

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546'86.87'23

РАЗРЕЗЫ  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$  И  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$   
КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ  $Sb_2Se_3-PbSe-Bi_2Se_3$

© 2019 г. Г. Р. Гурбанов<sup>1</sup>, \*, Ш. Г. Мамедов<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
Республика Азербайджан, AZ 1010 Баку, пр-т Азадлыг, 20

<sup>2</sup>Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева, НАН Азербайджана,  
Республика Азербайджан, AZ 1143 Баку, пр-т Г. Джавида, 113

\*e-mail: ebikib@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2018 г.

После доработки 10.07.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

Методами дифференциального термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также измерением микротвердости и плотности исследованы фазовые равновесия  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$  и  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$ , построены их диаграммы состояния. Установлено, что эти разрезы являются квазибинарными сечениями эвтектического типа системы  $Sb_2Se_3-PbSe-Bi_2Se_3$ . Координаты эвтектической точки, полученные в разрезе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$ , составляют 40 мол. %  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  и 700 К, а в разрезе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$  – 60 мол. %  $Bi_2Se_3$  и 725 К. При комнатной температуре выявлены области твердых растворов в разрезах на основе исходных компонентов. Разработаны методики выращивания монокристаллов твердых растворов на основе обоих компонентов методом Бриджмена–Стокбаргера и химических транспортных реакций. Изучены свойства сплавов твердых растворов на основе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  и  $Bi_2Se_3$ , установлено, что они являются полупроводниками *p*-типа.

**Ключевые слова:** квазитройные системы, фазовая диаграмма, монокристаллы, твердые растворы, физико-химический анализ

DOI: 10.1134/S0044457X19030103

## ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые материалы составляют основу элементной базы современной электронной техники, без которой сегодня немыслим научно-технический прогресс. С развитием твердотельной электроники (прежде всего микроэлектроники) связано успешное решение проблем крупномасштабной компьютеризации и информатизации, создания современных систем связи в телевидении, эффективной передачи и преобразования электроэнергии, разработки разнообразной бытовой, медицинской и специальной электронной аппаратуры. Большую роль полупроводниковые материалы играют в решении задач развития экологически чистой энергетики и холодильной техники, создания современных систем мониторинга загрязнения окружающей среды, высокочувствительной сенсорной техники широкого функционального назначения [1–3].

Одним из быстро развивающихся в настоящее время направлений разработки новых полупроводниковых материалов является создание тройных или четверных узкозонных полупроводни-

ков, имеющих сложные кристаллические решетки [4–9].

Халькогениды типа  $A_2^V B_3^{VI}$  ( $A = Sb, Bi; B = S, Se, Te$ ) обладают термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами. Несмотря на то, что низкая температура плавления и низкая механическая прочность этих материалов ограничивают возможности их применения [10–16], халькогениды, в частности теллуриды и селениды, представляют интерес для создания топологических изоляторов [17–22].

Изучение химического взаимодействия между халькогенидными соединениями расширяет круг полупроводниковых материалов и позволяет получать материалы с заданными физическими свойствами. Особый интерес представляет исследование разрезов  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$  и  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$ , а также возможностей получения новых материалов на основе полупроводниковых соединений  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$ ,  $Sb_2Se_3$  и  $Bi_2Se_3$ .

Цель работы – исследование взаимодействия квазитройной системы  $Sb_2Se_3-PbSe-Bi_2Se_3$  по раз-

**Таблица 1.** Плотность и микротвердость сплавов разреза  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$  по результатам ДТА

Состав сплавов, мол. %		Термические эффекты, К	$H_{\mu}$ , МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$Pb_6Sb_2Bi_6S_{18}$	$Sb_2Se_3$			
100	0.0	950	770	7.41
95	5.0	925.945	775	7.31
90	10	900.930	785	7.20
80	20	820.905	800	7.01
70	30	700.875	800	6.80
60	40	700.845	Не изм.	6.60
50	50	700.790	—	6.38
40	60	700 (эвт)	—	6.27
30	70	700.770	Не изм.	6.23
20	80	700.815	1550	6.10
10	90	730.850	1550	5.97
5	95	820.865	1555	5.91
0.0	100	865	1560	5.85

резам  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$  и  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$ , определение областей существования твердых растворов этих материалов на основе исходных компонентов, выращивание их монокристаллов.

Согласно данным, представленным в работе [23],  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  плавится при 950 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 14.13$ ,  $b = 21.42$ ,  $c = 3.90$  Å, пр. гр.  $Pnmm$ ,  $V = 1205$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Соединение  $Bi_2Se_3$  кристаллизуется в ромбической сингонии типа тетрадимита ( $Bi_2Te_2S$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.134$ ,  $c = 28.546$  Å, пр. гр.  $R\bar{3}m$ . Селенид висмута является полупроводником  $p$ -типа с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ (температура плавления 975 К) [24]. Монокристаллы  $Bi_2Se_3$  имеют слоистую структуру с электропроводностью вдоль слоев 2000 См/см<sup>-1</sup>; термо-ЭДС 100 мкВ/град, удельной теплопроводностью 0.025 ккал/(см с град), микротвердостью 585 МПа и плотностью 7.66 г/см<sup>3</sup> [25, 26].

Соединение  $Sb_2Se_3$  кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.57$ ,  $b = 11.70$ ,  $c = 3.998$  Å [27].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования готовили в запаянных в вакууме кварцевых ампулах сплавлением компонентов изучаемого материала (чистотой не менее 99.99%) с последующим измельчением слитков и горячим вакуумным прессованием порошков при температуре выше температуры рекристаллизации. Образцы многокомпонентных сплавов подвергали отжигу при 550 К в течение 160–300 ч с целью гомогенизации.

Полученные компактные, устойчивые на воздухе и к воздействию органических растворителей сплавы взаимодействовали с концентриро-

ванными минеральными кислотами (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.).

Гомогенизированные сплавы исследованы методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализа, охарактеризованы по микротвердости и плотности.

Для регистрации ДТА на пирометре НТР-73 применяли Pt-Pt/Rh-термопары. Запись кривых нагревания и охлаждения проводили в откачанных до 0.1 Па кварцевых сосудиках Степанова. Эталонном служил прокаленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. РФА осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр). МСА полированных протравленных шлифов проводили с использованием микроскопа МИМ-8. Микротвердость измеряли на микротвердомере HV (100). Плотность сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием, наполнителем служил толуол (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Разрез $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$

Взаимодействия в разрезе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$  исследовали в сплавах, указанных в табл. 1.

На основании полученных результатов физико-химического анализа построена  $T-x$ -диаграмма разреза  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Sb_2Se_3$  (рис. 1). Разрез является квазибинарным сечением квазитройной системы  $Sb_2Se_3-PbSe-Bi_2Se_3$  и относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами на основе обоих исходных компонентов.

Координаты эвтектической точки соответствуют 40 мол. %  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  и температуре  $700 \pm 5$  К.

Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации  $\alpha$ -твердых растворов (на основе

$\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ ) и  $\beta$ -твердых растворов (на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ).

Для определения границ твердых растворов синтезированы сплавы, содержащие 98, 96, 94, 95, 90, 86, 84, 80, 78 мол. % исходных компонентов. Полученные сплавы отжигали при 500–400 К в течение 150 ч, затем закаливали. Граничный состав области гомогенности на основе  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$  при эвтектической температуре составил 30 мол. %, а при комнатной температуре – 20 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Твердый раствор на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при эвтектической температуре отвечает 12 мол. %; это значение снижается с уменьшением температуры, составляя 5 мол. % при 300 К.

По данным ДТА, на термограммах сплавов системы  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  наблюдаются два термических эффекта: один отвечает плавлению, а другой, при 700 К, – эвтектическому равновесию  $\text{ж} \leftrightarrow \alpha(\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}) + \beta(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ .

Результаты РФА и МСА показали, что сплавы разреза  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  являются двухфазными, за исключением областей твердых растворов на основе обоих исходных компонентов.

При измерении микротвердости сплавов системы  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  получены два ряда значений: 770 МПа ( $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ ) и 1560 МПа ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ). В сплавах твердых растворов значения микротвердости несколько выше (800 МПа), чем у чистого  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ , но ниже, чем у  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (1550 МПа). Этот факт подтверждает наличие области растворимости на основе исходных компонентов. Микротвердость и плотность сплавов разреза  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  представлены в табл. 1.

Монокристаллы для структурных и оптических измерений были выращены методом направленной кристаллизации и химических транспортных реакций (ХТР).

Для выращивания монокристаллов  $(\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$  предварительно синтезировали поликристаллические сплавы в количестве 7–10 г, которые потом измельчали и перенесли в ампулу с суженным дном. Ампулу вакуумировали и помещали в двухтемпературную печь с заранее установленным градиентом температуры. Движение ампулы осуществлялось со скоростью 3 мм/ч [28]. Конструкция позволяла устранить помехи, связанные с сотрясением ампулы. В ходе неоднократных опытов уточняли температуру зон печи и скорость движения образца (табл. 2). В результате были получены монокристаллы, пригодные для дальнейших исследований.

В табл. 3 представлены кристаллографические и некоторые физико-химические характеристики твердых растворов  $(\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ .

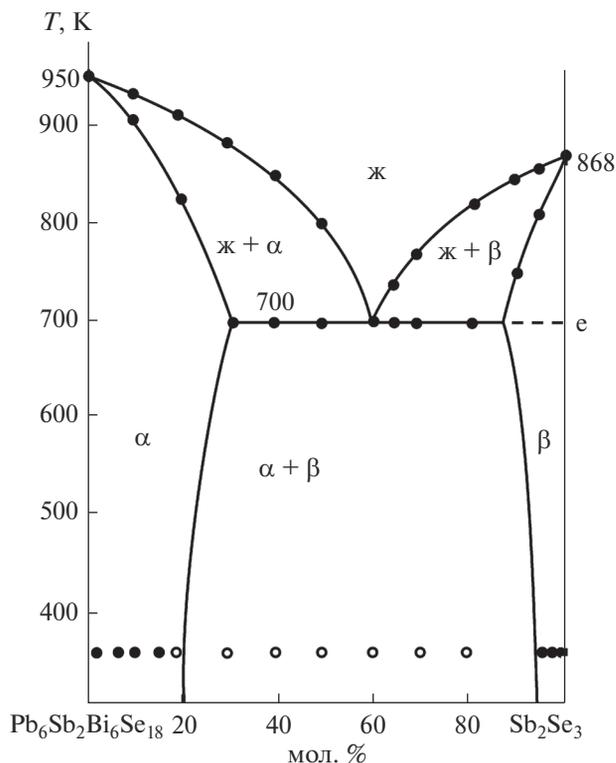


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Современная электронная, космическая и ядерная техника широко использует материалы со свойствами, которыми могут обладать только вещества, полученные осаждением из газовой фазы методом ХТР [23]. Поэтому после уточнения химического взаимодействия между компонентами в системе  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  монокристаллы твердых растворов на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  получали из газовой фазы методом ХТР. Для этого исходные компоненты помещали в кварцевые ампулы длиной 18–20 см, диаметром 1 см, которые вакуумировали до 0.133 Па и запаивали. Затем ампулу помещали в горизонтальную двухсекционную печь. Постоянство температуры поддерживали включением в электрическую схему лабораторных трансформаторов и стабилизаторов напряжения. Измерение температуры проводили с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для выбора оптимального температурного режима было приготовлено двадцать ампул с веществами, которые помещали в печь для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  методом ХТР.

Установлено, что наилучший температурный режим для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  из газовой фазы находится в интервале температур  $T_2(750)$ – $T_1(650)$ , концентрация  $J_2 \sim 5 \text{ мг/см}^3$ , про-

**Таблица 2.** Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов  $(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{1-x}(Sb_2Se_3)_x$  ( $T = 700-800$  К)

Состав монокристаллов	Скорость движения образца в печи, мм/ч	Масса монокристаллов, г	Размер монокристаллов, мм
$(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{0.998}(Sb_2Se_3)_{0.002}$	3.0	7.3	7 × 18
$(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{0.996}(Sb_2Se_3)_{0.004}$	3.0	7.4	7 × 18
$(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{0.994}(Sb_2Se_3)_{0.006}$	3.5	7.4	7 × 20
$(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{0.992}(Sb_2Se_3)_{0.008}$	4.0	7.5	7 × 20
$(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{0.990}(Sb_2Se_3)_{0.010}$	4.0	7.6	7 × 20

**Таблица 3.** Кристаллографические и некоторые физико-химические характеристики твердых растворов  $(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{1-x}(Sb_2Se_3)_x$  (пр. гр.  $Pn\bar{m}$ ,  $Z = 4$ )

Состав, мол. % $Sb_2Se_3$	Параметры решетки, Å			Плотность, г/см <sup>3</sup>		Микротвердость, МПа
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	эксперимент	расчет	
0.0	14.430	21.420	3.090	7.41	7.43	1560
2.0	14.433	21.435	3.094	7.37	7.40	770
4.0	14.439	21.447	3.099	7.33	7.35	775
6.0	14.452	21.486	3.103	7.29	7.31	778
8.0	14.459	21.490	3.107	7.24	7.27	780
10.0	14.472	21.523	3.111	7.20	7.23	785

должительность опыта 70 ч. Транспорт веществ в печи происходит в направлении к более холодной части ампулы. Режим получения монокристаллов на основе  $Sb_2Se_3$  установлен на основании многочисленных опытов.

*Разрез  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$*

Для изучения фазового равновесия в разрезе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$  синтезировали 14 образцов (табл. 4). Сплавы разреза устойчивы к воздействию воздуха и воды, растворяются в минеральных кислотах ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ), не растворяются в органических растворителях.

Диаграмма состояния разреза  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$  приведена на рис. 2. Видно, что разрез является квазибинарным сечением квазитройной системы  $Sb_2Se_3-PbSe-Bi_2Se_3$  и относится к эвтектическому типу.

Ликвидус разреза  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}-Bi_2Se_3$  состоит из ветвей первичной кристаллизации  $\alpha$ - (твердый раствор на основе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$ ) и  $\beta$ - (твердый раствор на основе  $Bi_2Se_3$ ) фаз, пересекающихся при составе 40 мол. %  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  и температуре  $T = 700 \pm 5$  К.

Исследование микроструктуры сплавов показало, что все они двухфазны, за исключением сплавов вблизи исходных компонентов. Растворимость на основе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  при комнатной температуре составляет 12 мол. %  $Bi_2Se_3$ , а на основе  $Bi_2Se_3$  – около 10 мол. %  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$ . Сплавы, состав которых близок к составу исходных компонентов, имеют структуру твердых раство-

ров. По методике [29] определены границы этих твердых растворов.

По данным РФА, в области концентрации 0–12 мол. %  $Bi_2S_3$  наблюдаются только дифракционные линии  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$ , в области 12–90 мол. %  $Bi_2Se_3$  – линии  $\alpha$ -твердых растворов на основе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  и  $\beta$ -твердых растворов на основе  $Bi_2Se_3$ , а в области 90–100 мол. %  $Bi_2Se_3$  на дифрактограммах присутствуют только дифракционные линии  $Bi_2Se_3$ , подтверждающие образование  $\beta$ -твердых растворов на его основе.

При измерении микротвердости в зависимости от состава получены два ряда значений: 770 и 850 МПа, относящихся к  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердым растворам на основе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  и  $Bi_2Se_3$  соответственно. С увеличением содержания второго компонента микротвердость увеличивается (780 МПа), а в гетерогенной области ее значение остается практически постоянным (рис. 3).

Монокристаллы твердых растворов на основе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18}$  и  $Bi_2Se_3$  соответственно получены по методикам [28] и [23].

Изучены некоторые электрофизические свойства выращенных монокристаллов твердых растворов на основе  $Pb_6Sb_2Bi_6Se_{15}$ ,  $Sb_2Se_3$  и  $Bi_2Se_3$  в температурном интервале 300–900 К. Установлено, что все они являются полупроводниками *p*-типа.

Измерены термоэлектрические параметры монокристаллических образцов твердых растворов  $(Pb_6Sb_2Bi_6Se_{18})_{1-x}(Bi_2Se_3)_x$  при комнатной температуре: коэффициент термо-ЭДС ( $\alpha$ ), электропроводность ( $\sigma$ ), теплопроводность общая (*K*)

**Таблица 4.** Плотность и микротвердость сплавов разреза  $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  по результатам ДТА

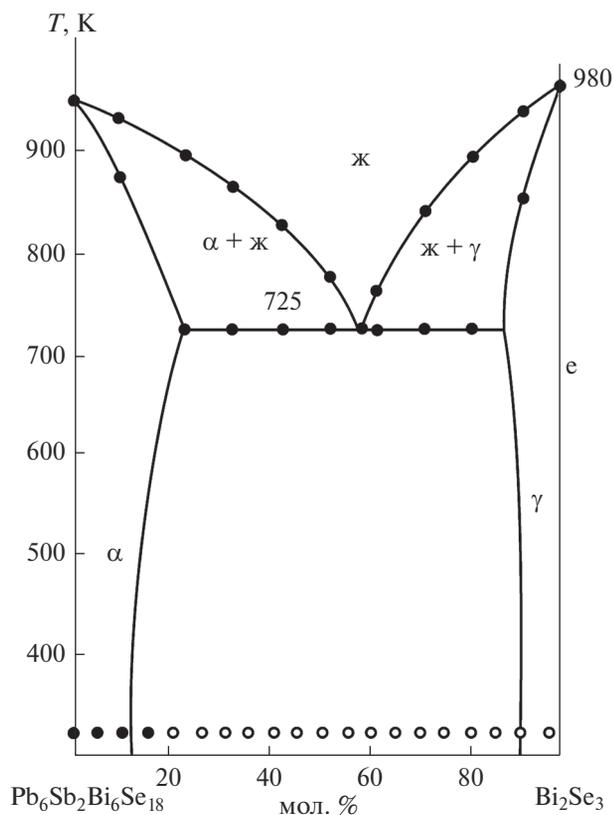
Состав сплавов, мол. %		Термические эффекты, К	$H_\mu$ , МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$			
100	0.0	950	770	7.41
95	5.0	905.940	775	7.42
90	10	845.950	780	7.43
80	20	725.905	780	7.45
70	30	725.870	780	7.47
60	40	725.830	Не изм.	7.49
50	50	725.765	—	7.51
45	55	725 (эвт)	—	7.52
40	60	725.780	—	7.53
30	70	725.860	Не изм.	7.57
20	80	725.905	840	7.62
10	90	825.945	840	7.64
5	95	900.965	845	7.65
0.0	100	980	850	7.66

и решеточная ( $K_p$ ), коэффициент термоэлектрической эффективности ( $Z$ ) (табл. 5).

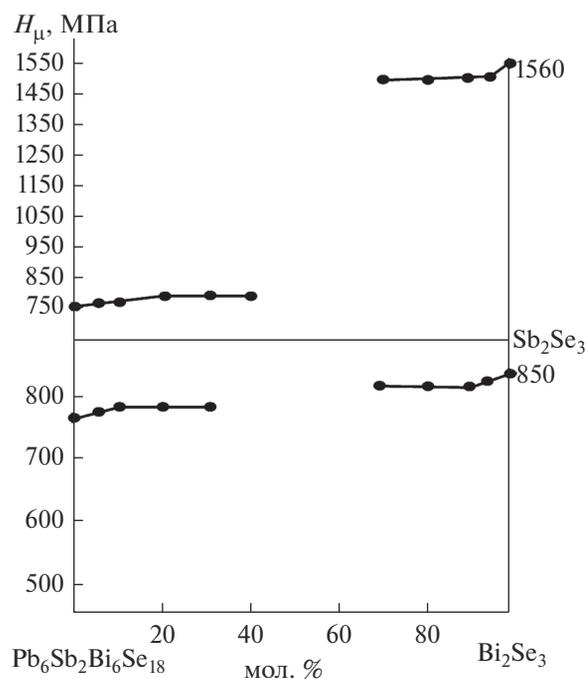
Как видно из представленных данных, при увеличении содержания  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в твердых растворах увеличивается термоэлектрическая эффективность, которая при  $x = 0.10$  и комнатной температуре имеет максимальное значение  $Z = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами физико-химического анализа в широком интервале концентраций исследованы разрезы  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , построены их  $T-x$  диаграммы состояния. Установлено, что эти разрезы являются квазибинарными сечениями квазитройной системы  $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки в разрезах  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  соот-



**Рис. 2.** Диаграмма состояния разреза  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .



**Рис. 3.** Изменение микротвердости в зависимости от содержания  $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

**Таблица 5.** Термоэлектрические свойства твердых растворов  $(\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$  при 300 К

$x$	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$K \times 10^3$ , Вт/(См К)	$K_p \times 10^3$ , Вт/(См К)	$Z \times 10^3$ , $\text{K}^{-1}$
0.02	-240	323	10.7	9.2	1.7
0.04	-245	325	10.3	8.8	1.9
0.06	-295	225	11.1	9.9	2.0
0.08	-273	440	13.3	11.4	2.5
0.10	-215	1030	15.4	10.1	3.0

ветствуют 60 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $T = 700$  К) и 60 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $T = 725$  К) соответственно. На основе исходных компонентов в обоих разрезах установлено образование твердых растворов.

Методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы твердых растворов на основе  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18}$ , методом ХТР получены монокристаллы твердых растворов на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Изучены некоторые электрофизические свойства выращенных монокристаллов твердых растворов на основе исходных компонентов в температурном интервале 300–900 К. Установлено, что все они являются полупроводниками  $p$ -типа. Измерены термоэлектрические свойства монокристаллических образцов твердых растворов  $(\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{18})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$  при комнатной температуре и показано, что термоэлектрическая эффективность при  $x = 0.10$  имеет максимальное значение  $Z = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 300 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 3. С. 360.
2. Сушкова Т.П., Семенова Г.В., Стрычина Е.В. // Вестн. ВГУ. 2004. № 1. С. 94.
3. Вольхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. // Неорган. материалы. 2006. Т. 72. № 6. С. 662.
4. Вольхов А.А., Яшина Л.В., Тамм М.Е., Рыженков А.В. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1042.
5. Konatridis M.G. // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 4. P. 361.
6. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications. N.Y.: Wiley, 2014.
7. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 289.
8. Kurbanova R.L., Mamedov A.N., Alidzhanov A.M., Agdamskaya S.G. // Inorg. Mater. 2002. № 7. P. 792.
9. Асадов С.А., Мамедов А.Н., Кулиева С.А. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 942.
10. Анатыхуч Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев: Наук. думка, 1940.
11. Иванова Л.Д., Коржуев М.А., Петрова Л.И. // Сб. докл. IX Межгос. семинара. СПб., 2004. С. 422.
12. Shelimova L.E., Konstantinov P.P., Karpinsky O.G. et al. // J. Alloys Compd. 2001. V. 329. № 1–2. P. 50.
13. Caillat T., Huang C.K., Fieuriel J.-P. et al. // Proc XIX Int. Conf. Thermoelectr. Cardiff: IEEE. 2000. P. 151.
14. Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 6. P. 3207.
15. Kuznetsova L.A., Kuznetsov V.L., Rowe D.M. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 86. № 8. P. 1269. doi 10.1016/S0022-3697(99)00423-0
16. Kuznetsov V.L., Kuznetsova L.A., Rowe D.M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 87. № 5. P. 700.
17. Menshchikova T.V., Ereemeev S.V., Chulkov E.V. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 267. P. 1.
18. Caputo M., Panighel M., Lisi S. et al. // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 3409.
19. Papagno M., Ereemeev S.V., Fujii J. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 3518.
20. Lamuta C., Campi D., Cupolillo A. et al. // Scripta Mater. 2016. V. 121. P. 50.
21. Viti L., Coquillat D., Politano A. et al. // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 80.
22. Tulina N.A., Borisenko I.Yu., Shnytko I.M. et al. // Phys. Lett. 2012. V. 376 A. № 45. P. 3398.
23. Gurbanov G.R., Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B., Mamedov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1659. doi 10.1134/S0036023617120099 [Гурбанов Г.Р., Мамедов Ш.Г., Адыгезалова М.Б., Мамедов А.Н.] // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1656.]
24. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Перенкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975.
25. Гольцман Б.М., Кудников В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972.
26. Садыгов Ф.М., Оруджева Г.Б., Исмаилов З.И., Джафарова Е.К. // Тез. Докл. VIII Всерос. научн. конф. по химии с междунар. участием молодых ученых. СПб., 2014. С. 65.
27. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Скуднова Л.В. // Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975.
28. Gurbanov G.R., Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B., Mamedov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. P. 1525. doi 10.1134/S0036023617110080 [Гурбанов Г.Р., Мамедов Ш.Г., Адыгезалова М.Б.] // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1528.]
29. Mamedov Sh.G., Bakhtiyarli I.B., Gurbanov G.R. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1187. doi 10.1134/S003602361609014X [Мамедов Ш.Г., Бахтиярлы И.Б., Гурбанов Г.Г.] // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1240.]