

Se-CaIn₂Se₄ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

İ.İ.Əliyev*, R.L.Musayeva*, N.İ.Yaqubov**, F.M.Sadıqov**

*AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

**Azərbaycan Dövlət Universiteti

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, MQA, RFA, həmçinin xüsusi çəkinin və mikrobərkliyin hesablanması) vasitəsilə Se-CaIn₂Se₄ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və hal diaqramı qurulmuşdur. Məlum olmuşdur ki, sistem sadə evtektik tiplidir, kvazibinardır. Sistemdə yuxarı temperaturda komponentlər arasında təbəqələşmə mövcuddur. Sistemdə CaIn₂Se₄ əsasında 10 mol.% Se bərk məhlull sahəsi aşkar edilmiş, selen tərəfdə isə cırlaşmış evtektika mövcuddur.

Məlumdur ki, II qrup elementləri və onların xalkogenidləri güclü aktivator kimi müəyyən tərkiblərə əlavə edirlər. Kalsium xalkogenidləri və onlar əsasında alınan yeni fazalar və bərk məhlullar yüksək müqavimətli yarımkeçirici xassəyə malikdirlər və elektron texnikasında istifadə edirlər [1,2]. Kalsium elementi aktiv reaksiya qabiliyyətinə malik olduğu üçün onlardan atom reaktorlarında neytron yavaşdııcıları kimi də istifadə edilir. Əvvəllər bizim tərəfdən Ca-In-Se üçlü sistemin bir sıra kəsikləri tədqiq edilmişdir [3,4].

İşin əsas məqsədi Se-CaIn₂Se₄ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsiri öyrənməklə, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən ibarətdir.

CaIn₂Se₄ birləşməsi 900°C-də konqruent əriyir [5] və rombik sinqoniyada kristallaşır; qəfəs sabitləri: a=12,86 ; b=13,04; c= 3,90 Å, z= 4, fəza qrupu P2₁2₁2-dır, ρ_{pik} =5,09 q/sm³ , ρ_{rent} = 5,15 q/sm³ [5].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Se-CaIn₂Se₄ sisteminin ərintilərini sintez etmək üçün əvvəlcə CaIn₂Se₄ birləşməsi sintez edilmişdir. CaIn₂Se₄ birləşməsi isə CaSe və In₂Se₃ komponentlərindən sintez edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, CaIn₂Se₄ birləşməsi elementlərdən sintez edildiyi zaman kalsium selenlə çox güclü reaksiyaya girdiyi üçün alışıma baş verir, bu da kvars ampulanı çatladır və alınan ərinti qeyribircinsli olur. Ancaq CaSe və In₂Se₃ komponentlərindən sintez olunan CaIn₂Se₄ birləşməsi bircinsli halda alınır. Bu alınan birləşmə əzilərək preslənmiş, həb halına salınmış və qapalı kvars ampulada homogenləşdirilmək üçün əvvəlcə 1000°C-də 5 saat saxladıqdan sonra temperatur peritektika nöqtəsindən 20°C aşağıda 500°C-yə çatdırılmış və 300 saat müddətində saxlanılmışdır. Daha sonra Se-CaIn₂Se₄ sisteminin ərintiləri sintez

edilmiş və homogenləşdirmək üçün ərintilər 200°C-də 450 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

Homogenləşdirilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA xüsusi çəkinin və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir. Ərintilərin diferensial-termiki analizi (DTA) alçaqtezlikli HTR-73 pirometrdə aparılmışdır. Etalon olaraq Al₂O₃-dən istifadə edilmiş, qızma sürəti 10 dər/dəq olmuşdur.

Rentgenfaza analizi (RFA) DRON-3 rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman CuK_α -şüalanmadan və Ni-filtrindən istifadə edilmişdir. Nümunələrin mikroquruluşunun MİM-8 mikroskopunda aparılmışdır. Yaxşı cilalanmış nümunələrdə fazaları ayırd etmək üçün aşılama məhlul kimi 1N HCl + H₂O₂ = 1:1 qarşılığında istifadə edilmişdir.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopla ölçülmüşdür. Xüsusi çəki isə piknometrik üsulla təyin edilmişdir.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Se-CaIn₂Se₄ sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında olub, qara rəngli maddələrdir. Sistemin ərintiləri havaya qarşı davamlı olsalar da suya və mineral turşulara qarşı davamsızdırlar. Yalnız selenlə zəngin olan ərintilər turşulara qarşı davamlıdırlar. Nümunələrin homogenləşdirilməsi başa çatdırıldıqdan sonra sistemin ərintilərinin fiziki-kimyəvi analizi aparılmışdır.

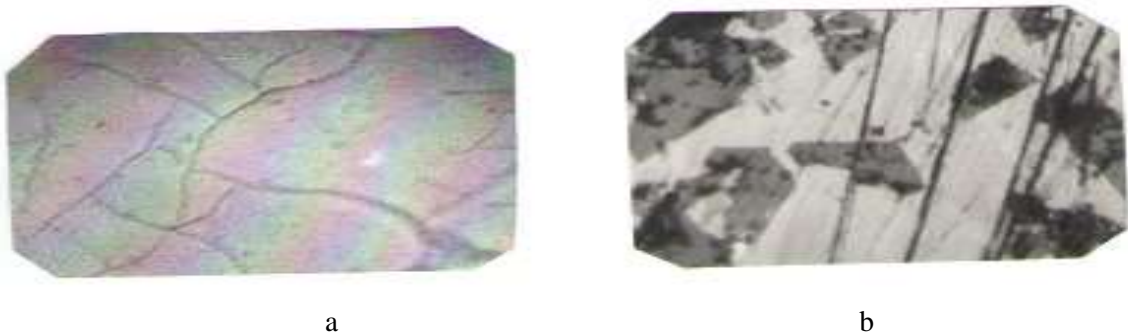
Diferensial termiki analizin nəticəsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, Se-CaIn₂Se₄ sisteminin ərintilərinin termoqramlarında 2 və 3 endotermik effektlər müşahidə edilir. Sistemdə 0-90 mol% CaIn₂Se₄ qatılıq intervalında, 2100C temperaturda izotermik effektlər alınır ki, onlar evtektika temperaturuna uyğundur. Se-CaIn₂Se₄

sisteminin ərintilərinin mikroquruluş (MQA) analizi göstərir ki, 0-10 mol % Se qatılıq intervalında olan nümunələr birfazalıdır, qalan nümunələr isə ikifazalıdır (şək.1). Selen tərəfdə bərk məhlul sahəsi praktik olaraq müəyyən edilməmişdir.

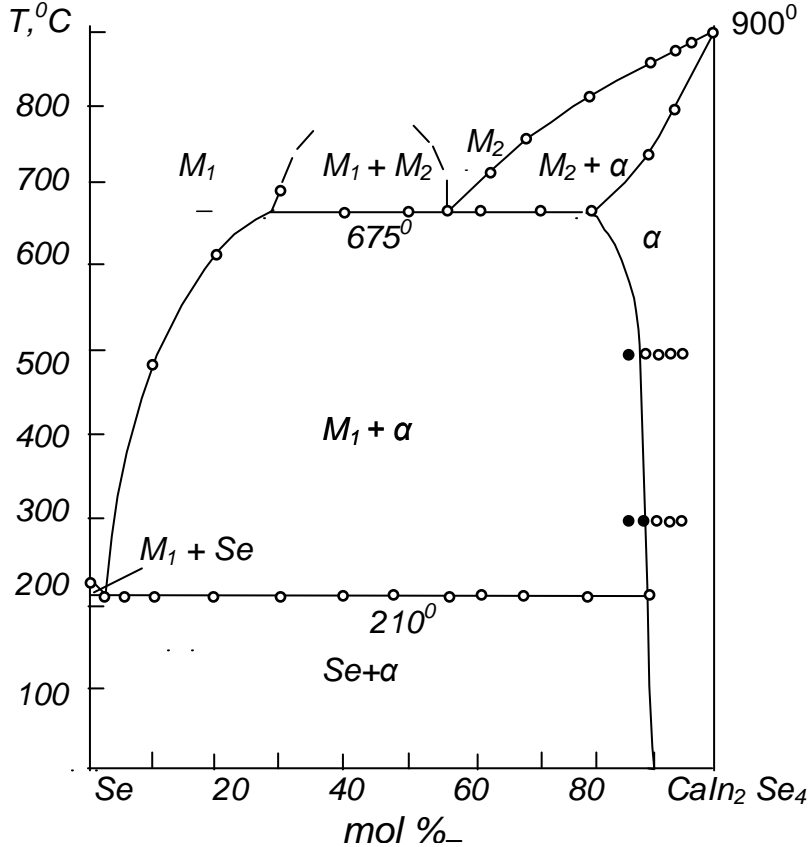
Nümunələrin rentgenfaza analizinin nəticələri göstərir ki, ərintilərin difraktoqramları ilkin komponentlərin difraksiya maksimumlarının qarışığından ibarətdir. Bu onu göstərir ki, Se-CaIn₂Se₄ sistemi kvazibinardır. Sistemdə CaIn₂Se₄ əsasında bərk məhlul sahəsində difraksiya xəttləri demək olar ki, CaIn₂Se₄

birləşməsinin difraksiya xətləri ilə üst-üstə düşür, onlar yalnız intensivliklərinə görə fərqlənirlər (şək.3).

Ərintilərin mikrobərkliyinin ölçülməsinin nəticələri göstərir ki, mikrobərkliyin iki növ qiyməti alınmışdır. Bu nəticələr cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, mikrobərkliyin 600-650 MPa qiymətləri selenin mikrobərkliyinə uyğundur (Se-nin mikrobərkliyi 600 MPa-dır). Mikrobərkliyin 2670-2700 MPa qiyməti isə CaIn₂Se₄ birləşməsinə uyğundur. CaIn₂Se₄ birləşməsinə uyğundur. CaIn₂Se₄ birləşməsinin mikrobərkliyi $H_{\mu} = 2670$ MPa-dır.



Şək. 1. Se-CaIn₂Se₄ sisteminin mikroquruluşu: a) 5 mol % Se, b) 80 mol % Se.



Şək. 2. Se-CaIn₂Se₄ sisteminin faza diaqramı.

Sistemin ərintilərinin xüsusi çəkilərinin tərkibdən asılılığı (cədv.) göstərir ki, bu asılılıq xətti xarakterə malikdir.

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən Se-CaIn₂Se₄ sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək. 2). Şəkil 2-dən görüldüyü kimi Se-CaIn₂Se₄ sistemi kvazibinar

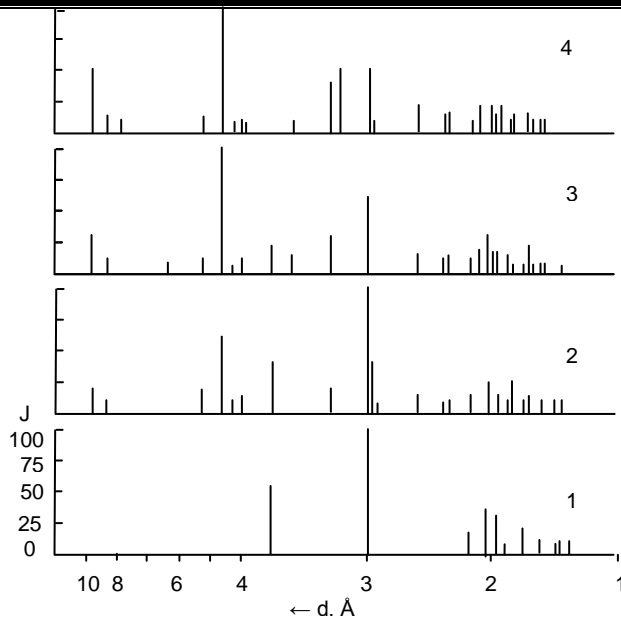
olub, evtektik tiplidir. Sistemdə Se tərəfdə olan evtektika cırılmış haldadır. Yuxarı temperaturda (650°C) 20-60 mol% CaIn₂Se₄ qatılıq intervalında komponentlərin maye halında təbəqələşməsi baş verir, monotektik proses 20 mol % CaIn₂Se₄ tərkibdən başlayır.

CaIn₂Se₄ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, xüsusi çəkilərinin və mikrobərkliklərinin tərkibdən asılılığı

Tərkib, mol %		Termiki qızma effekti, °C	Xüsusi çəki, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
Se	CaIn ₂ Se ₄			I (Se)	II (α)
				P=0.10 N	P=0.20 N
100	0.0	220	4.80	600	-
97	3.0	220,210	4.80	evtek.	evtek.
95	5.0	210	4.80	-	-
90	10	210,500	4.84	-	-
80	20	210,630	4.88	650	2660
70	30	210,700	4.90	650	2650
60	40	210,675	4.92	640	2680
50	50	210,675	4.95	640	2680
40	60	210,675	4.96	640	2670
35	65	210,675,720	4.96	660	2685
30	70	210,675,750	4.98	650	2690
20	80	210,675,810	5.08	-	2700
10	90	210,775,860	5.16	-	2700
5.0	95	845,890	5.14	-	2690
3.0	97	895	5.12	-	2680
0.0	100	900	5.09	-	2670

Bu nöqtədə $M_2 \leftrightarrow M_1 + \text{CaIn}_2\text{Se}_4 (\alpha)$ tarazlığı baş verir. Se-CaIn₂Se₄ sistemində CaIn₂Se₄ birləşməsi əsasında alınmış bərk məhlul sahəsini dəqiqləşdirmək üçün 2,5,7 və 10 mol % Se tərkibli nümunələr sintez edilmiş və müvafiq olaraq 300 və 500 °C-də 150 saat müddətində temperaturda saxlandıqdan sonra birbaşa buzlu suda soyudulmuşdur. Daha sonra onlarda mikroskopik tədqiqatlar aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda CaIn₂Se₄ birləşməsi əsasında 10 mol% Se həll

olduğu halda, 650°C-də monotektika temperaturunda 30 mol % Se həll olur. Şəkil 1-də bərk məhlul sahəsindən və ikifazlı sahədən ərintilərin mikroquruluşları verilmişdir. 60-100 mol% CaIn₂Se₄ qatılıq intervalında likvidus xəttindən aşağıda (M + α)-dan ibarət ikifazlı sahə mövcuddur. Monotektik proses nəticəsində monotektika xəttindən aşağıda α+M fazaları mövcuddur. Cırılmış evtektika nöqtəsində $M \leftrightarrow \alpha + \text{Se}$ ibarət üçfazlı tarazlıq əmələ gəlir.



Şəkl. 3. Se-CaIn₂Se₄ sisteminin ərintilərinin ştrixdiqramı.
1 - 0 ; 2 - 40; 3 - 70; 4- 100 mol % CaIn₂Se₄.

Sistemdə bütün ərintilərdə 210°C temperaturda endotermik effektlər mövcuddur ki, həmin temperatur eutektikanın temperaturuna uyğundur. Solidus xəttindən aşağıda 0-10 mol% Se ərintiləri bifazalı CaIn₂Se₄ əsasında əmələ gə-

lən bərk məhlul ərintiləridir, sistemin qalan ərintiləri isə ikifazalıdır (Se+α). Bütövlükdə sistemin likvidusu selenin, monotektik prosesin və CaIn₂Se₄ birləşməsinin ilkin kristallaşma ərintilərindən ibarətdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Физика и химия соединений A^{II} B^V (Пер.с англ. Под ред. Медведева С.А.). М.: Мир. 1970. 624 с.
2. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука. 1964. 294 с.
3. Yaqubov N.İ., Musayeva R.L., Əliyev İ.İ. // АМЕА –nın müxbir üzvü Н.Х.Əfəndiyevin 100

- illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. Bakı. 2007. S.77.
4. Musayeva R.L., Yaqubov N.İ., Əliyev İ.İ., Sadiqov F.M., Adıgözəlova X.A. // Kimya Problemləri. 2008. № 1. S.137.
5. Ягубов Н.И. Дис...канд. хим.наук. Баку. 1990. 186 л.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ Se-CaIn₂Se₄

И.И.Алиев, Р.Л.Мусаева, Р.И.Ягубов, Ф.М.Садыгов

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности) исследовано фазовое равновесие в системе Se-CaIn₂Se₄ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что система является квазибинарной, простого эвтектического типа, при высоких температурах в системе обнаружено расщепление. При комнатной температуре растворимость на основе CaIn₂Se₄ доходит до 10 мол % Se, а на основе Se твердые растворы практически не обнаружены.

PHASE EQUILIBRIUM IN THE Se-CaIn₂Se₄ SYSTEM

I.I.Aliyev, R.L.Musayeva, N.I.Yaqubov, F.M.Sadiqov

Phase equilibrium in the Se-CaIn₂Se₄ system has been investigated using DTD, X-ray phase analysis, as well as through measurement of microhardness and density determination to build a constitution diagram. It has been established that the system is of quasibinary, eutectic type. At a room temprature the CaIn₂Se₄ based solid soliton extends to 10 mol%, but on the basis of Se no solid solution have practically been identified.