

UOT 546.712/19/23+712/23

MnAs₂Se₄-MnSe₂ SİSTEMİNDƏ KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİRİN XARAKTERİ**İ.İ.Əliyev¹, Ş.Ə.Həsənquliyeva¹, T.M.İlyaslı²**¹*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; e-mail: aliyevimir@rambler.ru*²*Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç, 23; e-mail: info@bsu.az*

Fiziki-kimyəvi analiz (DTA, MCA, RFA eləcə də mikrobərkliyin və sıxlığın təyini) metodları vasitəsilə MnAs₂Se₄-MnSe₂ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, MnAs₂Se₄-MnSe₂ sistemi Mn-As-Se üçlü sisteminin qismən qeyri-kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. Sistemdə otaq temperaturunda MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında 4 mol % MnSe₂ həll olur, MnSe₂ birləşməsi əsasında isə praktiki olaraq həllolma aşkar edilməmişdir.

Açar sözlər: *qeyri-kvazibinar, evtektika, inkonqruent, bərk məhlul.*

Arsenin sulfidli və selenidli birləşmələri əsasında alınmış üçlü ərintiləri adi şəraitdə şüşə halında olurlar. Onların hamısı fətohəssas materiallar olub, İQ-optikada geniş istifadə olunurlar [1-3].

Arsen və manqan xalkogenidləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı MnAs₂X₄, Mn₃As₂X₆ tipli üçlü yarımkəçirici birləşmələr əmələ gəlir ki, onlar da fətohəssas və maqnit xassələrinə malik olub, elektron sənayesinin müxtəlif sahələrində istifadə olunurlar [4, 5].

Arsen və manqan xalkogenidləri əsasında yeni çoxkomponentli lazımı xassəli şüşəvarı və kristallik yarımkəçirici materialların yaradılması üçün hal diaqramlarının öyrənilməsi vacibdir. Ona görə də MnAs₂Se₄-MnSe₂ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterinin öyrənilməsi elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyatda M₂X₃-MnX (M – Ga, In, As, Sb, Bi; X – Se, Te) tipli üçlü sistemlər tədqiq edilmişdir və onların hal diaqramları qurulmuşdur [6, 7]. MnAs₂Se₄ и MnSe₂ sistemi indiyədək tədqiq edilməmişdir.

Hazırkı tədqiqat işinin əsas məqsədi MnAs₂Se₄-MnSe₂ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini öyrənməklə, yeni perspektivli fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən ibarətdir.

MnSe₂ birləşməsi 590°C-də inkonqruent əriyir və FeS₂ tipində kubik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametri: $a=6.431 \text{ \AA}$ -dir. Fəza qrupu Pa3-T_h⁶ [8].

MnAs₂Se₄ birləşməsi 490°C-də konqruent olaraq əriyir və heksaqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri : $a=8.72$; $c=6.90 \text{ \AA}$ -dir, $Z=2$, $\rho_{\text{пикн.}}=4.85$; $\rho_{\text{рент.}}=4.94 \text{ г/см}^3$ [4].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

MnAs₂Se₄-MnSe₂ sisteminin ərintilərinin sintezi MnAs₂Se₄ və MnSe₂ komponentlərinin havası 0.133 Pa təzyiqinə kimi sorulmuş kvarts ampulada 600-900°C temperatur intervalında birgə əritməklə aparılmışdır. MnSe₂ birləşməsinin peritektik xarakterli olduğunu nəzərə alaraq, ərintilər sintez edilməzdən əvvəl həmin birləşmə homogenləşdirilmək üçün 550°C-də 300 saat müddətində termiki emal edilmişdir. Sintez edilmiş ərintilər homogenləşdirilmək üçün

təkrar 350°C-də 240 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

Daha sonra homogenləşdirilmiş MnAs₂Se₄-MnSe₂ sisteminin ərintiləri fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin DTA analizi alçaqtezlikli NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır. Termocüt olaraq xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur. Ərintilərin rentgenoqrafik

analizi D-2 PHASER markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman Cu K_{α} şüalanmadan və Ni-süzgəcdən istifadə edilmişdir. Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir. Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün

aydınlaşdırıcı olaraq 1 N NaOH : C₂H₅OH = 1:1 məhlulu götürülmüşdür.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul olaraq toluol götürülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

MnAs₂Se₄-MnSe₂ sisteminin ərintiləri kompakt halında olub, tünd qara rəngdədir. Alınmış ərintilərin suya, havaya və mineral turşulara qarşı münasibəti öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin ərintiləri suya, havaya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlı olub, qüvvətli turşularda (HNO₃, H₂SO₄) yaxşı həll olurlar. MnAs₂Se₄ birləşməsi ilə zəngin olan nümunələr qüvvətli qələvi məhlullarında (NaOH, KOH) həll olurlar.

Ərintilərin diferensial-termiki analizi göstərir ki, onların termoqramlarında iki və üç endotermik effektlər müşahidə olunur (cədvəl). Sistemdə termiki effektlərin çox olması qarşılıqlı təsirin mürəkkəb xarakterli olduğunu göstərir.

MnAs₂Se₄-MnSe₂ sisteminin ərintilərinin mikroquruluş analizi termiki emaldan sonra öyrənilmişdir. Ərintilərin mikroquruluş analizi göstərdi ki, sistemdə otaq temperatu-

runda MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında 4 mol % MnSe₂ həll olduğu halda, MnSe₂ birləşməsi əsasında həllolma praktiki olaraq müşahidə olunmur.

DTA və MQA analizlərinin nəticələrini təsdiq etmək üçün 30 və 70 mol % MnSe₂ tərkibli aralıq ərintilərin rentgenoqramları çıxarılmışdır. Alınmış rentgenoqramlar ilkin komponentlərin rentgenoqramları ilə müqayisə edilmişdir (şəkl.1). Müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin rentgenoqramları ilkin komponentlərin difraksiya maksimumlarının qarışığından ibarətdir. Bu isə onu göstərir ki, ərintilər ikifazalıdır.

Aparılan kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqatların nəticəsində MnAs₂Se₄-MnSe₂ sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şəkl.2). MnAs₂Se₄-MnSe₂ sistemi qismən qeyri-kvazibinardır.

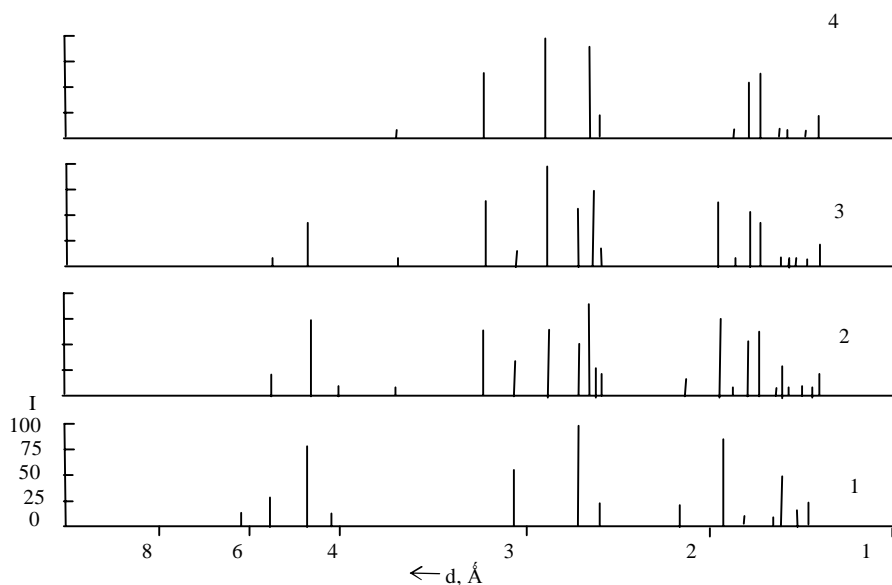
Sb₂S₃-In₃Sb₂S₃Se₃ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçülmələrinin nəticələri

Tərkib, mol %		Termiki qızma effekti, °C	Sıxlıq, q/ sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
MnAs ₂ Se ₄	MnSe ₂			I (α)	II MnSe ₂
				P=0.15 N	
100	0.0	490	4.85	920	-
97	3.0	410, 420	4.87	940	-
95	5,0	385, 415	4.88	970	-
90	10	360, 410	4.88	970	-
85	15	350, 400	4.90	970	-
80	20	350, 390	4.92	970	-
75	25	350, 400	4.93	965	-
70	30	350, 385, 500	5.12	960	-
60	40	350, 370, 590	5.19	-	-
53	47	350, 650	5.20	-	-
50	50	350, 370, 820	5.23	-	-
40	60	350, 450, 1100	5.26	-	1250
30	70	350, 510	5.32	-	1250
20	80	350, 560	5.36	-	1250
10	90	350, 570	5.40	-	1260

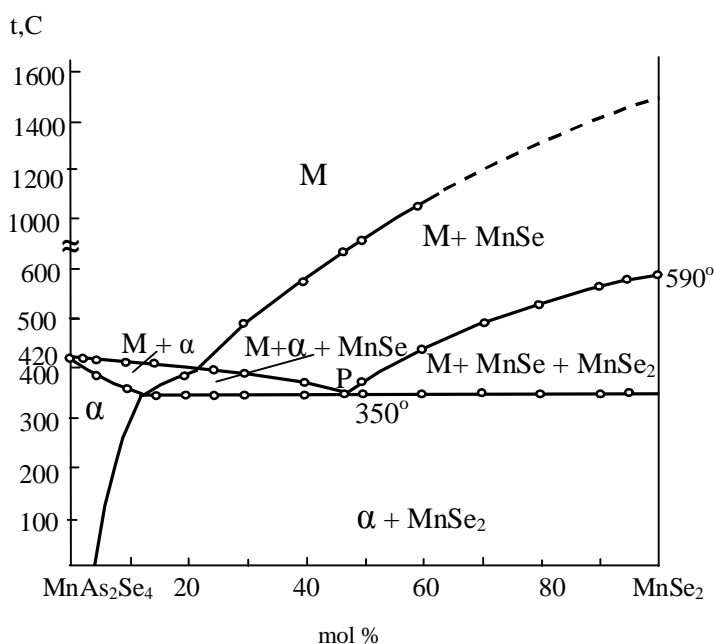
5.0	95	350, 580	5.43	-	1260
0.0	100	590	5.48	-	1250

Sistemin likvidusu MnAs₂Se₄ əsasında alınmış α -bərk məhlulun, MnSe və MnSe₂ birləşmələrinin ilkin kristallaşma ayrıları ilə hüdudlanmışdır. MnAs₂Se₄-MnSe₂ sisteminin ilkin komponenti olan MnSe₂ birləşməsi 590°C-də peritektik reaksiya vasitəsilə əmələ gəlir: $M + MnSe \leftrightarrow MnSe_2$. MnSe₂ birləşməsi peritektik olduğundan bu sahədə parçalanma nəticəsində solidus xəttindən yu-

xarıda üçfazlı sahələr əmələ gəlir. 15-100 mol % MnSe₂ qatılıq intervalında (M+ MnSe + MnSe₂) və (M+ α +MnSe) tərkibli faza sahələri əmələ gəlir. Sistemdə α -faza və MnSe birləşməsinin birgə kristallaşması ikili evtektika nöqtəsində başa çatır, tərkibi 25 mol % MnSe₂, əriməsi 400°C-dir. Solidus xəttindən (350°C) aşağıda 47 mol % MnSe₂ tərkibdə təkrar peritektik çevrilmə baş verir və ikifazlı sahə əmələ gəlir.



Şəkl.1. MnAs₂Se₄- MnSe₂ sisteminin ərintilərinin ştrix-diaqramları.
1- MnAs₂Se₄, 2 - 30 mol %, 3 - 70 mol % MnSe₂, 4- MnSe₂.



Şəkl.2. MnAs₂Se₄- MnSe₂ sisteminin hal diaqramı.

Sistemdə 0-4 mol % $MnSe_2$, qatılıq intervalında birfazlı (α), 4-100 mol % $MnSe_2$ intervalında isə ($\alpha+MnSe$)-dən ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşırlar.

$MnAs_2Se_4$ - $MnSe_2$ sisteminin ərintilərinin mikrobərkliklərinin öyrənilməsi zamanı

mikrobərkliyin iki fərqli qiyməti müəyyən edilmişdir (cədvəl). Mikrobərkliyin (920-970) MPa qiyməti $MnAs_2Se_4$ əsasında alınmış α -bərk məhlulun mikrobərkliyinə, mikrobərkliyin (1250-1260) MPa qiyməti isə $MnSe_2$ birləşməsinin mikrobərkliyinə uyğundur.

ƏDƏBİYYAT

1. Любин В.М., Коломиец В.Т. Электрические и фотоэлектрические свойства слоев селенида мышьяка. //ФТТ. 1962. Т.4. № 2. С. 401–406.
2. Абрикосов Н.Х., Боткина В.Ф., Порецкая А.В., Скуднова Е.В. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука. 1967. 220 с.
3. Yashida O. Photoelectric Properties of As_2Se_3 Layers. //Jpn. J.Appl. Phys. 1967. V.6. № 7. P. 875–882.
4. Рустамов П.Г., Сафаров М.Г., Алиев И.И., Ильясов Т.М. Исследование химического взаимодействия в системе $As_2Se_3 - MnSe$. // Журн. неорган. химии.1978.Т. 23. № 1. С. 151–155.
5. Рустамов П.Г., Зульфугарлы Д.И., Ильясов Т.М.и др. Исследование взаимодействия в системе As_2Te_3-MnTe . // Азерб. хим. журн. 1978. № 4.С. 100–104.
6. Бабаева П.К., Рустамов П.Г. Взаимодействие в тройной системе $Mn-Te-In$ по разрезам In_2Te_3-MnTe и $InTe-Mn$. // Азерб. хим. журн. 1983. № 2.С. 124–127.
7. Аждарова Д.С. Полупроводники на основе халькогенидов марганца. Баку: Чашыоглы. 2001. 91 с.
8. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Москва: Наука. 1979. С.399.

ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $MnAs_2Se_4-MnSe_2$

И.И.Алиев, Ш.А.Гасангулиева, Т.М.Ильяслы

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также определением плотности и измерением микротвердости) исследован характер химического взаимодействия и построена диаграмма состояния системы $MnAs_2Se_4-MnSe_2$. Установлено, что разрез $MnAs_2Se_4-MnSe_2$ является частично неквазибинарным сечением тройной системы $Mn-As-Se$. В системе $MnAs_2Se_4-MnSe_2$ при комнатной температуре растворимость на основе $MnAs_2Se_4$ доходит до 4 мол% $MnSe_2$, а на основе $MnSe_2$ твердые растворы практически не обнаружены.

Ключевые слова: неквазибинарный, эвтектика, инконгруэнтный, твердый раствор.

NATURE OF CHEMICAL INTERACTION IN THE $MnAs_2Se_4-MnSe_2$ SYSTEM

I.I.Aliyev, Sh.A.Hasanguliyeva, T.M.Ilyasly

Phase diagram of the $MnAs_2Se_4-MnSe_2$ system has been examined through the use of methods of differential-thermal analysis, as well as X-ray diffraction, micro-structural analysis and micro-hardness and density measurements. It has been established that the cut-away $MnAs_2Se_4-MnSe_2$ is a partly non-quasibinary section of the ternary system $Mn-As-Se$. At room temperature, the $MnAs_2Se_4$ -based solubility extends to 4 mol % $MnSe_2$, while no solid solutions have been identified on the basis $MnSe_2$.

Keywords: non-quasibinary, eutectic, incongruent, solid solution.

Redaksiyaya daxil olub 12.04.2012.