

**As₂Se₃ – As₂Te₃ ŞÜŞƏVARİ SİSTEM BİRLƏŞMƏLƏRİN
İSTİLİKKEÇİRMƏSİ**

**Y.Q.NURULLAYEV*, V.H.SƏFƏROV*, S.K.NOVRUZOVA*,
N.S.SƏRDAROVA**, S.X.XƏLİLOV ****

***Bakı Dövlət Universiteti, **Sumqayıt Dövlət Universiteti**

İşdə As₂Se₃ və 10; 20; 30; mol % As₂Te₃ birləşmələri əsasında alınan As₂Se₃ – As₂Te₃ şüşəvarı birləşmələri üçün istilikkeçirmə əmsalının nümunənin tərkibindən, onun bərkliyindən, quruluşundan və temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir. İstilikkeçirmə əmsalı 100–500 K temperatur intervalında tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, As₂Se₃ – As₂Te₃ şüşəvarı birləşmələri texnoloji prosesdən asılı olaraq həm amorf və həm də kristal quruluşda alınır. Amorf birləşmələrdə istilikkeçirmə elektromaqnit şüalanması hesabına baş verir və temperaturun artması ilə onun ədədi qiyməti artır. Amma kristal birləşmələrdə isə istilikkeçirmə əsasən fononların hesabına baş verir və temperaturun artması ilə istilikkeçirmə əmsalı azalır.

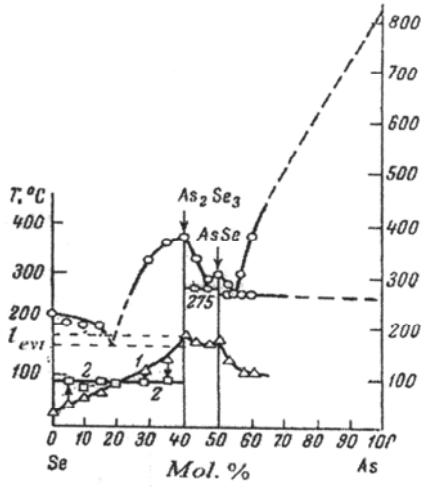
Halkogen əsaslı yeni tərkibli termoelektrik materialların alınması və onların istilik və termoelektrik xassələrinin hər tərəfli tədqiqi həm elmi və həm də praktik cəhətdən xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Belə birləşmələrdən biri də müxtəlif mol. faizli As₂Se₃ və As₂Te₃ birləşmələri əsasında alınan As₂Se₃ – As₂Te₃ şüşəvarı sistemlərdir.

Ədəbiyyatdan [1,2] məlumdur ki, As₂Se₃ və As₂Te₃ ərintiləri tərkibdəki elementlərin bir-birini əvəz etmə dərəcəsinə görə şüşəvarı və kristallik oblastlarda bir müxtəlif davamlı birləşmələr əmələ gətirirlər. Aparılan rentgen quruluş təhlili göstərir ki, As₂Se₃ – As₂Te₃ sisteminin polikristal nümunələrində Te atomlarının konsentrasiyasının 40–60 mol % intervalında dəyişməsi hesabına ərintinin quruluşunda müəyyən dəyişikliyə müşahidə olunur. As₂Se₃ və As₂Te₃ sisteminin 2:1, 1:1 və 1:2 nisbətində iki kristallik modifikasiya; alçaqomlu və yüksəkumlu modifikasiyalar əmələ gəlir. Alçaqomlu modifikasiya birləşmənin bərk məhlulu 140-150°C temperaturda birləşmənin 1,5-2 saat termik işlənməsi, yüksəkumlu modifikasiya isə birləşmənin t > 200°C temperaturda 2-3 saat termik işlənməsi yolu ilə alınır. Müəyyən olunmuşdur ki, ən yüksək simmetriya quruluşuna malik As₂Se₃ və As₂Te₃ birləşmələri tərkibin nisbətinin 1:1 nisbətində alınır. Bu quruluşda Se⁻² və Te⁻² ionlarının ardicıl düzülüşü yaranır və oktoedrin boş olan 2/3 hissəsi arsen atomları ilə tutulur. Praktiki əhəmiyyəti olan halkogen əsaslı şüşəvarı kristalların digər fiziki xassələri ilə yanaşı onun istilik xassələrinin də tədqiqi məhz bu baxımdan maraqlıdır.

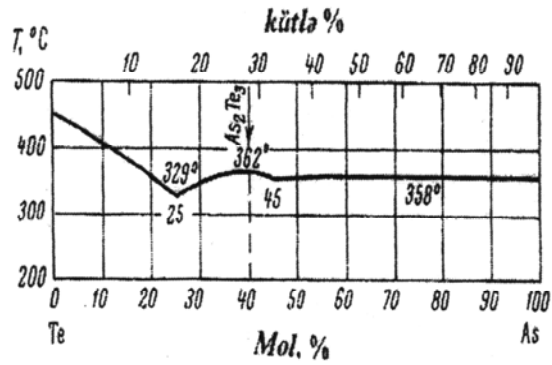
İşdə As₂Se₃ və həm də 10; 20; 30; mol % As₂Te₃ birləşməsi əlavə olunmuş, daha çox amorf təbiətli As₂Se₃ – As₂Te₃ sistemi və 60 mol %

kristal quruluşlu $As_2Se_3 - As_2Te_3$ sistem birləşmələrinin istilikkeçirməsi 100-500 K temperatur intervalında tədqiq olunmuşdur. İstilikkeçirmə əmsalı tədqiqat üsulu və qurğusu [3] - də göstərilmiş qurğuda stasionar temperatur rejimində aparılmışdır. Nümunələrin sintezi üçün təmizlik dərəcəsi 99,9 % olan B-3 markalı arsendən, 99,9 % olan seləndən və 99,9 % olan tellurdan istifadə olunmuşdur. İlk maddə ampulaya töküləndən sonra ampulanın havası $10^{-2} mm$ civə süt. təzyiqinə qədər sorulduqdan sonra qarışıq əvvəlcə 600 °C temperatura qədər saatda 200 °C sürətlə qızdırılıb və həmin temperaturda 1 saat saxlanılmış, sonra ampulanın temperaturu 900 °C temperatura kimi saatda 150 °C sürətlə qızdırılaraq, həmin temperaturda 6-8 saat saxlanıldıqdan sonra hamogen ərinti alınmışdır.

As-Se sistemi üçün hal diaqramı 1-ci şəkildə, As-Te sistemi üçün hal diaqramı isə 2-ci şəkildə verilmişdir. Diaqramdan görünür ki, As-Se sistemi iki konqruent əriyən birləşmə əmələ gətirir: As_2Se_3 və $AsSe$. Arsen-tellur diaqramından müəyyən olunmuşdur ki, 358°C temperaturunda monotektik reaksiya gedir və 362°C temperaturda As_2Te_3 birləşməsi yaranır. Tədqiq olunan birləşmənin kristal ərintinin otaq temperaturuna qədər xüsusi rejimdə soyudulması ilə alınma üsulu [4]-də göstəriləyi kimi ərintidən tədrici soyutma üsulu ilə alınmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, $As_2Se_3 - As_2Te_3$ birləşməsi fəza qrupu $P2_1/n - C_{2h}^5$ olan monoklin qəfəsdə kristallaşır. As_2Se_3 və As_2Te_3 birləşmələrində atomlar arası rabitənin uzunluğu As_2Se_3 birləşməsi üçün uyğun olaraq 2,35--2,48 Å, As_2Te_3 üçün isə 2,7--3,1 Å arasında dəyişir [1].



Şəkil 1. As - Se sistemi üçün hal diaqramı.

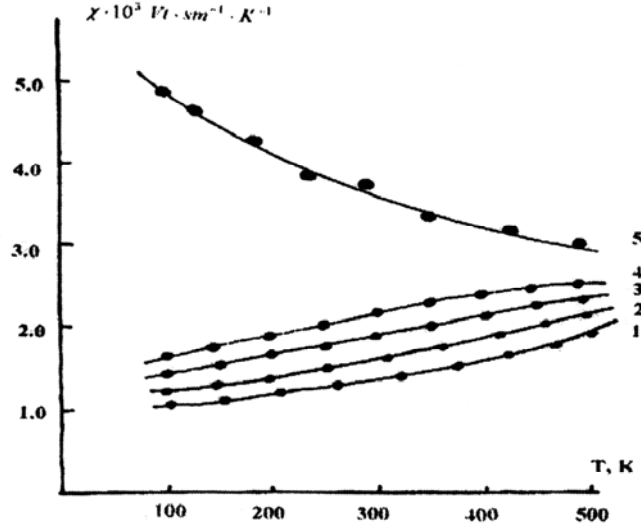


Şəkil 2. As - Te sistemi üçün hal diaqramı.

Alınan birləşmələrin sıxlığı hidrostatik üsulla təyin olunmuşdur. Birləşmələrin tərkiblərindən asılı olaraq nümunələrin sıxlığı $4,42-4,95 g/cm^3$ tərtibində olmuşdur.

Alınan birləşmənin bircinsliliyi yoxlandıqdan sonra birləşmədən paralelopiped formalı nümunələr hazırlanmışdır. Ölçü prosesində qızdırıcı və soyuducu arasındakı istilik və elektrik kontaktını yaxşılaşdırmaq məqsədilə nümunənin oturacaqlarına vakuumda buxarlandırma üsulu ilə gümüş kontaktları çəkilmişdir.

Tədqiq olunan nümunələr üçün istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığı 3-cü şəkildə göstərilmişdir.



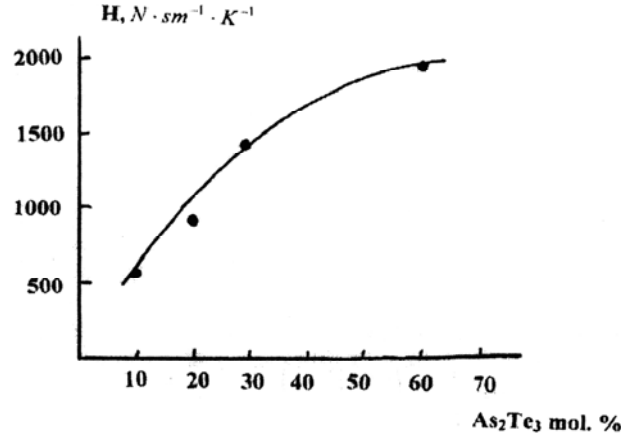
Şəkil 3. $As_2Se_3 - As_2Te_3$

sistemi üçün istilikkeçirmənin temperatur asılılığı

1. amof As_2Se_3 , 2. 10 mol % As_2Te_3 , 3. 20 mol % As_2Te_3 ,
4. 30 mol % As_2Te_3 , 60 mol. % As_2Te_3 (kristal)/

Şəkildən görünür ki, As_2Se_3 birləşməsi üçün və həm də müxtəlif mol. % As_2Te_3 birləşməsi əlavə olunmuş $As_2Se_3 - As_2Te_3$ sistemi üçün istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığının xarakteri oxşardır. Temperaturun 100–500 K intervalında dəyişməsində təmiz As_2Se_3 birləşməsi üçün istilikkeçirmə əmsalı $1,1 \cdot 10^{-3} Vt \cdot sm^{-1} K$ -dən $1,9 \cdot 10^{-3} Vt \cdot sm^{-1} K$ qiymətinə qədər artır. Anoloji artım müxtəlif mol faizli $As_2Se_3 - As_2Te_3$ sistemi üçün də müşahidə olunur. Şəkildən görünür ki, tərkibdə As_2Te_3 birləşməsinin artması həm birləşmənin istilikkeçirməsinin qiymətinə və həm də onun temperatur asılılığının xarakterinə də təsir edir. Müşahidə olunan bu artım $As_2Se_3 - As_2Te_3$ sistemində daxil olan As_2Te_3 komponentinin artması ilə As_2Se_3 birləşməsində atomlar arasındakı rabitənin dəyişməsi ilə əlaqədardır. Ədəbiyyatdan [5] məlumdur ki, təmiz şüşəvarı selen birləşməsində molekullararası zəif Van-der-Vaals rabitəsi mövcuddur. Birləşmədə selen atomlarının arsenlə əvəz edilməsi hesabına selenin yaratdığı zəncirvari əlaqə qismən qırılır və bu əlaqə fəza toru ilə əvəz olunur. Beləliklə, atomlar arasındakı kovalent rabitə artır. Buna görə də nümunənin mikrobərkliyi, elastiklik əmsalı və digər xarakterik parametrlər artır. Bu kəmiyyətlərin artması isə fonon istilikkeçirməsinin artmasına səbəb

olur. Adətən amorf maddələrdə sərbəst yolun orta uzunluğu molekullar arası məsafəyə bərabər götürülür. Ona görə də fononların belə maddələrdə kənar fluktuasiyalardan səpilməsi çox da əhəmiyyət kəsb etmir. Amma birləşmənin mikrobərkliyinin artması nümunənin istilikkeçirməsinə səbəb olur. Mikrobərkliyin artması fononların səpilməsinin azalmasına və mühütdə elastiki dalğaların yayılma sürətinin artmasına səbəb olur. Mikrobərkliyin tərkibdəki As_2Te_3 komponentdən olan asılılığından aydın olmuşdur ki, As-Se sistemində 30 mol % As_2Te_3 olduqda kovalent rabitə təqribən 3 dəfə artır (şəkil 4).



Şəkil 4. $As_2Se_3 - As_2Te_3$ sistemi üçün mikrobərkliyin tərkibdəki As_2Te_3 birləşməsindən asılılığı.

Bu birləşmələr üçün temperaturun artması ilə istilikkeçirmə əmsalının monoton artımı xarakterikdir. Tədqiq olunan birləşmələr üçün otaq temperaturunda Videman-Frans qanununa görə hesablanmış istilikkeçirmə əmsalının elektron hissəsi $\sim 10^{-5} Vt \cdot sm^{-1} K$ tərtibindədir. Bu isə ümumi istilikkeçirmənin 1,5–2 % -ni təşkil edir. Tədqiq olunan birləşmələrdə istilikkeçirmənin müşahidə olunan temperatur asılılığı çox güman ki, elektromaqnit şüalanması hesabına yaranan foton istilikkeçirməsi ilə əlaqədardır. İstilikkeçirmənin foton komponenti nümunənin udma əmsalı, maddənin sındırma əmsalı və temperaturla aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$\chi_{fot} = \frac{16}{3} \cdot \frac{n^2 O_0 T^3}{K}$$

Optik izotrop maddələr üçün istilikkeçirmənin foton komponenti mütləq temperaturun üçüncü dərəcəsi ilə mütənasibdir. Belə asılılıq da tədqiq olunan nümunələr üçün müşahidə olunur. İstilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığından görünür ki, amorf və kristallik quruluşlu birləşmələr üçün istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığının xarakteri fərqlidir. Belə ki, amorf birləşmələr üçün istilikkeçirmə əmsalı temperaturun artması ilə artdığı halda 900 °C temperaturda kristallaşmış $As_2Se_3 - As_2Te_3$ sistemi üçün isə istilikkeçirmə əmsalı bütün temperatur intervalında eksponensial qanunla azalır. Temperaturun 100 –500 °C intervalında

lında dəyişməsilə istilikkeçirmə əmsalının qiyməti $4,8 \cdot 10^{-3} \frac{Vt}{sm, K}$ - dən

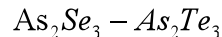
$3,0 \cdot 10^{-3} \frac{Vt}{sm, K}$ -ə qədər azalır. Beləliklə, müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq

olunan temperatur intervalında $As_2Se_3 - As_2Te_3$ kristalında istilikkeçirmədə əsasən fononlar iştirak edir. Analoji asılılıqlar [6,7] -də də müşahidə olunmuşdur.

ƏDƏBİYYAT

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. Изд. Наука. М.: 1987. 173 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Металлоиздат. 1962. с.321.
3. Nurullayev Y.Q. Qismən nizamsız kristallarda elektron-defekt qarşılıqlı təsiri. Fiz.riy.elm.dok. dissert. Bakı. 2004. 256 s.
4. Rozov İ.A., Çudovskiı A.V. FTR, 1987. № 1. s. 1159-1163.
5. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Изд. Наука. 1982. 110 с.
6. Годжаев Н.М., Джафарова Г.С. Диаграмма состояния и свойства фаз системы $TlInSe_2 - TlPrSe_2$ // Ж. Неорг. материалы. 2003. т.39. № 1. с.10-13.
7. Годжаев Н.М., Гюльмамедов К.Д. Системы $TlInSe_2 - TlPrSe_2$ // Ж. Неорг. Материалы. т.38. № 12. 2002, с.1426-1433.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМ СОЕДИНЕНИЙ



Ю.Г.НУРУЛЛАЕВ, В.Г.САФАРОВ, С.К.НОВРУЗОВА,
Н.С.САРДАРОВА, С.Х.ХАЛИЛОВ

РЕЗЮМЕ

В работе изучена зависимость коэффициента теплопроводности, стеклообразных соединений $As_2Se_3 - As_2Te_3$, полученных на основе соединений As_2Se_3 и 10; 20; 30 мол % As_2Se_3 от состава, твердости, структур образцов, температуры. Коэффициент теплопроводности исследован в интервале температур 100-500 К. Установлено, что в зависимости от технологического процесса получается аморфная и кристаллическая структуры стеклообразных соединений $As_2Se_3 - As_2Te_3$. Теплопроводность в аморфных соединениях происходит за-счет электромагнитного излучения и его численное значение возрастает с температурой. В кристаллических соединениях, теплопроводность происходит за счет фононов и коэффициент теплопроводности при этом уменьшается с ростом температуры.

THERMOL CONDUCTION OF GLUSS-LIKE SYSTEM OF $As_2Se_3 - As_2Te_3$

Y.G.NURULLAEV, V.H.SAFAROV, S.K.NOVRUZOVA,
N.S.SARDAROVA, S.X.XALILOV

SUMMARY

In this the dependence of thermol conduction coefficience of the glass-like system $As_2Se_3 - As_2Te_3$, prepared on the basis of As_2Se_3 and 10; 20; 30 mol % As_2Se_3 , on the He composition, of structure of samples and temperature are studied. The coefficience of thermal conduction were investigated in the temperature range of 100-500 K. in is established that depending on the technological regime were prepared the amorphous and crystal structure of glass-like $As_2Se_3 - As_2Te_3$. The thermal condiction of amorphous system is take place because of electroenergetic radiation and increases with increasing the temperature. In crystalline system, the thermol conduction is place because of photons and coefficience of thermol condiction in this case decreses with incrensing temperature.