

UOT 548.73; 546.815

(La₂Se₃)_x(PbSe)_{1-x} (x≤0.05) BƏRK MƏHLULLARININ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

G.G.Şəfaqətova, Ə.Y.İmanov

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru*

(La₂Se₃)_x(PbSe)_{1-x} (x≤0.05) bərk məhlullarının fiziki-kimyəvi və elektrik xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, La₂Se₃-in miqdarı artdıqca (La₂Se₃)_x(PbSe)_{1-x} bərk məhlullarının elementar qəfəsinin həcmi azalır. Həmin bərk məhlullar əvəzəmə tipi üzrə əmələ gəlir və yarımkeçiricidirlər.

Açar sözlər: bərk məhlul, fiziki-kimyəvi analiz, yarımkeçirici.

A₁B₁V₁ tipli xalkogenidləri nadir torpaq elementlərin xalkogenidləri ilə legirləməklə yüksək keyfiyyətli termoelektrik material almaq mümkündür [1].

La-Pb-Se üçlü sistemində La₂Se₃-PbSe və LaSe-PbSe kəsikləri öyrənilmiş və bərk məhlul sahələri alındığı müəyyən edilmişdir [2,3].

Th₃P₄ tipli kub sinqoniyasında kristallaşan 2023K temperaturda əriyən La₂Se₃ birləşməsinin piknometrik sıxlığı 6.19 q/sm³, mikrobərkliyi isə 3180 mPa [4]. La₂Se₃ yarımkeçirici xassəyə malik olub qadağan olunmuş zonanın eni 1.65 eV, p-

tip keçiricidir [5]. PbSe 1353 K temperaturda əriyən və NaCl tipli kub qəfəsdə kristallaşan maddədir. Onun qəfəs parametri a= 6.128 Å⁰, piknometrik sıxlığı 8.15 q/sm³, mikrobərkliyi isə 600 mPa bərabərdir. PbSe nümunəsi həm n-, həm də p-tip keçiricilik göstərir. Yük daşıyıcıların qatılığının (2-4)×10¹⁸ sm³ stexiometriyadan kənara çıxması keçiriciliyin tipini təyin edir. PbSe-in qadağan olunmuş zonasının eni 0.29 eV bərabərdir [6].

Təqdim olunan işin əsas məqsədi (La₂Se₃)_x(PbSe)_{1-x} (x≤5) bərk məhlullarının fiziki-kimyəvi xassələrinin və elektrik keçiriciliyinin tədqiqindən ibarətdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiq olunan nümunələr havası qovulmuş kvarts ampulada La + Pb +Se şixtasından istifadə etməklə sintez olunmuşdur. PbSe də daxil olmaqla 6 ərinti sintez edilmişdir.

Nümunələrin sintez metodu qurğuşun selenidin sintez üsulundan prinsipə fərqlənir. Sintezin məqsədindən asılı olaraq nümunələr ərimə temperaturunda dondurulmuş və ya otaq temperaturuna kimi tədricən soyudulmuşdur. Tarazlığın yaranmasına kifayət edən homogenləşmə müddəti təcrübi yolla nümunələrin faza tərkiblərinə və mikroquruluşuna nəzarət etməklə təyin

olunmuşdur. Alınan sıx, bütöv polikristallar havası qovulmuş (1.33•10⁻² Pa) kvarts ampulada 770-825 K temperaturda 280 saat müddətində homogenləşdirilmişdir.

Sintez edilmiş ərintilər metal parlaqlı, açıq boz rəngli kristallik maddələr olub quru havanın və üzvi həlledicilərin təsirinə qarşı davamlıdırlar, lakin turşu və qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Rentgenfaza, mikroquruluş analizi etməklə, mikrobərkliyi, piknometrik sıxlığı, elektrik xassələrini ölçməklə ərintilərin fiziki-kimyəvi və elektrik xassələri tədqiq edilmişdir.

ALINAN NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Rentgenfaza analiz vasitəsilə müəyyən edilmişdir ki, $(\text{La}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbSe})_{1-x}$ ($x \leq 0.05$) bərk məhlulları kub sinqoniyasında kristallaşır. Rentgenoqramlar əsasında onların qəfəs parametrləri hesablanmış və nəticə cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görünür ki, bərk məhlulların tərkibində La_2Se_3 -in miqdarı artdıqca elementar qəfəsin həcmi və qəfəs parametri (a) azalır. Qəfəs parametrinin kiçilməsi ion radiusu böyük olan ($r=1.26 \text{ \AA}$) Pb^{2+} ionunun ion radiusu nisbətən kiçik olan ($r=1.061 \text{ \AA}$) La^{3+} ionu ilə əvəz olunmasının nəticəsidir. Elementar qəfəsdəki

molekulların sayının ($z=4$) sabit qalması və kristal qəfəsin sıxılması $(\text{La}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbSe})_{1-x}$ ($x \leq 0.05$) bərk məhlulun əvəzetmə tipli olduğunu müəyyən edir.

Mikrobərklik analizinin nəticəsi göstərir ki, bərk məhlul sahəsində mikrobərklik 600 mPa-dan (PbSe üçün) 750-mPa qədər ($x=0.05$ üçün) artır. Bərk məhlulda La_2Se_3 -in miqdarı artdıqca piknometrik sıxlığın tədricən azalması müşahidə edilir. Bu hal La_2Se_3 -in sıxlığının PbSe -in sıxlığından az olması ilə izah edilir. Bərk məhlulların sıxlığı və mikrobərkliyi cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl. $(\text{La}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbSe})_{1-x}$ bərk məhlulların fiziki-kimyəvi və elektrik xassələri.

Tərkib	$a, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	d pikn., q/sm^3	$H, \text{ mPa}$	$\Delta E_a, \text{ eV}$	$\Delta E_g, \text{ eV}$
PbSe	6.128	230.1	8.15	600		0.29
$(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0,01}(\text{PbSe})_{0,99}$	6.125	229.8	8.13	640		
$(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0,02}(\text{PbSe})_{0,98}$	6.122	229.5	8.10	670	0.05	0.45
$(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0,03}(\text{PbSe})_{0,97}$	6.120	229.2	8.08	700	0.08	0.50
$(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0,04}(\text{PbSe})_{0,96}$	6.117	228.9	8.03	730		
$(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0,05}(\text{PbSe})_{0,95}$	6.115	228.6	8.00	750		

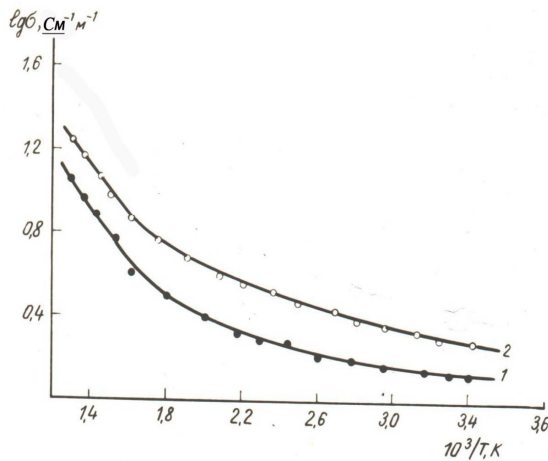
$(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0,02}(\text{PbSe})_{0,98}$ və $(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0,03}(\text{PbSe})_{0,97}$ bərk məhlulların elektrofiziki xassələrini tədqiq etmək üçün həmin ərintilər yenidən sintez edilmiş və xüsusi həndəsi (paralelopiped) formaya salınaraq tədqiq edilmişdir. Ərintilərin elektrik keçiriciliyini və termo.-e.h.q.-ni ölçməklə ərintilərdə keçiriciliyin xarakteri, yük daşıyıcıların paylanma mexanizmi müəyyən edilmişdir. Tədqiqatın nəticəsi şəkil 1,2 –də verilmişdir.

Elektrik keçiriciliyin temperaturun tərs qiymətindən asılılıq qrafikini (şəkil 1) 300-400K aşağı temperaturu və 500-800K yüksək temperaturu iki sahəyə ayırmaq olar.

Hər iki nümunənin $\sigma = f(10^3/T)$ əyrisinin aşağı temperaturu və yüksək temperaturu düzxətli sahəsi üçün cərəyan

daşıyıcıların termiki aktivləşmə enerjisi hesablanmış və alınan nəticələr cədvəldə verilmişdir. Cərəyan daşıyıcıların aktivləşmə enerjisi 300-400K temperatur intervalında aşqar keçiricilik (ΔE_a), 500-800K intervalında isə məxsusi keçiricilik (ΔE_g) sahəsinə uyğundur.

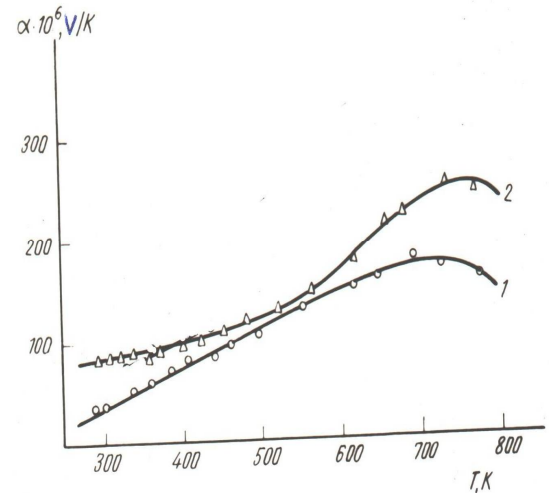
Cədvəldən görünür ki, La_2Se_3 -in miqdarı artdıqca ΔE_g -nin qiyməti də yüksəlir. ΔE_g -nin belə dəyişməsi La_2Se_3 -in qadağan olunmuş zonasının eni (1.65 eV) PbSe -in qadağan olunmuş zonasının enindən (0.29 eV) böyük olması ilə, həmçinin PbSe birləşməsinə nisbətən ərintilərdə kimyəvi əlaqə enerjisinin dəyişməsi (artması) ilə izah etmək olar. Eyni zamanda, ΔE_g -nin qiymətinin belə dəyişməsi əvəzetmə tipli bərk məhlullar üçün daha xarakterikdir.



Şəkil 1. $(\text{La}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbSe})_{1-x}$ bərk məhlullarının termo-e.h.q.-nin temperaturdan asılılığı: 1 - $x=0.02$; 2 - $x=0.03$.

Termo-e.h.q.-nin temperaturdan asılılıq qrafikindən (şəkil 2) görünür ki, temperatur artdıqca hər iki nümunədə termo-e.h.q. də artır və 680-720K intervalında maksimum qiymət alır, sonra isə tədricən azalır. Termo-e.h.q.-nin belə gedişi temperaturla əlaqədar cərəyan daşıyıcıları qatılığının dəyişməsidir.

$Z = \alpha^2 \sigma$ düsturu ilə ərintilərin termoelektrik



Şəkil 2. $(\text{La}_2\text{Se}_3)_x(\text{PbSe})_{1-x}$ bərk məhlullarının elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı: 1 - $x=0.02$; 2 - $x=0.03$.

gücü hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, PbSe birləşməsinə nisbətən bərk məhlul nümunələrinin termoelektrik gücü daha yüksəkdir.

Beləliklə, tədqiq olunan $(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0.02}(\text{PbSe})_{0.98}$ və $(\text{La}_2\text{Se}_3)_{0.03}(\text{PbSe})_{0.97}$ tərkibli bərk məhlullar p-tip keçirici olub, 500 ÷ 850 K temperatur intervalında yüksək termoelektrik xassəyə malikdirlər.

ƏDƏBİYYAT

1. Шафагатова Г.Г., Алиджанов М.А. Новые термоэлектрические материалы на основе селенида свинца. Тезисы Док. Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» РАН ФТИ им.Иоффе, Санкт-Петербург, 19-20 ноября 1996.

Shafagatova G.G., Alidzhanov M.A. *Novye termojelektricheskie materialy na osnove selenida svinca. Tezisy Dok. Mezghosudarstvennogo seminaru «Termo- elektriki i ih primenenija» RAN FTI im.Ioffe, Sankt -Peterburg, 19-20 nojabrja 1996.*

2. Насибов И.О., Султанов Т.И., Шафагатова Г.Г., Абилов Ч.И. Исследование физических свойств образцов системы $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe}$. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы 1987, т.23, № 3, с.403-405.

Nasibov I.O., Sultanov T.I., Shafagatova G.G., Abilov Ch.I. *Issledovanie fizicheskikh svoystv obrazcov sistemy $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe}$. // Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy 1987, t.23, № 3, s.403-405.*

3. Şəfaqətova G.G., Vəliyev V.Q., İbrahimov Y.N. *LaSe-PbSe sisteminin tədqiqi və alınan yeni fazaların bəzi elektrofiziki xassələri. // Kimya Problemləri. 2005. №2, s.175-177.*

4. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды РЗЭ. М.:Наука,1975, 258 с. Jarembash E.I., Eliseev A.A. *Halkogenidy RZE. M.:Nauka,1975, 258 s.*

5. Прибыльская Н.Ю., Елисеев А.А. и др. Области гомогенности селенидов РЗЭ со структурой Th_3P_4 . // Ж.Неорган.химии, 1984, т.29, вып.3, с.782-784.

Pribylskaja N.Ju., Eliseev A.A. i dr. Oblasti gomogenosti selenidov RZJe so stukturoj Th3P4. // Zh.Neorgan.himii, 1984, t.29, vyp.3, s.782 -784.

7. Шемилова Л.Е., Томашик В.Н. и др. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на

основе халькогенидов Si,Ge,Sn, Pb). Справочник, М.:Наука, 1991, 360 с.

Shemilova L.E., Tomashhik V.N. i dr. Diagrammy sostojanija v poluprovodnikovom material ovedenii (sistemy na osnove halkogenidov Si,Ge,Sn, Pb). Spravochnik, M.:Nauka, 1991, 360 s.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (La_2Se_3)_x(PbSe)_{1-x} ($x \leq 0.05$)

Г.Г.Шафагатова, А.Ю.Иманов

*Азербайджанский государственный педагогический университет
AZ1001 Баку, ул.У.Гаджибекова, 34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru*

Изучены физико-химические и электрические свойства твердых растворов (La_2Se_3)_x(PbSe)_{1-x}. Определено, что с повышением содержания La_2Se_3 объем элементарной ячейки твердых растворов (La_2Se_3)_x(PbSe)_{1-x} уменьшается. Данные твердые растворы образуются по типу замещения и являются полупроводниками.

Ключевые слова: *твердый раствор, физико-химический анализ, полупроводник.*

RESEARCH INTO PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS (La_2Se_3)_x(PbSe)_{1-x} ($x \leq 0.05$)

G.G.Shafaqatova, A.Y.Imanov

*Azerbaijan State Pedagogical University
34 Hajibeyov str., Baku AZ 1001; e-mail: kindteacher2010@mail.ru*

Physical- chemical and electrical properties of solid solutions (La_2Se_3)_x(PbSe)_{1-x} ($x \leq 0.05$) have been examined. It found that the volume of elementary cells of solid solutions (La_2Se_3)_x(PbSe)_{1-x} reduced as the La_2Se_3 content rose. The solid solutions are formed by type of substitution and are semiconductors.

Keywords: *solid solution, physical-chemical analysis, semiconductors.*

Redaksiyaya daxil olub 21.12.2014.