Ana L.Piresc, José Griloa, Manuel F.Silva, André M.Pereirac, Luis M.Goncalves. Enhanced thermoelectric properties of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 films for flexible thermal sensors //Journal of Alloys and Compounds. 2019. V.774. P.1102-1116.
6. Jiang J., Chen L., Bai Sh., Yao Q., Wang Q. Thermoelectric properties of textured p-type $(Bi,Sb)_2Te_3$ fabricated by spark plasma sintering // Scripta Materiala, 2005, V. 52, P.347-351
7. Lim S.K., Kim M.Y., Oh T.S. Thermoelectric properties of the bismuth-antimony-telluride and the antimony telluride films processed by electrodeposition for micro-device applications // Thin Solid Films, 2009, V.517, P.4199-4203.
8. Lin. J. and Vanderbilt D. Weyl semimetals from none centrosymmetric topological insulators ($LaBiTe_3$, $LuBiTe_3$, $LaSbTe_3$ and $LuSbTe_3$) // Phys. Rev. B., 2014, P.155-316.
9. G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer "Complex Thermoelectric Materials" // Nature Materials 7, 2008 p.105-114.
10. Kristie J. Koski [et. all] Chemical Intercalation of Zerovalent Metals into 2D Layered Bi_2Se_3 Nanoribbons // Journal of the American Chemical Society. 2012, Vol. 134, pp. 13773-13779.
11. Mammadova S. H., S. Fuad M., Mustafayeva K.Z., Ismailov Z.I. Pr_2Te_3 - Bi_2Te_3 System/ Deutsche internationale Zeitschrift für zeitgenössische Wissenschaft 2022, №36, pp.4-6.

A STUDY OF THE PROSEDIUM-SELENIUM SYSTEM

S.H.Mamedova

Baku State University

E-mail: saba.mammadova36@gmail.com

Abstract. Based on the results obtained from physical and chemical analysis methods, including differential thermal (DTA), high-temperature differential thermal (YTDA), X-ray phase (RFA), microstructural (MSA) analysis and micro-hardness measurements, a state diagram of the Pr-Se binary system was constructed. It was determined that in the Pr-Se binary system, there are three compounds containing $PrSe$, Pr_3Se_4 , Pr_2Se_3 , which melt congruently at 2400K, 1820K, and 1715K, respectively, and compounds containing Pr_4Se_7 , $PrSe_{1.9}$, and Pr_3Se_7 , which melt incongruently at 1645K, 1553K, and 1245K, respectively. They are obtained by peritectic transformation reactions. Based on DTA, it was determined that a eutectic crystallizes between $PrSe$ and Pr_3Se_4 at a concentration of 55 at % Se and melting at 1815 K.

Keywords: System, chalcogen, rare earth elements, thermoelectrical, congruent, incongruent, eutectic, liquidus, solidus.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПРОСЕДИИУМ-СЕЛЕН

С.Г.Мамедова

Бакинский государственный университет

E-mail: saba.mammadova36@gmail.com

Резюме. На основании результатов, полученных методами физико-химического анализа, включая дифференциально-термический (ДТА), высокотемпературный дифференциально-термический (ВДТА), рентгенофазовый (РФА), микроструктурный (МСА) анализы и измерения микротвердости, построена диаграмма состояния двойной системы Pr-Se. Было установлено, что в бинарной системе Pr-Se присутствуют три соединения, содержащие $PrSe$, Pr_3Se_4 , Pr_2Se_3 , которые плавятся конгруэнтно при 2400, 1820 и 1715 К соответственно, а соединения Pr_4Se_7 , $PrSe_{1.9}$ и Pr_3Se_7 , плавятся инконгруэнтно при 1645, 1553 и 1245 К соответственно, они получены по реакциям перитектического превращения. На основании ДТА установлено, что между $PrSe$ и Pr_3Se_4 кристаллизуется эвтектика с концентрацией Se 55 ат. % и плавлением при 1815 К.

Ключевые слова: Система, халькогениды, редкоземельные элементы, термоэлектрический, конгруэнтная, инконгруэнтная, эвтектика, ликвидус, солидус.