

UOT 546.19+564.683

Tl₃AsS₄-As₂S₃ (TlAsS₂, Tl₃AsS₃) SİSTEMLƏRİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

G.V.Muradova, T.M.İlyaslı, R.Q.İskakov, M.B.Babanlı

*Bakı Dövlət Universiteti**AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az*

Məqalədə DTA, RFA, mikrobərkliyin və tallium elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsi üsulları ilə Tl-As-S sisteminin Tl₃AsS₄-As₂S₃, Tl₃AsS₄ – TlAsS₂ və Tl₃AsS₄-Tl₃AsS₃ politermik kəsikləri üzrə tədqiqinin nəticələri verilir. Müəyyən edilmişdir ki, hər üç kəsik kvazibinar olub, evtektik tipli hal diaqramına malikdir. Tl₃AsS₄-As₂S₃ kəsiyi üzrə ədəbiyyatda göstərilən Tl₉As₅S₁₅ və Tl₃As₅S₁₀ birləşmələri təsdiq edilməmişdir.

Açar sözlər: tallium-arsen sulfidləri, faza diaqramları, Tl₃AsS₄-As₂S₃, Tl₃AsS₄ – TlAsS₂, Tl₃AsS₄-Tl₃AsS₃ kvazibinar sistemləri, evtektika.

Tallium-arsen-kükürd sistemi artıq uzun illərdir ki, tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. Bu, ilk növbədə onunla əlaqədardır ki, həmin sistemin bir sıra üçlü birləşmələri təbiətdə minerallar şəklində tanılır: Tl₃AsS₄ (fanqit), TlAsS₂ (lorandit), Tl₃AsS₃ (ellisit), Tl_{5,5}As₁₅Se_{25,7} və ya TlAs₃S₅ (imqofit). Digər tərəfdən, bu birləşmələr və sistemin şüşəvari xəlitələri maraqlı yarımkeçirici, fotoelektrik, akustooptik və s. xassələrə malikdirlər və elektron texnikası üçün perspektivli materiallardır [1-5].

Elmi ədəbiyyatın analizi göstərir ki, Tl-As-S sistemində faza tarazlıqları haqqında məlumatlar ziddiyyətlidir. [6,7] işlərində müəlliflərin tədqiqatları ümumiləşdirilmiş və likvidus səthinin sxematik mənzərəsi verilmişdir. Müəlliflər

sistemdə 11 üçlü birləşmə aşkar edildiyini qeyd etmişlər. Lakin bu birləşmələr, yuxarıda qeyd edilən minerallar istisna olmaqla, digər tədqiqatçılar tərəfindən təsdiq edilməmişdir. [8] icmal məqaləsində Tl-As-S sisteminin T-x-y diaqramının bir sıra qüsurları (məs., bir neçə daxili təbəqələşmə sahəsinin mövcudluğu) da qeyd edilir və bu nəticələrin məlumatların ekspertizasına və dəqiqləşdirilməsinə ehtiyac olduğu göstərilir.

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq Tl-As-S sisteminin faza tarazlıqlarını və termodinamik xassələrini kompleks tədqiq etmək qərarına gəldik. Bu məqalədə sistemin faza diaqramının Tl₃AsS₄-As₂S₃ (TlAsS₂, Tl₃AsS₃) politermik kəsikləri üzrə tədqiqinin nəticələri verilir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqatlar aparmaq üçün əvvəlcə As₂S₃, TlAsS₂, Tl₃AsS₄ və Tl₃AsS₃ birləşmələri sintez edilmişdir. Bu birləşmələr müvafiq olaraq 585, 555, 695 və 595K temperaturlarda konqruent əriyirlər. Həmin temperaturlarda üçüncü komponentlərin (S, As) fuqitivliyi atmosfer təzyiqdən artıq deyil [9]. Ona görə də sintez birzonalı rejimdə aparılmışdır. Sintez edilən birləşmələrin ilk ikisi müvafiq tərkibli ərintilərin soyudulması zamanı bircinsli şüşə halında donurlar [2-4]. Həmin birləşmələri kristallaşdırmaq üçün müvafiq şüşəvari

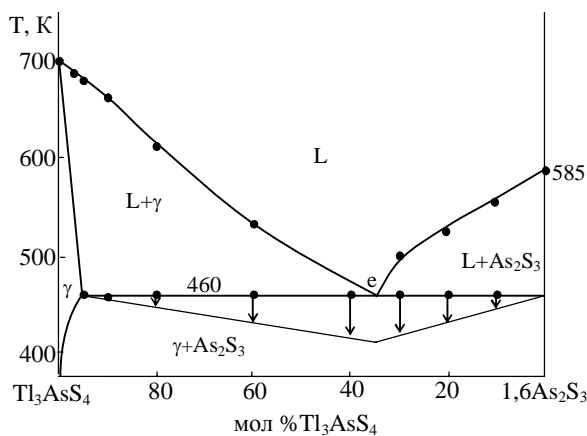
nümunələr 500K-də ~1000 saat termiki emaldan keçirilməklə kristallaşdırılmışdır. Tədqiqatlar DTA (HTP-70 pirometri, xromel-alümel termocütləri) və RFA (D8 ADVANCE Bruker firmasının ovuntu difraktometri) üsulları ilə, həmçinin mikrobərkliyin və (-) Tl (b) | qliserin+KCl+TlCl | (Tl-As-S)(b) (+) (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsi ilə aparılmışdır. Qatılıq dövrlərinin tərtib olunması və EHQ-nin ölçülməsi metodikaları [10]-da verilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin DTA, EHQ və mikrobərkiyin ölçülməsi üsulları ilə tədqiqinin nəticələri cədvəldə verilmişdir. Bu nəticələr əsasında təqdim edilən sistemlərin T-x diqramları qurulmuşdur (şək.1-3). Şəkillərdən görüldüyü kimi, hər üç sistem kvazibinar olub, evtektik tipli faza diaqramına malikdir. Diaqramlarda tərkibin ifadə olunması zamanı ilkin birləşmələrin kimyəvi formullarına əmsallar əlavə etməklə onlarda atomların sayı bərabərləşdirilmişdir. Bu, ayrı-ayrı kəsiklərlə ümumi T-x-y diaqramda qatılığın eyni ifadəsini (at%) təmin etməyə imkan verir və onların müqayisəsini asanlaşdırır.

$Tl_3AsS_4-1,6As_2S_3$ sistemi (şək.1). Sistemdə evtektika ~35 mol% Tl_3AsS_4 tərkibə malikdir və 460K-də kristallaşır. Həm bu, həm də digər iki sistemdə evtektika nöqtələrinin tərkibi Tamman üçbucağı qurmaqla dəqiqləşdirilmişdir. Şəkil 1-dən görünür ki, sistemdə Tl_3AsS_4 əsasında məhdud bərk məhlul sahəsi mövcuddur və maksimal həllolma (~5mol%) evtektika temperaturunda müşahidə olunur.

$Tl_3AsS_4-2TlAsS_2$ sistemində (şək.2) evtektika nöqtəsi (15 mol% Tl_3AsS_4 , 540K) ərimə temperaturu aşağı olan komponentə tərəf kəskin sürüşmüşdür.

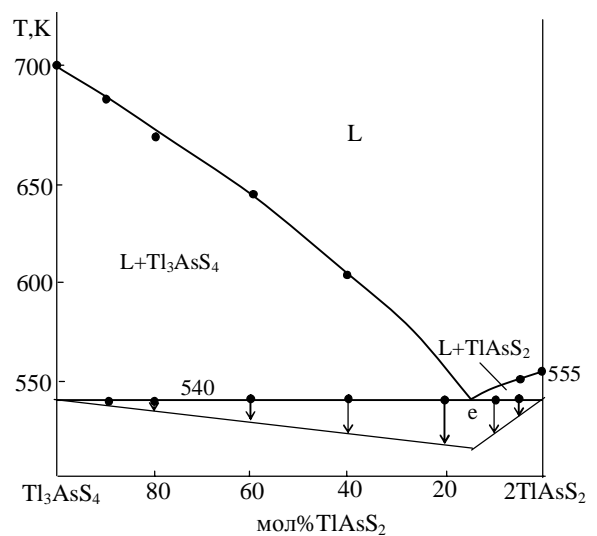


Şəkil 1. $Tl_3AsS_4-As_2S_3$ sisteminin hal diaqramı

$1,143Tl_3AsS_3-Tl_3AsS_4$ sistemində (şək.3) evtektika 15 mol% Tl_3AsS_4 tərkibə malikdir və 590K temperaturda kristallaşır.

RFA, mikrobərkiyin və (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsi DTA nəticələrini təsdiq edir. Termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin ovuntu rentgenoqramlarının analizi göstərdi ki, hər üç sistemdə xəlitələrin difraksiya mənzərələri ilkin birləşmələrin difraksiya xətlərinin toplusundan ibarətdir və yeni difraksiya xətləri müşahidə olunmur. Aldığımız nəticələr göstərir ki, [6] işində kimyəvi birləşmələr kimi göstərilən $Tl_9As_5S_{15}$ və $Tl_3As_5S_{10}$ tərkibli xəlitələr ilkin birləşmələrin heterogen qarışıqlarından ibarətdir. Məsələn, şəkil 4-dən görünür ki, Tl_3AsS_4 birləşməsinin və $Tl_9As_5S_{15}$ tərkibli nümunənin ovuntu rentgenoqramları tamamilə eyni difraksiya mənzərəsinə malikdirlər (sonuncu nümunədə As_2S_3 şüşəvarı haldadır).

Həmçinin RFA nəticələri əsasında müəyyən edildi ki, ikifazlı nümunələrin rentgenoqramlarında əksolunma bucaqları müvafiq ilkin birləşmənin rentgenoqramları ilə üst-üstə düşür. Bu, tədqiq edilən sistemlərdə bərk halda həllolmanın cüzi olmasını göstərir.



Şəkil 2. $Tl_3AsS_4-TlAsS_2$ sisteminin hal diaqramı

Tl₃AsS₄-As₂S₃ (TlAsS₂, Tl₃AsS₃) sistemlərində DTA, mikrobərkliyin və (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçmələrinin nəticələri

Sistem	Tərkib mol% Tl ₃ AsS ₄	Termiki effekti, K		H _μ , MPa	E, mV (298K)
		izotermik	politermik		
Tl ₃ AsS ₄ -1,6As ₂ S ₃	100	695	-	770	624
	97	685	-	775	
	95	460	460-680	770	
	90	455	455-665	780	626
	80	460	460-615	770	
	60	460	460-535	770	625
	40	460	-	evt.	
	30	460	460-495	evt.	625
	20	460	460-525	650	
	10	460	460-560	660	625
	0 (As ₂ S ₃)	585	-	650	
2TlAsS ₂ -Tl ₃ AsS ₄	90	540	540-685	775	536
	80	540	540-670	770	
	60	540	540-645	765	
	40	540	540-605	770	537
	20	540	-	evt.	
	10	543	-	evt.	537
	5	543	543-550		
	0 (TlAsS ₂)	555	-		
1,143Tl ₃ AsS ₃ -Tl ₃ AsS ₄	0 (Tl ₃ AsS ₃)	595	-		471
	10	590	590-595		472
	20	587	-	evt.	
	40	590	590-625	765	472
	60	593	593-657	760	
	80	590	590-675	775	472
	90	590	590-685	770	
	95	590	590-690	770	471

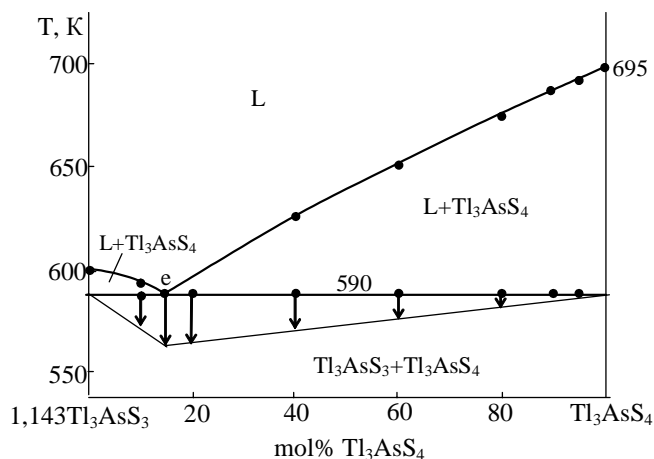
Mikrobərklik ölçmələrinin nəticələri (cədv.) göstərir ki, hər üç sistemdə birləşmələrin ilkin kristallaşdığı tərkiblərdə onların mikrobərklikləri praktiki olaraq

sabit qalır, evtektika nöqtəsi ətrafında (±5 mol%) isə ayrı-ayrı fazaların mikrobərkliyini ölçmək mümkün olmamışdır, çünki onlar yüksək dispers evtektik qarışıq

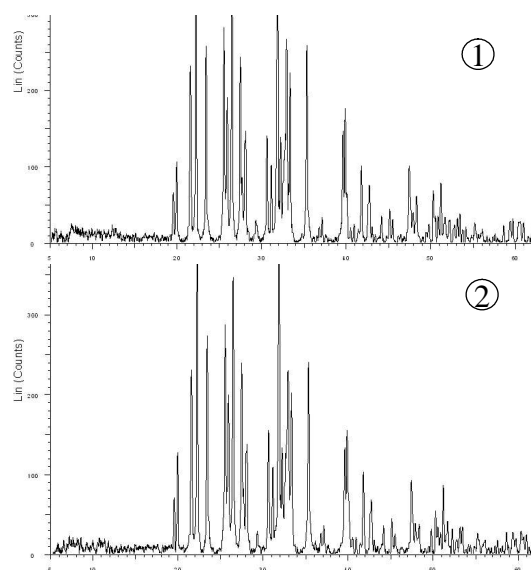
halında olur.

Tədqiq olunan sistemlər seçmə nümunələr üçün (1) tipli qatılıq dövrələrinin EHQ-nin ölçmələri (cədv.) göstərdi ki,

onların hər birində EHQ tərkibdən asılı olmadan sabit qalır. Bu, həmin sistemlərdə ümumi tərkib dəyişdikdə faza tərkibinin dəyişməz qalmasını təsdiq edir.



Şəkil 3. Tl_3AsS_3 - Tl_3AsS_4 sisteminin hal diaqramı



Şəkil 4. Tl_3AsS_4 birləşməsinin (1) və $[Tl_9As_5S_{15}]$ tərkibli nümunənin ovuntu difraktoqramları

Qeyd etmək lazımdır ki, EHQ qiymətləri ilkin üçlü birləşmələrdən birinin EHQ qiymətinə uyğun gəlir (Tl_3AsS_4 -624 mV, $TlAsS_2$ -537 mV, Tl_3AsS_3 -472 mV

[6,7,11]) ki, bu da həmin birləşmələr əsasında həllolmanın cüzi olmasının göstəricisidir.

ƏDƏBİYYAT

1. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: изд-во Сиб. Унив. 2004. 367с.
2. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука. 1984. 173 с
3. Блинов Л.Н. Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фуллеренхалькогенидных стеклообразных материалов. СПб.: Изд-во СПбГПУ. 2003. 209с.
4. Popeski M.A. Non-crystalline Chalcogenides. Kluwer Acad.Publ., Niderland: 2008. 388p.
5. Petkov K., Todorov R., Kincl M., Tichy L. Effect of thallium on the opticfl properties and structure in thin As-S-Tl films. // J.Optoelectronics and Advanced Materi-
6. Воробьев Ю.И., Великова Н.Г., Кириленко ВВ., Щелоков Р.Н. Диаграммы состояния разрезов As_2S_3 - Tl_3AsS_4 , Tl_3AsS_4 -S и Tl_3AsS_4 - Tl_2S тройной системы Tl-As-S. // Неорган.материалы. 1987. т.23. №7. С.1117-1123.
7. Воробьев Ю.И., Великова Н.Г., Кириленко ВВ., Щелоков Р.Н. Система Tl-As-S. // Неорган.материалы. 1987. т.23. №7. С.1110-1116.
8. Perrot P. Arsenic –Sulfur-Thallium. / Ternary Alloys, VGH, Weinheim: 1994. p.404-427.
9. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. М.: Мир. 1993. С.256.
10. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике

сложных полупроводниковых веществ.
Баку: Изд.БГУ. 1992. 317с.
11. Кириленко В.В., Никитина В.К., Дем-

бовский С.А. Система As₂S₃-Tl₂S. // Неорган. Материалы. 1977. т.13. №2. С.227-232.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ

Tl₃AsS₄-As₂S₃ (TlAsS₂, Tl₃AsS₃)

Г.В.Мурадова, Т.М.Ильяслы, Р.Г.Искаков, М.Б.Бабанлы

В работе приведены результаты исследования политермических разрезов Tl₃AsS₄-As₂S₃, Tl₃AsS₄-TlAsS₂ и Tl₃AsS₄-Tl₃AsS₃ системы Tl-As-S методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллиевого электрода цепей. Показано, что все три разреза квазибинарны и относятся к эвтектическому типу. Соединения Tl₉As₅S₁₅ и Tl₃As₅S₁₀, ранее указанные в литературе, подтверждены.

Ключевые слова: диаграмма состояния, квазибинарные системы, эвтектика

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF Tl₃AsS₄-As₂S₃ (TlAsS₂, Tl₃AsS₃) SYSTEMS

G.V.Muradova, T.M.Ilyasly, R.G.Iskakov, M.B.Babanly

The article provides the results of research into poly-thermal sections Tl₃AsS₄-As₂S₃, Tl₃AsS₄-TlAsS₂ and Tl₃AsS₄-Tl₃AsS₃ of Tl-As-S system through the use of DTA, XRD, as well as microhardness measurements, and EMF-concentration chains applicably to thallic electrode. It revealed that all three sections are quasi-binary and pertaining to eutectic type. Note that Tl₉As₅S₁₅ and Tl₃As₅S₁₀ compounds, previously referred to in the literature are confirmed.

Keywords: state diagram, quasi-binary systems, eutectics

Redaksiyaya daxil olub 19.12.2011