

UOT.546.812/24+57/87/24

**SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> SİSTEMİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİRİN XARAKTERİ****İ.İ.Əliyev<sup>1</sup>, N.B.Babanlı<sup>1</sup>, Cem Kevser Osman<sup>2</sup>, Y.Ə.Yusibov<sup>2</sup>, M.H.Süleymanova<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Azərbaycan Milli EA-nın M.F.Nağiyev adına Kimya Problemləri İnstitutuAZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.29; e-mail: [aliyevimir@rambler.ru](mailto:aliyevimir@rambler.ru)<sup>2</sup>Gəncə Dövlət universiteti

Gəncə ş., Şah İsmayıl Xətai pr.,187; e-mail:info@qsu.az

DTA, MQA, RFA və EHQ üsulu ilə həmçinin sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi vasitəsilə SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sistemi 715°C-dən yuxarıda SnTe-Ag<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kvaziüçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, yuxarıtemperaturlu fasiləsiz γ-bərk məhlul sahəsi əmələ gətirir. 715 K temperaturdan aşağıda AgBiTe<sub>2</sub> və γ-fazanın bərkfazalı parçalanması baş verir və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> əsasında bərk məhlul və Ag<sub>2</sub>Te –un alçaqtemperaturlu modifikasiyası əmələ gəlir.

**Açar sözlər:** faza diaqramı, galay-tellurid, AgBiTe<sub>2</sub>, bərk məhlul.

Mürəkkəb tərkibli yarımkəçiricilər içərisində SnTe və AgBiTe<sub>2</sub> birləşmələrinin müxtəlif tərkibli ərintiləri böyük maraq kəsb edir. Məlumdur ki, IV qrup elementi olan qalay selenidli və telluridli birləşmələri və onlar arasında əmələ gələn bərk məhlullar perspektivli termoelektrik materiallar olub, texnikada enerji çeviriciləri kimi istifadə olunurlar [1-3]. Ona görə də SnTe və AgBiTe<sub>2</sub> arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı alına biləcək yeni yarımkəçirici materiallar elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyat [4-6]–da qurğuşun, gümüş və bismut xalkoenidlərindən ibarət kvaziüçlü sistemlər tədqiq edilmişdir. Hazırkı işin məqsədi SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sistemində kimyəvi

qarşılıqlı təsirin xarakterini öyrənməklə, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini müəyyən etməkdən ibarətdir.

SnTe birləşməsi 1080 K-də konqruent əriyən birləşmə olub, kubik qəfəs tipində kristallaşır və qəfəs parametri:  $a = 6.063 \text{ \AA}$ , sıxlığı  $\rho_{\text{DİKХ}} = 6.45 \text{ q/sm}^3$  və mikrobərkliyi  $H_{\mu} = 440 \text{ МПа}$  [7,8].

AgBiTe<sub>2</sub> birləşməsi 830 K-də konqruent əriyir və 715 K-də bərkfazalı reaksiya üzrə Ag<sub>2</sub>Te və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-ə parçalanır. AgBiTe<sub>2</sub> kubik sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametri:  $a = 6,15 \text{ \AA}$ ,  $Z=2$ , mikrobərkliyi isə 800-950 MPa arasında dəyişir [7,8].

**TƏCRÜBİ HİSSƏ**

SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sistemini tədqiq etmək üçün SnTe və AgBiTe<sub>2</sub> birləşmələri sintez edilmişdir. Bu zaman aşağıdakı təmizlikli elementlərdən istifadə edilmişdir: Sn-B4 % , In-000 və A-1 markalı tellurdan, sonuncu 7 dəfə zonalı əritmə üsulu ilə əridilməklə təmizlənmişdir.

Üçlü ərintilərin sintezi havası  $10^{-2} \text{ Pa}$  təzyiqinə kimi sorulmuş kvarts ampulada SnTe və AgBiTe<sub>2</sub> birləşmələrini birgə əritməklə aparılmışdır. Sintez 800-1100 K temperatur intervalında aparılmışdır.

Sintez olunmuş ərintilər 800 K-də 200 saat müddətində homogenləşdirildikdən sonra soyuq suya atılmaqla soyudulmuş və fiziki-kimyəvi analiz (DTA, RFA, MQA) metodları vasitəsilə, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi ilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin diferensial-termiki analizi NTR-73 markalı Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Etalon olaraq Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> götürülmüş, qızma sürəti 10 dər/ dəq olmuşdur.

Rentgenfaza analizi D2 PHASER markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır.

Şüalandırıcı kimi  $CuK_{\alpha}$  katodundan və Ni-süzgəcdən istifadə edilmişdir.

Mikrobərklik ПМТ-3 markalı cihazda ölçülmüşdür. Mikroquruluş analizi МІМ-8 mikroskopunda aparılmışdır. Nümunələrin sıxlığı piknometrik üsulla təyin edilmişdir,

doldurucu kimi toluoldan istifadə edilmişdir.

(-)Ag(bərk)/Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>(bərk)/Ag ərintidə (bərk)(+) tipli qatılıq dövrəsinin elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) 300-400 K temperatur intervalında kompensasiya üsulu ilə rəqəmli D7-34A voltmetri ilə ölçülmüşdür [9].

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında olub, adi soyudulma şəraitində kristal halında alınır. Sistemin ərintiləri suya, havanın oksigeninə və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. SnTe –la zəngin olan ərintilər qüvvətli turşularda (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) və qələvilərdə (NaOH, KOH) yaxşı həll olurlar. AgBiTe<sub>2</sub> birləşməsilə zəngin olan ərintilər isə nitrat turşusunda (HNO<sub>3</sub>) yaxşı həll olurlar.

SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin ərintilərini homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, 0-70 mol% AgBiTe<sub>2</sub> intervalında ərintilərin termogramlarında iki endotermiki effektlər müşahidə olunur. 70-100 mol % AgBiTe<sub>2</sub> intervalında bərk məhlulun parçalanması zamanı dörd endotermiki effektlər müşahidə olunur.

SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin ərintilərinin mikroquruluş (MQA) analizi göstərir ki, ərintiləri təşkil edən fazalar tutqun olub, birləşməli şəkildə görünür. 715 K-dən yuxarıda bütün nümunələrin birləşməli olduğu müəyyən edilmişdir.

DTA və MQA analiz metodlarının nəticələrini təsdiq etmək üçün sistemin ayrı-ayrı sahəsindən olan nümunələrin rentgenfaza analizi aparılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, 0-70 mol% AgBiTe<sub>2</sub> nümunələrin difraktoqramlarında difraksiya maksimumları demək olar ki, eynilik təşkil edir (Şək.1).

Bu nəticə isə qeyd edilən sahədə bərk

məhlulun əmələ gəldiyini göstərir. 20 və 10 mol % SnTe tərkibli nümunələrdə difraksiya maksimumları digər nümunələrin difraksiya maksimumlarından fərqlənirlər. Nəticədə müəyyən edilmişdir ki, 70-100 mol % AgBiTe<sub>2</sub> qatılıq intervalında bərk məhlulun parçalanması baş verir. Şəkil 2 c-də elektrik hərəkət qüvvəsinin tərkibdən asılılığı verilmişdir. Elektrik hərəkət qüvvəsinin qiyməti birləşməli sahədə tərkibdən asılı olaraq 200 mV-dan 350 mV qədər artır. 70-100 mol % AgBiTe<sub>2</sub> qatılıq intervalında heterogen sahədə dəyişilməz qalır və 200 mV təşkil edir.

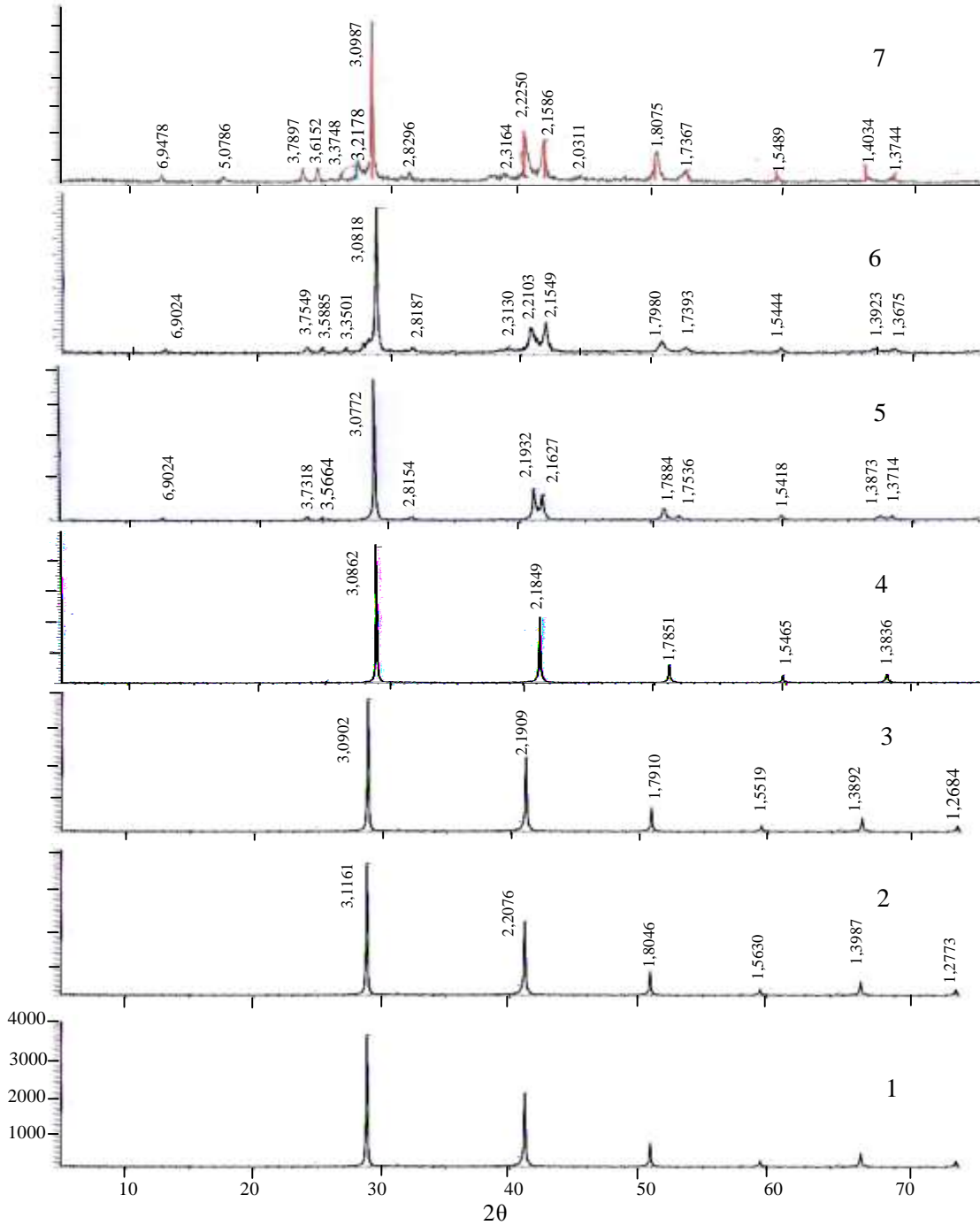
Beləliklə, rentgenfaza analizi DTA və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq edir.

SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin ərintilərinin mikrobərkliyi və sıxlığı tərkibdən asılı olaraq öyrənilmişdir. Sistemin ərintilərinin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir.

SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin ərintilərinin mikrobərkliyin qrafiki şəkil 2 b-də verilmişdir. Ərintilərin mikrobərkliyinin ölçülməsi zamanı sistemdə mikrobərkliyin SnTe və AgBiTe<sub>2</sub> birləşmələrdən başlayaraq bərk məhlullara uyğun olaraq artır.

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi SnTe tərəfdə 0-60 mol % AgBiTe<sub>2</sub> qatılıq intervalında nümunələrin mikrobərkliyi (440-1000) MPa arasında dəyişir. Digər sahədə isə mikrobərkliyin qiyməti (850-1000) MPa arasında dəyişir.

Nəhayət, kompleks fiziki-kimyəvi analiz metodların nəticələrinə əsasən SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şək.2a).

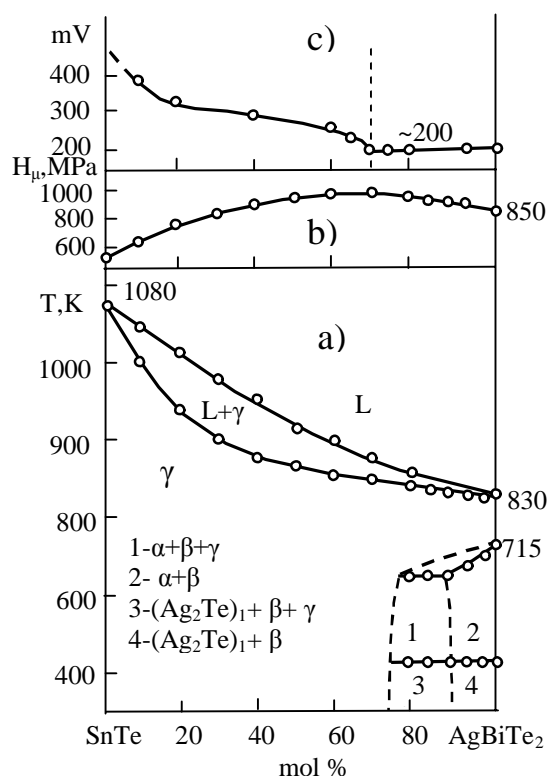


Şək.1. SnTe- AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin ərintilərinin difraktoqramları.  
1-SnTe, 2-80, 3-60, 4-40, 5-20, 6-10 mol % SnTe, 7- AgBiTe<sub>2</sub>.

Cədvəl 1. SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, sıxlıqlarının, mikrobərkliklərinin və EHQ –nin ölçmələrinin nəticələri

Tərkib, mol %		Termiki qızma effekti, K	Sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>	Mikrobərklik, MPa	E, mV(300 K)
SnTe-	AgBiTe <sub>2</sub>			P=0.15 N	
100	0,0	1080	6.45	500	
90	10	1000,1040	6.50	630	300

80	20	980,1015	6.60	700	320
70	30	900,975	6.73	800	
60	40	880,950	6.88	820	290
50	50	870,920	7.06	880	
40	60	860,890	7.15	1000	252
30	70	850,880	7.20	1000	200
20	80	625,840,860	7.28	980	200
15	85	410,625,835	7.35	950	
10	90	410,630,835	7.40	930	200
3.0	97	410,640,830	7.50	870	
1.0	99	410,640,830	7.58	860	
0.0	100	830	7.58	850	200



Şək.2. SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sisteminin faza diaqramı.

Şək. 2 a-dən görüldüyü kimi SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> sistemi 715 K-dən yuxarıda kvazibinar olub, fasiləsiz bərk məhlul əmələ gətirir. Sistemdə 715 K temperaturdan aşağıda, 30-100 mol % AgBiTe<sub>2</sub> sahədə isə diaqramdan

görüldüyü kimi 1-1- $\alpha+\beta+\gamma$ , 2-  $\alpha+\beta$ , 3-  $(\text{Ag}_2\text{Te})_{1+}+\beta+\gamma$ , 4- $(\text{Ag}_2\text{Te})_{1+}+\beta$  fazalı sahələrin əmələgəlməsi baş verir (burada 1 indeksi alçaqtemperaturlu modifikasiyanı göstərir).

## ƏDƏBİYYAT

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. // Успехи химии. 2008. т.77. № 1.С.3-21.
2. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах Ge(Sn,Pb)Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. // Неорган. материалы. 2004. т.40. №5. С.530-540.
3. Миколайчук А.Г., Френк В.М. Структура и электрические свойства эпитаксиальных пленок халькогенидов олова. // ФТТ. 1969. т.11. № 9. С. 2520-2525.
4. Бабанлы Н.Б., Алиев И.И., Бабанлы К.Н., Юсубов Ю.А. Фазовые равновесия в системе Ag<sub>2</sub>Te-PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. // Журн. неорган.химии. 2011. Т.56. № 9. С.1547-1553.
5. Бабанлы Н.Б., Бабанлы К.Н., Алиев И.И. Новые нестехиометрические фазы в системах Ag<sub>2</sub>X-PbX-Bi<sub>2</sub>X<sub>3</sub>(X=Se,Te). //Тезисы Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы». Донецк, 19-21 октября 2009. С.20.
6. Алиев И.И., Бабанлы К. Н., Бабанлы Н.Б. Твердые растворы системы Ag<sub>2</sub>Se-PbSe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> // Изв. РАН. Неорган. материалы. 2008. т.44. №11. С. 1310-1313.
7. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат. 1962. Т. 1-2. 1488 с.
8. Справочник. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Изд. «Наука». Москва. 1979. 399с.
9. Бабанлы М.Б., Машадиева Л.Ф., Велиева Г.М. и др. // Электрохимия. 2009. Т.45. №4. С.424-427.

**ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ SnTe-AgBiTe<sub>2</sub>**

*И.И.Алиев, Н.Б.Бабанлы, Джем Кевсер Осман, Ю.А.Юсубов, М.Г.Сулейманова*

*Методами ДТА, МСА, РФА, определением плотности и микротвердости, а также измерением ЭДС концентрационных цепей с твердым электролитом Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub> изучен характер химического взаимодействия в системе SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что выше температуре 715 К разрез SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> является частично квазибинарным сечением квазитройной системы SnTe-Ag<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и характеризуется образованием непрерывной высокотемпературной области твердых растворов (γ-фаза). Ниже температуры 715 К происходит твердофазный распад AgBiTe<sub>2</sub> и γ-твердых растворов с образованием твердой фазы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и низкотемпературной модификации Ag<sub>2</sub>Te.*

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, теллурид олова, AgBiTe<sub>2</sub>, твердые растворы.

**NATURE OF INTERACTION IN THE SnTe- AgBiTe<sub>2</sub> SYSTEM**

*I.I.Aliyev, N.B.Babanly, Cem Kevser Osman, Yu.A.Yusibov, M.H.Suleymanova*

*Using methods of DTA, MSA, RFA, determination of density and micro-hardness and measurement of EMF of circuits concentration with solid electrolyte, authors analyzed the nature of chemical interaction in the SnTeAgBiTe<sub>2</sub> system and built a state diagram. It found that at temperature above 715 K the section SnTe-AgBiTe is partially quasi-binary section of quasiternary SnTe-Ag<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system which is characterized by the formation of continuous high temperature area of solid solutions (a γ-phase). As the temperature drops below T ≤ 715 K, AgBiTe<sub>2</sub>, there occurs a hard-phase dissolution of AgBiTe<sub>2</sub> and γ-solid solutions to form a hard phase on the basis of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and low temperature modification of Ag<sub>2</sub>Te.*

**Keywords:** phase diagram, tin telluride, AgBiTe<sub>2</sub>, solid solutions.

*Redaksiyaya daxil olub 19.07.2013.*