

KİMYA

Ce-Sb-Se SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI YENİ
FAZALARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİF.M.SADIQOV, Z.İ.İSMAYILOV, T.M.İLYASLI,
S.H.MƏMMƏDOVA, Ş.Ş.ŞIXƏLİBƏYLİ*Bakı Dövlət Universiteti*
ismayilov51@mail.ru

Ce-Sb-Se üçlü sistemi Sb_2Se_3 -CeSe kəsiyi üzrə tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Sistemdə $Ce_2Sb_2Se_5$ tərkibli bir inkonqruent əriyən birləşmə və Sb_2Se_3 əsasında 3mol% bərk məhlul sahəsi aşkar edilmişdir.

$(Sb_2Se_3)_{1-x}(CeSe)_x$ $x=0,1;0,3$ tərkibli nümunələrin elektro-fiziki xassələri 300-800K intervalında tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, nümunələr "n" tip yarımkeçirici xassəyə malikdirlər.

Nadir torpaq elementləri NTE və Vb qrup elementlərinin xakogenidləri texnikada fətohəssas və termoelektrik xassəyə malik materiallar kimi özünə geniş tətbiq sahəsi tapmışdır [1-5]. Bu sahədə yeni materialların axtarışını davam etdirmək və daha effektiv termoelektrik material tapmaq məqsədilə serium elementinin Ce-Sb-Se üçlü sistemində faza əmələgətirməsi öyrənilmişdir.

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

Sistemin ərintiləri 1100-1250K temperaturda 8-10 saat müddətində sintez edilmişdir.

Ərintilərdə homogenləşməyə nail olmaq üçün sintezdən sonra onlar solidus temperaturundan 50-100K aşağı temperaturda 500 saat ərzində dəmlənməyə uğradılmışdır. Tarazlıq halının yaranmasına mikroquruluş analizi vasitəsilə nəzarət edilmişdir. Sistemin ərintiləri otaq temperaturunda suya, havaya qarşı davamlı olub, üzvi həlledicilərdə (aseton, toluol, benzol) həll olunmurlar. Lakin qələvi (NaOH, KOH) məhlulları və duru mineral turşular (HNO_3 , HCl, H_2SO_4) onları parçalayır.

DTA-nın nəticələri (cədvəl 1) göstərdi ki, qeydə alınmış bütün termiki effektlər dönəndirlər. DTA nəticələrinə əsasən Sb_2Se_3 -CeSe sistemində $Ce_2Sb_2Se_5$ tərkibli birləşmənin mövcud olduğu müəyyənlanmışdır. MQA -nın nəticələri göstərdi ki, 0÷3 və 66,7 mol% Ce_2Se_3 tərkibli nümunələr birləşməli, digərləri isə ikifazlı olub, mexaniki qarışıqdan ibarətdir.

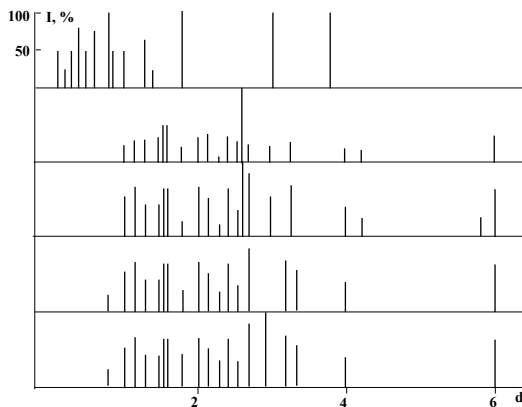
Sb_2Se_3 -CeSe sistemi ərintilərinin mikrobərkliyinin ölçülməsi göstərdi ki, onlarda üç qrup qiymətlər alınır: 1565÷1620 MPa qiymətləri Sb_2Se_3 əsasında α -bərk məhlul sahəsinə, 2420 MPa $Ce_2Sb_2Se_5$ birləşməsinə, 2560MPa isə CeSe birləşməsinə müvafiqdir (cədvəl 1).

Sb₂Se₃-CeSe kəsiyi nümunələrinin termiki qızma effektləri mikrobərkliyi və sıxlığı

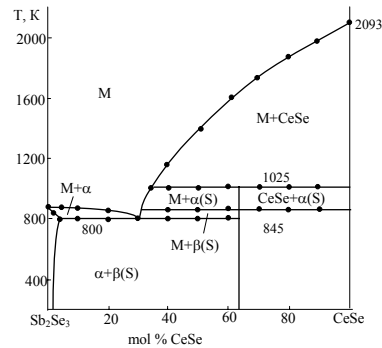
Ərintilərin sıra sayı	Tərkib, mol%		Termiki qızma effektləri	Mikrobərklik, MPa			Sıxlıq, q/cm ³
	Sb ₂ Se ₃	CeSe		Sb ₂ Se ₃ p=0,2H	Ce ₂ Sb ₂ Se ₅ p=0,2H	CeSe p=0,2H	
1	100	-	863	1560	-	-	5,84
2	99	1	850,860	1568	-	-	5,84
3	98	2	830,860	1585	-	-	5,84
4	97	3	820,860	1615	-	-	5,85
5	95	5	800,860	1612	-	-	5,88
6	90	10	800,845	1615	-	-	5,90
7	80	20	800,840	1615	-	-	5,91
8	70	30	800,820	ölçülmür	ölçülmür	ölçülmür	5,95
9	65	35	800	evtektika	evtek	evtektika	6,04
10	60	40	800,845,1070	ölçülmür	ölçülmür	evtektika	6,12
11	55	145	845,1025,1350	-	2415	-	6,15
12	50	50	845,1025,800,1200	-	2420	-	6,16
13	45	55	845,1025,800,1260	-	2421	-	6,18
14	40	60	845,1025,1310	-	2420	-	6,21
15	33,3	66,7	845,1025,1380	-	2420	-	6,30
16	30	70	845,1025,1450	-	2421	ölçülm	6,38
17	30	70	845,1025,1450	-	2421	ölçülm	6,38
18	25	75	845,1025,1520	-	2420	2558	6,44
19	20	80	845,1025,1650	-	ölçülmür	2560	6,46
20	10	90	845,1025,1860	-	--	2562	6,48
21	-	100	2093	-	-	2560	6,50

Ərintilərdə RFA aparılmışdır. RFA nəticələri Sb₂Se₃-CeSe kəsiyinin müxtəlif ərintilərinin faza tərkibini təyin etməyə imkan vermişdir. Şəkil 1a-da 3, 50, 66,7 mol % CeSe tərkibli nümunələrin və ilkin komponentlərin ştrixdiaqramları verilmişdir.

Rentgenoqrafik tədqiqatın hərtərəfli analizi Sb₂Se₃-CeSe kəsiyində Ce₂Sb₂Se₅ tərkibli birləşmə əmələ gəldiyini göstərir. Ştrixdiaqramlardan görüldüyü kimi 66,7 mol% CeSe tərkibli nümunənin difraksiya xətləri Sb₂Se₃-CeSe sistemin başlanğıc komponentlərinin difraksiya xətlərindən fərqlənir.



Şək. 1a. Sb₂Se₃-CeSe sisteminin ştrixdiaqramı. 1- Sb₂Se₃; 2-30; 3-50;



Şək. 1b. Sb₂Se₃-CeSe sisteminin hal diaqramı.

Alınan nəticələrə əsasən $\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmə rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a=12,61$; $b=20,887$; $c=4,148$ Å elementar qəfəs həcmi $V=1263,72\text{Å}^3$.

Bir-birini təsdiqləyən DTA, MQA, sıxlıq və mikrobərəkliyin təyini nəticələrinə əsaslanaraq Sb_2Se_3 - CeSe sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil 1b). Sb_2Se_3 - CeSe sisteminin hal diaqramı kvazibinar olub evtektik tiplidir, sistemdə komponentlərin 1:2 nisbətində peritektik reaksiya ilə $\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ tərkibli birləşmə əmələ gəlir:



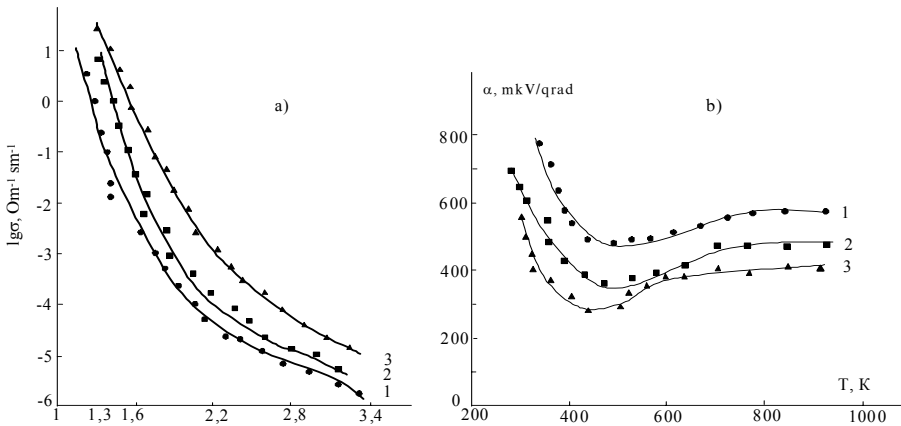
Diaqramda $\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ birləşməsinin polimorfizmi aydın göstərilmişdir. Aşağı temperaturu $\beta\text{-Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ modifikasiyasının yüksək temperaturu $\alpha\text{-Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ modifikasiyasına çevrilmə temperaturu 845K-dir.

$\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ birləşməsi ilə Sb_2Se_3 əsasındakı α -bərk məhlul arasında 35 mol% CeSe tərkibdə 800K-də əriyən evtektika kristallaşır.

Beləliklə, Sb_2Se_3 - CeSe sisteminin hal diaqramı qurulmuş, orada polimorf çevrilməyə malik inkonqruent əriyən $\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ tərkibli birləşmənin və Sb_2Se_3 əsasında 3 mol% CeSe tərkibli bərk məhlul sahəsinin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir.

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

Şəkil 2(a)-da $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{CeSe})_x$ bərk məhlul nümunələrinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı göstərilmişdir. Göründüyü kimi $\lg\sigma \sim f(10/T, \text{K})$ əyri-ləri yarımkeçirici təbiətlidir. Elektrikkeçirmənin temperaturdan asılılıq qrafikindən istifadə edərək SbSe və onun əsasında 1÷3 mol.% CeSe tərkibli nümunələr üçün qadağan olunmuş zolağın eni hesablanmışdır. ΔE_T -nin qiyməti Sb_2Se_3 birləşməsi üçün nisbətən böyük olduğu halda (1,22eV) tərkibdən asılı olaraq bərk məhlul ərintilərində azalır və 3 mol% CeSe tərkibli nümunə üçün $\Delta E_T=0,88$ eV qiymətinə malik olur. Belə azalma bərk məhlul ərintilərindəki kimyəvi əlaqənin və kristal qəfəsin parametrlərinin dəyişməsi ilə əlaqələndirilə bilər. Termo-e.h.q. və Holl əmsalının işarəsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, həm Sb_2Se_3 birləşməsi, həm də onun əsasında alınmış $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{CeSe})_x$ bərk məhlullar “n” tip keçiriciliyə malikdirlər.



Şəkil 2. Sb_2Se_3 birləşməsi və $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{CeSe})_x$ bərk məhlul ərintilərinin xüsusi elektrikkəçiriciliyinin (a) və termo-ehq əmsalının (b) temperatur asılılığı. 1- Sb_2Se_3 ; 2- $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,99}(\text{CeSe})_{0,01}$; 3- $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,97}(\text{CeSe})_{0,03}$.

Elektrikkeçirmənin temperaturdan asılı olaraq artması $\sim T \leq 650\text{K}$ temperatur intervalında nisbətən az, sonra çox dəyişir $\sigma \sim f(T)$ asılılıq qrafikini iki hissəyə bölmək olar: $\sim T \leq 650\text{K}$ aşqar keçiricilik sahəsi, $\sim T \geq 660\text{K}$ məxsusi keçiricilik xassəsi. Məxsusi keçiricilik Sb_2Se_3 birləşməsində $\sim 660\text{K}$ temperaturdan başladığı halda 1,3 mol.% CeSe tərkibli nümunələrdə uyğun olaraq 630,610K temperaturlardan başlayır. Göründüyü kimi Sb_2Se_3 birləşməsində CeSe-nin miqdarı artdıqca məxsusi keçiriciliyə keçid temperaturu aşağı temperaturlara 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 2(b)-də verilmişdir. Göründüyü kimi, termo-e.h.q. əmsalının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi mürəkkəb xarakter daşıyır.

Beləliklə, Ce-Sb-Bi üçlü sistemi Sb_2Se_3 -CeSe kəsiyi üzrə tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Sb_2Se_3 -CeSe sistemi Ce-Sb-Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə Sb_2Se_3 əsasında 3mol%-ə qədər bərk məhlul sahəsi aşkar edilmiş və polimorfkeçidə malik $\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ tərkibli bir inkongruent əriyən birləşmələrin varlığı təsdiq edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, birləşmə rombik sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrləri: $a=12,61$; $b=20,88$; $c=4,148$ Å təşkil edir;

$(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{CeSe})_x$ $x=0,1;0,3$ tərkibli nümunələrin elektro-fiziki xassələri 300-800K intervalında tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, nümunələr “n” tip yarımkeçirici xassəyə malikdirlər.

ƏDƏBİYYAT

1. Абрикосов Н.Х, Банкина В.Ф., Поресков Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М.: Наука, 1975, 220 с.
2. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: 2002, 376 с.
3. Мамедова С.Г., Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Исмаилов З.И. Т-х-у диаграмма системы Ce-Bi-Te // ЖНХ, 2009, т.54, №2, с.364-367.
4. Ильяслы Т.М. Исмаилов З.И. Патент № 1 2007 0156. 26.09. 2007 Фоточувствительный материал.
5. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials // Semiconductors and semimetals. / Ed. Terry M. Tritt San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p.51-98.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ce-Sb-Se И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФАЗ

**Ф.М.САДЫГОВ, З.И.ИСМАИЛОВ, Т.М.ИЛЬЯСЛЫ,
С.Г.МАМЕДОВА, Ш.Ш.ШИХАЛИБЕЙЛИ**

РЕЗЮМЕ

Были проведены исследования по разрезу Sb_2Se_3 -CeSe тройной системы Ce-Sb-Se и построена диаграмма состояния. В системе было выявлено одно инконгруентно плавящееся соединение $\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ и 3 мол% поле твердого раствора на основе Sb_2Se_3 . Исследованы электрофизические свойства образца $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{CeSe})_x$ $x=0,1;0,3$ при 300-800K и установлено, что образцы обладают свойствами полупроводников n-типа.

**THE RESEARCH OF Ce-Sb-Se SYSTEM AND
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW PHASES**

**F.M. SADIGOV, Z.I.ISMAYILOV, T.M.ILYASLI,
S.H.MAMMADOVA, SH.SH.SHIKHALIBAYLI**

SUMMARY

Researches on Sb_2Se_3 -CeSe cut of Ce-Sb-Se ternary system have been carried out and the condition diagramme is constructed. One incongruently "melting" $Ce_2Sb_2Se_3$ compound and a 3% mole firm solution field on the basis of Sb_2Se_3 were revealed in the system. Electrophysical properties of $(Sb_2Se_3)_{1-x}(CeSe)_x$ $x=0,1;0,3$ sample were investigated at 300-800K interval and it was established that the samples possess the properties of semiconductors of n-type.