

UOT:546(65,86,23)

## Tb-Sb-Se SİSTEMİNİN $Sb_2Se_3$ - $Tb_2Se_3$ KƏSİYİ ÜZRƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

F.M.SADIQOV, Z.İ.İSMAYILOV, G.T.QƏNBƏROVA  
*Bakı Dövlət Universiteti*  
*zakir-51@mail.ru*

*Tb-Sb-Se üçlü sistemi  $Sb_2Se_3$ - $Tb_2Se_3$  kəsiyi üzrə tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki,  $Sb_2Se_3$ - $Tb_2Se_3$  sistemi Tb-Sb-Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə  $TbSbSe_3$  tərkibli bir inkonqruent əriyən birləşmə və  $Sb_2Se_3$  əsasında 5 mol %-ə qədər bərk məhlul sahəsi aşkar edilmişdir. Birləşmənin rombik sinqoniyada kristallaşdığı və qəfəs parametrlərinin:  $a=12,31$ ;  $b=20,38$ ;  $c=4,048$  Å olduğu təyin edilmişdir.*

*( $Sb_2Se_3$ )<sub>1-x</sub>( $Tb_2Se_3$ )<sub>x</sub> ( $x = 0,0; 0,005; 0,02$ ) tərkibli nümunələrinin elektrofiziki xassələri 300-800K intervalında tədqiq edilmiş və nümunələrin “n” tip yarımkəçirici xassəyə malik olduğu aşkar edilmişdir.*

**Acar sözlər:** inkonqruent, evtektika, faza diaqramı, bərk məhlul.

$V^b$  qrup elementləri və nadir torpaq metallarının xalkogenidləri və onların əsasında alınan termoelektrik və optiki xassələri materiallar mikroelektronika üçün tətbiqi əhəmiyyətlidir [1-3]. Belə materialların sintez şəraitinin optimallaşdırılması metodlarının işlənməsi üçün uyğun sistemlərdə fazatarazlığının tədqiqi vacib şərtlərdəndir.

Tb-Sb-Se üçlü sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsiri öyrənmək üçün  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  kəsiyi tədqiq edilmişdir. Ərintilər liqaturdan və bəzi hallarda elementlərdən sintez edilməklə hazırlanmışdır.

Sistemin ərintiləri 900-1150K temperaturda 6-8 saat müddətində [4,5] göstərilmiş metodla sintez edilmişdir.

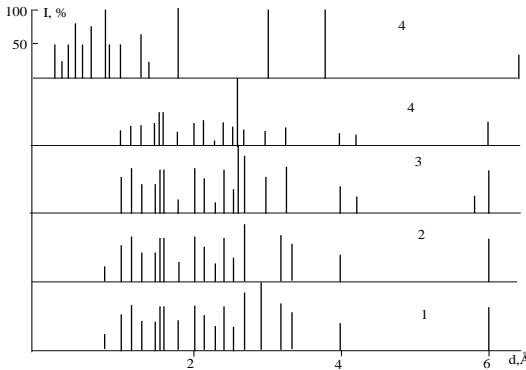
Ərintilərdə homogenləşməyə nail olmaq üçün sintezdən sonra onlar solidus temperaturundan 50-100K aşağı temperaturda 350 saat ərzində dəmlənməyə uğradılmışdır. Tarazlıq halının yaranmasına mikroquruluş analizi vasitəsilə nəzarət edilmişdir. Sistemin ərintiləri otaq temperaturunda suya, havaya üzvi həlledicilərə (aseton, toluol, benzol) qarşı davamlı olub duru mineral turşular ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) onları parçalayır.

DTA-nın nəticələrinin (cədvəl 1) analizi göstərdi ki, qeydə alınmış bütün termiki effektlər dönəndirlər. DTA nəticələrinə əsasən  $Sb_2Se_3$ - $Tb_2Se_3$  siste-

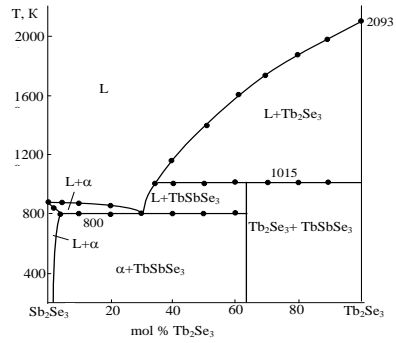
mində  $TbSbSe_3$  tərkibli birləşmənin mövcud olduğu müəyyənənmişdir. MQA-nın nəticələri göstərdi ki, sistemin 0÷3 və 50,0 mol%  $Tb_2Se_3$  tərkibli nümunələr bir fazalı, digərləri isə ikifazlı olub, mexaniki qarışıqdan ibarətdir.  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  sistemi ərintilərinin mikrobərkliyinin ölçülməsi göstərdi ki, onlarda üç qrup qiymətlər alınmışdır: 1565÷1620 MPa qiymətləri  $Sb_2Se_3$  əsasında  $\alpha$  -bərk məhlullar sahəsinə, 2120 MPa  $TbSbSe_3$  birləşməsinə, 320MPa isə  $Tb_2Se_3$  birləşməsinə müvafiqdir.

Ərintilərdə RFA aparılmışdır. RFA nəticələri  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  kəsiyinin müxtəlif ərintilərinin faza tərkibini təyin etməyə imkan vermişdir. Şəkil 1a-da 30,50, 70,2 mol%  $Tb_2Se_3$  tərkibli nümunələrin və ilkin komponentlərin ştrixdiaqramları verilmişdir.

Rentgenoqrafik tədqiqatın hərtərəfli analizi  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  kəsiyində  $TbSbSe_3$  tərkibli birləşmə əmələ gəldiyini göstərir. Ştrixdiaqramlardan görüldüyü kimi 50 mol%  $Tb_2Se_3$  tərkibli nümunənin difraksiya xətləri  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  sistemin başlanğıc komponentlərinin difraksiya xətlərindən fərqlənir.



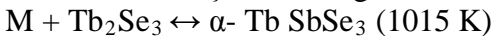
Şək. 1.  $Sb_2Se_3$  -  $Tb_2Se_3$  sisteminin ştrixdiaqramı. 1-  $Sb_2Se_3$ ; 2-30; 3-50; 4-70%  $Tb_2Se_3$ ; 5-  $Tb_2Se_3$



Şək. 2.  $Sb_2Se_3$  - sisteminin hal diaqramı

Alınan nəticələrə əsasən  $TbSbSe_5$  birləşməsinin kristal qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmə rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri:  $a=12,3$ ;  $b=20,387$ ;  $c=4,048$  A elementar qəfəs həcmi isə  $V=1263,72A^3$ .

Bir-birini təsdiqləyən DTA, MQA, sıxlıq və mikrobərkliyin təyini nəticələrinə əsaslanaraq  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil 16).  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  sisteminin hal diaqramı kvazibinar olub evtektik tiplidir, sistemdə komponentlərin 1:1 nisbətində peritektik reaksiya ilə  $TbSbSe_5$  tərkibli birləşmə əmələ gəlir:



$Tb$  - $Sb$ - $Se_5$  birləşməsi ilə  $Sb_2Se_3$  əsasında  $\alpha$ -bərk məhlul arasında 35 mol%  $Tb_2Se_3$  tərkibdə 800K-də əriyən evtektika kristallaşır.

Beləliklə,  $Sb_2Se_3$ -  $Tb_2Se_3$  sisteminin hal diaqramı qurulmuş, orada inkonqruent əriyən  $Tb$  - $Sb$ - $Se_5$  tərkibli birləşmənin və  $Sb_2Se_3$  əsasında 5

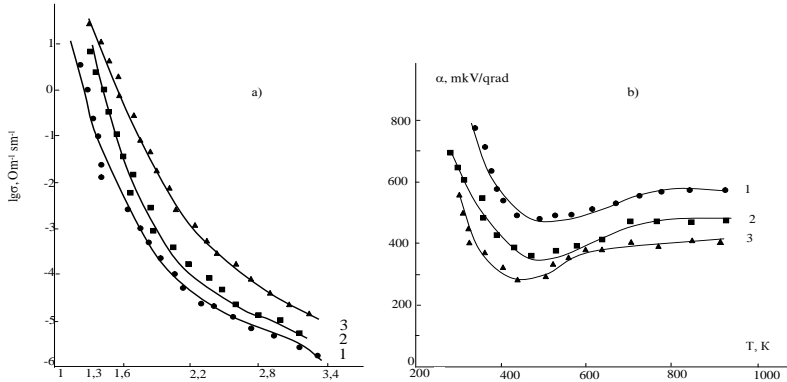
mol%  $Tb_2Se_3$  bərk məhlul sahəsinin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir.

Nümunələrin elektro-fiziki xassələrini tədqiq etmək üçün onlar yenidən sintez edilmiş və termiki işləmədən sonra xüsusi formaya salınaraq kompensasiya metodu ilə tədqiq edilmişdir [5].

Şəkil 3(a)-da  $(Sb_2Se_3)_{1-x}(Tb_2Se_3)_x$  bərk məhlul nümunələrinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı göstərilmişdir. Göründüyü kimi  $lg\sigma \sim f(10/T, K)$  ayrılması yarımkeçirici təbiətlidir. Elektrikkeçirmənin temperaturdan asılılıq qrafikindən istifadə edərək məxsusi sahədən  $Sb_2Se_3$  və onun əsasında 1,0 və 3,0 mol.%  $Tb_2Se_3$  tərkibli nümunələr üçün qadağan olunmuş zolağın eni hesablanmışdır.  $\Delta E_t$ -nin qiyməti  $Sb_2Se_3$  birləşməsi üçün nisbətən böyük olduğu halda (1,22eV) tərkibdən asılı olaraq bərk məhlul ərintilərində azalır və 2 mol%  $Tb_2Se_3$  tərkibli nümunə üçün  $\Delta E_t=0,98$  eV qiymətinə malik olur. Belə azalma bərk məhlul ərintilərindəki kimyəvi əlaqənin və kristal qəfəsin parametrlərinin dəyişməsi ilə əlaqələndirilə bilər.

Elektrikkeçirmənin temperaturdan asılı olaraq artması  $\sim T \leq 600K$  temperatur intervalında nisbətən az, sonra çox dəyişir.  $\sigma \sim f(T)$  asılılıq qrafikini iki hissəyə bölmək olar:  $\sim T \leq 600K$  aşqar keçiricilik sahəsi,  $\sim T \geq 600K$  məxsusi keçiricilik xassəsi. Məxsusi keçiricilik  $Sb_2Se_3$  birləşməsində  $\sim 660K$  temperaturdan başladığı halda 0,1 və 0,3 mol.%  $Tb_2Se_3$  tərkibli nümunələrdə uyğun olaraq 620,610K temperaturlardan başlayır. Göründüyü kimi  $Sb_2Se_3$  birləşməsində  $Tb_2Se_3$ -nin miqdarı artdıqca məxsusi keçiriciliyə keçid temperaturu aşağı temperaturalara doğru sürüşür.

300-850K temperatur intervalında  $Sb_2Se_3$  birləşməsi və onun əsasında alınan bərk məhlul nümunələrinin termo e.h.q. əmsalının temperatur asılılığı şəkil 3(b)-də verilmişdir. Göründüyü kimi, termo-e.h.q. əmsalının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi mürəkkəb xarakter daşıyır.



**Şək. 3.**  $Sb_2Se_3$  birləşməsi və  $(Sb_2Se_3)_{1-x}(Tb_2Se_3)_x$  bərk məhlul ərintilərinin xüsusi elektrikkeçiriciliyinin (a) və termo- ehq əmsalının (b) temperatur asılılığı. 1-  $Sb_2Se_3$ ; 2-  $(Sb_2Se_3)_{0,995}(Tb_2Se_3)_{0,005}$ ; 3-  $(Sb_2Se_3)_{0,98}(Tb_2Se_3)_{0,02}$ .

Termo-e.h.q. və Holl əmsalının işarəsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, həm  $Sb_2Se_3$  birləşməsi, həm də onun əsasında alınmış bərk məhlullar “n” tip keçiriciliyə malikdirlər.  $Sb_2Se_3$  əsasında alınmış nümunələr enerji çeviri-

çilərinin hazırlanmasında termoelementin mənfə qolu kimi istifadə edilə bilər.

Cədvəl 1

**Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>- Tb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kəsiyi nümunələrinin termiki qızma effektləri, mikrobərkliyi və sıxlığı**

Tərkib, mol%		Termiki qızma effektləri	Mikrobərklik, MPa			Sıxlıq, q/cm <sup>3</sup>
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>		Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> p=0,2H	TbSbSe <sub>3</sub> p=0,2H	Tb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> p=0,2H	
100	-	863	1560	-	-	5,84
99,5	0,5	850,860	1568	-	-	5,84
98	2	830,860	1585	-	-	5,84
97	3	820,860	1615	-	-	5,85
95	5	800,860	1612	-	-	5,88
90	10	800,845	1615	-	-	5,90
80	20	800,840	1615	-	-	5,91
70	30	800,820	ölçülm.	ölçülm.	ölçülm.	5,95
65	35	800	Evték	Evték	Evték	6,04
60	40	800,845,1070	ölçülm.	ölçülm.	ölçülm.	6,12
50	50	1015,1400	-	2320	-	6,16
40	60	1015,1510	-	2320	-	6,21
30	70	1015,1650	-	2321	ölçülm	6,38
20	80	1015,1650	-	ölçülm.	3260	6,46
10	90	1015,1860	-	-	3260	6,48
-	100	2193	-	-	3260	7,4

**ƏDƏBİYYAT**

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порицкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975, 220 с.
2. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: Наука, 2002, 376 с.
3. Sadıqov F.M., İsmayilov Z.İ., Yusifov Y.Ə., Babanlı M.B., İlyaslı T.M. Patent Az. I20100089 Bismut telluridi əsasında termoelektrik material.
4. Мамедова С.Г., Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Исмаилов З.И. Т-х-у диаграмма системы Се-Bi-Te//ЖНХ, 2009, т.54, №2, с.364-367.
5. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974, 320 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Tb-Sb-Se СИСТЕМЫ ПО РАЗРЕЗУ Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>- Tb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

**Ф.М.САДЫГОВ, З.И.ИСМАИЛОВ, К.Т.ГАНБАРОВА**

**РЕЗЮМЕ**

Была исследована тройная система Tb-Sb-Se по сечению Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Tb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и построена его диаграмма состояния. Определено, что разрез Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Tb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> является квазибинарным сечением тройной системы Tb-Sb-Se. В системе обнаружено одно incongruently плавящееся соединение TbSbSe<sub>3</sub> и твердый раствор на основе Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> протяженности до 5 мол% Tb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Установлено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки:  $a=12,31$ ;  $b=20,38$ ;  $c=4,048$  Å.

Электрофизические свойства образцов твердых растворов (Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Tb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) (где  $x = 0,0; 0,005; 0,02$ ) были измерены в интервале температур 300-800K и установлены полупроводниковые свойства их с "n" тип проводимости.

**Ключевые слова:** инконгурэнт, эвтектика, диаграмма состояния, твердый раствор.

**PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF Tb-Sb-Se SYSTEM  
IN THE SECTION  $Sb_2Se_3$ - $Tb_2Se_3$**

**F.M.SADIGOV, Z.I.ISMAYILOV, G.T.GANBAROVA**

**SUMMARY**

Tb-Sb-Se triple system was investigated by  $Sb_2Se_3$ - $Tb_2Se_3$  cross-section and its diagram has been established. It was determined that the Tb-Sb-Se system is a  $Sb_2Se_3$ - $Tb_2Se_3$  quasi-binar cross-section triple system. Diamond, and lattice parameters of the combination crystallize in the orthorhombic syngony:  $a = 12.31$ ,  $b = 20.38$ ,  $c = 4.048$  Å. Electrophysical properties of the samples of  $(Sb_2Se_3)_{1-x}(Tb_2Se_3)_x$  ( $x = 0.15$ ; with 0.2 content) solid solutions have been studied at 300-800 K and “n” type semiconductor propopties have been found.

**Key words:** Incongruent, eutectics, phaze diagram, solid solution.

*Redaksiyaya daxil oldu: 02.03.2012-ci il*

*Çapa imzalandı: 31.05.2012-ci il*