

FeLnSbSe₄ (Ln=La, Nd, Sm) TIPLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

N.N.Fətiyeva, R.M.Ağayeva, Ö.M.Əliyev*

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

**AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu*

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən ilk dəfə olaraq FeSb₂Se₄-FeLn₂Se₄ (Ln=La, Nd, Sm) sistemləri öyrənilmiş və onların hal diaqramları qurulmuşdur. Tərkibi FeLnSbSe₄ olan və parçalanmadan əriyən dördlü birləşmələrin əmələ gəlməsi sübut olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, FeLnSbSe₄ tipli birləşmələr rombik sinqoniyada (FeLaSbSe₄ - a=11.72, b=14.46, c=4.12 Å; FeNdSbSe₄ - a=11.68, b=14.40, c=4.02 Å) kristallaşır.

Stibiumun binar və mürəkkəb tərkibli xalkogenidləri geniş tətbiq sahəsinə malik olan birləşmələrdir [1,2]. Sb₂S₃ rəngli televiziya cihazlarında "vidikon" tipli boruların hazırlanmasında tətbiq olunur [1]. Ədəbiyyat qaynaqlarında başlanğıc komponentlərin (FeSb₂Se₄, FeLn₂Se₄) tədqiqinə çoxlu sayda materiallar həsr olunmuşdur. FSb₂Se₄ 880K-də peritektik reaksiya ilə əmələ gəlir [3], onun

mikrobərkliyi 80 kq/mm², sıxlığı isə 4.85 q/sm³-dir. FeLn₂Se₄ tipli birləşmələr isə parçalanmadan əriyirlər [4].

İşin məqsədi - FeSb₂Se₄, FeLn₂Se₄ sistemlərində qarşılıqlı təsirin tədqiqindən və alınan yeni fazaların monokristallarının yetişdirilməsi və onların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqindən ibarətdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

FeSb₂Se₄, FeLn₂Se₄ sisteminin ərintiləri FeSb₂Se₄ liqaturundan istifadə etməklə sintez edilmişdir. Bu məqsədlə FeSb₂Se₄ + Fe + 2Ln+4Se şıxtası kvars ampulaya doldurulduqdan sonra 0.133 Pa təzyiqdə havası qovulmuş və ağzı oksigen-qaz alovunda bağlanmışdır. Sintez bir temperaturu elektrik sobasında aparılmışdır. Sintezin rejimi termiki üsulla başlanğıc komponentlərin qarşılıqlı təsir reaksiyalarının gedişini yazmaqla müəyyən edilmişdir. Termiki analizin nəticələrinə görə sintez termoqramında 725 K-də ekzo-ffekt, 1045K-də isə endoeffekt müşahidə olunur. Alınan nəticələr ərintilərin sintezində istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə içerisində stexiometrik tərkibli şıxta olan kvars ampula

725 K-nə kimi tədricən (50% saat sürətilə) qızdırılmış bu rejimdə 30 dəq. saxlandıqdan sonra, temperatur 1170 K-nə kimi qaldırılmışdır. Bu rejimdə daha 30 dəq. saxladıqdan sonra ampula 700 K-nə kimi soyudulmuş və bu temperaturda bir həftə homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Qarşılıqlı təsir nəticəsində tünd boz rəngli kompakt ərintilər alınmışdır.

Ərintilər diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA - DRON-2, CuK_α-şüalanma), mikroquruluş (MQA - MİM-6) və mikrobərkliyin ölçülməsi metodları ilə analiz olunmuşdur.

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Qeyd etmək lazımdır ki, FeSb₂Se₄-FeLn₂Se₄ sistemləri bir tipli olduqlarından FeSb₂Se₄-FeLa₂Se₄ sistemi üzərində ətraflı dayanmağı vacib hesab edirik. Sistem başlanğıc komponentlər də daxil olmaqla 16 ərintilərin tədqiqi nəticəsində öyrənilmişdir (cədvəl 1).

Termiki analizin nəticələrinə görə sistemdə mürəkkəb qarşılıqlı təsir baş verir. Cədvəldən görüldüyü kimi sistemdə üç sıra termiki effektlər müşahidə olunur: 800, 900 və 950-1450 K. Bu effektlərdən birinci və ikincilər

evtektik çevrilmələrə, üçüncülər isə sistemin likvidusuna aiddir.

Mikroskopik analiz nəticələrinə görə (aşındırıcı olaraq K₂Cr₂O₇+H₂SO₄/4)+H₂O-dan istifadə olunmuşdur. Tərkibi 40-50 mol% FeLa₂Se₄-a uyğun ərintilər bir, qalan ərintilər isə ikifazalıdır. Rentgenfaz analizinin nəticələri mikroquruluş analizinin nəticələrini təsdiq edir. Sistemdə komponentlərin 1:1-ə nisbətində tərkibi FeLnSbSe₄ olan bir dördlü birləşmə əmələ gəlir (şəkil).

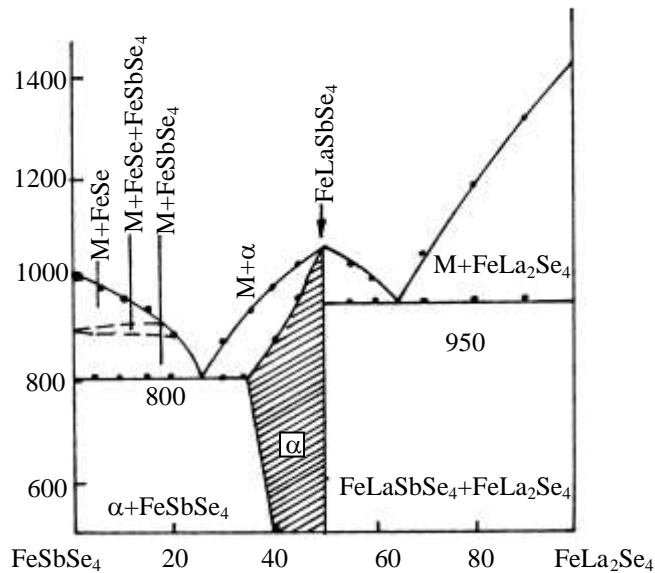
Cədvəl 1. FeSb₂Se₄–FeLa₂Se₄ sisteminin ərintilərinin termiki, rentgenfaz analizlərinin və mikrobərkliyin ölçülməsi nəticələri

Tərkib, mol.%		Qızma istilik effektləri, K	Mikrobərklik, kq/mm ²			Sıxlıq, q/sm ³
FeSb ₂ Se ₄	FeLa ₂ Se ₄		tünd faza	parlaq faza	tünd boz faza	
100	0.0	960, 1000	80			4.85
95	5.0	800, 980	80			4.92
90	10	800, 960	80			4.95
85	15	800, 940	80			5.04
80	20	800, 880	80			5.10
70	30	800, 870		135		5.30
60	45	880, 975		130		5.40
55	50	960, 1020		125		5.62
50	55	1045		120		5.70
45	60	950, 1030		120		5.84
40	70	950, 1000		120		5.90
30	80	950, 1050			210	6.15
20	90	950, 1180			215	6.40
10	100	950, 1320			210	
0,0		1425			210	

FeLaSbSe₄ birləşməsi 1425 K-də konqruent əriyir və sistemi iki alt sistemə bölür: FeSb₂Se₄–FeLaSbSe₄ və FeLaSbSe₄ – FeSb₂Se₄. İkinci alt sistem evtektik xarakterlidir. Evtektik nöqtənin koordinatları: 65 mol% FeLa₂Se₄ və 950 K FeSb₂Se₄ birləşməsi inkonqruent əridiyindən FeSb₂Se₄–FeLaSbSe₄ alt sistemi mürəkkəb xarakterlidir; 0–20 mol.% FeLa₂Se₄ qatılıq intervalında 800 K-dən yuxarı temperaturda üçfazlı sahələr müşahidə olunur.

Ona görə də FeSb₂Se₄–FeLa₂Se₄ sistemi qismən kvazibinar sistemdir.

FeSb₂Se₄ və FeLaSbSe₄ 25 mol.% FeLa₂Se₄ tərkibində və 800 K-də birlikdə kristallaşırlar. FeLaSbSe₄ dördlü birləşməsi dəyişən tərkibli olub, onun həllolma sahəsi 40–50 mol.% FeLa₂Se₄ qatılıq intervalını əhatə edir. Həllolma sahəsində bərk məhlullar rombik sinqoniyada dəyişir (a=11.72÷11.64 Å, b=14.46÷14.32 Å, c=4.12÷4.00 Å).

**Şəkil.** FeSb₂Se₄–FeLa₂Se₄ sisteminin hal diaqramı

Mikrobərkiyin tərkibdən asılı olaraq ölçülməsi nəticələri göstərir ki, sistemdə üç sıra mikrobərkiyyət müşahidə olunur. 80, 120–135 və 210–215 kq/mm². Birinci və sonuncu qiymətlər başlanğıc komponentlərin, 120÷135 kq/mm² isə dördlü birləşmənin mikrobərkiyyətinə uyğun gəlir.

Rentgenfaza analizinin nəticələri termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq

edir. RFA-nın nəticələrinə görə 0–40 mol.% FeLa₂Se₄ qatılıq intervalında FeSb₂Se₄ və α-faza (FeLaSbSe₄ əsasında bərk məhlul), 50–100 mol.% FeLa₂Se₄ intervalında isə FeLaSbSe₄ və FeSb₂Se₄ fazaları birlikdə kristallaşır.

FeLaSbSe₄ rombik sinqoniyada kristallaşır. 2-ci cədvəldə FeLaSbSe₄ tipli birləşmələrin kristalloqrafik sabitləri verilmişdir.

Cədvəl 2. FeLnSbSe₄ tipli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri

Birləşmə	Qəfəs sabitləri, Å			z	V, Å ³	Fəza qrupu	Sıxlıq, q/sm ³
	a	b	c				
FeLaSbSe ₄	11.72	14.46	4.12	4	698.22	Pb am	5.40
FeNdSbSe ₄	11.68	14.0	4.02	4	676.13	Pb am	5.48
FeSmSbSe ₄	11.62	14.36	4.00	4	667.45	Pb am	5.56

FeSb₂Se₄-FeLa₂Se₄ sisteminə müvafiq olaraq analogi sistemlər neodim və samariumun iştirakı ilə də öyrənilmiş və onların hal diaqramları qurulmuşdur. Bütün hallarda tədqiq

olunan sistemlərdə tərkibi FeLnSbSe₄ olan və parçalanmadan əriyən dördlü birləşmələrin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220 с.
2. Галкин Г., Долгих В.А. Электрофизические свойства Sb₂Se₃ // ЖТФ. 1952. v.22. P.1533.
3. Бадалова В.Ф./ Автореф. дисс.канд. хим.наук. Баку: ИНФХ. 1993. 21 с.
4. Алиев О.М., Рустамов Р.Г., Эйнуллаев А.В. Хальколантанаты редких металлов. М.: Наука. 1989. 232 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ТИПА FeLnSbSe₄ (Ln=La, Nd, Sm)

Н.Н.Фатиева, Р.М.Агаева, О.М.Алиев

По данным физико-химического анализа впервые изучены и построены диаграммы состояния систем FeSb₂Se₄-FeLn₂Se₄ (Ln=La, Nd, Sm). Установлено образование четверного соединения состава FeLnSbSe₄, плавящегося конгруэнтно. Соединения типа FeLnSbSe₄ кристаллизуются в ромбической сингонии (FeLaSbSe₄ – a=11.72, b=14.46, c=4.12 Å; FeNdSbSe₄ – a=11.68, b=14.40, c=4.02 Å).

SYNTHESIS AND STUDY CONTENT TYPE FeLnSbSe₄ (Ln = La, Nd, Sm)

N.N.Fatiyeva, R.M.Agayeva, O.M.Aliev

According to the physical-chemical analysis data, there has first ever been explored and built a diagram of the systems FeSb₂Se₄-FeLn₂Se₄ (Ln=La, Nd, Sm). It showed the formation of quaternary compounds of congruently melting FeLnSbSe₄. Compounds like FeLnSbSe₄ are crystallized in orthorhombic syngony (FeLaSbSe₄ - a = 11.72, b = 14.46, c = 4.12 Å; FeNdSbSe₄ - a = 11.68, b = 14.40, c = 4.02 Å).