

**Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SbSeI-Se SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI****S.S.MUSAYEVA, Z.S.ƏLİYEV, K.D.RƏSULOVA, M.B.BABANLI***Bakı Dövlət Universiteti**babanly\_mb@rambler.ru*

*Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SbSeI-Se sistemində faza tarazlıqları DTA və RFA üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Sistemin T-x-y diaqramının SbSeI-[SbSe<sub>2</sub>] daxili politermik kəsiyi və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, SbI<sub>3</sub>-SbSeI-Se sistemi nonvariant evtektik tarazlığa malik üçlü sistemlər tipinə aiddir. Likvidus səthi Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SbSeI və elementar selenin ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Üçlü evtektik nöqtə və elementar selenin ilkin kristallaşma sahəsi sistemin selenlə zəngin hissəsində cırılmışdır.*

A<sup>V</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VII</sup> tipli birləşmələr və onlar əsasında fazalar seqnetoelektrik, fotoelektrik, termoelektrik və yarımkəçirici xassələrə malikdirlər və müasir mikroelektronikanın müxtəlif sahələrində tətbiq olunurlar [1-4].

Sb-Se-I üçlü sistemi müxtəlif politermik kəsiklər üzrə [5-9] işlərində öyrənilmişdir. Bu işlərin bir çoxunda [5-7] SbI<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kvazibinar kəsiyinin tədqiqinin nəticələri verilir. [5] işinə görə bu sistemdə 721 K-də konqruent əriyən SbSeI üçlü birləşməsi əmələ gəlir. Bu birləşmə Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ilə ~69 mol % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tərkibdə və 703 K-də, SbI<sub>3</sub> ilə ~3 mol % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tərkibdə və 428 K-də evtektik tarazlıqda olur. [6] işində isə SbSeI üçlü birləşməsinin 725 K-də konqruent əridiyi göstərilir. SbSeI-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> evtektikasının koordinatları 58 mol % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> və 718 K temperatura uyğundur, SbSeI-SbI<sub>3</sub> evtektikası isə praktiki olaraq SbI<sub>3</sub> yaxınlığında cırılmışdır (443 K). [7]-də isə SbSeI birləşməsinin 675 K-də konqruent əridiyi göstərilir. SbSeI və Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> arasındakı evtektika 65 mol % Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tərkibində və 648 K-də kristallaşır, SbSeI-SbI<sub>3</sub> evtektikası isə SbI<sub>3</sub> yaxınlığında cırılmışdır.

SbSeI birləşməsi qəfəs parametrləri  $a=8,74\pm 0,04$ ;  $b=14\pm 0,02$ ;  $c=10,47\pm 0,094$  Å [6] və ya  $a=8,65$ ;  $b=4,12$ ;  $c=10,38$  Å [8] olan SbSI tipli (Pnma) rombik qəfəsdə kristallaşır.

[9]-da Sb-Se-I sisteminin SbI<sub>3</sub>-Se və SbSeI-Se politermik kəsikləri verilir. Göstərilir ki, SbI<sub>3</sub>-Se sistemi kvazibinardır və sadə evtektik tipli hal diaqramı əmələ gətirir. Evtektika nöqtəsi 62 at. % Se tərkibə və 422 K temperatura malikdir. SbSeI-Se sistemində kvazibinar olub, sadə evtektik tipə aiddir. Evtektika 74 at. % Se tərkibdə 428 K temperaturda əriyir.

Sb-Se-I üçlü sistemində faza tarazlıqları zəif öyrənildiyindən və bəzi nəticələr ziddiyətli olduğundan biz bu sistemi daha ətraflı tədqiq etdik.

Sb-Se-I sistemi konqruent trianqulyasiya edilmiş, [II]-də isə EHQ metodu ilə SbSeI birləşməsinin termodinamik xassələri öyrənilmişdir.

Təqdim edilən işdə sistemin Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SbSeI-Se qatılıq sahəsində faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir.

### Təcrübi hissə

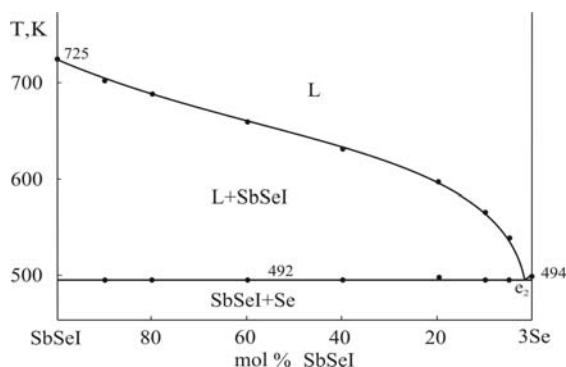
$Sb_2Se_3$  və  $SbSeI$  binar birləşmələri yüksək təmizlik dərəcəsinə malik elementar komponentlərin havasızlaşdırılmış ( $\sim 10^{-2}$  Pa) kvarts ampulada birgə əridilməsi ilə sintez olunmuşdur.  $Sb_2Se_3$  birləşməsinin sintezi 900 K-də birzonalı sobada aparılmışdır. Elementar yodun yüksək buxar təzyiqinə malik olmasını [12] nəzərə alaraq  $SbSeI$  birləşməsi ikizonalı maili sobada sintez edilmişdir. Sintezi zamanı aşağı "isti" zonanın temperaturu 700 K, yuxarı "soyuq" zonanın temperaturu isə 370 K olmuşdur. Sintezi edilmiş birləşmələrin fərdiliyi DTA və RFA metodları ilə təsdiq edilmişdir.

$Sb_2Se_3$ - $SbSeI$ - $Se$  sistemində faza tarazlıqlarının tam mənzərəsini almaq üçün kənar  $SbSeI$ - $Se$  sistemi və  $SbSeI$ - $[SbSe_2]$  daxili politermik kəsiyi ( $SbSe_2$  – kənar  $Sb_2Se_3$ - $Se$  sisteminin heterogen nümunəsidir) üzrə və qatılıq üçbucağı daxilində bir sıra digər nümunələr sintezi və tədqiq edilmişdir. Bu nümunələr  $Sb_2Se_3$ ,  $SbSeI$  və elementar selenin müxtəlif nisbətlərinin havasızlaşdırılmış kvarts ampulalarda birgə əridilməsi yolu ilə sintezi edilmişdir. Sintezi edilmiş nümunələr 400 K-də 800 saat müddətində termiki emal olunmuşdur. Tədqiqatlar DTA (HTP-70 pirometri, xromel-alümel termocütləri) və RFA (ДРОН-2.0 rentgen difraktometri,  $CuK_{\alpha}$ -şüalanma) metodları ilə aparılmışdır.

### Nəticələr və onların müzakirəsi

Tarazlıq halına gətirilmiş nümunələrin DTA və RFA nəticələri  $Sb_2Se_3$ - $SbSeI$ - $Se$  sistemində faza tarazlıqlarının dəqiq mənzərəsini almağa imkan vermişdir. RFA nəticələrinə görə subsolidusda bu tabeli üçbucağın bütün nümunələri ilkin fazaların üçfazlı qarışığından ibarətdir.

**$SbSeI$ - $Se$  sistemi** kvazibinar olub, sadə evtektik tipli hal diaqramı əmələ gətirir.  $SbSeI+Se$  evtektik qarışığı  $\sim 98$  mol %  $3Se$  tərkibdə və 492 K temperaturda kristallaşır (şəkl.1)



Şəkil 1.  $SbSeI$ - $Se$  sisteminin hal diaqramı.

$SbSeI$ - $Se$  sistemi və  $SbSeI$ - $[SbSe_2]$  üçbucağı daxilində müxtəlif nümunələri  $Sb_2Se_3$ - $SbSeI$  [6] sistemləri üzrə ədəbiyyat məlumatları ilə ümumiləşdirməklə  $Sb_2Se_3$ - $SbSeI$ - $Se$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur.

**Sisteminin likvidus səthi** (şəkl.2)  $Sb_2Se_3$ ,  $SbSeI$  və elementar selenin ilkin kristallaşma sahələrindən ibarətdir. Bu sahələr bir-biri ilə aşağıdakı evtektik ayrılmla sərhədlənirlər:

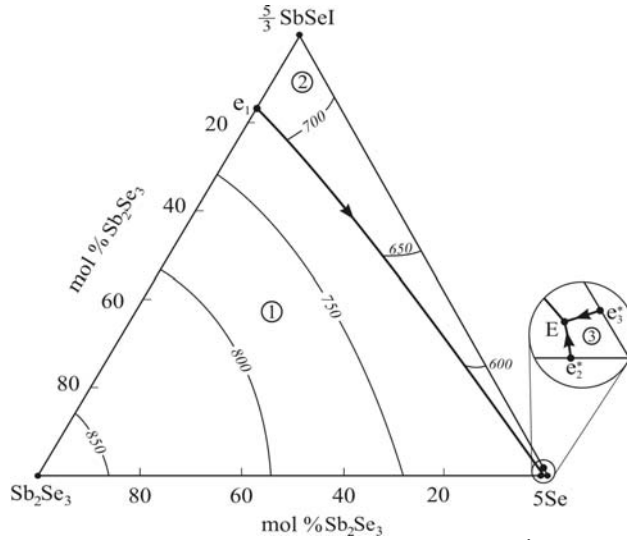


Sistemdə  $Sb_2Se_3$ -ün likvidus səthi çox böyük sahə tutur, elementar selenin ilkin kristallaşma sahəsi isə sistemin elementar selenlə zəngin hissəsində cırlaşmışdır.

Sistemdə ərintilərin kristallaşması

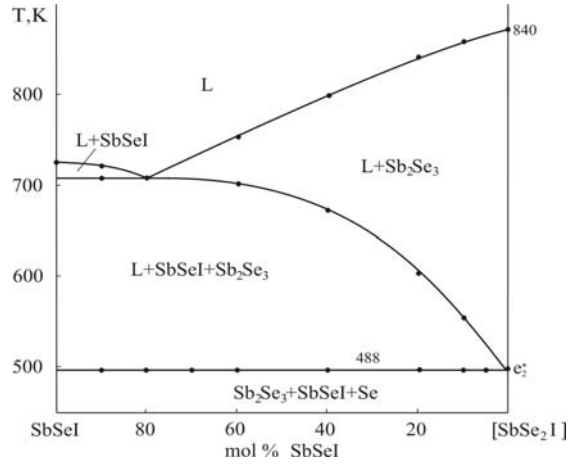


nonvariant evtektik reaksiyası ilə başa çatır. Üçlü evtektik nöqtə elementar selen yaxınlığında cırlaşmışdır.



Şəkil 2.  $Sb_2Se_3$ - $SbSeI$ - $Se$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1-  $Sb_2Se_3$ ; 2-  $SbSeI$ ; 3-  $Se$ .

**$SbSeI$ - $[SbSe_2]$  politermik kəsiyi** (şək. 3) sistemdə ilkin kristallaşma sahələrini, monovariant tarazlıq ayrılığının gedişini və sublikvidus sahəsində faza tarazlığını əyani şəkildə əks etdirir. Sistemdə geniş qatılıq sahəsində (0-80 mol %)  $Sb_2Se_3$  birləşməsi ilkin kristallaşır.  $SbSeI$  birləşməsinin ilkin kristallaşması isə 80-100 mol % qatılıq intervalında baş verir. Hər iki birləşmənin ilkin kristallaşmasından sonra sistemdə onların birgə kristallaşması başlayır və bu proses  $\sim 705$ - $488$  K temperatur intervalında davam edir.  $488$  K-də müşahidə olunan üfüqi xətt (4) nonvariant evtektik tarazlığına uyğun gəlir.



Şəkil 3.  $Sb_2Se_3$ - $SbSeI$ - $Se$  sisteminin faza diaqramının  $SbSeI$ - $[SbSe_2]$  politermik kəsiyi.

## ӘДӘБИҢҢАТ

1. Babanly M.B., Tedenac J.C., Aliev Z.S., Balitsky D.M. Phase equilibria and thermodynamic properties of the system Bi-Te-I // *J. Alloys and Compounds*, 2009, v. 481, p. 349-353.
2. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Спектры поглощения кристаллов SbSeI и BiSeI // *Неорг. материалы*, 2004, т.40, №1, с.21-24.
3. Соболев В. Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Диэлектрическая проницаемость BiSeI // *Неорг. Материалы*, 2004, т.40, №2, с.172-173.
4. Баранов А.В., Обухов В.И., Шурыгин Б.Д. // *Материалы в микроэлектронике*, Новгород: Новгород.ГУ, 2002, с.60.
5. Белоцкий Д.П., Лапшин В.Ф., Бойчук Р.Ф., Новальковский Н.П. Система  $Sb_2Se_3-SbI_3$ . // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1972, т. 8, №3, с. 572-574.
6. Долгих В.А., Поповкин Б.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Фазовая Р-Т-х диаграмма системы  $Sb_2Se_3-SbI_3$  // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1973, т. 9, №6, с. 919-922.
7. Родионов Ю.И., Клокман В.В., Мякишев К.Г. Растворимость полупроводниковых  $A^{VI}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  и  $A^{VI}B^{VI}$  соединений в расплавах галогенидов. // *Ж. Неорг. химии*, 1972, т.17, №3, с. 846-849.
8. Fenner J., Rabenau A., Trageser G. Solid-state chemistry of thio-, seleno- and tellurohalides of representative and transition elements // *Adv. Inorg. and Radiochemistry*, New York. Acad.Press, 1980, v.23, p.329-416.
9. Червенок Г.И., Нийгер Ф.В., Белоцкий Д.П., Новальковский Н.П. Система Sb-Se-I // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1977, т. 13, №6, с. 989-991.
10. Мусаева С.С., Алиев З.С., Ахмедов Ф.И., Бабанлы М.Б. Квазибинарные разрезы и конгруэнтная триангуляция системы Sb-Se-I // *AzTu, Elmi Əsərləri, Fundamental elmlər*, 2009, №4, с. 8(32), s.103-106.
11. Бабанлы М.Б., Мусаева С.С., Алиев З.С. Термодинамическое исследование халькогенидов сурьмы методом ЭДС // *AzTu, Elmi Əsərlər, Fundamental Elmlər*, 2007, №4, с. 6, с.85-89.
12. Data base of thermal constants of substances. Digital version, Ed.: V.S.Yungman, 2006, <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Sb_2Se_3-SbSeI-Se$

С.С.МУСАЕВА, З.С.АЛИЕВ, К.Д.РАСУЛОВА, М.Б.БАБАНЛЫ

### РЕЗЮМЕ

Методами ДТА и РФА изучены фазовые равновесия в системе  $Sb_2Se_3-SbSeI-Se$ . Построены фазовая диаграмма внутреннего сечения  $SbSeI-[SbSe_2]$  и проекция поверхности ликвидуса. Показано, что система  $SbI_3-SbSeI-Se$  относится к эвтектическому типу с тройной эвтектикой. Поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации  $Sb_2Se_3$ ,  $SbSeI$  и элементарного теллура. Тройная эвтектическая точка и поле первичной кристаллизации элементарного селена вырождены в области, богатой селеном.

## PHASE EQUILIBRIA IN THE $Sb_2Se_3-SbSeI-Se$ SYSTEM

S.S.MUSAYEVA, Z.S.ALIYEV, K.D.RASULOVA, M.B.BABANLY

### SUMMARY

The  $Sb_2Se_3-SbSeI-Se$  system was investigated by using the DTA and XRD methods. Phase diagrams of the polythermal  $SbSeI-[SbSe_2]$  sections and projection of liquidus surface of  $Sb_2Se_3-SbSeI-Se$  system were constructed. It was established that phase diagram of the  $Sb_2Se_3-SbSeI-Se$  system belongs to the non-variant eutectic type. The projection of the liquidus surface consists of primary crystallization area of elementary selenium,  $Sb_2Se_3$  and  $SbSeI$ . Ternary eutectic point and primary crystallization area of elementary selenium degenerate in the selenium rich region of the system.