

UOT.546.667.19.22.23

**Ln-As-S və Ln-As-Se SİSTEMLƏRİNDƏ ƏMƏLƏGƏLƏN
BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ, MONOKRİSTALLARININ
YETİŞDİRİLMƏSİ VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ****G.H.QƏHRƏMANOVA***Bakı Dövlət Universiteti**gun.aliyeva@inbox.ru*

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kükürd və selen tərkibli birləşmələrin monokristallarını böyütmək üçün temperatur düşümü $60 \div 90$ dərəcə təşkil etməlidir.

Müəyyən edilmişdir ki, kükürlü birləşmələrin məxsusi müqaviməti selen iştirakı ilə olan birləşmələrinkindən böyükdür. Qadağan olunmuş zolağın eni də kükürlü birləşmələr üçün daha böyükdür. Tərkibdən asılı olaraq $\Delta E=0,57-1,07$ intervalında dəyişir.

Tm-As-S monokristalların yetişdirilməsinin optimal rejimləri və kristallokimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $LnAsX_3$ birləşməsi stibnitəbənzər quruluş tipi əmələ gətirir. $TmAs_4S_7$, $TmAs_2S_4$, $TmAsSe$ və $TmAsSe_3$ birləşmələrinin laueqramları öyrənilmiş və monokristalların tərkibi kimyəvi analiz vasitəsilə təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: sistem, temperatur, ərinti, monokristal, quruluş

Giriş. Ədəbiyyat materiallarının analizindən məlum olur ki, lantanid, arsen xalkogenidlərinin əsasında və onların qarşılıqlı təsirindən alınmış birləşmələr, şüşələr və bərk məhlullar elektronkada, optoelektronkada infraqırmızı spektroskopiyada perspektivli materiallar kimi özünə yer tapmışdır. Tulium xalkogenidlərində də müəyyən optiki və akustooptiki xalkogenidli şüşələr alınmışdır [3-7]. Arsen və tulium xalkogenidlərinin qarşılıqlı təsirindən alınan birləşmələrinə perspektiv xassəli funksional materiallar olacağı gözlənilir. Ona görə də Tm-As-S və Tm-As-Se sistemlərində ehtimal olunan birləşmələri sintez edib, onların xassələrini araşdırmaq mühüm aktual məsələlərdən biridir.

Son illərdə bizim və habelə xarici ölkələrin bir çox elmi müəssisələrində lantanidlərin iştirakı ilə ikili, üçlü və daha mürəkkəb yarımkeçirici maddələrin, o cümlədən şüşəvari maddələrin tədqiqi sahəsində böyük işlər görülmüşdür [10-13].

Başlıq. Birləşmələrin sintezi ilkin komponentlərdən təmizlənmiş, kvars ampulalarda:

B-5 təmizlik dərəcəli arsendən, A-1 təmizlikli Tm, analiz üçün xüsusi təmizlikli kükürd və B-4 təmizlik dərəcəsinə malik seləndən istifadə edilmişdir. Sintez üçün nümunə çəkili BJP-200 markalı analitik tərəzidə 10^{-5} q dəqiqliklə götürülmüşdür. Sonradan hər bir tərkib üçün nümunə çəkili kvarts ampulalara doldurulmuş və $1,33 \cdot 10^{-3}$ mPa qalıq təzyiqinə qədər ampulaların havası sorulmuş və ampulaların ağzı oksigen qaz alovunda lehimlənmişdir. Ondan aşağı təzyiqlərdə lantanid (Tm) oksidləşir və reaksiya getməsinə əngəl törədir, ərintilər kvarts konteynerin divarlarına yapışır və nəticədə mexaniki davamlılıq azalır. Kristalların elektrofiziki xassələrində qiymətlər müxtəlif alınır [1].

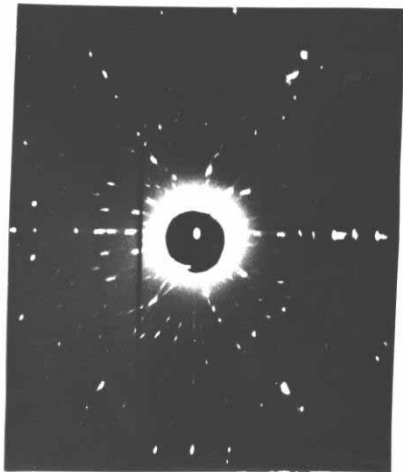
Ərintilərin nümunə çəkisi 3q təşkil etmişdir. Sintez fırlanan sobalarda aparılmışdır. Sobanın fırlanma sürəti 700-750 dövr/saat olmuşdur. Ərintilər 1000-1400 K qədər temperaturda saxlanılmış və 3-7 dər/dəq sürətilə soyudulmuşdur.

Sintez edilmiş ərintilər monokristal yetişdirmək üçün hazırlanmış və kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya vasitəsilə birləşmələrin monokristalları yetişdirilmişdir. Daşıyıcı rolunu yod oynamışdır, bu zaman yod buxar halına keçir, xallogen (S,Se) və yodidlər də qaz halında olur.

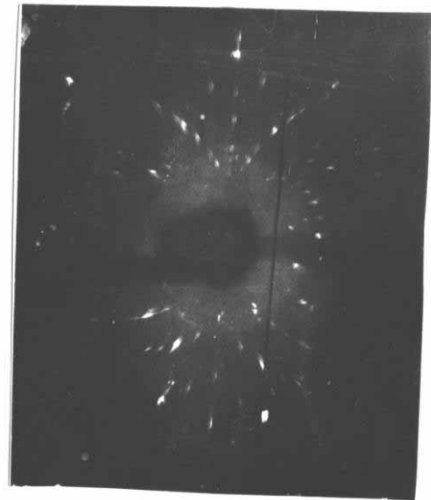
Müəyyən edilmişdir ki, birləşmələrin monokristallarını böyütmək üçün temperatur düşümü $60 \div 90$ dərəcə təşkil edir. Belə ki, bu halda az miqdarda kristallaşma mərkəzi əmələ gəlir və daha əlverişli şərait yaranır ki, təkmil kristal alınsın və onların üzərində kristallokimyəvi əməliyyat aparılsın.

Monokristallar suya, üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. Qələvilər onlara təsir etmir, mineral turşularda həll olurlar.

Monokristalların təkmilliyi laueqram çəkməklə müəyyən edilmişdir (şəkil 1, 2).

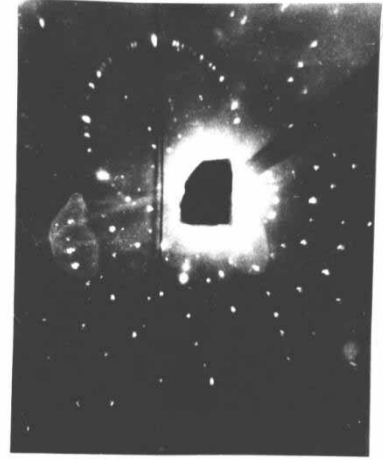


a) $TmAs_4S_7$



b) $TmAs_2S_4$

Şək. 1. $TmAs_4S_7$ və $TmAs_2S_4$ birləşmələrinin laueqramları.



a) TmAsSe b) TmAsSe₃
Şək. 2. TmAsSe və TmAsSe₃ birləşmələrinin laueqramları.

Monokristalların tərkibi kimyəvi analiz vasitəsilə təsdiq edilmişdir. Kimyəvi analizin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Birləşmələrin kimyəvi analizinin nəticələri

Birləşmə formulu	Komponentlərin nisbəti kütlə % ilə			Komponentlərin nisbəti
	Tm	As	S,Se	
TmAsS ₃	32,54	16,21	51,25	1:1:3
TmAs ₂ S ₄	24,42	24,31	51,26	1:2:4
TmAs ₄ S ₇	14,99	29,88	55,11	1:4:7
Tm ₃ As ₄ S ₉	30,87	20,50	48,62	3:4:9
TmAsSe ₃	46,80	23,31	29,85	1:1:3
TmAs ₂ Se ₄	35,14	35,11	29,87	1:2:4
TmAs ₄ Se ₇	22,31	44,46	35,23	1:4:7
Tm ₃ As ₄ Se ₉	46,89	27,08	26,02	3:4:9

Birləşmələrin elementar qəfəsinin parametrlərini araşdırarkən müəyyən edilmişdir ki, Ln, Sb və Ln, As xalkogenidlərində quruluş analogiyaları vardır.

LnS:As₂S₃ nisbətini dəyişdikcə bu birləşmələrin quruluşunda müxtəlif quruluş tipləri əmələ gəlir (cədvəl 2).

Cədvəldən görüldüyü kimi, LnAsX₃ birləşməsi stibnitəbənzər quruluş tipi əmələ gətirir. Bu cədvələ əsasən selenin də birləşmələrinin optimal rejimləri hesablanmış və monokristalları yetişdirilmişdir.

Ədəbiyyat [2,14]-də verilən hipotetik quruluşa əsasən Tm:As:X (S,Se) müxtəlif nisbətlərində birləşmələr sintez edilmişdir və verilən hipotetik quruluş eksperimentlə təsdiq edilmişdir.

Cədvəl 2

Tm-As-S monokristalların yetişdirilməsinin optimal rejimləri və kristallokimyəvi xassələri

Birləşmənin tərkibi	Termiki effekt, K		Yodun konsentrasiyası, mq/sm ³	Vaxt, saat	Monokristalın ölçüsü, mm ³	Sinqoniya	Struktur quruluşu
	T ₁	T ₂					
TmAsS ₃	950	880	4,0	75	1,9x1,2x1	Romb	Sb ₂ S ₃
TmAs ₄ S ₇	925	845	4,0	72	1,8x1,2x1	-	-
TmAs ₂ S ₄	1070	980	4,5	48	2x2x1	-	-
Tm ₃ As ₄ S ₉	1260	1200	5,0	65	2x1,5x1	-	-

Hipotetik quruluşda Ln kationunun vəziyyəti imkan verir ki, bu kristallik quruluş bütün lantanidlərə şamil edilə bilsin [2,14].

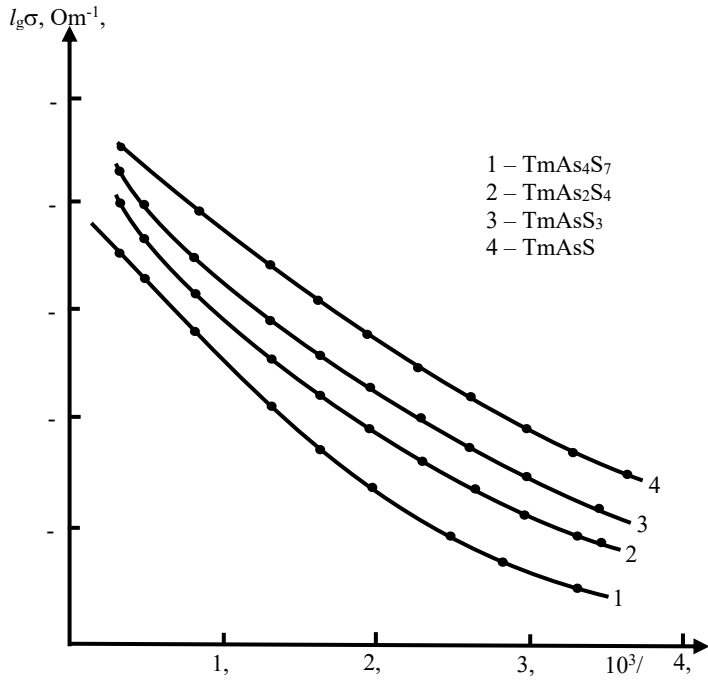
Birləşmələrin kristalloqrafik xüsusiyyətləri öyrənildikdən sonra onların polikristal şəkildə elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı öyrənilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi (şəkil 3 və 4) birləşmələr üçün $\sigma \sim f(10^3/T)$ asılılığında geniş aşqar sahəsi müşahidə olunur və qrafikdən istifadə edərək birləşmələrin termiki qadağan olunmuş zolağının eni hesablanmışdır və cədvəl 3-də verilir.

Cədvəl 3

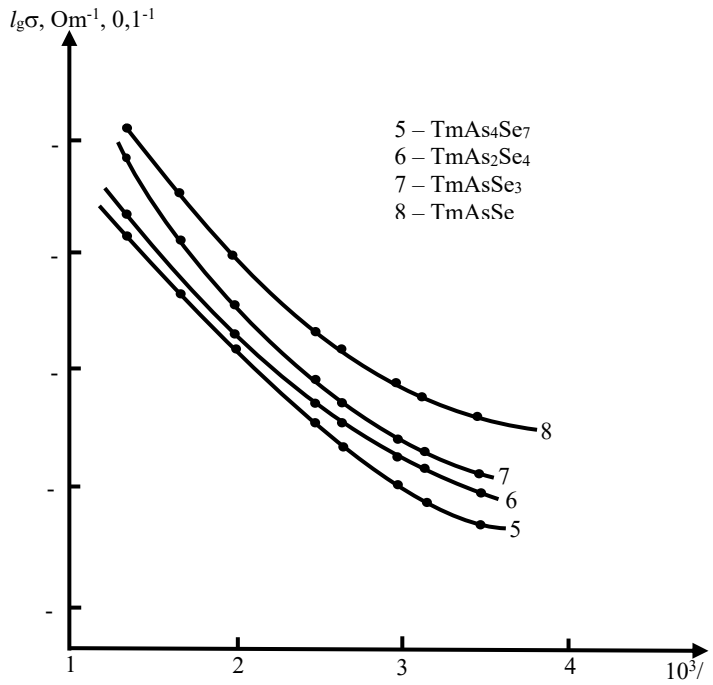
Birləşmələrin bəzi elektrofiziki xassələri

Birləşmə tərkibi	Elektrik keçiriciliyi $\sigma \cdot 298 \cdot 10^2$ (Om ⁻¹ ·sm ⁻¹)	Qadağan olunmuş zolağın eni, ΔE_T , eV	Keçiricilik tipi (p,n)
TmAsS ₃	$9 \cdot 10^{-4}$	1,03	“n”
TmAs ₂ S ₄	$5 \cdot 10^{-3}$	1,07	“n”
TmAs ₄ S ₇	$6 \cdot 10^{-4}$	1,11	“n”
Tm ₃ As ₄ S ₉	$5 \cdot 10^{-3}$	0,88	“n”
TmAsSe ₃	$4 \cdot 10^{-4}$	0,57	“n”
TmAs ₂ Se ₄	$9 \cdot 10^{-3}$	0,68	“n”
TmAs ₄ Se ₇	$8 \cdot 10^{-3}$	0,66	“n”
Tm ₃ As ₄ Se ₉	$6 \cdot 10^{-2}$	0,67	“n”
TmAsS	$8 \cdot 10^{-4}$	1,03	“n”
TmAsSe	$6 \cdot 10^{-3}$	0,98	“n”

Tədqiqatlar göstərir ki, kükürlü birləşmələrin məxsusi müqaviməti selen iştirakı ilə olan birləşmələrinkindən böyükdür. Qadağan olunmuş zolağın eni də kükürlü birləşmələr üçün daha böyükdür.



Şək. 3. Kükürd tərkibli birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı



Şək. 4. Selen tərkibli birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı

NƏTİCƏ

1. Kükürd və selen tərkibli birləşmələrin kristalloqrafik xüsusiyyətləri öyrənilməkdən sonra onların polikristal şəklidə elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı öyrənilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi (şəkil 3 və 4) birləşmələr üçün $\sigma \sim f(10^3/T)$ asılılığında geniş aşqar sahəsi müşahidə olunur və qrafikdən istifadə edərək birləşmələrin termiki qadağan olunmuş zolağının eni hesablanmışdır.
2. Tm-As-S monokristalların yetişdirilməsinin optimal rejimləri və kristallokimyəvi xassələri cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, LnAsX₃ birləşməsi stibnitəbənzər quruluş tipi əmələ gətirir. Bu cədvələ əsasən selenin də birləşmələrinin optimal rejimləri hesablanmış və monokristalları yetişdirilmişdir.
3. TmAs₄S₇, TmAs₂S₄, TmAsSe və TmAsSe₃ birləşmələrinin laueqramları öyrənilmiş və monokristalların tərkibi kimyəvi analiz vasitəsilə təsdiq edilmişdir

ƏDƏBİYYAT

1. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Курбанов Т.Х. Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку: ЭЛМ, 1981.
2. Ильяслы Т.М. Дисс. на соиск.уч.степени д.х.н. Физико-химические основы синтеза стеклообразных и кристаллических неорганических материалов на основе халькогенидов мышьяка Баку, 1991, с.404.
3. Xalkogenid şüşə. Patent İ 2018 0114. İlyaslı Teymur, Qəhrəmanova Günel, İsmayilov Zakir
4. Ильяслы Т.М. Стеклообразование в тройной системе Tm – As –S / Т.М. Ильяслы, Г.Г. Гахраманова, З.И.Исмаилов. // East European Scientific Journal, 2018, №3(2), с. 60-64.
5. Стеклообразование в тройной системе Tm-As-S. Сов. Тенденции развития Науки и Технологий материалы XXII Между.науч.прак.конф. №1. Час.2. 2017, г. Белгород.
6. Козюхин С.А. Свойства аморфных пленок халькогенидов мышьяка, модифицированных комплексными соединениями редкоземельных элементов/ С.А.Козюхин, А.Р.Файрушин, Э.Н.Воронков // Физика и техника полупроводников, 2005, № 39 (8), с. 1012-2016.
7. Бабанлы М.Б. Твердофазные равновесия и термодинамические свойства системы Tl₂Se – As₂Se₃ – Se / Т.М. Ильяслы, Д.М. Бабанлы и др. // Журнал неорганической химии. 2012, т. 57, № 2, с. 315-318.
8. Полтавцев Ю.Г. Успехи физ.наук. 1976, т.120, 581.
9. Мамедов А.И., Ильясов Т.М., Рустамов П.Г. Получение и химические свойства монокристаллов YbAs₄S₇ и Yb₃As₄S₉. Ж.Неорг.химии 1988, т.33 № 5, с.1103-1105.
10. Дембовский С.А., Кириленко И.А., Хворостенко А.С. Диаграмма состояния системы As-Te. Ж. неорг. химии, 1989, т. 12, № 15, с. 1462-1463.
11. Тимофеева Н.В. и др. Исследование кристаллизации стекол системы As-Se при высоких давлениях и температурах. Ж. неорг. химии, 1986, т. 15, № 412, с. 3391-3392.
12. Динамика колебаний селена и As₂Se₃ в кристаллическом и стеклообразном состояниях по данным низкотемпературной теплоемкости. Ж. Физ.хим., 1995, т. 42, № 6, с. 1217-1221
13. Barnier S., Gultard M. Systeme EuS-Ga₂S₃ Compose EuS-Ga₂S₄ et products vitreux C.R. Accid., sci C. 1976, vol. 282, № 10, p. 461-463.

14. Tideswel N.W., Kruse F.H., Mecullough G.D. The crystal structure of antimony selenide Sb_2Se_3 // *acta crystallogy* 1957 v 10 № 2, p 99-102
15. Квазибинарные разрезы As_2S_3 -TmS и As_2S_3 -Tm $2S_3$ тройной системы Tm- As -S. Межд-ный журн.прекд.и фунда-ных иссл-ный, 2017, №8, ч.1, с 40-44. Т.М.Ильяслы, Ф.М. Садыгов, БайрамоваУ.Р., Л.М.Мамедова, Кахраманова Г.Г.

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ
Ln-As-S И Ln-As-Se, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Г.Г.ГАХРАМАНОВА

РЕЗЮМЕ

Исследования показали, что для роста монокристаллов соединений серы и селена перепад температур должен составлять $60 \div 90$ градусов.

Установлено, что удельное сопротивление соединений серы больше, чем соединений селена. Ширина запрещенной полосы также больше для соединений серы. В зависимости от состава ΔE = изменяется в пределах $0,57-1,07$.

Исследованы оптимальные режимы выращивания и кристаллохимические свойства монокристаллов Tm-As-S. Было обнаружено, что соединение $LnAsX_3$ образует антимонитовую структуру. Исследованы лауэграммы соединений $TmAs_4S_7$, $TmAs_2S_4$, $TmAsSe$ и $TmAsSe_3$, состав монокристаллов подтвержден химическим анализом.

Ключевые слова: система, температура, сплав, монокристалл, структура.

**SYNTHESIS OF COMPOUNDS BY THE FORMATION OF Ln-As-S AND Ln-As-Se
SYSTEMS, GROWING MONOCRYSTAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES**

G.G.GAKHRAMANOVA

SUMMARY

At the result of investigation it was observed the temperature condition for growth of monocystal should contain $60-90$ interval.

It was determined the specific resistance of compounds which contain sulfur are higher than selen compounds. The size of forbidden band for sulfur contain compounds are higher. For content it can be change $E=0,57-1,07$ interval.

It was also studied the the optimal regime for growth monocystal of Tm-As-S systems and crystallochemical properties. It was observed $LnAsX_3$ tipe compound show the structure similar to stibnite. It has been studied the diagrams of $TmAs_4 S_7$, $TmAs_2S_4$, $TmAsSe$ and $TmAsSe_3$ systems and also been proved the structure in different chemical analysis .

Keywords, system, temperature, alloy, monocystal, structure.