

UOT 539.216

**Pb<sub>2</sub>LnBiS<sub>5</sub> (Ln=Nd, Sm, Gd) TIPLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ,  
MONOKRİSTALLARININ ALINMASI VƏ BƏZİ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ**

**M.C.Xamiyev, Ö.M.Əliyev\*, R.M.Ağayeva**

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti*

*\*AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu*

*AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

*İlk dəfə olaraq birbaşa üsulla Pb<sub>2</sub>NdBiS<sub>5</sub>, Pb<sub>2</sub>SmBiS<sub>5</sub>, Pb<sub>2</sub>GdBiS<sub>5</sub> birləşmələri sintez olunmuş və onların istiqamətlənmiş kristallaşma metodu ilə monokristalları yetişdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, onlar rombik sinqoniyada kristallaşırlar, qəfəs parametrləri göstərilən sırada a = 19.16 ÷ 19.10, b = 23.91 ÷ 23.87, c = 4.11 ÷ 4.09 Å intervalında dəyişir və kozalit quruluş tipinə aiddir.*

*Açar sözlər: dördlü birləşmələr, yarımkeçiricilər, monokristallar, kristalloqrafik vəziyyətlər, rombik sinqoniya.*

Son vaxtlar yarımkeçiricilərin materialşünaslığında mürəkkəb yarımkeçiricilərin alınmasına xüsusi önəm verilir. Bunun səbəbi bu birləşmələrin binar birləşmələrlə müqayisədə daha aşağı temperaturda əriməsi və ona görə də monokristalların daha asan alınmasıdır. Mürəkkəb yarımkeçiricilərin alınmasında baza quruluşu kimi, ya quruluşu məlum olan minerallardan, ya da tərkibində müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə və kristalloqrafik vəziyyətlərə malik element atomu olan polisulfidlərdən (məsələn, Yb<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>–Yb<sup>2+</sup>Yb<sup>3+</sup>Sn<sub>4</sub>) istifadə olunur [1-3].

Belə minerallardan biri kozalit, Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> mineralıdır. Mineralın quruluşu [4] işinin müəllifləri tərəfindən öyrənilmiş və onun rombik sinqoniyada (a = 19.08, b = 23.86, c = 4.06 Å, z = 8, f·q·Pbnm) kristallaşması müəyyən edilmişdir. Mineralın quruluşunda Pb və Bi müxtəlif kristalloqrafik vəziyyətlərdə yerləşməsi onun əsasında kation və anion əvəzləmələri aparmağa imkan verir.

İşin məqsədi Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> -in quruluşunda oktaedrik yarımoktaedrik vəziyyətlərdə yerləşmiş Bi atomlarından birini nadir torpaq elementləri ilə əvəz etməklə yeni sinif dördlü birləşmələrin alınmasından ibarətdir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Pb<sub>2</sub>NdBiS<sub>5</sub>, Pb<sub>2</sub>SmBiS<sub>5</sub> və Pb<sub>2</sub>GdBiS<sub>5</sub> – tərkibli birləşmələr yüksək təmizliyə malik elementlərdən istifadə etməklə birbaşa üsulla havası 0.133 Pa-a qədər qovulmuş kvarts ampulada sintez olunmuşdur. Sintezin optimal rejimi qarşılıqlı təsirin termiki üsulla yazılması əsasında hazırlanmışdır. Bu məqsədlə içərisində stexiometrik şüxtə olan kvarts ampula əvvəlcədən 400 – 450<sup>0</sup>C-ə qədər qızdırılmış və horizontal vəziyyətdə yerləşdirilmiş elektrik sobasına qoyulmuş və temperatur bir saat ərzində 900<sup>0</sup>C-ə kimi qaldırılmışdır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra soba vertikal vəziyyətə keçirilmiş və

temperatur 1100–1150<sup>0</sup>C-yə çatdırılmışdır. Bu rejimdə ampula 25–30 dəq saxlandıqdan sonra temperatur tədricən 650–750<sup>0</sup>C-ə endirilmiş və bu temperaturda 120 saat homogenləşdirilmişdir. Qarışıqlı təsir nəticəsində kompakt, tünd boz rəngli polikristal kütlə alınmışdır.

Sintez olunmuş polikristaldan istiqamətlənmiş kristallaşma metodu ilə monokristal yetişdirilmişdir. Birləşmələrin fərdiliyi fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA) ilə, monokristalların tərkibi isə kimyəvi analiz üsulu ilə müəyyən edilmişdir.

## NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Mikroquruluş analizində aşındırıcı olaraq xrom qarışığından ( $K_2Cr_2O_7$ +qatı  $H_2SO_4+H_2O$ ) və qatı nitrat turşusunun durulaşdırılmış məhlulundan istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş  $Pb_2NdBiS_5$ ,  $Pb_2SmBiS_5$  və  $Pb_2GdBiS_5$  birləşmələri birfazlı olub, onların mikrobərklikləri sıra daxilində 1650–1900 MPa intervalında dəyişir.

Sintez olunmuş birləşmələrin kristal quruluşunu müəyyən etmək məqsədilə onların DRON–2 aparatında difraktoqramları çıxarıl-

mışdır. Etalon maddə olaraq  $Pb_2Bi_2S_5$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$  və  $Ln_2S_3$  birləşmələrinin sorğu kitablarında olan rentgenoqrafik nəticələrindən istifadə olunmuşdur. Müvafiq rentgenoqramların müqayisəsi göstərir ki, dördlü birləşmələrin rentgenoqramı kozalit mineralının ( $Pb_2Bi_2S_5$ ) rentgenoqramı ilə oxşardır. Bu bizə onların izostruktur olmasını deməyə və rentgenoqramlarını indeksləməyə imkan vermişdir. Rentgenoqrafik analizin nəticələri cədvəl 1-də, onların hesablanması isə cədvəl 2-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.**  $Pb_2LnBiS_5$  tipli birləşmələrin kristalloqrafik və bəzi fiziki–kimyəvi parametrləri

Birləşmə	Qəfəs parametrləri, Å			Z	F·q·	Sıxlığı, q/sm <sup>3</sup>		Mikrobərklik, MPa
	a	b	c			təcr.	hesabl.	
$Pb_2NdBiS_5$	19.16	23.91	4.11	8	Pbnm	6.65	6.57	1650
$Pb_2SmBiS_5$	19.14	23.89	4.09	8	Pbnm	6.72	6.66	1840
$Pb_2GdBiS_5$	19.10	23.87	4.07	8	Pbnm	6.81	6.76	1900

**Cədvəl 2.**  $Pb_2NdBiS_5$  birləşməsinin rentgenoqramının hesabı

d <sub>təcr</sub>	J/J <sub>0</sub>	hkl	d <sub>hes</sub>	d <sub>təcr</sub>	J/J <sub>0</sub>	hkl	d <sub>hes</sub>
9.580	4	200	9.576	3.196	4	600	3.194
8.893	2	210	8.90	3.116	1	401	3.120
7.971	10	030	7.970	3.072	1	151	3.077
7.477	6	220	7.472	3.014	2	421	3.019
6.391	6	300	6.388	2.778	6	5111	2.785
5.707	2	140	5.697	2.680	4	720	2.670
4.988	7	330	4.974	2.322	1	641	2.325
4.449	1	420	4.442	2.049	4	002	2.035
4.99	2	101	4.014	2.032	2	112	2.036
3.958	1	111	3.949	2.004	1	202	2.009
3.870	5	500	3.866	2.000	1	032	1.990
3.601	5	221	3.602	1.967	2	132	1.979
3.421	1	311	3.416	1.948	1	302	1.950
3.413	2	231	3.413				
3.318	1	321	3.319				

Rentgenoqrafik analizin nəticələri göstərir ki, sintez olunmuş birləşmələr izostruktur olub, kozalit quruluş tipində kristallaşır.  $Pb_2NdBiS_5$ – $Pb_2GdBiS_5$  sırasında lantanoid sıxlaşmasına uyğun olaraq birləşmələrin elementar qəfəslərinin parametrləri kiçilir, sıxlıq və mikrobərkliyin qiymətləri isə artır.

İlkin tədqiqatların nəticələrinə görə  $Pb_2LnBiS_5$  tipli birləşmələr p–tip keçiriciliyə malik yarımkeçiricilərdir.

İlkin tədqiqatların nəticələrinə görə  $Pb_2LnBiS_5$  tipli birləşmələr p–tip keçiriciliyə malik yarımkeçiricilərdir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Алиев О.М. Физико химические основы получения тройных редкоземельных полупроводниковых фаз, производных структур типа Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub> и Yb<sub>5</sub>S<sub>7</sub> /Автореф. дисс. ...докт. хим. наук. Свердловск: ИХ Ур АН СССР. 1985. 47 с.
2. Aliyev V.O., Agapashayeva S.M., Aliyev O.M. Crystal growth and physical chemical properties of structural analogs of kuznetsovite //J. Inorgan. Materials. 2009. V.45. No 7. P.717–722.
3. Гасымов В.А., Гасымова Г.Н., Алиев О.М. Синтез и рентгенографическое исследование аналога бертерита FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. //Неорган. материалы. 2004. Т.40. № 10. С. 1247–1248.
4. Srikrishnan T., Nowacki W.A. A redetermination on the crystal structure of cozalite Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. //Z.Kristallogr. 1974. V. 140. No 1. P. 114-136.

**СИНТЕЗ, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА Pb<sub>2</sub>LnBiS<sub>5</sub> (Ln=Nd, Sm, Gd)**

*М.С.Хамиев, О.М.Алиев, Р.М.Агаева*

*Впервые прямым синтезом из элементов синтезированы и методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы соединений типа Pb<sub>2</sub>LnBiS<sub>5</sub>. Установлено, что полученные соединения изоструктурны, относятся к структурному типу козалита Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и кристаллизуются в ромбической сингонии. Параметры их элементарной ячейки изменяются в следующем интервале:  $a = 19.16 \div 19.10$ ,  $b = 23.91 \div 23.87$ ,  $c = 4.11 \div 4.09 \text{ \AA}$ ,  $Z=8$ .*

**Ключевые слова:** четверные соединения, полупроводники, монокристаллы, структурный тип, ромбическая сингония

**SYNTHESIS, MONO-CRYSTAL RAISING AND SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOUNDS OF Pb<sub>2</sub>LnBiS<sub>5</sub> (Ln=Nd, Sm, Gd) TYPE**

*M.S.Khamiyev, O.M.Aliyev, R.M.Agayeva*

*Using the method of directional solidification, mono-crystals of Pb<sub>2</sub>LnBiS<sub>5</sub> type has first ever been raised. It found that these compounds are iso-structural and go back to the structural type of kuznetsovite Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and crystallized in the orthorhombic syngony. Parameters of their unit cell are alternated in the interval as follows:  $a = 19.16 \div 19.10$ ,  $b = 23.91 \div 23.87$ ,  $c = 4.11 \div 4.09 \text{ \AA}$ ,  $Z=8$ .*

**Keywords:** quaternary compounds, semiconductors, mono-crystals, structural type, rhombic syngony

*Redaksiyaya daxil olub 19.11.2011*