

In-CaTe SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

*İ.İ.Əliyev, *R.L.Musayeva, **K.L.Şirinov, *F.Ə.Novruzova

*AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

**Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də xüsusi çəkinin və mikrobərkliyin ölçülməsi)ilə In-CaTe sistemi tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, In-CaTe kəsiyi Ca-In-Te üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə otaq temperaturunda CaTe əsasında 3.5 mol % In həll olur, In əsasında isə bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq aşkar edilməmişdir.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, kalsium xalkogenidləri və onlar əsasında alınan üçlü fazalar enerji çeviriciləri kimi istifadə edirlər [1-3].

CaX tipli birləşmələr stexiometrik tərkibli birləşmələr olub, bir sıra metalların xalkogenidli birləşmələri ilə $CaMeX_2$, $CaMe_2X_4$, $CaMe_4X_7$ (M=In,Ga; X=S,Se, Te) tərkibli birləşmələr əmələ gətirirlər [4-6].

Əvvəllər bizim tərəfimizdən Ca-In-Se üçlü sistemindən bir sıra kəsiklər tədqiq

edilmişdir [7, 8]. In-CaTe sistemi isə tədqiq edilməmişdir.

Hazırkı işin əsas məqsədi In-CaTe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini tədqiq etməkdən, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən və onun hal diaqramını qurmaqdan ibarətdir.

CaTe birləşməsi 1510°C temperaturda konqruent əriyir və kubik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametri: $a=6.345 \text{ \AA}$ -dir. Onun rentgenoqrafik sıxlığı $\rho=4.33 \text{ q/sm}^3$ -dur [9].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

In-CaTe sisteminin ərintilərini sintez etməzdən əvvəl CaTe birləşməsi elementlərdən sintez edilmişdir. Daha sonra sistemin ərintiləri CaTe və elementar In-un 0.133 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılmış kvarts ampulada stexiometrik tərkibdə birgə əritməklə alınmışdır. 0-30 mol % CaTe qatılıq intervalında olan ərintilər üçün sintez temperaturu 400-900°C, qalan ərintilər üçün isə 900-1100°C olmuşdur. Sintez zamanı aşağıdakı təmizlikli elementlər götürülmüşdür: In-000 markalı indium, 99.8 təmizlikli kalsium və A-1 markalı tellur, sonuncu 7 dəfə zonalı əritmə üsulu ilə təmizlənmişdir.

In-CaTe sisteminin ərintiləri 200°C temperaturda 240 saat saxlandıqdan sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz (DTA) alçaqtezlikli Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür. Analiz temperaturu 500-1000°C olmuşdur.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgendifraktometrində həyata keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq CuK_{α} -elektrodundan istifadə olunmuşdur.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Ölçmələr zamanı mikrobərkliyin çəkiddən asılılığı öyrənilmişdir.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Ərintilərin xüsusi çəkisi piknometrik üsulla təyin edilmiş və doldurucu maye kimi toluoldan istifadə olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

In-CaTe sisteminin ərintiləri 0-30 mol % CaTe qatılıq intervalında kütlə halında alındığı halda, qalan tərkib nümunələr qara rəngli ovuntu halında alınmışdır. Sistemin

ərintilərinin havaya, suya və turşulara qarşı münasibəti öyrənilmişdir. Məlum olunmuşdur ki, CaTe-la zəngin olan bütün nümunələr havaya qarşı davamlı olsalar da, suya və

turşulara qarşı davamsızdılar. Qüvvətli mineral turşular (HCl , HNO_2 , H_2SO_4) In-CaTe sisteminin ərintilərini sürətlə parçalayırlar. Bu zaman H_2Te və kalsiumun müxtəlif duzları alınır.

Qeyd etmək lazımdır ki, In və CaTe komponentlərindən ərintilər sintez edilərkən CaTe birləşməsi açıq havada uzun müddət qaldıqda sintez zamanı ampula partlayır. Bunun səbəbi CaTe birləşməsinin havanın nəmini özünə çəkməsidir. Ona görə də üçlü ərintilər sintez edilərkən CaTe olan ampula sındırılır və qısa müddətdə stexiometrik tərkibdə çəkilir.

Sistemin ərintilərinin diferensial-termiki analizinin nəticələri göstərir ki, termoqramlarda iki növ endotermiki effektlər alınmışdır. Bütün nümunələrin termoqramlarında 150°C termiki effekt solidusa, qalan effektlər isə likvidusa aiddir. 60-100 mol% qatılıq intervalında olan nümunələr yuxarı temperaturda əridikləri üçün likvidusa aid effektlər tutulmamışdır.

Diferensial-termiki analiznin nəticələrinə əsasən In-CaTe sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkl.1). Sistemin hal diaqramı kvazibinar olub, sadə evtektik tiplidir. İndium tərəfdə cırlaşmış evtektika əmələ gəlir.

Sistemin kvazibinar olduğunu müəyyən

etmək üçün nümunələrin mikroquruluş analizi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bütün nümunələr ikifazalıdır. Sistemin solidus xətti ilə likvidus xətti arasında ($\text{M}^+ \text{CaTe}$)-dan ibarət fazalar mövcuddur. Solidus xəttindən aşağıda isə ($\text{In}^+ \text{CaTe}$) – dan ibarət ikifazalı ərintilər kristallaşırlar.

Sistemin ərintilərinin rentgenfaza analizinin nəticələri göstərir ki, nümunələrin difraktoqramlarında alınmış difraksiya maksimumları və müstəvilərarası məsafələr ilkin komponentlərin difraksiya maksimumlarından fərqlənmir və onların qarışığından ibarətdir. Bu isə onu göstərir ki, sistemin ərintiləri ikifazalıdır (şəkl.2).

Beləliklə, DTA və MQA-nin nəticələrini rentgenfaza analizi təsdiq edir.

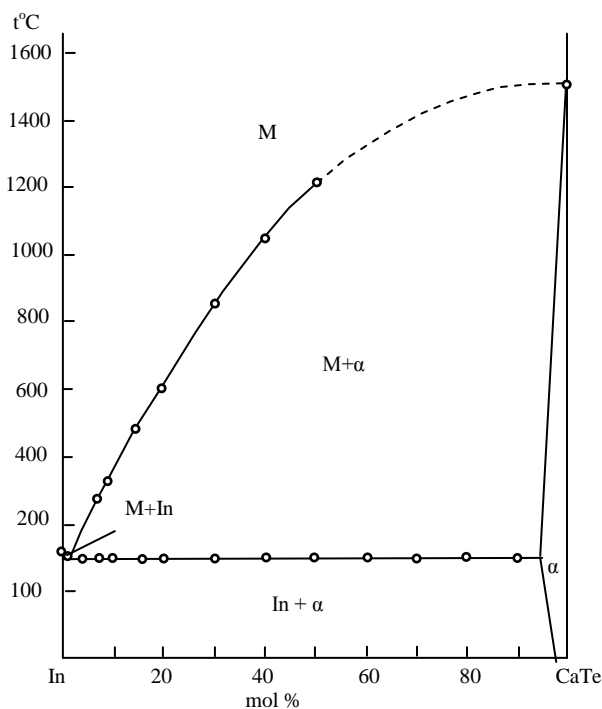
Ərintilərin termiki analizinin, mikrobərkliklərinin və xüsusi çəkirlərinin ölçmələrinin nəticələri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi mikrobərkliyin iki növ qiyməti alınmışdır. Mikrobərkliyin 140-160 MPa qiyməti In-un, 1800-1900 MPa qiyməti isə CaTe birləşməsinin mikrobərkliyinə uyğundur. Ərintilərinin xüsusi çəkirləri tərkibdən asılı olaraq xətti dəyişir.

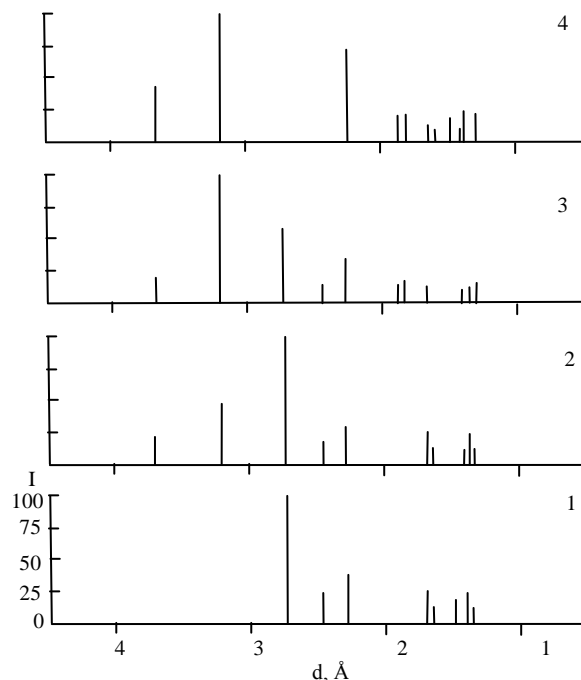
Beləliklə, In–CaTe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirinin xarakteri öyrənilmiş və onun hal diaqramı qurulmaqla kvazibinar olduğu sübut edilmişdir.

In–CaTe sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, xüsusi çəkirlərinin və mikrobərkliklərinin ölçümlərinin nəticələri

Tərkib, mol.%		Termiki qızma effektləri, $^\circ\text{C}$	Xüsusi çəki, q/sm^3	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
In	CaTe			I (In)	II (α)
				P=0.05 H	P=0.20 H
100	0.0	156	7.31	140	–
97	3.0	156	7.30	140	–
95	5.0	150	7.15	150	–
93	7.0	150, 270	7.09	160	–
90	10	150, 320	6.95	160	–
85	15	150, 480	6.88	160	–
80	20	150, 600	6.70	160	1850
70	30	150, 840	6.40	160	1850
60	40	150, 1035	6.11	–	1850
50	50	150, 1180	5.80	–	1850
40	60	150	5.50	–	1880
30	70	150	5.20	–	1900
20	80	150	4.90	–	1900
10	90	150	4.45	–	1850
0.0	100	1510	4.33	–	1800



Şək.1. In-CaTe sisteminin hal diaqramı.



Şək.2. In-CaTe sisteminin ərintilərinin ştrixdiqramları: 1-In, 2- 40 mol %, 3- 60 mol %, 4- CaTe.

ƏDƏBİYYAT

1. Физика и химия соединений $A^{IV}B^V$ (Пер.с англ. Под ред. С.А. Медведева) М.: Мир.1970.
2. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М.: Наука. 1966. С.155-157.
3. Marx V., Petzel T., // Z. Anorg . allg. Chem.1992.V.614. № 8. P.7-11.
4. Klee W., Schafer H. // Z.Anorgan. allg. Chem.1981.V.479., S.125-133.
5. Гулиев Т.Н., Ягубов Н.И. Исследование взаимодействия в системе CaS-In₂S₃. Сб. трудов "Синтез и свойства неорганических соединений". Баку.1984. С.3-5.
6. Кертман А.В., Носов И.И., Андреев О.В. // Журн. неорган. химии. 2002. Т.47. №1.С.126-129.
7. Алиев И.И., Мусаева Р.Л., Ягубов Н.И. и др.// Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. №8. С.1398-1400.
8. Musayeva R.L., Yaqubov N.I., Əliyev İ.İ., Sadıqov F.M. // Kimya Problemləri jurnalı. 2008. № 1. S.137-139.
9. Лысова Ю.А., Вахабов А.В. Теплота плавления соединений подгруппы кальция с селеном и теллуром. ВИНТИ 1974. № 1316.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ In - CaTe

И.И.Алиев, Р.Л.Мусаева, К.Л.Ширинов, Ф.А.Новрузова

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также определением плотности и измерением микротвердости) исследован характер химического взаимодействия и построена диаграмма состояния системы In -CaTe. Установлено, что разрез In -CaTe является квазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Te. В системе In -CaTe на основе CaTe образуются твердые растворы до 3,5 ат.% In, а на основе In твердые растворы практически не обнаружены.

PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS OF In -CaTe SYSTEM**I.I.Aliyev, R.L.Musayeva, K.L.Shirinov, F.A.Novruzova**

Phase diagram of In-CaTe system has been studied using differential-thermal analysis, X-ray diffraction, micro structural analysis and micro hardness and density measurements. It has been established that In-CaTe is quasibinary section of the ternary Ca-In-Te systems. Solid solutions up to 3.5 at.% In are formed on the basis of CaTe; no solid solutions have practically been identified on the basis of In.