

UOT 546. 682'22 + 682'863' 22'23

InS-InSb₂S₃Se SİSTEMİNDƏ KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİRİN XARAKTERİ

İ.İ.Əliyev¹, G.Z.Cəfərova¹, İ.P.Əliyev²

¹AMEA-nın Kimya Problemləri institutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 29 ; e-mail: itpcht@lan.ab.az

²Azərbaycan Dövlət Texniki universiteti
AZ 1073 Bakı, H.Cavid pr.,25; e-mail: aztu@aztu.org

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə InS- InSb₂S₃Se sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, InS- InSb₂S₃Se kəsiyi In-Sb-S-Se dördlü sisteminin qismən qeyrikvazibinar kəsiyidir. InS- InSb₂S₃Se sistemi yuxarı temperaturda qeyri-kvazibinar olduğu halda, aşağı temperaturda stabil olub, kvazibinardır. Bu sistemdə InSb₂S₃Se əsasında otaq temperaturunda 10 mol % InS həll olur. InS birləşməsi peritektik olduğu üçün onun əsasında bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq müəyyən edilməmişdir.

Açar sözlər: dördlü sistem, kvazibinar, evtektika, qeyri-kvazibinar, inkonqruent.

Məlumdur ki, indium xalkogenidləri və onların əsasında alınmış üçlü və dördlü fazalar və bərk məhlullar fətohəssas xassəli yarımkeçirici materiallar kimi elektron sənayesinin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunurlar [1-4]. Stibiumun sulfidli və selenidli birləşmələri də fətohəssas materiallar olduğu halda, onun telluridli birləşmələri termoelektrik materiallar olub, enerji çevrilmələrində müvəffəqiyyətlə istifadə olunurlar [5,6].

Bu nöqtəyi-nəzərdən gözləmək olardı ki, indium və stibium xalkogenidləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı alınan yeni fazalar və bərk məhlullar da kompleks xassələrə malik yarımkeçirici materiallar ola bilərlər.

Ədəbiyyatda bu sahədə üçlü sistemlərdə çoxlu sayda tədqiqatlar aparıl-

mışdır [7-9]. Lakin dördlü sistemlərin tədqiq edilməsi kifayət qədər deyildir. InS-InSb₂S₃Se sistemi indiyədək tədqiq edilməmişdir.

Hazırkı tədqiqat işinin əsas məqsədi InS-InSb₂S₃Se sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı əmələ gələcək yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini müəyyən etməkdən və onun faza diaqramını qurmaqdan ibarətdir.

InS birləşməsi 680°C-də inkonqruent əriyir və rombik qəfəs tipində kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 3.944$; $b = 4.447$; $c = 10.648$ Å; $Z = 4$, fəza qr. Pnnm-dir, sıxlığı $\rho = 5.18$ q/sm³ [10].

InSb₂S₃Se birləşməsi 540°C temperaturda konqruent əriyir, sıxlığı $\rho = 5.32$ q/sm³, mikrobərkliyi $H_{\mu} = 1600$ MPa –dır [11].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

InS-InSb₂S₃Se sisteminin ərintiləri InS və InSb₂S₃Se komponentlərindən 0.133 MPa təzyiqinə qədər havası sorulmuş kvars ampulada 600-1000°C temperatur intervalında birgə əridilməklə sintez edilmişdir. Sintez zamanı: indium In-000, stibium Sb-000 markalı, kükürd OCЧ və Se – 99.9998 təmizlikli elementlərdən istifadə edilmişdir. Sintez olunmuş ərintilər homogenləşdirilmək

üçün 450°C-də 300 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

Daha sonra InS-InSb₂S₃Se sisteminin ərintiləri fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, həmçinin sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Nümunələrin DTA analizi alçaqtezlikli NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır

Termocüt olaraq xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti 10 dər/dəq olmuşdur.

Ərintilərin rentgenoqrafik analizi DRON-3 markalı rentgendifraktometrində aparılmışdır. Bu zaman Cu K_{α} şüalanmadan və Ni- süzğəcdən istifadə edilmişdir.

Mikroquruluş (MQA) analizi MİM-8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir.

Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aydınlaşdırıcı olaraq 1 N $HNO_3 + HF = 2:1$ məhlulu götürülmüşdür.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

InS-InSb₂S₃Se sisteminin ərintiləri kompakt kütlə şəklində alınır. InS birləşməsi ilə zəngin olan nümunələr açıq-qonur rəngli maddələrdir. InSb₂S₃Se birləşməsinin miqdarı artdıqca onların rəngi tünd -boz rəngə çevrilir. Sistemin ərintiləri havaya, suya və üzvü həlledicilərə qarşı davamlıdırlar. Onlar qatı HNO_3 turşusunda yaxşı həll olurlar. Sistemin ilkin komponenti olan InS birləşməsi peritektik olduğundan sintezdən əvvəl bu birləşmə 600° C-də 240 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

Homogenləşdirilmiş ərintilər fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Ərintilərin termoqramlarında alınmış termiki qızma effektləri dönərdir. Onların əksəriyyətində üç endotermik effektlər alınmışdır. Termoqramlarda belə çoxlu effektlərin mövcud olması sistemdə nisbətən mürəkkəb qarşılıqlı təsirin baş verdiyini göstərir.

Mikroquruluş analizinin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, InS-InSb₂S₃Se sisteminin 90-100 mol % InS qatılıq intervalında olan ərintilər müstəsna olmaqla, qalan ərintilər iki fazalıdırlar. InSb₂S₃Se birləşməsi əsasında geniş sahədə birfazlı sahə müəyyən edilmişdir. Bərk məhlul sahəsini dəqiqləşdirmək məqsədilə 5, 7, 10 və 12 mol % InSb₂S₃Se tərkibli ərintilər sintez edilmiş və müvafiq olaraq 100 və 300°C-də 200 saat saxlanılmaqla, homogenləşdirilmiş və sonra buzlu suda birbaşa soyudulmuşdur.

Mikroquruluş analizi aparıldıqdan sonra müəyyən edilmişdir ki, sistemdə otaq temperaturunda InSb₂S₃Se birləşməsi əsasında 10 mol % InS, 450°C-də isə 15 mol % InS həll olur. Diferensial-termiki və mikroquruluş analizinin nəticələrini təsdiq etmək üçün 30, 80 mol % InSb₂S₃Se tərkibli ərintilərin və ilkin komponentlərin rentgenfaza analizi aparılmışdır.

Cədvəl 1. InS-In₂Sb₂S₃Se sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının ölçmələrinin nəticələri

Tərkib , mol %		Termiki qızma effektləri , °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi , MPa	
InS	In ₂ Sb ₂ S ₃ Se			I (InS)	II (α)
				P=0.15 H	P=0.20 H
100	0,0	680,770	5.18	750	-
90	10	460, 660,760	5.19	760	-
80	20	460, 640,750	5.20	770	-
70	30	460, 615,725	5.20	770	-
60	40	460, 590,700	5.22	770	-
50	50	460, 550,675	5.23	770	-

40	60	460, 490.635	5.26	-	-
35	65	460,615	5.26	-	-
30	70	460, 475,590	5.28	-	1680
25	75	460,550	5.28	-	1690
20	80	460,515	5.30	-	1690
15	85	460, 475,515	5.33	-	1690
10	90	470,525	5.38	-	1690
5.0	95	490,530	5.38	-	1670
3.0	97	510,535	5.35	-	1650
0.0	100	540	5.32	-	1600

Müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin difraktoqramları ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir (şək.1). Bu o deməkdir ki, sistemin ərintiləri ikifazalıdır. Sb₂Se₃- InSb₂S₃Se sisteminin 30 və 80 mol% Sb₂Se₃ tərkibli ərintiləri və ilkin komponentlərin ştrix diaqramları şək.1-də verilmişdir.

Rentgenoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, InSb₂S₃Se birləşməsi rombik sinqoniyada kristallaşır,

qəfəs parametrləri : $a = 6.81$; $b = 5.21$; $c = 18.66$ Å; $Z=4$, $\rho_{\text{pik.}} = 5.32$ q/sm³, $\rho_{\text{rent.}} = 5.35$ q/sm³. Cədvəl 2-də InSb₂S₃Se birləşməsinin rentgenoqrafik analizlərinin nəticələri verilmişdir.

Beləliklə, RFA analizi DTA və mikroquruluş analizinin nəticələrini təsdiq edir.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticəsində InS-InSb₂S₃Se sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək.2).

Cədvəl 2. InSb₂S₃Se birləşməsinin difraksiya xətlərinin intensivliyi, qəfəs indeksləri (d, hkl) və müstəvilərarası məsafələri

I	d_{α} eksp.	d_{α} hesab.	$1/d^2$ eksp.	$1/d^2$ hesab.	hkl
29	9.318	9.325	0.0115	0.0115	002
34	6.810	6.810	0.0216	0.0216	100
43	5.8671	6.2250	0.0290	0.0258	003
51	5.2134	5.2134	0.0368	0.0368	010
57	4.5834	4.5268	0.0476	0.0483	012
43	4.0767	4.0422	0.0602	0.0612	111
63	3.6479	3.7320	0.0751	0.0718	005
100	3.1104	3.1104	0.1034	0.1034	006
71	2.8053	2.8183	0.1270	0.1259	211
49	2.7223	2.7227	0.1349	0.1345	212
49	2.5014	2.5016	0.1598	0.1588	022
17	2.3266	2.3265	0.1847	0.1838	008
43	2.2569	2.2530	0.1968	0.1970	301
35	2.2012	2.2054	0.2064	0.2056	302
38	2.0511	2.1576	0.2161	0.2148	124
43	1.9729	1.9737	0.2569	0.2567	313
23	1.8842	1.8804	0.2817	0.2828	109
23	1.8168	1.8176	0.3005	0.3027	315
29	1.7357	1.7366	0.3319	0.3316	030

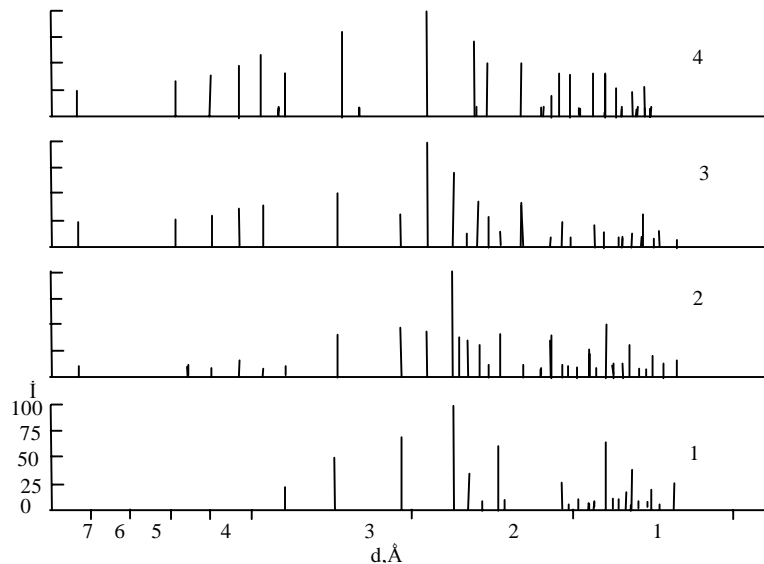
InS-InSb₂S₃Se sisteminin likvidusu InS birləşməsinin parçalanması nəticəsində əmələ

gələn In₃S₄ birləşməsinin və InSb₂S₃Se əsasında əmələ gələn α -bərk məhlulun ilkin

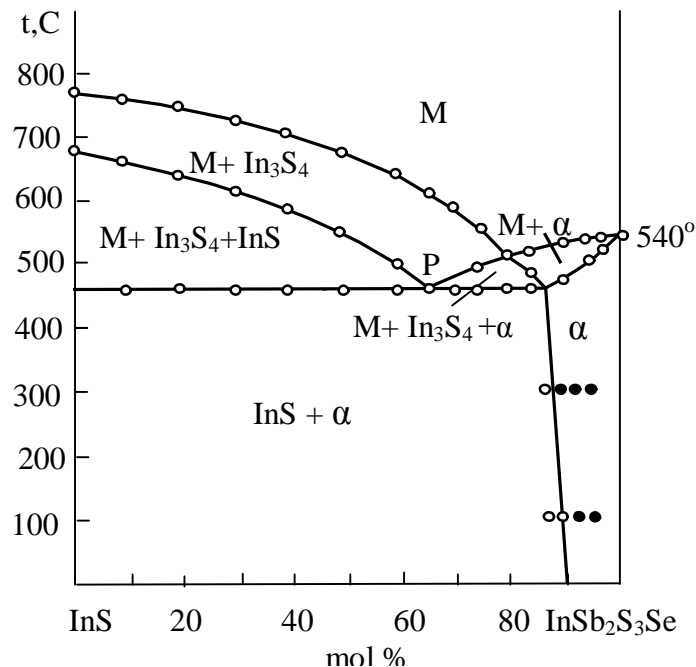
kristallaşma əyrisindən ibarətdir. 0-80 mol % $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ qatılıq intervalında mayedən In_3S_4 birləşməsinin ilkin kristalları ayrılır. 0-65 mol % $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ qatılıq intervalında InS birləşməsinin parçalanması nəticəsində likvidus əyrisi ilə solidus xətti arasında üçfazlı sahə ($\text{M} + \text{InS} + \text{In}_3\text{S}_4$) mövcuddur.

Daha üçfazlı sahə ($\text{M} + \text{In}_3\text{S}_4 + \alpha$) 65-80 mol % $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ sahədə aşkar

edilmişdir. 80-100 mol % $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ qatılıq intervalında isə α -bərk məhlulun ilkin kristalları ayrılır. 90-100 mol% $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ sahədə α -fazadan ibarət birfazlı ərintilər kristallaşırlar. 0-90 mol % $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ qatılıq intervalında solidus xəttindən aşağıda ($\text{InS} + \alpha$) ibarət ikifazlı ərintilərin kristallaşdığı müəyyən edilmişdir.



Şək.1. $\text{InS-InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ sisteminin ərintilərinin ştrixdiaqramları.
1- InS , 2- 30, 3-80, 4- 100 mol % $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$



Şək.2. $\text{InS-InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ sisteminin faza diaqramı.

$\text{InS-InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ sistemində 20 mol tərkibdə ikili evtektik proses baş verir. Sistemdə peritektik çevrilmə $\text{M} + \text{In}_3\text{S}_4 \leftrightarrow \text{InS}$ baş verir. Sistemin ərintilərinin sıxlıqlarının

və mikrobərkliklərinin tərkibdən asılılığı cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi mikrobərkliyin iki fərqli qiyməti alınmışdır. Mikrobərkliyin 750-770

MPa qiyməti InS birləşməsinin mikrobərkliyinə, mikrobərkliyin 1600-1690 MPa qiyməti isə InSb₂S₃Se əsasında əmələ gələn α-bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğun gəlir.

Bərk məhlul sahədə mikrobərklik tərkibdən asılı olaraq artır. İkifazlı sahədə isə mikrobərkliyin qiyməti dəyişməz qalır.

ƏDƏBİYYAT

1. Коломиец Б.Т., Рывкин С.М. Фотоэлектрические свойства сульфида и селенида индия. // ЖТФ. 1974.Т. № 19. С.2041-2046.
2. Медведева З.С. Халькогениды III Б группы периодической системы. М.: Наука. 1968. 216 с.
3. Петрусевич В.А., Сергеева В.М. Оптические и фотоэлектрические свойства In₂Te₃. // ФТТ.1960. № 2. С.2858 -2862.
4. Боледзук В.Б., Ковалюк З.Д., М.Н.Пюрля. Оптические и фотоэлектрические свойства бария, интеркалированного InSe и GaSe. // Неорган. Материалы. 2009.45. № 11. С.1222-1225.
5. Свечникова Т.Е., Шелимова Л., Константинов П.П. Рост кристаллов и термоэлектрические свойства тетрамит подобных слоистых халькогенидов и (Bi₂Te₃)_{1-x-y}(Sb₂Te₃)_x(Sb₂Se₃)_y твердых растворов. // Неорган. Материалы. 2006. Т.42. № 12. С.131-1316.
6. Иванова Д., Петрова И., Гранаткина Ю. В., Земсков В.С. Термоэлектрические материалы на основе Sb₂Te₃-Bi₂Te₃ твердых растворов с оптимальной производительностью в диапазоне 100-400 К. // Неорган. Материалы. 2007. №9. т.43. №9. С.933-936.
7. Боднар И.В., Федотова Ю.А., Новикова М.А. Выращивание и исследование методами рентгенографии и ЯМР-спектроскопии кристаллов твердых растворов системы FeIn₂S₄-In₂S₃. // Неорган. материалы. 2011.т.47. № 2. С.161-167.
8. Алиев И.И., Джафарова Г.З., Велиев Дж.А. Физико-химические исследования системы InS-Sb₂Te₃. XX Российская молодежная научная конференция. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии. 20-24 апреля 2010. С.251.
9. Алиев И.И., Джафарова Г. З., Исмаилов Ф.И. и др. Фазовые равновесия в системе InS-Sb₂Te₃. //Азерб. хим. журн. 2010. № 4. С. 112-115.
10. Белоцкий Д.П., Бабюк П.Ф., Демянчук Н.В. Физико-химическое исследование систем In₂B₃^{VI}-A₂^VB₃^{VI}. Сб.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы. Кишинев. 1970. С.29-35.
11. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука. 1979. 399 с.

ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ InS-InSb₂S₃Se

И.И.Алиев, Г.З.Джафарова, И.П.Алиев

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА а также определением плотности и измерением микротвердости) исследован характер химического взаимодействия и построена диаграмма состояния системы InS-InSb₂S₃Se. Установлено, что разрез InS-InSb₂S₃Se является частично неквазибинарным сечением четверной системы In-Sb-S-Se. При температуре выше солидуса система InS-InSb₂S₃Se неквазибинарна, а ниже солидуса - стабильная и является квазибинарной. При комнатной температуре в системе InS-InSb₂S₃Se растворимость InS на основе InSb₂S₃Se доходит до 10 мол. %, а на основе InS твердые растворы практически не обнаружены.

Ключевые слова: четверная система, квазибинарный, эвтектика, неквазибинарный, инкогруэнтный.

NATURE OF CHEMICAL INTERACTION IN THE InS- InSb₂S₃Se SYSTEM**I.I.Aliyev, G.Z.Cafarova, I.P.Aliyev**

The nature of chemical interaction in the InS- InSb₂S₃Se system has been studied using methods of physical-chemical analysis. It revealed that InS- InSb₂S₃Se is a partly non-quasibinary section of the quaternary systems In-Sb-S-Se. At a temperature above solidus the system InS- InSb₂S₃Se is non-quasibinary, below solidus is stable and quasibinary. In the system InS- InSb₂S₃Se the InS solubility on the basis of InSb₂S₃Se reaches 10 mol%; on the basis InS no solid solutions have practically been discovered.

Keywords: *quaternary system, quasibinary, eutectic, non-quasibinary*

Redaksiyaya daxil olub 11.01.2012.