

Tl₂Se₃-GaS SİSTEMİNDƏ KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİRİN XARAKTERİ

A.F.Cavanşirova, A.Z.Məmmədova, M.H.Şahbazov

Azərbaycan Pedaqoji Universiteti

Fiziki-kimyəvi analiz (DTA, RFA, MQA, xüsusi çəkinin və mikrobərkliyin ölçülməsi) metodları vasitəsi ilə Tl₂Se₃-GaS sistemi tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Tl₂Se₃-GaS sistemi qismən qeyri-binardır. Sistemdə komponentlərin 1:3 nisbətində 750°C-də konqruent əriyən bir Ga₃Tl₂S₃Se₃ tərkibli dördlü birləşmə alınmışdır. Sistemdə otaq temperaturunda GaS əsasında 3 mol % Tl₂Se₃ həll olur, Tl₂Se₃ əsasında isə bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq müəyyən edilməmişdir.

Kompleks xassəli mürəkkəb tərkibli yarımkeçirici materiallara getdikcə tələbat artır. Bunun üçün ilk növbədə üçlü və dördlü sistemlərdə alınmış bərk məhlulları və yeni fazaları tədqiq etmək praktiki cəhətdən vacibdir.

Məlumdur ki, GaS və onun əsasında olan yeni fazalar və bərk məhlullar lüminessent xassələrə malik materiallar olub, elektron sənayesinin müxtəlif sahələrində istifadə olunurlar [1, 2]. Tl₂Se₃ birləşməsi fotohəssas yarımkeçiricidir.

Bu nöqtəyi-nəzərdən GaS və Tl₂Se₃ komponentləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini tədqiq etmək, yeni dördlü fazaları aşkar etmək həm elmi, həm də praktiki əhəmiyyət kəsb edə bilər.

GaS birləşməsi 1015°C-də konqruent əriyir, heksaqonal sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrləri: a=3,585; s=15.15 Å, z=4; d=3.75 q/sm³, N_μ=400 MPa-dır [3].

Tl₂Se₃ birləşməsi 274°C-də inkonqruent əriyir [4], xüsusi çəkisi d=7.90 q/sm³, N_μ=650 MPa-dır [5].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tl₂Se₃-GaS sisteminin ərintilərinin sintezi zamanı aşağıdakı təmizlikli elementlərdən: Tl-00 markalı talliumdan, OSÇ markalı kükürddən, B3 markalı seləndən və Ga-000 markalı qalliumdan istifadə edilmişdir. Dördlü ərintilərin sintezi zamanı Tl₂Se₃ və GaS komponentlərindən istifadə edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, Tl₂Se₃ birləşməsinin peritektik olduğunu nəzərə alaraq, Tl₂Se₃ birləşməsi peritektika temperaturundan aşağıda 270°C-də uzun müddət saxlanılmaqla, homogenləşdirilmişdir. Homogenləşməyə DTA və MSA metodları ilə nəzarət edilmişdir. Daha sonra dördlü ərintilər sintez edilmişdir.

Tl₂Se₃-GaS sisteminin ərintiləri sintez olunduqdan sonra, 0-50 mol % GaS olan ərintilər 190°C-də 50-100 mol % GaS qatılıq intervalında olan ərintilər 600°C-də 300 saat müddətində homogenləşdirilmişdir. Homogenləşdirilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir.

Ərintilərin diferensial-termiki analizi üçün NTP-73 markalı termoqrafadan istifadə edilmişdir. Analiz zamanı etalon Al₂O₃-dən, termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüş, qızma sürəti isə 10 dər/dəq olmuşdur.

Nümunələrin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman CuK_α-şüalanmadan və Ni-süzgəcdən istifadə olunmuşdur.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Nümunələrdə faza sərhədlərini müəyyən etmək məqsədi ilə əvvəlcə nümunələr yaxşı cilalanmış və aşılavıcı olaraq HNO₃qat: H₂O₂=1:1 məhlulu götürülmüşdür.

Mikrobərkliyin ölçülməsi PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda aparılmışdır. Mikrobərkliyin çəkiddən asılılığına əsasən optimal çəki müəyyən edilmişdir (cədvəl). Nümunələrin xüsusi çəkisi piknometrik üsulla təyin edilmiş, doldurucu maye toluol götürülmüşdür.

Tl₂Se₃-GaS sisteminin termiki effektlərinin, xüsusi çəkilərinin və mikrobərkliklərinin tərkibdən asılılığı

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Xüsusi çəki, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa		
Tl ₂ Se ₃	GaS			I Tl ₂ Se ₃	II Ga ₃ Tl ₂ S ₃ Se ₃	III (α)
100	0.0	274, 330	7.90	650	–	–

97	3.0	190, 270	7.94	650	–	–
95	5.0	190, 270, 310	7.78	670	–	–
90	10	190, 245, 290	7.48	670	–	–
80	20	190, 275	7.05	660	–	–
70	30	190, 265	6.68	670	–	–
60	40	190, 265, 350	6.27	665	–	–
50	50	190, 265, 425	5.67	660	1060	–
40	60	190, 265, 570	5.41	660	1060	–
30	70	650	4.99	–	1050	–
25	75	750	4.88	–	1020	–
20	80	730	4.58	–	–	–
17	83	700	4.45	–	evtek.	evtek.
10	90	700, 860	4.16	–	–	470
5.0	95	830, 940	3.80	–	–	450
0.0	100	1015	3.75	–	–	400

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

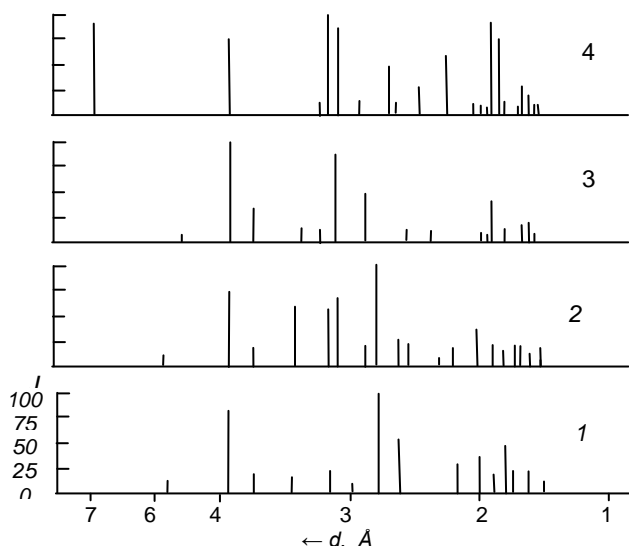
Tl₂Se₃–GaS sisteminin ərintiləri kompakt halında alınmışdır. Tl₂Se₃-lə zəngin olan ərintilər parlaq qara, GaS-lə zəngin olan nümunələr isə qızılı-sarı rənglidir.

Sistemin ərintilərinin xarici mühitin təsirlərinə və mineral turşulara qarşı münasibəti öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin bütün ərintiləri havaya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlı olub, yalnız qüvvətli turşularda həll olurlar.

Termiki analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin termoqramlarında iki və üç endotermik effekt müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, sistemdə mürəkkəb qarşılıqlı təsir baş verir.

Ərintilərin mikroquruluş analizi göstərir ki, ilkin komponent olan GaS tərəfdə birfazlı ərintilər mövcuddur. Sistemdə 75 mol % GaS tərkibli ərinti də birfazlıdır, qalan ərintilər isə ikifazlıdır.

Tl₂Se₃–GaS sistemində yeni fazaları aşkar etmək məqsədi ilə müxtəlif tərkibli ərintilərin rentgenoqramı çəkilmişdir. Rentgenfaza analizinin nəticəsi göstərir ki, sistemin 75 mol % GaS tərkibli ərintisinin rentgenoqramında olan difraksiya maksimumları həm intensivliklərinə, həm də müstəvilərə məsafələrinə görə ilkin komponentlərdən fərqlənir (şəkil 1).



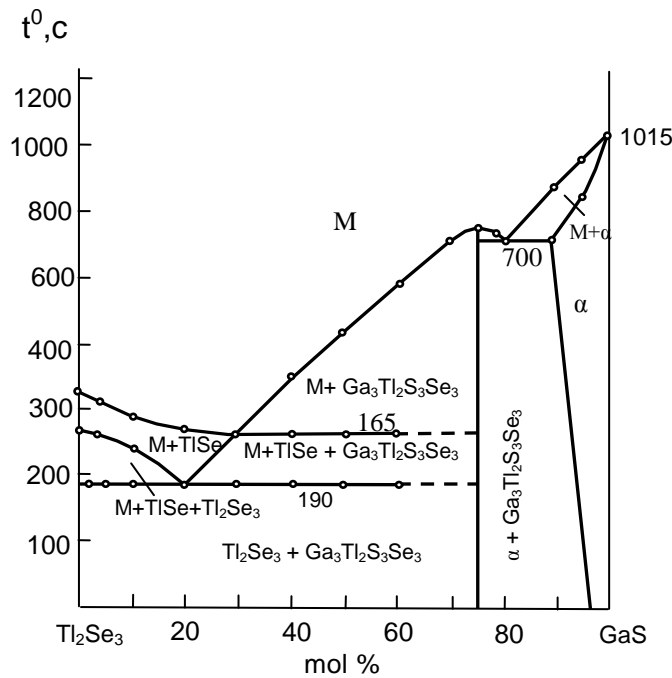
Şəkil 1. Tl₂Se₃–GaS sisteminin ərintilərinin ştrixdiqramları: 0-(1), 30 – (2), 75 – (3), 100 %GaS – (4).

Bu nəticə eyni zamanda DTA və MQA-nin nəticələrini təsdiq edir. Deməli sistemdə

komponentlərin 1:3 nisbətində Ga₃Tl₂S₃Se₃ tərkibli bir birləşmə əmələ gəlmişdir.

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən Tl₂Se₃-GaS sisteminin

hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil 2).



Şəkil 2. Tl₂Se₃-GaS sisteminin hal diaqramı.

Tl₂Se₃-GaS sisteminin hal diaqramı qismən qeyri-kvazibinar olub, bir Ga₃Tl₂S₃Se₃ tərkibli birləşmənin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur. Ga₃Tl₂S₃Se₃ birləşməsi 750°C-də konkruent əriyir.

Tl₂Se₃ birləşməsi peritektik olduğundan 274°C-dən yuxarıda parçalanaraq Tl₂Se₃ ⇌ M+TlSe fazalarına ayrılır. Ona görə də sistemdə 0-75 mol % GaS qatılıq intervalında 190°C-dən yuxarıda üçfazlı sahələr (M+TlSe+Tl₂Se₃) və (M+TlSe+Ga₃Tl₂S₃Se₃) mövcuddur. Ondan aşağı temperaturda M+TlSe ⇌ Tl₂Se₃ / reaksiyası üzrə peritektik çevrilmə baş verir. Ona görə də Tl₂Se₃-GaS sistemi Tl, Ga || S, Se dördlü sisteminin stabil kəsiyi olub, kvazibinardır. 0-75 mol % GaS qatılıq intervalında solidus xəttindən aşağıda (Tl₂Se₃-Tl₂Ga₃S₃Se₃)-dən və 75-97 mol % GaS

intervalında isə (Tl₂Ga₃S₃Se₃+α)-dan ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşır.

Sistemin likvidus səthinin sahəsi TlSe, Tl₂Ga₃S₃Se₃ və GaS əsasında əmələ gələn α-bərk məhlulun ilkin kristallaşma əyriləri ilə hədudlanmışdır.

Tl₂Se₃-GaS sisteminin ərintilərinin tərkibi və bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi sistemin daxilində mikrobərkliyin üç növ qiyməti müəyyən edilmişdir. Mikrobərkliyin (650-670) MPa qiyməti Tl₂Se₃-ün, (1020-1060) MPa qiyməti yeni birləşmənin Ga₃Tl₂S₃Se₃-ün, (400-470) MPa qiyməti isə GaS əsasında əmələ gələn α-bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur.

Ərintilərin xüsusi çəkirlərinin tərkibdən asılılığı monoton dəyişir.

ƏDƏBİYYAT

1. Соколев В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т 2. № 7. С. 1171-1174.
2. Kamimura H., Nakao K. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. 21. 27.
3. Рустамов П.Г., Мардухаев Б.Н., Сафаров М.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т 3. № 3. С. 479.
4. Хансен М., Андерко К. Структура бинарных сплавов. Т. 1-2. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
5. Алиев И.И. Дисс... д.х.н. Баку. 1992. 379 с.

ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ Tl_2Se_3 -GaS

А.Ф.Джаваниширова, А.З.Мамедова, М.Г.Шахбазов

Физико-химическими методами анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности) исследован характер химического взаимодействия и построена диаграмма состояния системы Tl_2Se_3 -GaS. Установлено, что система Tl_2Se_3 -GaS является частично неквазибинарным сечением тройной взаимной системы $Tl, Ga // S, Se$. В системе образуется конгруэнтное соединение состава $Ga_3Tl_2S_3Se_3$, которое плавится при $750^{\circ}C$. При комнатной температуре на основе GaS образуются твердые растворы до 3 мол.% Tl_2Se_3 .

NATURE OF CHEMICAL INTERACTION IN Tl_2Se_3 -GaS SYSTEM

A.F.Javanshirova, A.Z.Mamedova, M.Q.Shachbazov

The nature of interaction of components Tl_2Se_3 -GaS system has been analysed by the methods of physicochemical analysis (DTA, X-ray, powder differential analysis, MSA, microhardness measurement and determination of density). It has been established that the join is a nonquasibinary section of the triple mutual systems $Tl, Ga // S, Se$. A congruent compound of $Ga_3Tl_2S_3Se_3$ composition is formed in the Tl_2Se_3 -GaS system. The solubility at room temperature on the basis of GaS reaches 3 mol % Tl_2Se_3 .