

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

Əlyazma hüququnda

NƏSİBOVA LALƏ ELGİZ QIZI

HO-AS(SB)-SE ÜÇLÜ SİSTEMLƏRİNİN
ŞÜŞƏVARİ VƏ KRİSTAL HALDA TƏDQİQİ

kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunan

D İ S S E R T A S İ Y A

Ixtisas: 2303.01 qeyri –üzvi kimya

Elmi rəhbərlər:

K.e.d., prof.T.M.İlyash

K.e.d., prof.F.M.Sadıqov

B A K İ – 2015

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin "Ümumi və qeyri-üzvi kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

k.ü.f.d., prof. T.M.İlyash

k.ü.f.d., prof.F.M.Sadıqov

Rəsmi opponətlər:

Kimya üzrə elmləri doktoru, professor

İ.B.Bəxtiyarlı

Kimya üzrə elmləri doktoru, professor

Y.Ə.Yusibov

Aparıcı təşkilat: AzərbaycanTexniki Universiteti ("Kimya kafedrası")

Dissertasiyanın müdafiəsi "_06_" 11__ 2015-ci il tarixdə saat ____ AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəalliyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113.

Dissertasiya ilə AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "____" _____ 2015-ci il tarixdə göndərilmişdir.

**Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.**

S.Ə.Əliyeva

İşin ümumi xarakteristikası

Mövzunun aktuallığı: Müasir dövrdə mikroelektronikada, yarımkeçiricilər texnikasında, televiziya və vidikon tipli verici borularda, optoelektronikada, lazer texnikasında aqresiv mühitdə işləyə bilən və özündə faydalı fiziki xassələri cəmləşdirən yeni materiallara tələbat daha böyükdür. Texnikanın tələbini ödəyən və özündə müsbət xassələri cəmləşdirən maddələr içərisində arsen yarımqrupu və nadir torpaq elementlərinin xalkogenidlərinin iştirakı ilə alınmış şüşəvari və kristal maddələrin xüsusi yeri vardır. Bu baxımdan son illərdə bu cür maddələr həm kimyaçılar, həm də fizik və texnoloqlar tərəfindən geniş tədqiqat obyektinə çevrilmişdir. Məlumdur ki, xalkogenidli şüşələr və həmçinin lantonoidlərin xalkogenidləri texnikanın müxtəlif sahələrində yaddaş elementləri kimi, elektrofotografiya, elektronikada, lazer texnikasında əvəzedilməz materiallardır. Şüşəvari yarımkeçiricilərin geniş öyrənilməsinin bir səbəbi də onların alınma texnologiyalarının monokristalların alınma texnologiyasından asan olması ilə əlaqədardır. Həm də şüşələr aşqarlara qarşı monokristallıq yarımkeçiricilərə nisbətən az həssasdırlar. Şüşəvari maddələrdən nazik tellər, örtüklər və təbəqələr almaq texnologiyası işlənib hazırlanmışdır. Bütün bunları nəzərə alaraq, son zamanlar bərk cisimlər kimyasında şüşəvari maddələrin alınmasına xüsusi yer verilir. Şüşə-kristal keçidinin aşkar edilməsi, onların kristallıq şəkildə öyrənilməsi perspektiv xassələrə malik maddələri aşkar edib, tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi aktual məsələlərdən biridir.

İşin məqsədi: Ho-As(Sb)-Se sisteminin tədqiqi və sistemlərdə perspektiv xassəli şüşəvari və kristal maddələri aşkar edərək, onların tətbiq sahələrini müəyyənləşdirməkdən ibarətdir. Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələləri həll etmək lazım gəlmişdir:

- Ho-As(Sb)-Se sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiq edilməsi və onların uyğun T-x və T-x-y hal diaqramlarının qurulması;
- hal diaqramları ilə şüşələşmə sahəsi arasında qarşılıqlı əlaqənin müəyyənləşdirilməsi;
- termiki işlənmənin alınmış maddələrin fiziki-kimyəvi və fiziki xassələrinə təsiri;
- əmələ gələn yeni birləşmələrin sintez və monokristallarını yetişdirmək üçün rejimin işlənilməsi;
- yeni fazaların elektrik, fotoelektrik və optiki xassələrinin öyrənilməsi ilə onların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi.

Elmi yenilik.

Aparılmış sistemətik tədqiqatlar nəticəsində tədqiq olunan ikili və üçlü

sistemlərdə faza tarazlığını müəyyənləşdirən qanunauyğunluqlar aşkar edilmişdir. Onların uyğun T-x, T-x-y faza diaqramları qurulmuşdur. Sistemlərdə gedən kimyəvi proseslərin şəraiti və xarakteri öyrənilmişdir. Bu da mürəkkəb qeyri-üzvi maddələrin sintezinin nəzəri əsasıdır.

- HoAsSe_3 , HoSbSe_3 tərkibli birləşmələr sintez edilmiş, onların bəzi kristallokimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir;

- müxtəlif soyutma şəraitində sistemlərdə şüşələşmə sahələrinin sərhədləri müəyyənləşdirilmişdir;

- hal diaqramları ilə şüşələşmə sahəsinin əlaqəsi müəyyən edilmişdir;

- alınmış birləşmə, şüşə və bərk məhlulların fiziki və fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, şüşənin tərkibində Ho və onun xalkogenidlərinin qatılığı artdıqca makroskopik xassələrinin qiymətləri artır.

Praktiki əhəmiyyəti. As_2Se_3 əsasında Ho iştirakı ilə alınmış şüşəvari maddələr yüksək effektivli fətohəssas material kimi (patent İ20140079), Sb_2Se_3 əsasında aşkar edilmiş fazalar isə termoelektrik materiallar kimi istifadə oluna bilər.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə edilərək müzakirə edilmişdir: Türkiyədə Ulusal Anorqanik kimya konqresi, Elazığ (2009); BDU-nun 90 illiyinə həsr olunmuş konfransı, Bakı (2009); IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Пермь (2010); Ümumilli lider H.Əliyevin 87,89,90-cı il dönümünə həsr edilmiş IV, VI, VII Respublika elmi konfransı, Bakı (2010, 2012, 2013); V Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах", ФАГРАН-2008, Воронеж (2010); XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва (2011); Akademik T.N.Şaxtaxtinskiy-in 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı Bakı (2011), VII Всероссийской конференции "Менделеев-2013", Санкт-Петербург (2013).

Dərc olunmuş elmi əsərlər. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 17 elmi əsər, o cümlədən resenziya olunmuş elmi jurnallarda 3 məqalə və elmi konfransların dərgilərində 8 məqalə və 9 tezisi çap olunmuş və 1 patent alınmışdır.

İşin həcmi və strukturu. Dissertasiya girişdən, beş fəsildən, əsas nəticələrdən, 217 adda istifadə edilən elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 167 səhifə həcmə malikdir. Bu ümumi həcmə 105 səhifəsinə işin əsas mətni, qalan hissəsini qrafiklər (45 şəkil) və cədvəllər (48 cədvəl) təşkil edir.

İŞİN MƏZMUNU

Girişdə seçilən mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış işin məqsədi, elmi yeniliyi və alınan nəticələrin praktiki əhəmiyyəti şərh olunmuşdur.

I fəsil ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. Burada xalkogenidli şüşələrin əmələ gəlməsinin bəzi xüsusiyyətləri, As-Se, Sb-Se, nadir-torpaq elementlərinin xalkogenlərlə, arsen və sürmə ilə binar sistemləri və orada əmələ gələn fazaların fiziki-kimyəvi və elektrofiziki xassələri haqqında məlumatları verilmişdir. Ədəbiyyat matrialları təhlil edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, Ho-As və Ho-Sb binar sistemlərinin hal diaqramları dəqiqləşdirilməlidir. NTE-As(Sb)-X tip üçlü sistemdə qarşılıqlı təsirin xarakteri və alınan fazaların şüşəvari və kristal halda əmələ gəlməsinin bəzi qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir.

Ln-B^V-X tip sistemlərin tədqiqi yeni fətohəssas və termoelektrik materiallarının axtarışı baxımından böyük maraq kəsb edirlər.

Bu fəsildə ədəbiyyat materiallarının təhlili sonrakı fəsillərdə təcrübi tədqiqatların planlaşdırılmasında və alınan nəticələrin analizində istifadə edilmişdir.

II fəsildə dissertasiya işində istifadə olunan sintez və fiziki-kimyəvi tədqiqat metodlarının qısa şərhı və istifadə edilmiş elementlərin təmizlik dərəcələrinə həsr olunmuşdur. İlkin binar və üçlü birləşmələrin sintezi zamanı yüksək təmizlik dərəcəsinə malik elementlərdən (holmium Hom-0, arsen A-5, sürmə və selen B-4) istifadə edilmişdir. Üçlü sistemlərin politermik kvazi və qeyri-kvazibinar kəsikləri üzrə nümunələrin sintezi hər bir kəsik üçün qabaqcadan sintez və idendifikasiya edilmiş binar birləşmələrdən (liqaturdan) və bəzi hallarda isə elementar komponentlərdən birbaşa sintez üsulu ilə aparılmışdır. Sintez 10^{-3} Pa qədər havasızlaşdırılmış kvars ampulalarda aparılmış, solidustan 50-100 K aşağı temperaturda nümunələr uzun müddət ərzində termiki emalla uğradılmışdır.

Tədqiqatlar fiziki-kimyəvi analizin üsulları-diferensial-termiki analiz (DTA), yüksək temperaturlu diferensial-termiki analiz (YTDTA), rentgen-faza analizi (RFA), mikroquruluş analizi (MQA), mikrobərkliyin ölçülməsi və piknometrik sıxlığın təyini ilə aparılmışdır. DTA Термоскан-2 pirometrində Pt-Pt/Rh termocütündən istifadə etməklə, YTDTA BTA-487 qurğusunda (W-W/Re termocüt) aparılmışdır. RFA-ovuntu metodu ilə Bruker D8 Advance difraktrometrində (Cu K_α- şüalanma) aparılmışdır. Ərintilərin mikroquruluşları МММ-7 metalloqrafik mikroskopundan istifadə edərək öyrənilmiş mikrobərklik ПМТ-3 qurğusunda, sıxlıq isə piknometrik üsulla təyin edilmişdir.

Dissertasiya işində həmçinin bir sıra elektrofiziki xassələr, o cümlədən

elektrik keriçiliyi, termo-e.h.q., fotokeçiricilik ölçülmüşdür.

III fəsildə. Ho-As-Se üçlü sistemində faza tarazlığının tədqiqinin nəticələri veriləndir. Ho-As-Se üçlü sistemi aşağıda göstərilən kvazi və qeyri-kvazi binar kəsiklər üzrə tədqiq edilmişdir. Ho-Se, As_2Se_3 - Ho_2Se_3 , As_2Se_3 -HoSe, As_2Se_3 -Ho, As_2Se_3 -HoAs, AsSe-Ho, AsSe-HoSe, AsSe- Ho_2Se_3 və AsSe-HoAs.

Üçlü sistemin bütün qatılıq intervalında tədqiqi üçün üçlü sistemin binar sistemi yan Ho-Se sisteminin hal diaqramının mühüm əhəmiyyəti vardır. Ədəbiyyatda Ho-Se sisteminin hal diaqramı verilməmişdir, yalnız sistemdə əmələ gələn fazalar haqqında müxtəlif məlumatlar vardır. Ona görə də üçlü sistemin tədqiqinə keçməzdən öncə Ho-Se sistemi bütün qatılıq intervalında tədqiq edilmiş və hal diaqramı qurulmuşdur.

Müəyyən edimişdir ki, Ho-Se binar sistemində HoSe, Ho_3Se_4 və Ho_2Se_3 tərkibli binar birləşmələr uyğun olaraq 2250, 2110 və 2073 K-də konqruent, $HoSe_2$ birləşməsi isə 1300K-də inkonqruent əriyir. Sistemdə 57,2-60at.% Se qatılıq intervalında Ho_3Se_4 ilə Ho_2Se_3 arasında qeyri-məhdud həllolma sahəsi müəyyən edilmişdir. Sistemdə HoSe birləşməsi Ho və Ho_3Se_4 -lə evtektika əmələ gətirir. Evtektikatanın koordinatları uyğun olaraq 5at.%Se və 1700K, 52at.%Se və 1900K, evtektika Se tərəfdən cırılmışdır. Sistemdə alınan binar birləşmələrin bəzi fiziki-kimyəvi və kristalokimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Ho-As-Se üçlü sistemin ayrı-ayrı kəsikləri üzrə öncə sistemdə şüşələşmə sahəsinin olması tədqiq edilmişdir. Sistemdə şüşələşmə sahəsi ayrı-ayrı kəsiklər üzrə iki soyutma rejimində müəyyənləşdirilmişdir.

Ho-As-Se üçlü sistemində ərintilər kəsiklər üzrə havada və suda tablanmış və müxtəlif tərkibdə şüşə sahələri alınmışdır (cədv.2).

Cədvəl 1

Holmium selenidlərin bəzi fiziki-kimyəvi və kristalokimyəvi xassələri

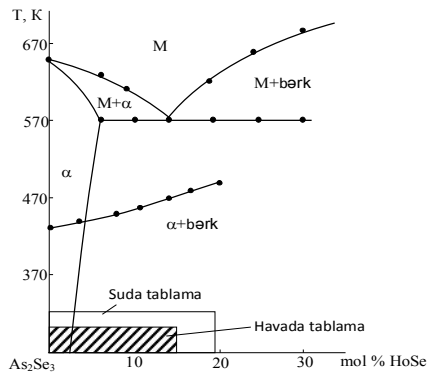
Birləşmə	Sinqonoya	Quruluş tipi	Qəfəs parametri, Å			Sıxlıq q/sm ³	Mikrobərklik MPa
			a	b	c		
HoSe	Kubik	NaCl	5,68* 5,66	-	-	7,31	3300
Ho_3Se_4	Romboedrik	$CaHo_2Se_4$	7,05* 7,12	-	-	7,15	3350
Ho_2Se_3	Kubik	Th_3P_4	8,614* 8,69	-	-	6,75	3200
$HoSe_2$	rombik	$ErSe_2$	16,37* 16,39	15,92* 15,95	11,94* 11,88	7,80	2950

Ho-As-Se sistemi nümunələrinin müxtəlif tablanma şəraitində şüşə və şüşə-kristal halı

Tərkib, mol%		at% Ho	Havada tablama	Suda tablama	Tablama temperaturu, K
As ₂ Se ₃	Ho				
100	0	0	şüşə	Şüşə	900
97	3	0,6147	şüşə	Şüşə	900
95	5	1,0626	şüşə	Şüşə	900
93	7	1,4830	şüşə	Şüşə	900
90	10	2,1739	şüşə kristal	Şüşə	900
85	15	3,4090	şüşə kristal	şüşə kristal	900
As₂Se₃	HoSe				
100	0	0	şüşə	Şüşə	900
95	5	1,0416	şüşə	Şüşə	900
90	10	2,1276	şüşə	Şüşə	900
85	15	3,2960	şüşə	Şüşə	900
80	20	4,5454	şüşə	Şüşə	900
78	22	5,0691	şüşə kristal	Şüşə	900
As₂Se₃	Ho₂Se₃				
100	0	0	şüşə	Şüşə	900
97	3	0,6	şüşə	Şüşə	900
95	5	1	şüşə	Şüşə	900
90	10	2	şüşə	Şüşə	900
85	15	3	şüşə	Şüşə	900
82	18	3,6	Şüşə kristal	şüşə kristal	900
80	20	4			
As₂Se₃	HoAs				
100	0	0	şüşə	Şüşə	900
99	1	0,2012	şüşə	Şüşə	900
97	3	0,6109	şüşə	Şüşə	900
95	5	1,0309	şüşə	Şüşə	900
90	10	2,1276	Şüşə kristal	Şüşə	900
85	15	3,2967	Şüşə kristal	şüşə kristal	900
AsSe	Ho				
100	0	0	şüşə	Şüşə	900
99	1	0,5025	şüşə	Şüşə	900
97	3	1,5228	şüşə	Şüşə	900
95	5	2,5641	şüşə	Şüşə	900
90	10	5,2631	Şüşə kristal	Şüşə	900
85	15	13,0434	Şüşə kristal	şüşə kristal	900
AsSe	HoSe				
100	0	0	şüşə	şüşə	900
99	1	0,5	şüşə	şüşə	900
97	3	1,5	şüşə	şüşə	900
95	5	2,5	şüşə	şüşə	900

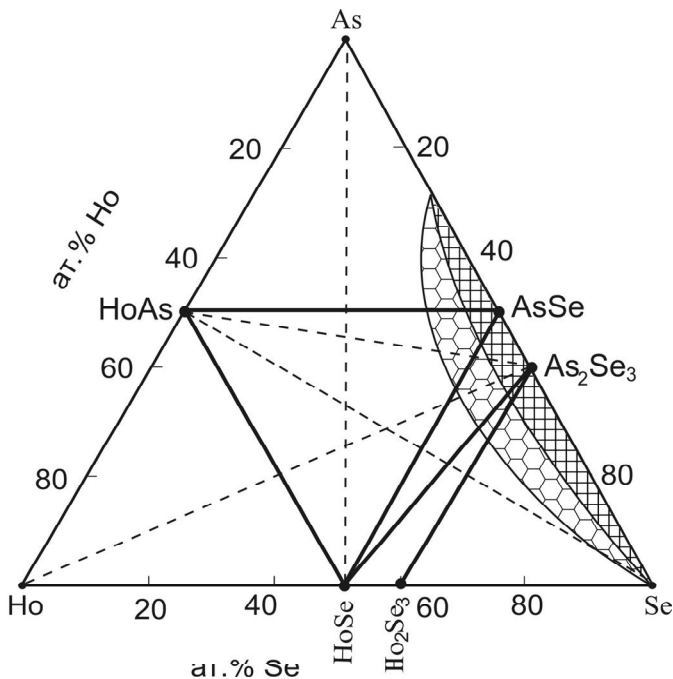
90	10	5	şüşə	şüşə	900
87	13	6,5	şüşə kristal	şüşə kristal	900
AsSe	Ho₂Se₃				
100	0	0	şüşə	şüşə	900
99	1	0,9852	şüşə	şüşə	900
97	3	2,8798	şüşə	şüşə	900
95	5	4,6518	şüşə	şüşə	900
90	10	8,6956	şüşə kristal	şüşə	900
87	13	10,82	şüşə kristal	şüşə kristal	900
AsSe	HoAs				
100	0	0	şüşə	şüşə	900
99	1	0,5	şüşə	şüşə	900
97	3	1,5	şüşə	şüşə	900
95	5	2,5	şüşə	şüşə	900
90	10	5	şüşə kristal	şüşə	900
85	15	7,5	şüşə kristal	şüşə kristal	900

Kəsiklər üzrə fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq etdikdən sonra onlar kristallaşdırılmış və tarazlıq halında olan ərintilər əldə etmək üçün dəmlənməyə (150-180 saat ərzində) qoyulmuş və ərintilərdə tarazlıq yarandıqdan sonra DTA əsasən kəsiklərin mikrohal diaqramları qurulmuşdur.(şək.1)



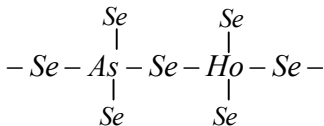
Şəkil 1. As_2Se_3 -HoSe sisteminin mikro hal diaqramı

Ho-As-Se sisteminə tədqiq edilmiş kəsiklərin nəticələrinə əsasən şüşələşmə sahəsinin sərhəddi müəyyənləşdirilmişdir və T-x-y hal diaqramı qurulmuşdur (şək.2) .



Şəkil 2. Ho-As-Se üçlü sistemində fəzəvi sahəsi. 1 -ştrixlə göstərilən sahə - havada tablama. 2 – ağ sahə isə suda tablama.

Şəkil 2-dən göründüyü kimi, şüşə sahəsi As_2Se_3 və Se tərəfdən böyükdür. Üçlü sistemdə əmələ gələn şüşələrdə yeni quruluş vahidləri əmələ gəlir və onun aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



Burada triqonal quruluş vahidləri $AsSe_{3/2}$ tetraedrik $AsSe_{8/2}$ quruluş vahidinə keçir, şüşələr kristallaşdıqdan sonra onların hal diaqramları qurulmuş və həqiqətən də müxtəlif fazaların çökməsi müşahidə olunur.

Ho-As-Se üçlü sistemində alınmış şüşələrin NaOH və digər qələvilərdə həllolması müəyyən edilmişdir. Həllolma müxtəlif temperaturda aparılmışdır. Həllolma sürəti temperaturdan $W = A_0 \cdot e^{-Ea/RT}$ düsturla əlaqəlidir. Bu düstura əsasən şüşələrin aktivləşmə enerjisi və digər kinetik parametrləri

hesablanmışdır.(cədvəl 3)

3-cü cədvəldən göründüyü kimi, As_2Se_3 və $AsSe$ əsasında holmium və holmium selenidlərinin mol payı artdıqca, onların makroskopik xassələrinin (T_g , T_{kr} , H_μ , d) qiymətlərdə qanunauyğun artır.

Cədvəl 3

**Ho-As-Se üçlü sisteminin kəsikləri üzrə alınmış şüşələrin
bəzi fiziki-kimyəvi xassələri**

Tərkibi, mol%		T_g , K	T_{kr} , K	$T_{ər}$, K	H_μ $N/m^2 \cdot 10^7$	d , kg/m^3
As_2Se_3	HoSe					
100	0	450	-	650	130	4,52
99	1	455	490	648	134	4,54
97	3	450	495	645	135	4,58
95	5	445	485	645	135	4,60
90	10	440	475	640	138	4,62
80	20	438	475	635	140	4,65
As_2Se_3	Ho_2Se_3					
100	0	450	-	650	130	4,52
99	1	450	455	648	135	4,53
97	3	455	450	645	135	4,55
95	5	460	470	645	138	4,58
90	10	465	490	640	140	4,65
85	15	475	495	650	145	4,64
80	20	485	498	655	128	4,69
As_2Se_3	HoAs					
100	0	435	490	590	118	4,12
99	1	440	495	585	120	4,15
97	3	448	500	480	125	4,23
95	5	450	505	585	133	4,25
93	7	455	510	595	135	4,33
90	10	465	515	600	130	4,35
As_2Se_3	HoAs					
100	0	430	-	590	97	4,53
98	2	435	610	585	99	4,56
95	5	445	610	570	100	4,64
93	7	458	630	550	112	4,65
90	10	480	640	595	74,5	4,72
As_2Se_3	HoAs					
100	0	450	-	650	130	4,52
97	3	455	495	645	135	4,55
95	5	460	485	635	138	4,58
93	7	465	495	640	140	4,60
90	10	475	500	645	120	4,64

Cədvəldən göründüyü kimi, aktivləşmə enerjisini hesablanmış qiyməti və

bəzi kinetik parametrlər şüşə tərkibində Ho qatılığı artdıqca artır.

Ho-As-Se üçlü sistemindən As_2Se_3 - Ho_2Se_3 kəsiyi üzrə alınmış şüşələrin müxtəlif temperatur şəraitində həcmi kristallaşması tədqiq edilmişdir (cədv.4).

Cədvəldən göründüyü kimi, şüşələrin sıxlıqları müvafiq temperaturalarda vaxtdan asılı olaraq dəyişir və bundan istifadə edilərək həcmi kristallaşma sürətini müəyyən tərkib üçün
$$P_d = \frac{d_t - d_s}{d_{kr} - d_s} 100\%$$
 düsturla hesablamışdır.

d_s – şüşə halında sıxlıq, d_{kr} - kristal halında sıxlıq, d_t - verilmiş temperaturalarda sıxlıqlarıdır.

Cədvəl 4

As_2Se_3 - Ho_2Se_3 sistemi şüşələrinin həcmi kristallaşması üçün eksperimental nəticələri (525K±5)

Şüşə tərkibi	Vaxt, saat	d, 10 ³ kq/m ³	H _u , Mpa
[As_2Se_3] _{0,99}	60	4,52	1350
	100	4,56	1300
	120	4,62	1280
[Ho_2Se_3] _{0,01}	130	4,68	830
[As_2Se_3] _{0,97}	60	4,61	1330
	100	4,59	1270
	120	4,63	1260
[Ho_2Se_3] _{0,03}	130	4,73	800
[As_2Se_3] _{0,95}	60	4,61	1300
	100	4,67	1250
	120	4,69	1210
[Ho_2Se_3] _{0,05}	130	4,75	780
[As_2Se_3] _{0,9}	60	4,67	1215
	100	4,69	1180
	120	4,76	1150
[Ho_2Se_3] _{0,1}	130	4,79	750

Təcrübi nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, şüşələr 525K-də 98%-ə qədər kristallaşırlar.

Ho-As-Se üçlü sistemindən kristallik halda tam qarşılıqlı təsir As_2Se_3 - Ho_2Se_3 , As_2Se_3 -Ho, As_2Se_3 -HoSe, HoAs-AsSe, HoAs-HoSe, HoSe-AsSe, Ho_2Se_3 - Ho_3Se_4 kəsikləri üzrə bütün qatılıq intervalında tədqiq edilmişdir və uyğun T-x və T-x-y hal diaqramları qurulmuşdur.

As_2Se_3 - Ho_2Se_3 sistemi kvazibinardır. Sistemdə 1380K temperaturda inkonkurent əriyən HoAsSe₃ birləşməsi əmələ gəlir. Evtektika 11mol% Ho_2Se_3 tərkibdə və 565K-də kristallaşır. Sistemdə 55-82 mol% Ho_2Se_3 qatılıq intervalında 1770K temperaturda monotektik tarazlıq prosesi baş verir – təbəqələşmə sahəsi əmələ gəlir.

HoAsSe₃ birləşməsinin bəzi fiziki-kimyəvi və elektrofiziki xassələri tədqiq edilmiş və onların nəticələri cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5

HoAsSe₃ birləşməsinin bəzi fiziki-kimyəvi və elektrofiziki xassələri

HoAsSb ₃	
Kristal quruluş tipi	Sb ₂ S ₃
Fəza qruppu	Pbnm
Qəfəs parametrləri	$a=11,12$; $b=11,85$; $c=4,02$
Z	4
σ_{298K}	$10^2 \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1} \div 4 \cdot 10$
α , 10^{-6} V/dər	1115
Keçiricilik tipi	N

HoAsSe₃ birləşməsi stibnitə oxşar tipləri əmələ gətirir. Məlum olduğu kimi, stibnitdə (Sb₂S₃) stibium polioктаedrləri tillərlə birləşdikdə dördsü-tunlu quruluş blokları əmələ gətirir və Sb₄S₆ tərkibi verir. Quruluş blokları 2Sb³⁺ iki Ho³⁺ əvəz olunarsa (2Sb³⁺ ↔ 2Ln³⁺) nəticədə Ln₂Sb₂Se₆ blokları alınır, yaxud Ho₂As₂Se₆ iki ekvivalent bloktan HoAsSe₃ alınır. Çevrilmə prosesini sxematik olaraq aşağıdakı kimi fərz etmək olar:



As₂Se₃-HoSe kəsiyi kvazibinardır sadə evtektik tiplidir. Sistemdə 10 mol%HoSe tərkibə və 570K-də əriyən evtektika kristallaşır. As₂Se₃ əsasında otaq temperaturunda 3 mol%, evtektika temperaturunda isə 6 mol% HoSe həllolma sahəsi əmələ gəlir.

As₂Se₃-Ho₃Se₄ kəsiyi Ho-As-Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub sadə evtektik tiplidir. Sistemdə 15 mol% Ho₃Se₄tərkibdə və 550K-də əriyən evtektika kristallaşır. Sistemdə As₂Se₃ əsasında 300K-də 3 mol% Ho₃Se₄ həllolma əmələ gəlir. Evtektika temperaturunda isə (550K) həllolma artaraq 8 mol%-ə çatır.

As₂Se₃-Ho kəsiyi Ho-As-Se üçlü sisteminin qeyri-kvazibinar olub, üç tabeli üçbucağın sahəsindən keçir: Ho-HoAs-AsSe, HoAs-HoSe-AsSe, HoSe-As₂Se₃. Sistemin likvidusu üç fazanın α-(As₂Se₃), HoSe və Ho ilkin kristallaşma ayrılərindən ibarətdir. Sistemdə 1350K-də dördfazlı nonvariant tarazlıq prosesi ilə As₂HoSe₃ birləşməsi əmələ gəlir. Sistemdə 1250, 450 və 400K-də izotermik xətlərdə uyğun olaraq Ho₃As₂+Ho+HoSe; HoSe-AsSe-AsSe və α+HoSe+AsSe tərkibli üçlü evtektika kristallaşır. As₂Se₃ əsasında 10 mol% Ho həllolma sahəsi əmələ gəlir.

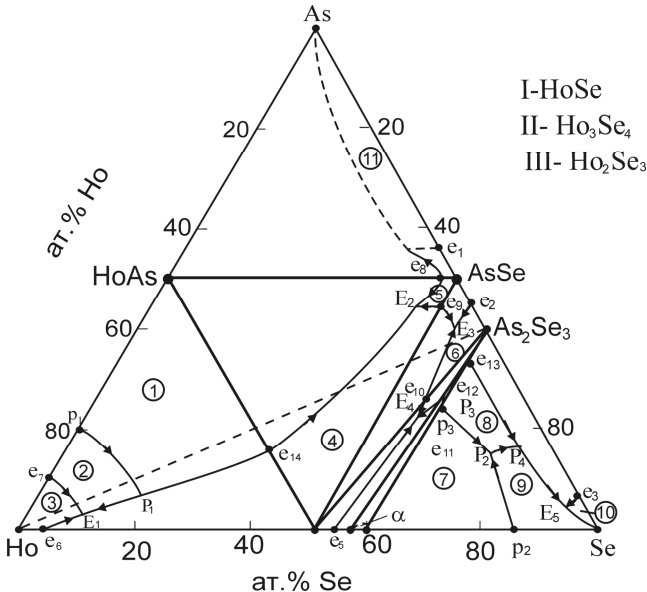
HoAs-AsSe kəsiyi Ho-As-Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, sadə evtektik tiplidir. Sistemdə evtektika 10 mol% HoAs tərkibə və 500K

temperaturda əriyən evtektika kristallaşır. Başlanğıc komponentlər əsasında praktiki olaraq həllolma təyin edilməmişdir.

HoAs-HoSe kəsiyi kvazibinardır. Sistemdə evtektika 30 mol%HoSe tərkibdə və 1580K temperaturda əriyən evtektika kristallaşır. Sistemdə otaq temperaturda hər iki komponent HoAs və HoSe əsasında 3 mol% həllolma əmələ gəlir.

HoSe-AsSe kəsiyi Ho-As-Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir. Sistem sadə evtektik tip olub Rozebomun V tip diaqramına aiddir. Sistemdə evtektikanın koordinatları 8 mol%AsSe əsasında 2 mol% HoSe həllolma əmələ gəlir. HoSe əsasında praktiki olaraq həllolma müəyyən edilməmişdir.

Ho-As-Se üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası tədqiq edilmiş kəsiklərdən alınan nəticələr və üçlü sistemin yan tərəflərini əhatə edən binar sistemlərin ədəbiyyat məlumatları əsasında qurulmuşdur (şək.3). Trianqulyasiya qaydasına görə Ho-As-Se sistemi 6 kvazibinar kəsiklə yeddi tabeli üçbucağa ayrılır. Sistemin likvidus səthi 18 monovariant tarazlıq əyrisi ilə məhdudlaşmış, 11 fazanın ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir.



Şəkil 3. Ho-As-Se sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası
1-HoAs; 2-Ho₃As₂; 3-Ho; 4-HoSe; 5-AsSe; 6-As₂Se₃;
7-α(Ho₃Se₄+Ho₂Se₃); 8-HoAsSe₂; 9-HoSe₂; 10-Se; 11-As.

Ho-As-Se sisteminin nonvariant və monovariant reaksiyaları

Nöqtələr və əyrilər	Reaksiyalar	Temperatur, K
p_1P_1	$M \leftrightarrow Ho_3As_2 + HoAs$	1570-1350
e_7E_1	$M \leftrightarrow Ho_3As_2 + Ho$	1370-1250
P_1E_1	$M \leftrightarrow Ho_3As_2 + HoSe$	1350-1250
e_6E_1	$M \leftrightarrow Ho + HoSe$	1700-1250
$P_1e_{14}E_2$	$M \leftrightarrow HoAs + HoSe$	1500-1580-450
e_8E_2	$M \leftrightarrow AsSe + HoAs$	500-450
$E_2e_9E_3$	$M \leftrightarrow AsSe + HoSe$	450-510-400
e_2E_3	$M \leftrightarrow AsSe + As_2Se_3$	570-400
$E_4e_{10}E_3$	$M \leftrightarrow As_2Se_3 + HoSe$	525-570-400
$e_{12}E_4$	$M \leftrightarrow Ho_2Se_3 + \alpha$	550-525
$E_4e_{12}P_3$	$M \leftrightarrow As_2Se_3 + \alpha (Ho_3Se_4 + Ho_2Se_3)$	825-550-510
$e_{13}P_4$	$M \leftrightarrow As_2Se_3 + HoAsSe_3$	573-510
$P_3p_3P_2$	$M \leftrightarrow HoAsSe_3 + \alpha$	950-1273-940
P_2P_4	$M \leftrightarrow HoAsSe_3 + HoSe_2$	940-510
p_2P_2	$M \leftrightarrow \alpha + HoSe_2$	1500-940
P_4E_5	$M \leftrightarrow As_2Se_3 + HoSe_2$	510-420
e_3E_5	$M \leftrightarrow As_2Se_3 + Se$	493-420
e_4E_5	$M \leftrightarrow HoSe_2 + Se$	493-420
E_1	$M \leftrightarrow HoAs + HoSe + Ho$	1250
E_2	$M \leftrightarrow HoAs + HoSe + AsSe$	450
E_3	$M \leftrightarrow AsSe + As_2Se_3 + HoSe$	400
E_4	$M \leftrightarrow As_2Se_3 + HoSe + Ho_3Se_4$	525
E_5	$M \leftrightarrow As_2Se_3 + HoSe_2 + Se$	420
P_1	$M + HoAs \leftrightarrow Ho_3As_2 + AsSe$	1350
P_2	$M + Ho_2Se_3 \leftrightarrow HoAsSe_3 + As_2Se_3$	510
P_3	$M + Ho_2Se_3 \leftrightarrow HoSbSe_3 + \alpha$	520
P_4	$M + Ho_2Se_3 \leftrightarrow HoSe_2 + As_2Se_3$	940

Ho-As-Se üçlü sistemində 9 üçlü nonvariant tarazlıq nöqtəsi, təyin edilmişdir ki, onlardan (E_1 - E_5) beş, üçlü nonvariant evtektik, dördü isə nonvariant peritektik (P_1 - P_4) tarazlığı əks etdirir.

Cədvəl 6-da Ho-As-Se üçlü sistemində baş verən nonvariant və monovariant tarazlıq proseslərinin reaksiya tənlikləri və temperatur şəraiti verilmişdir.

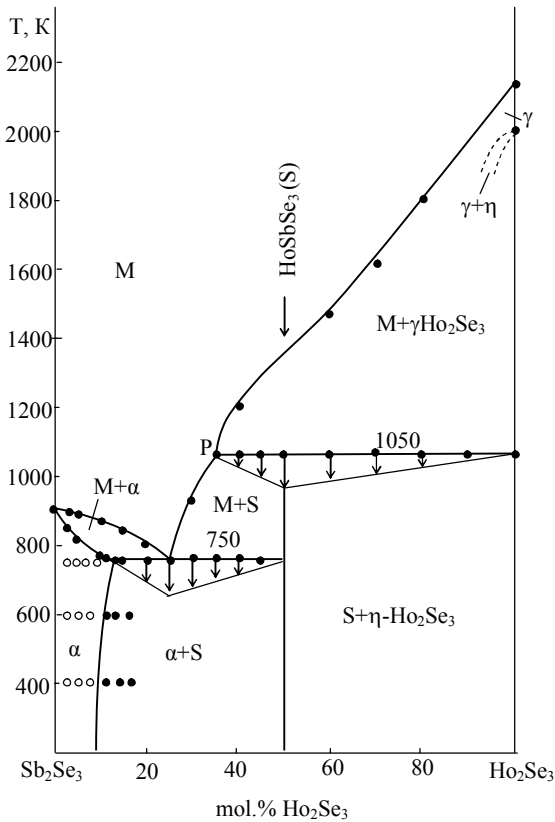
Dördüncü fəsil Ho-Sb-Se üçlü sistemində faza tarazlığına həsr edilmişdir.

Ho-Sb-Se üçlü sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri aşağıdakı kəsiklər üzrə tədqiq edilmişdir: Sb_2Se_3 - Ho_2Se_3 , Sb_2Se_3 - $HoSe$, Sb_2Se_3 - Ho_3Se_4 , $HoSb$ - $HoSe$, Sb_2Se_3 - Ho , $HoSe$ - Se , Sb_2Se_3 - $HoSb$ və $HoSb$ - Se .

Sb₂Se₃-HoSe sistemi Ho-Sb-Se üçlü sisteminin kvarzibinar kəsiyi olub sadə evtektik tiplidir. Sistemdə evtektika 30mol% HoSe tərkibinə uyğundur və 800K temperaturda kristallaşır. Sistemdə Sb₂Se₃ əsasında otaq temperaturunda 10 mol%, evtektika temperaturunda isə 20 mol% HoSe həllolma əmələ gəlir.

Sb₂Se₃-Ho₂Se₃ sistemi üçlü sistemin kvazibinar kəsiyidir (şək.4). Sistemdə komponentlərin 1:1 mol nisbətində HoSbSe₃ tərkibli birləşmə əmələ gəlir. HoSbSe₃ birləşməsi 1050K temperaturda peritektik reaksiya üzrə əmələ gəlir: $M + Ho_2Se_3 \leftrightarrow HoSbSe_3$.

Sistemində 25 mol% HoSe₃ tərkibdə 750K temperaturda evtektikada kristallaşır. Sb₂Se₃ əsasında otaq temperaturunda 8mol%Ho₂Se₃, evtektika temperaturunda isə 12 mol% Ho₂Se₃ tərkibə qədər bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir.



Şəkil 4. Sb₂Se₃-Ho₂Se₃ sisteminin hal diaqramı

Sistemdə əmələ gələn HoSbSe_3 tərkibli birləşmənin polikristaldan çəkilməmiş difraktoqramlarına əsasən ovuntu metodu ilə qəfəs parametrləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, HoSbSe_3 birləşməsi rombik sinqoniyada Sb_2Se_3 tipində kristallaşır (cədvəl 7).

Cədvəl 7

HoSbSe_3 birləşməsinin kristallografik məlumatlar

Birləşmə	Sinqoniya	Quruluş tipi	Qəfəs parametrləri, Å			ρ_{rent} , q/sm ³	ρ_{pikn} , q/sm ³	Elem. qəfəs. həcm, Å ³
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
HoSbSe_3	rombik	Sb_2Se_3	11,855	11,316	4,139	6,26	6,23	555

Sb_2Se_3 - Ho_3Se_4 kəsiyi kvazibinardır. Sistemdə evtektika 20 mol% Ho_3Se_4 tərkibə 815K temperaturda kristallaşır. Sb_2Se_3 əsasında otaq temperaturunda 5 mol%, 815K-də isə 10 mol% Ho_3Se_4 bərk məhlul əmələ gəlir.

HoSb - HoSe sistemi Ho - Sb - Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, sadə evtektik tiplidir. Sistemdə evtektika komponentlərin 1:1 nisbətində 1800K temperaturda kristallaşır. Solidusdan aşağıda sistem α - HoSb və HoSe -in qarışığından ibarətdir.

HoSe - Sb sistemi Ho - Sb - Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə evtektika 90 mol% Sb tərkibdə və 890K temperaturda kristallaşır. Sistemdə 20-60 mol% HoSe qatılıq intervalında təbəqələşmə əmələ gəlir. 1200K temperaturda monotektik tarazlıq reaksiya bış verir:



İlkin komponentlər əsasında həllolma sahəsi praktiki olaraq təyin edilmişdir.

Sb_2Se_3 - HoSb sistemi Ho - Sb - Se üçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsiyidir. Müəyyən edilmişdir ki, Sb_2Se_3 - HoSb sistemdə Ho - Sb - Se üçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsiyi olub iki tabeli üçbucağın sahəsini kəsir: Sb_2Se_3 - Sb - HoSe və HoSe - Sb - HoSb . Kəsiyin likvidus əyrisi üç fazanın $\text{M} + \alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$; $\text{M} + \text{HoSe}$ və $\text{M} + \text{HoSb}$ ilkin kristallaşma əyrilərindən və ibarətdir. Sistemdə 750K temperaturunda Ho - Sb binar sistemində əmələ gələn HoSb_2 birləşməsi əmələ gəlir.

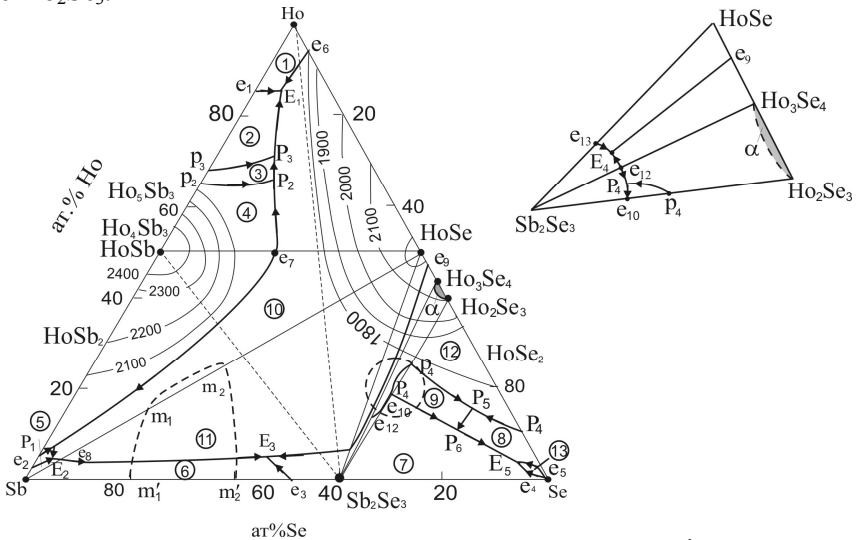
600 və 650K temperaturlarındna isə sistemdə uyğun olaraq üçlü evtektika kristallaşır. Sistemdə Sb_2Se_3 əsasında 300K-də 5mol% HoSb bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir.

Sb_2Se_3 - Ho sistemi Ho - Sb - Se üçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsiyi olub, üç tabeli üçbucağın sahəsini kəsir: Sb_2Se_3 - Sb - HoSe , HoSe - Sb - HoSb və HoSe - Ho - HoSb . Sistemin likvidus üç fazanın ilkin kristallaşma əyrilərindən təşkil olunmuşdur.

Sistemdə 600, 650, 1025K temperatura uyğun gələn izotermiki xəttlər üzrə uyğun olaraq üçlü evtektika kristallaşır. Sistemdə 750, 1350 və 1200K temperaturda isə Ho-Sb binar sistemində əmələ gələn HoSb_2 , Ho_4Sb_3 və Ho_4Sb_5 birləşmələri uyğun olaraq dördfazlı tarazlıq reaksiyaları ilə əmələ gəlir. Sistemdə Sb_2Se_3 əsasında otaq temperaturunda 3 mol%Ho bərk məhlul əmələ gəlir.

HoSb-Se sistemi üçlü Ho-Sb-Se sisteminin qeyri-kvazibinar peritektik kəsiyi olub, 5 tabeli üçbucağının sahəsini kəsir HoSb-Sb-HoSe, HoSe-Sb- Sb_2Se_3 , Sb_2Se_3 -HoSe- Ho_3Se_4 , Sb_2Se_3 - Ho_3Se_4 - Ho_2Se_3 , Sb_2Se_3 -Se- Ho_2Se_3 . Sistemin likvidusu üç fazanın HoSb, HoSe və Se ilkin kristallaşma nümunələrindən ibarətdir. Sistemdə 493, 560, 580 və 650K temperaturda uyğun olaraq üçlü evtektika kristallaşır. Evtektika selen tərəfdən cırılmışdır. Sistemdə 750,714 və 800K-də Ho-Sb, Ho-Se və Sb_2Se_3 - Ho_3Se_4 sistemlərinə alınan HoSb_2 , HoSe_2 və HoSbSe_3 birləşmələri uyğun olaraq dördfazlı tarazlıq reaksiyaları ilə əmələ gəlir.

Ho-Sb-Se üçlü sisteminin trianqulyasiyası ədəbiyyat və təcrübi məlumatlara əsasən aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, sistem beş kvazibinar kəşiklə altı tabeli üçlü sistemə ayrılır: HoSb-Ho-HoSe, HoSe-Sb-HoSb, Sb_2Se_3 -Sb-HoSe, Sb_2Se_3 -HoSe- Ho_3Se_4 , Ho_3Se_4 - Sb_2Se_3 - Ho_2Se_3 və Sb_2Se_3 -Se- Ho_2Se_3 .



Şək.5. Ho-Sb-Se üçlü sistemin likvidus səthinin proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1-Ho; 2- Ho_5Sb_3 ; 3- Ho_4Sb_3 ; 4- HoSb ; 5- HoSb_2 ; 6-Sb; 7- Sb_2Se_3 ; 8- HoSe_2 ; 9- HoSbSe_3 ; 10-HoSe; 11-təbəqələşmə; 12- α ($\text{Ho}_3\text{Se}_4 + \text{Ho}_2\text{Se}_3$); 13-Se

Ho-Sb-Se üçlü sistemin likvidus səthinin proyeksiyası alınmış təcrübə nəticələrinə və binar sistemlərin məlumatlarına əsasən qurulmuşdur (şək.5).

Ho-Sb-Se üçlü sistemin səthi 13 fazanın ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Bu fazalar içərisində ən geniş sahəni HoSe birləşməsi tutur (~65%). Sistemdə 23 monovariant, 12 nonvariant tarazlıq reaksiyaları təyin edilmişdir. Nonvariant tarazlıqların beşi (E₁-E₅) evtektik, altısı peritektik (P₁-P₆) və biri isə monotektikdir (M₁) (cədv.8).

Cədv.8

Ho-Sb-Se sisteminin nonvariant tarazlıqları

Nöqtə	Reaksiyalar	T, K
E ₁	$M \leftrightarrow HoSe + Ho_5Sb_3 + \alpha-Ho$	1025
E ₂	$M \leftrightarrow HoSb_2 + HoSe + Sb$	650
E ₃	$M \leftrightarrow HoSb_2 + Sb_2Se_3 + Sb$	600
E ₄	$M \leftrightarrow Sb_2Se_3 + HoSe + Ho_3Se_4$	580
E ₅	$M \leftrightarrow Sb_2Se_3 + HoSe_2 + Ho_3Se_4$	cırılmış.493
P ₁	$M + HoSb \leftrightarrow HoSb_2 + HoSe$	750
P ₂	$M + HoSb \leftrightarrow Ho_3Sb_4 + HoSe$	1350
P ₃	$M + Ho_3Sb_4 \leftrightarrow Ho_3Se_5 + HoSe$	1250
P ₄	$M + Ho_2Se_3 \leftrightarrow HoSbSe_3 + Ho_2Se_3$	800
P ₅	$M + Ho_2Se_3 \leftrightarrow HoSb_2Se_3 + Sb_2Se_3$	810
P ₆	$M + HoSbSe_3 \leftrightarrow HoSe_2 + Sb_2Se_3$	715
M ₁	$M_1 \leftrightarrow M_2 + Sb + HoSe$	

Beşinci fəsildə tədqiq edilən sistemlərdə alınmış üçlü fazaların mono-kristallarının alınması və elektrofiziki xassələrinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

As₂Se₃ və AsSe əsasında alınmış şüşələrin kontakt omikliyinə yoxlamaq üçün onların volt-ampere xarakteristikaları öyrənilib. Tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, nümunələr üçün effektiv omik kontakt əkvadadır.

AsSe₃-HoSe, AsSe₃-Ho və AsSe₃-Ho₂Se₃ sistemi şüşələrinin elektrikkeçiriciliyinin 570-725K temperatur intervalında temperatur asılılığı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı

$$\sigma = c \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$
 ifadəsi ilə uzlaşır.

ΔE parametri AsSe₃ üçün 0,90 eV uyğun gəlir və ikinci komponentin əlavə edilməsi ilə azalır. c parametri $\sim 3 \cdot 10^{-1} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ təşkil edir. ΔE və c qiymətləri As₂Se₃ üçün ədəbiyyat materialları ilə uzlaşır.

Tədqiqat nəticələrini yoxlamaq üçün Devis və Mott tərəfindən verilmiş energetik modeldən istifadə edilmişdir. Bu modelə görə keçiricilik zona-

sında və valent zonasında şüşəvari yarımkeçirici lokal hallar əmələ gəlir və bu zaman sərhəd enerjiləri E_c və E_v mövcud olur və lokal halı qeyri-lokal haldan ayırır.

Əgər nəzərə alsaq ki, tədqiq etdiyimiz material "p"-tip keçiriciliyə malikdirlər və cərəyan əsasən dəşiklər vasitəsilə həyata keçir.

$$\sigma = c \cdot \exp\left\{-\frac{E_F - E_A}{KT}\right\} = c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F}{KT}\right)$$

Bütün fiziki tədqiqatların nəticələrinə əsasən yeni perspektiv xassəli şüşəvari material almaq məqsədi ilə As_2Se_3 tərkibini dəyişməklə aşağı xüsusi müqavimətə malik xalkogenidli şüşə alınmışdır. Bu məqsədlə tərkibində As, Se olan şüşəyə əlavə olaraq aşağıdakı nisbətdə Ho daxil edilir (at.%). Alınmış şüşələrin tərkibi və onların xarakteristikaları cədvəl 9-da verilmişdir.

Cədvəl 9

Şüşələrin tərkibi və onların xarakteristikaları

Tərkib	Sıxlıq q/sm ³	Mikro bərk-k kQ/m ²	Optik qadağan olunmuş zolağın eni, eV	Şəffaflıq intervalı mkm	Xüsusi müq-t, Om·sm	Sındırma əmsalı $\lambda=1,6$
1.Ho _{1,8} As ₄₀ Se _{58,2}	4,52	142	2,02	0,48-13,5	10 ⁵ -10 ⁶	2,43-2,58
2.Ho _{0,1} As ₃₀ Se _{69,99}	4,00	120	2,18	0,51-13,5	10 ⁷ -10 ⁸	2,52-2,60
3.Ho _{0,01} As ₂₀ Se _{79,99}	4,00	110	2,34	0,49-12,5	10 ⁷	2,41-2,60
4.Ho _{0,03} As ₃₅ Se _{64,67}	4,18	138	2,21	0,50-13,5	10 ⁶	2,52-2,55
5.prototip	2,17		2,17	0,52-13,0	10 ⁶ -10 ⁷	2,42

Cədvəl 10-dan göründüyü kimi, alınmış şüşələrin parametrlərin prototiplə müqayisə üstündür. optimal tərkib Ho_{1,8} As₄₀ Se_{58,2}-dir.

Ho-As-Se sisteminin əsasında alınmış şüşələri 0,48-13,5mkm spektr sahəsindən informasiyanın əldə edilməsində istifadə edilə bilər (Patent № İ 20140079).

Ho-Sb-Se üçlü sistemində Sb₂Se₃ əsasında bərk məhlul sahəsindən Bricmen metodundan istifadə edərək Sb₂Se₃-HoSe, Sb₂Se₃-Ho₂Se₃ və Sb₂Se₃-HoSe sistemlərindən bəzi nümunələrin monokristallarının alınması üçün optimal şərait seçilmiş və monokristalları yetişdirilmişdir.

Sb₂Se₃ əsasında bərk məhlulların və HoSbSe₃ birləşməsinin 300-850K temperatur intervalında elektrofiziki xassələri: termo-e.h.q və elektrikkeçiriciliyi ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, verilən temperatur intervalında bütün nümunələr yarımkeçirici xassəyə malikdirlər. Onların elektrofiziki xassələri otaq temperaturunda cədvəl 10-da verilmişdir.

Tədqiqatın nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, Sb₂Se₃ əsasında alınan

bərk məhlullar və HoSbSe_3 birləşməsi perspektiv yaimkeçirici materiallar olub, enerji çevricilərinin hazırlanmasında və elementlər arası kommutasiya materialları kimi istifadə oluna bilərlər.

Cədvəl 10

Sb_2Se_3 əsasında bərk məhlul ərintilərinin və HoSbSe_3 birləşməsinin bəzi elektrofiziki xassələri (300K)

Tərkib, mol%		Xüsusi elektrik keçiriciliyi σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$	Termo- e.h.q. əmsalı α , mkV.K	Qadağan olunmuş zolağın eni, ΔE , eV	Keçiri- ciliyi tipi
Sb_2Se_3	HoSe				
100	0	$3,3\cdot 10^{-6}$	864	1,22	n
99	1	$5,9\cdot 10^{-5}$	605	1,46	n
97	3	$7,0\cdot 10^{-3}$	455	1,62	n
95	5	$4,5\cdot 10^{-2}$	335	1,65	n
Sb_2Se_3	HoSe				
98	2	$6\cdot 10^{-6}$	612	1,44	n
96	4	$7\cdot 10^{-3}$	440	1,50	n
94	6	$4,5\cdot 10^{-2}$	355	1,55	n
HoSbSe_3		$4,3\cdot 10^{-3}$	296	1,02	p

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Ho-As-Se sistemini təşkil edən binar Ho-As və Ho-Se sistemləri yenidən işlənilmiş, dəqiqləşdirilmiş və onların tarazlıq hal diaqramları qurulmuş və orada alınmış HoAs , Ho_3As_2 , HoSe , Ho_5Se_3 , Ho_4Se_3 və HoSe_2 tərkibli binar birləşmələrin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir.
2. Ho-As-Se sisteminin şüşələrinin sintez rejimi müəyyən edilmiş, müxtəlif soyutma şərtlərində sistemdə şüşələşmə sahələri müəyyən edilərək, onun şüşə halında T-x-y hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, şüşə sahəsi əsasən As_2Se_3 və Se tərəfdən daha geniş sahəni əhatə edir.
3. Müəyyən edilmişdir ki, şüşələrin makroskopik xassələrinin qiymətlərinin artması şüşələrdə yeni quruluş vahidlərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Triqonal quruluş vahidləri tetraedrik quruluş vahidləri ilə əvəz olunur. Şüşələrin həllolma və həcmi kristallaşma sürətlərinin qatılığından asılı olaraq öyrənilmişdir və müəyyən edilmişdir ki Ho, onun xalkogenidlərinin qatılığı eyni zamanda temperatur artdıqca kristallaşma və həllolma sürətləri artır.
4. As_2Se_3 əsasında nümunələrin geniş temperatur intervalında elektro-fiziki xassələri tədqiq edilmiş onların optoelektronika üçün perspektivli materiallar olduğu müəyyən edilmişdir.
5. As_2Se_3 -ün tərkibinə Ho daxil etməklə şüşələrin optiki xassələri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, optimal tərkibə malik $\text{Ho}_{1,8}\text{As}_{40}\text{Se}_{58,2}$ şüşələr 0,48-13,5 mkm spektr sahəsində informasiyanın əldə edilməsində istifadə

edilə bilər (patent № İ 20140079).

6. Ho-Sb-Se üçlü sistemində faza tarazlığı və fazaəmələgəlmənin xarakteri geniş temperatur və qatılıq intervalında tədqiq edilmiş və onun T-x-y hal diaqramı, üçbucağı əhatə edən 6 politermik kəsiyin isə T-x diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin likvidus səthi 24 monovariant əri ilə sərhədlənən 10 fazanın kristallaşma sahəsindən ibarətdir və ən böyük kristallaşma sahəsini HoSe fazası tutur (50%)
7. Müəyyən edilmişdir ki, Ho-As(Sb)-Se üçlü sistemlərində $As_2(Sb_2)Sb_3$ əsasında məhdud bərk məhlul sahələri və HoAs(Sb)Se₃ tərkibli birləşmə əmələ gəlir. Birləşmələrin əmələ gəlmə xarakteri və sintez temperatur şəraiti müəyyən edilmişdir. Birləşmələrin kristal qəfəs parametrləri və quruluş tipləri təyin edilmiş, göstərilmişdir ki, adı gedən birləşmələr rombik sinqoniyada stibnitə oxşar tipdə kristallaşırlar.
8. Tədqiq edilən sistemlərdə Sb₂Se₃ əsasında alınan bərk məhlulların HoSbSe₃ birləşməsinin geniş temperatur intervalında elektrofiziki xassələri öyrənilmiş və onların perspektiv yarımkeçirici materialları olduğu müəyyən edilmişdir. Onlardan elementlər arasındakı kommutasiya materialları kimi və enerjiçevrəcilərin hazırlanmasında istifadə etmək olar.

Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı məqalədə və tezislərdə əks etdirilmişdir.

1. Sadıqov F.M., İlyaslı T.M., Nəsimova L.E. Glassformation and properties of glasses systems Ho-As-Se / Ulusal Anorganik kimya kongresi, Elarig, 2009, s.170.
2. Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Насибова Л.Э. Характер химического взаимодействия в системах $As_2Se_3(Sb_2Se_3)$ -Ho(HoAs) / ЖНП. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2009, №10, с.25-29
3. İlyaslı T.M., Sadıqov F.M., Nəsimova L.E. As_2Se_3 -Ho₂Se₃ və Sb₂Se₃-Ho₂Se₃ sistemlərində qarşılıqlı təsirin xarakteri // Kimya Problemləri Jurnalı, 2009, №1, s.46-50
4. Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Насибова Л.Э., Мамедова С.А., Джафарова Е.К. Синтез и исследование соединений типа $LnB^V X^3$ (Ln -РЗМ; B^V -Sb; Bi; X -S, Se, Te) / BDU-90, МТК yubil. VEK Bakı, 2009, s.335-336
5. Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Насибова Л.Э. Исследование двойных металлических систем Ho-As и Ho-Sb / Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Пермь, 2010, с.188
6. Nəsimova L.E., İlyaslı T.M., Sadıqov F.M. Ho-As-Se üçlü sistemində şüşəəmələgəlmə sahəsinin tədqiqi // BDU xəbərləri, təbiət elmləri seriyası, 2010, №3, s.10-15
7. Sadıqov F.M., Nəsimova L.E., İlyaslı T.M. HoSe-Sb sistemində qarşılıqlı təsirin xarakteri / H.Əliyevin 87-ci il dönmünə həsr olunmuş IV

Respublika elmi konfransın materialları, Bakı, 2010, s.54

8. Насибова Л.Э., Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М. Исследование взаимодействия в системе Ho-Sb-Se / Материалы конференции ФАГРАН-2010, Воронеж, 2010, с.504-506
9. Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Насибова Л.Э. Фазовые равновесия в системе Ho-Se / Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011, т.3, с.164
10. Насибова Л.Э., Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Мамедова С.Г. Химические взаимодействия в системе Ho-Sb-Se // Азерб. Хим. Журн., 2011, №1, с.103-106
11. Nəşibova L.E., Sadıqov F.M., İlyaslı T.M. HoAsSe₃ və HoSbSe₃ birləşmələrinin sintezi və tədqiqi / Ak.T.N.Şaxtaxtinskiyın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransın məruzələr tezisləri, Bakı, 2011, s.231.
12. Садыгов Ф.М., Насибова Л.Э., Ильяслы Т.М. Фазовые равновесия в системе Ho-Sb-Se. // Ж.Современные проблемы науки и образования, 2011, №6, с.5-9
13. Sadıqov F.M., İlyaslı T.M., İsmayılov Z.İ., Nəşibova L.E. İnformasiyaların optiki işlənməsi üçün xalkogenidli şüşə. Patent. İ 20140079
14. Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Насибова Л.Э. Стеклообразование в тройной системе Ho-As-Se / Ж.Научных публикаций аспирантов и докторантов. Химия, 2012, №4, с.78-81
15. Nəşibova L.E., Sadıqov F.M., İlyaslı T.M. Ho-Sb-Se üçlü sistemində Sb₂Se₃ əsasında alınmış bərk məhlulların elektrofiziki xassələri / H.Əliyevin 87-ci il dönmünə həsr olunmuş VI Respublika elmi konfransın materialları, Bakı, 2012, s.122.
16. Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Насибова Л.Э., Алиев И.И. Физико-химическое исследование системы "Sb₂Se₃-Ho₂Se₃" // Ж. Неорг. химии, 2013, №9, с.
17. Насибова Л.Э., Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Исмаилов З.М. Синтез и исследование тройных пниктидов РЗЭ // Тезисы докл. VII Всероссийской конф молодых ученых, аспирантов и студентов "Менделеев-2013", Санкт-Петербург, 2013, с.142-143
18. Nəşibova L.E., İlyaslı T.M., Sadıqov F.M. As₂Se₃-HoSe(Ho, Ho₂Se₃) sistemində əmələgələn şüşələrin elektrik keçiriciliyi // H.Əliyevin 90-cı il dönmünə həsr olunmuş VII Respublika elmi konfransın materialları, Bakı, 2013, s.117-118.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ho-As(Sb)-Se В СТЕКЛООБРАЗНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты полного исследования тройных систем Ho-As(Sb)-Se методами физико-химического анализа. Для выяснения характера химического взаимодействия в тройных системах нами уточнены характер взаимодействия в двойных системах Ho-Se, Ho-As и Ho-Sb. Выявлено, что в указанных системах образуются следующие бинарные соединения: HoAs, Ho_3As_2 , HoSe, Ho_3Se_4 , Ho_2Se_3 и HoSe_2 . Определены их физические и некоторые физико-химические свойства. Тройные соединения HoAsSe_3 , HoSbSe_3 , образующиеся в системах плавятся инконгруэнтно. Установлено, что они кристаллизуются в ромбической сингонии. Рассчитаны параметры их элементарной решетки.

В тройной системе Ho-As-Se обнаружены области стеклообразования, установлена граница их существования в двух режимах охлаждения, изучены скорость растворения и объемной кристаллизации стекол, полученных в тройной системе. Установлено, что с увеличением концентрации Ho и селенидов в составе стекол скорость растворения и процент объемной кристаллизации увеличивается.

По скорости растворения рассчитаны некоторые кинетические данные как C_T , C_3 и E_A . Установлена взаимосвязь между стеклообразованием и видом диаграмм состояния.

Построены проекции ликвидуса тройных систем Ho-As-Se и Ho-Sb-Se, установлен характер нон- и моновариантных процессов

В работе разработаны режим выращивания тройных соединений методом газотранспортных реакция (ХТР).

При исследовании электрофизических, фотоэлектрических и оптических свойств выявлен новый высокочувствительный стеклообразный материал состава $\text{Ho}_{1,8}\text{As}_{40}\text{Se}_{58,2}$, работающий в области 0,48-13,5мкм, что можно использовать при обработке оптической информации (патент I20140079).

Выбраны оптимальные условия и выращены монокристаллы сплавов твердых растворов на основе Sb_2Se_3 методом Бриджмена-Стокбаргера. Исследуя электрофизические свойства полученных фаз $[\text{Sb}_2\text{Se}_3]_{1-x}[\text{Ho}_2\text{Se}_3]_x$ и HoSbSe_3 установлено, что они являются коммутационным материалом, а также преобразователем энергии.

**INVESTIGATION OF TERNARY SYSTEMS Ho-As (Sb)-Se
IN GLASS-LIKE AND CRYSTALLINE STATES**

ABSTRACT

By complex methods of physico-chemical analysis the character of the chemical interaction in ternary Ho-As(Sb)-Se systems were investigated. To determine the character of the chemical interaction in the ternary systems we have clarified the character of the interaction in binary Ho-Se, Ho-As and Ho-Sb systems. It was founded, that the systems are characterized by formation of compounds HoAs, Ho_3As_2 , HoSe, Ho_3Se_4 , Ho_2Se_3 and HoSe_2 . Their physico and some physico-chemical properties are determined. Ternary compounds HoAsSe_3 and HoSbSe_3 are melting congruently and crystallize in rhombic syngony. Their crystal parameters are calculated.

In the ternary system Ho-As-Se the boundaries of the glassformation are determined. The dissolution rate and exchange crystallization of glasses are studied. It is found that by increasing the concentration of Ho and selenides the dissolution rate and percentage of volume crystallization increase.

Based on dissolution rate some kinetic data as C_t , C_s and E_A are calculated. The relationship between the glassformation and state diagrams are determined

The projection of the liquidus surfaces of ternary systems Ho-As-Se and Ho-Sb-Se are constructed, the character of non- and monovariant equilibria are defined

A regime of growing of ternary compounds by gas-transport reaction (HTR) is developed.

The study of electrico-physical, photoelectric properties and optical properties showed that the glass with the optimal composition $\text{Ho}_{1,8}\text{As}_{40}\text{Se}_{58,2}$ is sensitive in the wavelength range 0,48-13,5 mm and can be used in the processing of optical information in this area (Patent I20140079).

The optimal conditions to grow single crystals of solid solutions based on Sb_2Se_3 by Brijmen-Stokbarger method are selected. The measurements of the electro-physical characteristics of the ternary phases $(\text{Sb}_2\text{Se})_{1-x}(\text{Ho}_2\text{Se}_3)_x$ and HoSbSe_3 is shown that they are switching materials, as well as energy converters.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им.М.НАГИЕВА

На правах рукописи

НАСИБОВА ЛАЛА ЕЛГИЗ гызы

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ho-As(Sb)-Se В
СТЕКЛООБРАЗНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ**

2303.01- неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку – 2015