

UOT.546.683.23 +681.22

TlSe–Ga₂S₃ SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI**A.Z.Məmmədova, A.F.Cavanşirova, M.H.Sahbazov***Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
Bakı, Ü.Hacıbəyov küç., 34; e-mail:adpu@azri.com*

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA eləcə də sıxlığın və mikrobərqliyin ölçülməsi) vasitəsilə TlSe–Ga₂S₃ sistemində faza tarazlığı tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, TlSe–Ga₂S₃ sistemi Tl,Ga//S,Se üçlü sistemin kvazibinar kəsiyidir. Məlum olmuşdur ki, sistemdə TlGa₂S₃Se və Tl₃Ga₂S₃Se₃ tərkibli iki kimyəvi birləşmə əmələ gəlir. TlGa₂S₃Se birləşməsi 675°C-də inkonqruent əriyir, Tl₃Ga₂S₃Se₃ birləşməsi isə 715°C-də konqruent əriyir. Sistemdə otaq temperaturunda TlSe əsasında 2 mol % Ga₂S₃ həll olduğu halda, Ga₂S₃ əsasında isə bərk məhlul sahəsi 5 mol % TlSe təşkil edir.

Açar sözlər: kvazibinar kəsiyi, konqruent ərimə, likvidus.

Gallium və talliumun xalkogenidli birləşmələri əsasında çoxlu yeni fazalar və bərk məhlullar alınmış və onların xassələri ətraflı öyrənilmişdir [1-4].

Gallium xalkogenidləri klassik yarımkeçiricilər olub, fəthəssas materiallar kimi fotoelektronikanın müxtəlif sahələrində işifadə olunur.

Talliumun xalkogenidli birləşmələri də fəthəssas xassələrə malik, aşağı müqavimətli yarımkeçiricilərdir.

Bu nöqtəyi-nəzərdən qallium və talliumun xalkogenidləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı alınacaq mürəkkəb tərkibli yeni fazalar və bərk məhlul ərintiləri də elmi və praktiki maraq doğurur. Əvvəllər bizim tərəfimizdən gallium və talliumun xalkogenidlərindən ibarət dördlü sistemlər

tədqiq edilmişdir [5,6]. TlSe–Ga₂S₃ üçlü qarşılıqlı sistemi ilk dəfədir ki tədqiq edilir.

Hazırkı işin əsas məqsədi Tl,Ga//S,Se üçlü qarşılıqlı sistemin TlSe–Ga₂S₃ diaqonal kəsiyində faza tarazlığının tədqiq etməklə, onun hal diaqramını qurmaqdır. Sistemin komponentləri haqqında aşağıdakı məlumatlar vardır: TlSe birləşməsi 330°C-də konqruent əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: a = 8.036; c = 7.014 Å, z = 8, fəza qrupu 14/mcm [7]. TlSe-nin sıxlığı 8.20 q/sm³, mikrobərqliyi isə 700 MPa-dır.

Ga₂S₃ birləşməsi 1120°C-də konqruent əriyir və üzdə mərkəzləşmiş kubik qəfəs tipində kristallaşır, qəfəs parametri: a = 5.17 Å, sıxlığı 3.65 q/sm³, mikrobərqliyi 5000 MPa-dır [8].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

TlSe–Ga₂S₃ sisteminin komponentləri aşağıdakı təmizlikli elementlərdən sintez edilmişdir: Tl-000 markalı talliumdan, G1-000 markalı qalliumdan, xüsusi təmizlikli B4 markalı kükürddən, elektrolitik 99.998 təmizlikli seləndən. Sistemin ərintiləri isə TlSe və Ga₂S₃ komponentlərindən havası 0.133 Pa təzyiqinə qədər sorulmuş kvarts ampulda sintez edilmişdir. Sintez olunmuş ərintilər 300°C-də 250 saat müddətində homogenləşdirilmişdir. Daha sonra TlSe – Ga₂S₃ sisteminin ərintiləri fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərqliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz alçaqtezlikli NTR-73 markalı Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür, qızma sürəti 10 dər/dəq olmuşdur.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Nümunələrin tərkibində fazaların sərhədini aşkar etmək üçün aşılavıcı kimi NaOH+C₂H₅OH=1:2 və 1N HNO₃ məhlulları götürülmüşdür. Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Anod olaraq, CuK_α- şüalanmasından və Ni-süzgəcindən istifadə olunmuşdur.

Mikrobərklik PMT-3 markalı Sıxlıq piknometrik üsulla təyin edilmiş, metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Doldurucu olaraq toluol götürülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

TlSe–Ga₂S₃ sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında alınmış, parlaq boz rəngli və bözumlu-sarı rəngli maddələrdir. Alınmış ərintilər havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdırlar. Onlar qüvvətli mineral turşularda (HCl, HNO₃) yaxşı həll olurlar.

Homogenləşdirilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmiş və aşağıdakı nəticələr alınmışdır.

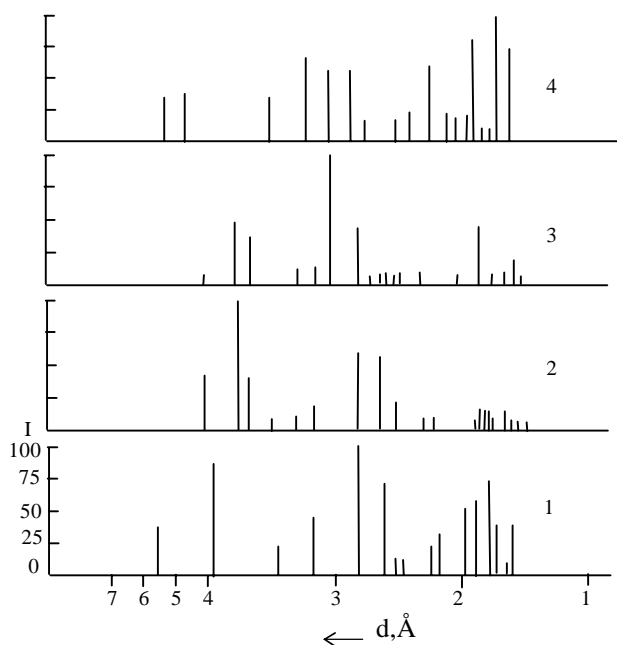
TlSe–Ga₂S₃ sisteminin ərintilərinin diferensial-termiki analizinin nəticələri göstərir ki, onların termogramlarında bir və iki endotermik effektlər müşahidə edilir. Bu termiki effektlər dönərdir. Ərintilərin mikroquruluş analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sistemdə ilkin komponentlər ətrafında olan ərintilər, 25 və 50 mol % Ga₂S₃

tərkibli ərintilər bifaçalıdır, qalan ərintilər isə ikifaçalıdır. Nəticədə TlSe–Ga₂S₃ sisteminin hal diaqramı kvazibinardır, iki yeni Tl₃Ga₂S₃Se₃ və TlGa₂S₃Se tərkibli fazaların olduğu müəyyən edilmişdir.

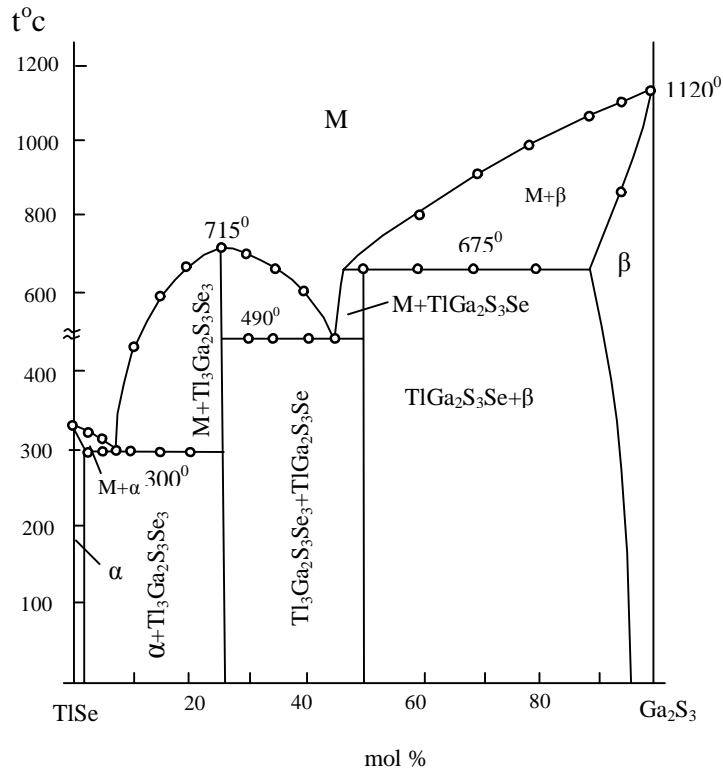
Tl₃Ga₂S₃Se₃ birləşməsi 715°C-də konqruent əriyir. TlGa₂S₃Se birləşməsi isə 675°C inkonqruent əriyir.

Ərintilərin MQA analizinin tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ilkin komponentlər əsasında məhdud miqdarda homogenlik sahəsi əmələ gəlir. TlSe–Ga₂S₃ sistemində otaq temperaturunda TlSe əsasında 2 mol % Ga₂S₃ həll olur, Ga₂S₃ əsasında isə 5 mol % TlSe həll olur.

Diferensial-termiki və mikroquruluş analizinin nəticələrini təsdiq etmək üçün ərintilərin rentgenfaza analizi aparılmışdır.



Şək.1. TlSe–Ga₂S₃ sisteminin ərintilərinin ştrixdiqramları.
1- TlSe, 2 - 25, 3 - 50, 4 - 100 mol % Ga₂S₃.



Şək.2 . TlSe-Ga₂S₃ sisteminin hal diaqramı.

TlSe-Ga₂S₃ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçmələrinin nəticələri

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa			
TlSe	Ga ₂ S ₃			I (α)	II (Tl ₃ Ga ₂ S ₃ Se ₃)	(TlGa ₂ S ₃ Se)	(β)
				P=0.10 N	P= 0.15	P=0.20 N	P=0.10
100	0.0	330	8.20	700	–	–	–
97	3.0	300,320	8.08	750	–	–	–
95	5.0	300,315	7.98	800	–	–	–
93	7.0	300	7.90	Evtek.	Evtek.	–	–
90	10	300,360	7.74	–	–	–	–
85	15	300, 600	7.51	–	1250	–	–
80	20	300,640	7.23	–	1250	–	–
75	25	715	7.28	–	1300	–	–
70	30	490,700	6.83	–	1300	–	–
60	40	490, 670	6.36	–	1300	–	–
55	45	490	6.30	–	Evtek.	Evtek.	–
50	50	675	6.22	–	–	2150	–
40	60	675, 800	5.32	–	–	2180	–
30	70	675, 900	5.03	–	–	2200	5050

20	80	675, 980	4.54	–	–	2200	5100
10	90	1050	4.15	–	–	–	5100
5,0	95	860, 1100	3.88	–	–	–	5100
0,0	100	1120	3.65	–	–	–	5000

Nümunələrin rentgenfaza analizinin nəticələri göstərir ki, 25 və 50 mol % Ga_2S_3 tərkibli ərintilərin difraktoqramlarında alınan difraksiya maksimumları öz intensivliklərinə və müstəvilərə məsafələrinə görə ilkin komponentlərinin rentgenoqramlarından fərqlənirlər (şək.1). Bu isə onu göstərir ki, $\text{TlSe-Ga}_2\text{S}_3$ sistemində iki yeni faza əmələ gəlmişdir. Qalan ərintilərin difraktoqramları ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir.

Şəkil 1-də 25 və 50 mol % Ga_2S_3 tərkibli ərintilərin və ilkin komponentlərin rentgenoqramları əsasında ştrixdiaqramları qurulmuşdur. Rentgenoqrafik analiz nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, $\text{TlGa}_2\text{S}_3\text{Se}$ birləşməsi tetraqonal sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrləri : $a= 3.691$; $c= 30,1414 \text{ \AA}$, fəza qrupu $P42mc$ -dir.

Fiziki-kimyəvi tədqiqatlarının nəticələrinə əsasən $\text{TlSe-Ga}_2\text{S}_3$ sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şək.2). $\text{TlSe-Ga}_2\text{S}_3$ sisteminin hal diaqramı kvazibinar olub, evtektik tiplidir, iki yeni $\text{Tl}_3\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, $\text{TlGa}_2\text{S}_3\text{Se}$ tərkibli birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur.

$\text{TlSe-Ga}_2\text{S}_3$ sisteminin likvidusu TlSe əsasında α -bərk məhlulun, $\text{Tl}_3\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Se}_3$, $\text{TlGa}_2\text{S}_3\text{Se}$ və Ga_2S_3 əsasında əmələ gələn β -bərk məhlulun öz mayesi ilə monovariant tarazlıqda olan əyriyədən ibarətdir. 0-7 mol %

Ga_2S_3 qatılıq intervalında α -bərk məhlulun kristalları ayrılır, 7-45 mol % Ga_2S_3 qatılıq intervalında $\text{Tl}_3\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ birləşməsinin kristalları ayrılır, 45-95 mol% Ga_2S_3 intervalında $\text{TlGa}_2\text{S}_3\text{Se}$ birləşməsinin kristalları çökməyə başlayır, 95 -100 mol % Ga_2S_3 intervalında isə β -bərk məhlulun ilkin kristalları ayrılır.

Solidus xəttindən aşağıda 0-2 mol % Ga_2S_3 intervalında α -faza, 2-25 mol % Ga_2S_3 intervalda ($\alpha + \text{Tl}_3\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Se}_3$), 25-50 mol % Ga_2S_3 intervalda ($\text{Tl}_3\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Se}_3 + \text{TlGa}_2\text{S}_3\text{Se}$), 50-95 mol % Ga_2S_3 intervalında ($\beta + \text{TlGa}_2\text{S}_3\text{Se}$) və 95-100 mol % Ga_2S_3 intervalda isə (β) fazaları kristallaşır.

$\text{TlSe-Ga}_2\text{S}_3$ sisteminin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi sistemin ərintilərinin mikrobərkliyinin dörd müxtəlif qiyməti vardır. Mikrobərkliyin (700-800) MPa qiyməti TlSe əsasında α -bərk məhlulun mikrobərkliyinə, (1250-1300) MPa qiyməti $\text{Tl}_3\text{Ga}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ birləşməsinin mikrobərkliyinə, (2150-2200) MPa qiyməti $\text{TlGa}_2\text{S}_3\text{Se}$ birləşməsinin mikrobərkliyinə və (5000-5100) MPa qiyməti isə Ga_2S_3 əsasında əmələ gələn β -bərk məhlulun mikrobərkliyinin qiymətinə uyğundur. Ərintilərin sıxlıqlarının tərkibdən asılı olaraq nisbətən monoton dəyişir.

ƏDƏBİYYAT

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия. 1972. 304 с.
2. Вал А.Е., Коман И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука.1979.т.4.576 с.
3. Мардахаев Б.Н. Автореферат канд.дисс. Баку. 1966. 24 с.
4. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н., Заргаров М.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы 1967. Т.3. №.3. С. 479-483.
5. Cavanşirova A.F., Məmmədova A.Z., Şahbazov M.H. // Kimya Problemləri jurnalı. 2010. № 1.S.113-116.
6. Məmmədova A.Z., Qasımova F.N., Şahbazov M.H. // Kimya Problemləri jurnalı. 2008. № 4.S.780-783.
7. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Проецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.:Наука.1975.220 с.
8. Медведева З.С. Халькогениды элементов Ш Б подгруппы периодической системы. М.:Наука .1968. 215 с.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ TlSe – Ga₂S₃**А.З.Мамедова, А.Ф.Джаванишрова, М.Г.Шахбазов**

Методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, а также измерением микротвердости и определением плотности) исследован характер химического взаимодействия и построена диаграмма состояния системы TlSe-Ga₂S₃. Установлено, что система TlSe-Ga₂S₃ является квазибинарным сечением тройной взаимной системы Tl,Ga//S,Se. Выявлено, что в системе TlSe-Ga₂S₃ образуются два новых соединения Tl₃Ga₂S₃Se₃ и TlGaS₃Se, растворимость на основе TlSe при комнатной температуре составляет 2 мол.% Ga₂S₃, а на основе Ga₂S₃ – 5 мол.% TlSe.

Ключевые слова: квазибинарное сечение, конгруэнтное плавление, ликвидус

PHASE DIAGRAM OF TlSe-GA₂S₃ SYSTEM**A.Z.Mamedova, A.F.Cavanchirova, M.H.Shachbazov**

The phase diagram of the TlSe- Ga₂S₃ system has been studied using differential thermal analysis, X-ray diffraction, mikrostructural analysis and mikrohardness and density measurements. It has been established that the system is a pseudobinary section of triple system Tl,Ga//S,Se. The system contains two triple compounds: Tl₃Ga₂S₃Se₃ and TlGa₂S₃Se. At room temperature the TlSe based solid solution extends to 2 mol % Ga₂S₃, and the Ga₂S₃ solubility in TlSe is 5 mol %.

Key words: pseudobinary section, congruent melting, liquidus