

UOT 546. 863.22+682.863.22.23

Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI**İ.İ.Əliyev^{*}, G.Z.Cəfərova^{*}, F.H.Əliyev^{**}, T.F.Şahhüseynov**^{*}AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu^{**}Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti

e-mail: itpcht@lan.ab.az

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQAÇ eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ kəsiyi In,Sb//S,Se kvaziüçlü sistemin qismən kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə peritektik reaksiya yolu ilə InSb₂S₃Se tərkibli bir dördlü birləşmə alınmışdır. InSb₂S₃Se birləşməsi 540°C-də konqruent əriyir. Sistemdə Sb₂S₃ əsasında otaq temperaturunda 4 mol % In₃Sb₂S₃Se₃ bərk məhlul sahəsi alındığı halda, In₃Sb₂S₃Se₃ birləşməsi əsasında bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq müəyyən edilməmişdir.

Açar sözlər: peritektik reaksiya, kvazibinar kəsiyi, konqruent ərimə

İndium və stibium xalkogenidləri, onlar əsasında alınmış bərk məhlullar və yeni üçlü fazalar yarımkeçiricilər sənayesinin müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunurlar [1-4].

Bu nöqteyi-nəzərdən onlar əsasında dördlü fazaların da alınması maraq doğurur. Ədəbiyyatda dördlü sistemlər haqqında məlumatlar azdır. Bizim tərəfimizdən In,Sb//S,Se üçlü qarşılıqlı sistemdən bir sıra kəsiklər tədqiq edilmişdir [5,6].

Sb₂S₃–In₃Sb₂S₃Se₃ sistemi In-Sb-S-Se dördlü sistemin bir kəsiyidir.

Hazırkı işin əsas məqsədi Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsi-

rin xarakterini tədqiq etməklə, yeni fazaların və bərk məhlul sahələrinin olduğunu müəyyən etməkdir. Sistemin ilkin komponentləri haqqında aşağıdakı məlumatlar vardır.

Sb₂S₃ birləşməsi 546°C-də konqruent əriyir və rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri : $a = 11.229$; $b = 11.310$; $c = 3.83$ Å, fəza qrupu Pbnm-D¹⁶_{2h}, $z = 4$, sıxlığı 4.63 q/sm³, mikrobərkliyi isə 1400 MPa-dır [7,8].

In₃Sb₂S₃Se₃ birləşməsi 480°C-də inkonqruent əriyir, sıxlığı 5.38 q/sm³, mikrobərkliyi 1160 MPa –dır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ sisteminin ərintiləri Sb₂S₃ və In₃Sb₂S₃Se₃ komponentlərinin 0.133 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılmış kvars ampulda birgə əritməklə sintez edilmişdir. Ərintilərin sintezi 600-1000°C temperatur intervalında aparılmışdır. Homogenləşdirmə aparmaq məqsədilə ərintilər 400°C-də 200 saat müddətində termiki emal edilmişdir. Homogenləşdirməyə mikroquruluş və diferensial-termiki analiz metodları vasitəsilə nəzarət edilmişdir. Homogenləşdirilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir.

Ərintilərin diferensial-termiki analizi

(DTA) alçaqtezlikli HTR-73 pirometrdə aparılmışdır. Etalon olaraq Al₂O₃-dən istifadə edilmiş, qızma sürəti 10 dər/dəq olmuşdur.

Rentgenfaza analizi (RFA) DRON-3 rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman CuK_α-şüalanmadan və Ni-filtrindən istifadə edilmişdir. Nümunələrin mikroquruluş analizi MİM-8 mikroskopunda aparılmışdır. Yaxşı cilalanmış nümunələrdə fazaları ayırd etmək üçün aşılavıcı məhlul kimi 1 N HNO₃ + H₂O₂ = 1:1 qarşılığında istifadə edilmişdir.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopla ölçülmüşdür. Xüsusi çəki isə piknometrik üsulla təyin edilmişdir.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

$Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sisteminin ərintiləri kompakt halında alınmış qara-böz rəngli maddələrdir. $In_3Sb_2S_3Se_3$ birləşməsi ilə zəngin olan nümunələr parlaq boz rənglidirlər.

Sistemin ərintiləri havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdırlar. Onlar HNO_3 , HCl turşularında və qüvvətli qələvilərdə ($NaOH$, KOH) yaxşı həll olurlar. Nümunələrin homogenləşdirilməsi başa çatdırıldıqdan sonra sistemin ərintilərinin fiziki-kimyəvi analizi aparılmışdır.

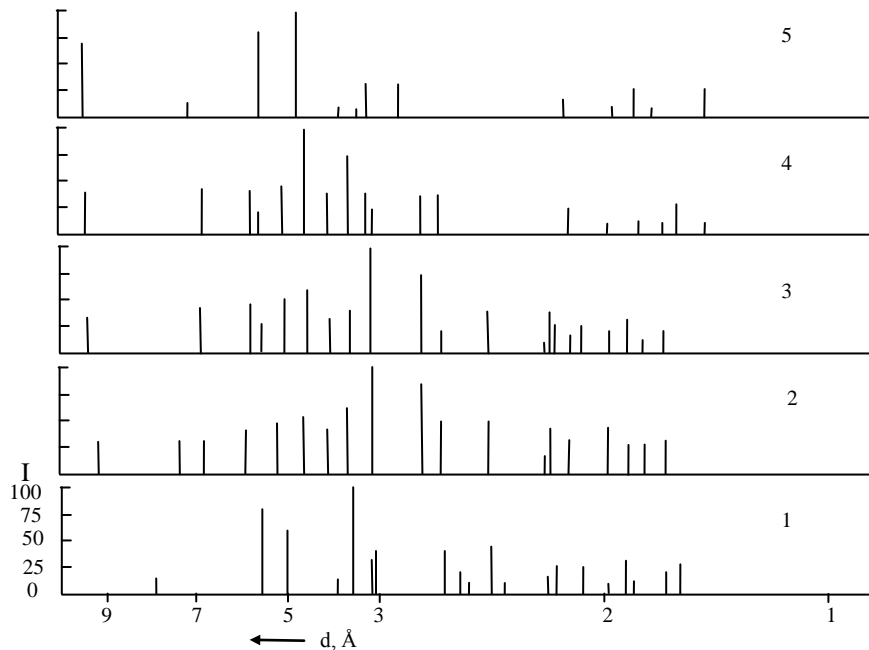
Diferensial termiki analizin nəticəsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sisteminin ərintilərinin termogramlarında 2 və 3 endotermik effektlər müşahidə edilir. Sistemdə 0-96 mol % $In_3Sb_2S_3Se_3$ qatılıq intervalında solidus xətti üzrə $375^\circ C$ dərəcədə ibarət izotermik effektlər alınır ki, onlar da peritektik çevrilmə temperaturuna uyğundur.

$Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sisteminin ərintilərinin mikroquruluş (MQA) analizi göstərir ki, 0-4 mol % $In_3Sb_2S_3Se_3$ qatılıq intervalında olan nümunələr birfazalıdırlar, qalan nümunələr isə ikifazalıdır. $In_3Sb_2S_3Se_3$ birləşməsi peritektik olduğundan o tərəfdə bərk məhlul sahəsi praktik olaraq müəyyən edilməmişdir.

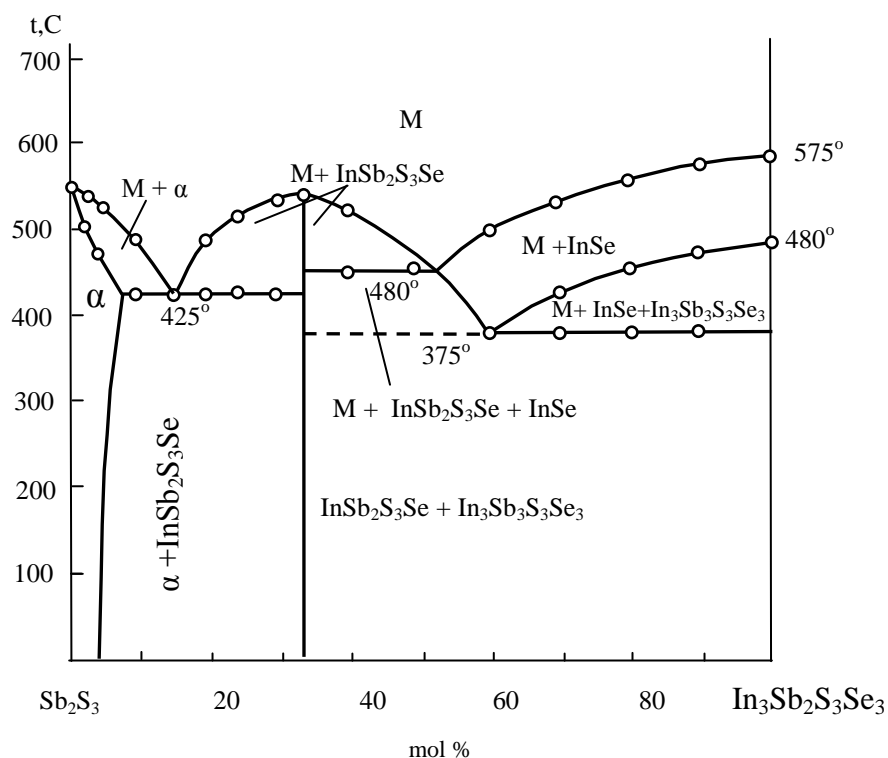
Nümunələrin rentgenfaza analizinin nəticələri göstərir ki, 33.3 mol % $In_3Sb_2S_3Se_3$ tərkibli ərintinin difraktoqramlarında alınan difraksiya maksimumları öz intensivliklərinə və müstəvilərə məsafələrinə görə ilkin komponentlərinin rentgenoqramlarından fərqlənir. Bu isə onu göstərir ki, $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sistemində yeni faza əmələ gəlmişdir. 40 və 70 mol % $In_3Sb_2S_3Se_3$ tərkibli ərintilərin difraktoqramları ilkin komponentlərin difraksiya maksimumlarının qarışığından ibarətdir. Bu onu göstərir ki, $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sistemi qismən kvazibinardır. Sistemdə Sb_2S_3 əsasında bərk məhlul sahəsində difraksiya xətləri demək olar ki, Sb_2S_3 birləşməsinin difraksiya xətləri ilə üst-üstə düşür, onlar yalnız intensivliklərinə görə fərqlənirlər (şək.1).

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək.2).

Müəyyən edilmişdir ki, $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sistemi gözənilməyi kimi In-Sb-S-Se dördlü sisteminin qismən kvazibinar kəsiyidir. Sistemin hal diaqramı evtektik tipli olub, bir $InSb_2S_3Se$ tərkibli birləşmənin olması ilə xarakterizə olunur.



Şək.1 . $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ sisteminin ərintilərinin ştrixdiaqramları.
0 (1), 33.3 (2), 40 (3), 70 (4), 100 mol % $In_3Sb_2S_3Se_3$ (5) .

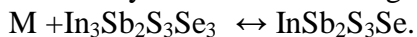


Şək. 2. Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ sisteminin hal diaqramı.

Sb₂S₃-In₃Sb₂S₃Se₃ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçümlərinin nəticələri

Tərkib, mol %		Termiki qızma effekti, °C	Xüsusi çəki, q/ sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa		
Sb ₂ S ₃	In ₃ Sb ₂ S ₃ Se ₃			I (α)	II (InSb ₂ S ₃ Se)	III (In ₃ Sb ₂ S ₃ Se ₃)
				P=0.15 N		
100	0.0	559,5	4.63	1400	-	-
97	3.0	500,530	4.65	1430	-	-
95	5.0	470,520	4.68	1450	-	-
90	10	425,485	4.73	1450	-	-
85	15	425	4.67	evtekt.	evtekt.	-
80	20	425,480	4.80	-	860	-
75	25	425,520	4.95	-	870	-
70	30	425,530	5.09	-	870	-
66.6	33.3	540	5.50	-	860	-
60	40	450,500	5.50	-	880	-
50	50	450	5.47	-	880	-
40	60	375,490	5.46	-	evtekt.	evtekt.
30	70	375,425, 525	5.45	-	-	1180
20	80	375,450, 550	5.44	-	-	1180
10	90	375,470, 570	5.40	-	-	1180
5,0	95	375,475, 575	5.39	-	-	1170
0,0	100	480,575	5.38	-	-	1160

$\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ birləşməsi 480°C -də peritektik reaksiya vasitəsilə əmələ gəlir :



$\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ birləşməsi peritektik olduğundan bu sahədə parçalanma nəticəsində solidus xəttindən yuxarıda üçfazlı sahələr əmələ gəlir. 25-100 mol % $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ qatılıq intervalında ($\text{M} + \text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se} + \text{InSe}$) və ($\text{M} + \text{InSe} + \text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$) tərkibli faza sahələri mövcuddur. Sistemdə Sb_2S_3 və $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ birləşmələrinin birgə kristallaşması ikili evtektika nöqtəsində başa çatır, tərkibi 15 mol % $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, əriməsi 425°C -dir. Sistemin 25-100 mol % $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ qatılıq intervalında ikili evtektikanın tərkibi 52 mol % $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, əriməsi isə 375°C -dir. $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ sisteminin likvidusu Sb_2S_3 əsasında əmələ gələn α -bərk məhlulun, yeni $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{S}$ fazasının və Sb_2S_3 birləşməsinin ilkin kristallaşma əyrlərindən ibarətdir. Solidus xəttindən (375°C) aşağıda təkrar peritektik çevrilmə baş verir və ikifazlı sahə əmələ gəlir.

Sistemdə 0-4 mol % $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ qatılıq intervalında birfazlı, 4-25 mol % $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ intervalında ($\alpha + \text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$)-dən ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşırlar. 25–100 mol % $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ qatılıq intervalında isə ($\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se} + \text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$) ibarət ikifazlı sahələr mövcuddur.

$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ sisteminin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi sistemdə ərintilərin mikrobərkliklərinin ölçülməsi zamanı mikrobərkliyin üç müxtəlif qiyməti müəyyən edilmişdir. Mikrobərkliyin (1400-1450) MPa qiyməti Sb_2S_3 əsasında əmələ gələn α -bərk məhlulun mikrobərkliyinə, (1160-1180) MPa qiyməti yeni $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$ fazanın mikrobərkliyinə, (860-880) MPa qiyməti isə $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ birləşməsinin mikrobərkliyinə uyğun gəlir. Ərintilərinin sıxlıqlarının tərkibdən asılılığı monoton olaraq dəyişir.

ƏDƏBİYYAT

1. Петрусевиц В.А., Сергеева В.М. // ФТТ.1960. № 2.С.2858 -2862.
2. Зорина Е.Л., Гулиев Т.Н. // Оптика и спектроскопия .1967.Т.22. В6. С.919-923.
3. Коломиец Б.Т., Рывкин С.М. // ЖТФ . 1974.Т. № 19. С.2041-2046.
4. Белоцкий Д.П., Бабюк П.Ф., Демянчук Н.В. Физико-химическое исследование систем $\text{In}_2\text{V}_3^{\text{VI}} - \text{A}_2\text{V}_3^{\text{VI}}$. Сб.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы. // Кишинев . 1970. С.29-35.
5. Cəfərova G.Z., Əliyev İ.İ., Şahbazov M.H. BDU-nin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransın materialları. Bakı . 2009. s.359.
6. Cəfərova G.Z., Əliyev İ.İ., Əliyev İ.P. Doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika konfransının materialları. Bakı. 2010. s. 10.
7. Бокий Г.Б. Введение в кристаллографию.М., Изд-во МГУ.1954. 427 с.
8. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Проецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., Изд-во Наука. 1975. 220 с.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$

И.И.Алиев, Г.З. Джафарова, Ф.Г.Алиев, Т.Ф.Шахгусейнов

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности) изучен характер взаимодействия компонентов в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез является частично квазибинарным сечением тройной взаимной системы $\text{In, Sb} // \text{S, Se}$. В системе образуется перитектическое соединение состава $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se}$. При комнатной температуре растворимость на основе Sb_2S_3 доходит до 4 мол% $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, а на основе $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ твердые растворы практически не обнаружены.

PHASE DIAGRAM OF Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ SYSTEM***İ.İ.Aliyev, G.Z.Cafarova, F.H. Aliyev, T.F.Shahhuseynov***

A nature of component interaction in Sb₂S₃ – In₃Sb₂S₃Se₃ system and a diagram of its condition have been identified through the use of physical-chemical analysis (DTA, RFA, MSA, as well as measurement of micro-solidity and density definition). It has been established that section is a partly quasibinary section of the triple reciprocal systems In,Sb||S,Se. A peritectic compound of InSb₂S₃Se is formed within the system. At room temperature, Sb₂S₃-based solubility reaches 4 mol% In₃Sb₂S₃Se₃, and no solid solutions are practically detected on the basis of In₃Sb₂S₃Se₃.