

UOT 546.33.682+33.23

CaIn₂-CaSe SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

N.İ.Yaqubov¹, İ.İ.Əliyev², V.Q.Vəliyev³, O.Ə.Əliyev

¹Bakı Dövlət Universiteti

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

²AMEA-nın M.F.Nağıyev ad. Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; e-mail: aliyevimir@rambler.ru

³AMEA-nın MXKE üzrə Xüsusi Konstruktor Texnoloji Bürosu

Diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA), eləcə də sıxlığın və mikrobarkliyin ölçülməsi vasitəsilə CaIn₂ – CaSe sistemində faza tarazlığı tədqiq edilmiş və sistemin faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, CaIn₂ – CaSe kəsiyi Ca-In-Se üçlü sistemin kvazibinar kəsiyidir. Sistemin hal diaqramı sadə evtektik tiplidir, evtektikanını tərkibi 20 mol% CaSe, ərimə temperaturu isə 700°C-dir. Sistemdə CaIn₂ əsasında otaq temperaturunda 3.0 mol% CaSe bərk məhlul sahəsi aşkar edilmiş, CaSe birləşməsi əsasında bərk məhlul sahəsi ~ 2.5 mol % CaIn₂ təşkil edir.

Açar sözlər: kvazibinar, evtektika, likvidus, solidus, bərk məhlul.

Məlumdur ki, kalsium və onun xalkogenidli birləşmələri güclü aktivator kimi müəyyən tərkiblərə əlavə edilirlər. Kalsium xalkogenidləri və onlar əsasında alınan yeni fazalar və bərk məhlullar lüminessensiya xassəsinə malik, yüksək müqavimətli yarımkeçirici materiallar kimi elektron sənayesinin müxtəlif sahələrində istifadə edilirlər [1-4]. Kalsium elementi aktiv reaksiya qabiliyyətinə malik olduğu üçün onlardan atom reaktorlarında neytron yavaşdııcıları kimi də istifadə edilir.

Əvvəllər bizim tərəfimizdən Ca-In-Se üçlü sisteminin bir sıra kvazibinar kəsikləri öyrənilsə də bütövlükdə bu sistemin öyrənilməsinə ehtiyac vardır [5-7]. Üçlü sistemdə CaMeX₂, CaMe₂X₄, CaMe₄X₇ (Me = Ga, In; X= S, Se, Te) tipli birləşmələrin əmələ gəlməsi haqqında məlumatlar [8-10] işlərində verilmişdir. Ca-In-Se üçlü sistemin Ca-In

tərəfində CaIn₂, CaIn və Ca₃In tipli intermetallik birləşmələrinin alındığı [11] işinin müəllifləri tərəfindən qeyd edilir. CaIn₂-CaSe sistemi indiyədək tədqiq edilməmişdir.

Hazırkı tədqiqat işinin məqsədi CaIn₂-CaSe sistemində baş verən faza tarazlıqlarını öyrənməklə, yeni üçlü fazaların və bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsini müəyyən etməkdən ibarətdir.

CaIn₂ birləşməsi 835°C-də konqruent əriyir və tetraqonal qəfəs tipində kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 4.895$; $c = 7.750$ Å; fəza qrupu P6₃/mmc-dir [12].

CaSe birləşməsi 1470°C-də konqruent əriyir və üzdə mərkəzləşmiş kubik qəfəs tipində kristallaşır, qəfəs parametri: $a = 5.908$ Å; fəza qrupu Fm3m, sıxlığı $\rho = 4.33$ q/sm³-dir [12].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

CaIn₂-CaSe sisteminin ərintilərini sintez etmək üçün CaIn₂ və CaSe komponentlərindən istifadə edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, CaSe birləşməsi elementlərdən sintez edildiyi zaman Ca elementi Se-lə çox güclü reaksiyaya

girdiyi üçün alışıma baş verir və kvars ampulanı çatladır, bu zaman alınan ərinti qeyri-bircinsli olur. Bunun qarşısını almaq üçün sintez ampulasının daxili qrafitlənilir. Sintez əvvəlcə 150-200°C temperatur

intervalında 2 gün saxlanılmış və hər dəfə silkələnməklə aparılmışdır. Daha sonra sintez temperaturu 300°C -ə çatdırılmış və yenə də 2 gün həmin temperaturda saxlanılmış və qarışdırılmaqla aparılmışdır. Bu zaman alınan kütlə ovuntu halına çevrilmişdir. Sonra sintez $1000-1100^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında 8 saat müddətində aparılmışdır. CaSe birləşməsinin tam tərkibdə almaq üçün alınmış ovuntu narın əzilərək 200 atm təzyiqində preslənmiş və ampulada 700°C -də 150 saat müddətində homogenləşdirilmişdir. CaSe birləşməsinin alındığına tam əmin olduğdan sora CaIn_2 -CaSe sisteminin ərintiləri sintez edilmişdir.

Ərintilər homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, sıxlığın və mikrobərəkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin DTA analizi alçaqtezlikli NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır. Termocüt kimi xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti $10^{\circ}\text{C}/\text{dəq}$ olmuşdur.

Ərintilərin rentgenoqrafik analizi D-2 PHASER markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman Cu K_{α} şüalanmadan və Ni- süzgəcdən istifadə edilmişdir.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir. Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aydınlaşdırıcı olaraq $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ məhlulu götürülmüşdür.

Mikrobərəklik PMT-3 markalı mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

CaIn_2 -CaSe sisteminin 0-30 mol % CaSe qatılıq intervalında olan ərintiləri kompakt kütlə halında olub, qara rəngdədir. 30-100 mol % CaSe qatılıq intervalında olan ərintilər isə tünd-qara rəngli ovuntu halında alınır. Sistemin ərintilərinin müxtəlif mühitlərə qarşı münasibəti öyrənilmişdir. Alınmış ərintilər havaya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlı olduğu halda, suda tədricən həll olur. CaSe-lə zəngin olan nümunələr suda daha asan hidrolizə uğrayırlar. Onlar qüvvətli turşularda (HCl və HNO_3) çox güclü həll olurlar.

Diferensial-termiki analizin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, CaIn_2 -CaSe sisteminin ərintilərinin termoqramlarında iki endotermik effekt müşahidə olunur. Bu effektlərdən biri solidusa, digəri isə likvidusa aiddir. Sistemdə 3-97.5 mol% CaSe qatılıq intervalında ərintilərin termoqramlarında 750°C -dən ibarət izotermik effektlər müşahidə edilir ki, bu da evtektika temperaturuna uyğundur.

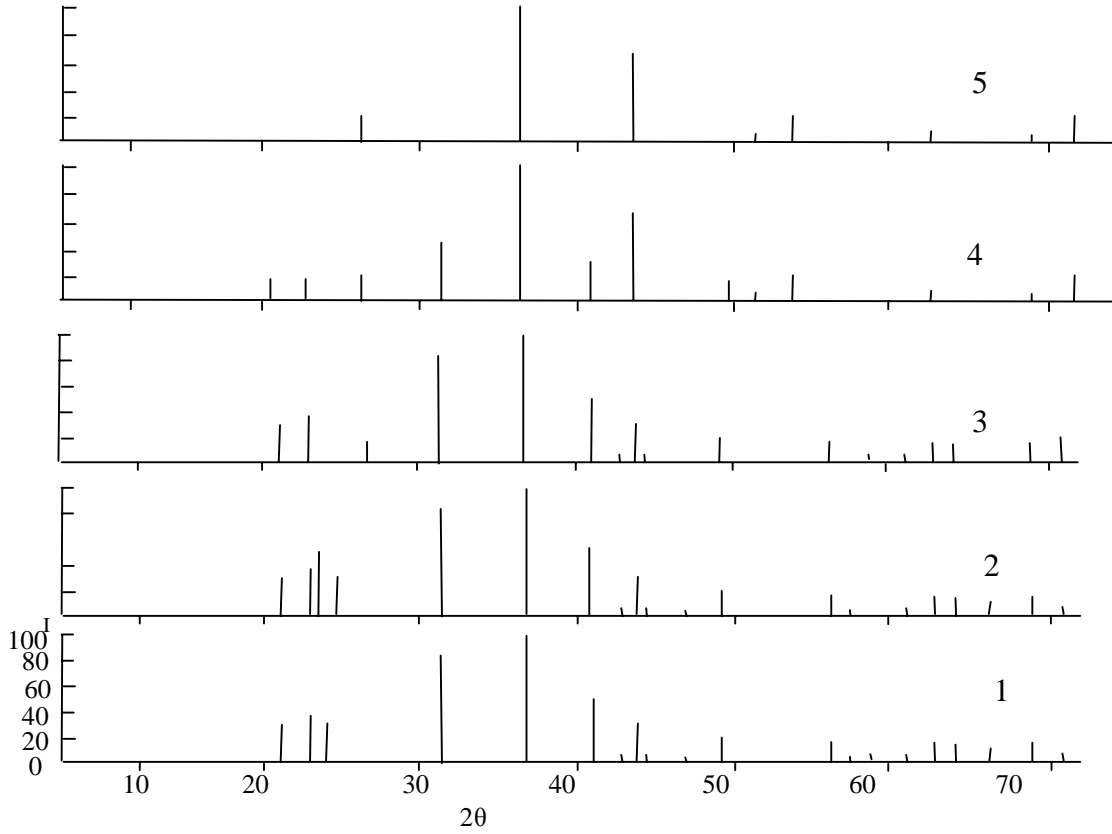
Ərintilərin mikroquruluş analizi göstərir

ki, 0-3 mol % və 97.5-100 mol% CaSe intervalında birfazlı ərintilər mövcuddur. Qalan sahədə olan ərintilər ikifazlıdır.

Sistemdə CaIn_2 əsasında bərk məhlul sahəsini dəqiqləşdirmək məqsədilə 1, 3, 5 və 7 mol % CaSe tərkibli nümunələr 200 və 400°C temperaturalarda 200 saat müddətində termiki emal edilmiş və buzlu suda birbaşa soyudulmaqla kristallaşdırılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, CaIn_2 əsasında otaq temperaturunda 3 mol % CaSe həll olur. 750°C -də həllolma sahəsi ~ 10 mol % CaSe təşkil edir. CaSe birləşməsi əsasında bərk məhlul sahəsi dəqiqləşdirilmədiyi üçün sahə qırıq xətlərlə verilmişdir və ~2.5 mol % CaIn_2 təşkil edir.

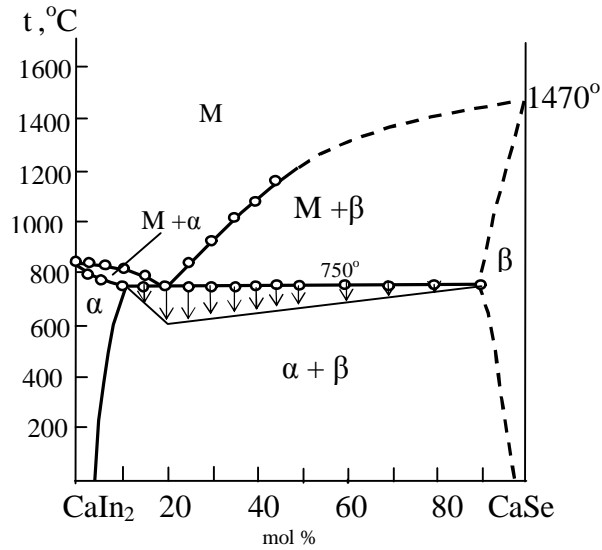
Diferensial-termiki, mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq etmək məqsədilə ərintilərin rentgenfaza analizi aparılmışdır. 30, 50 və 70 mol% CaSe tərkibli nümunələrin rentgen analizi aparılmış və ilkin komponentlərin difraksiya maksimumları və müstəvilərə məsafələr müqayisə edilmişdir (şəkl.1).



Şək. 1. CaIn₂-CaSe sisteminin ərintilərinin ştrixdiaqramı.
1- CaIn₂, 2- 30, 3-35, 4-40, 5-100 mol % CaSe.

Ştrixdiaqramlardan görüldüyü kimi 30, 50 və 70 mol % CaSe tərkibli ərintilərin difraksiya xətləri ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir. Bu onu göstərir ki, CaIn₂-CaSe sisteminin ərintiləri ikifazlıdırlar.

Beləliklə, rentgenfaza analizi diferensial-termiki və mikroquruluş analizinin nəticələrini tamamilə təsdiq edir. Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən CaIn₂-CaSe sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şək.2).



Şək. 2. CaIn₂-CaSe sisteminin faza diaqramı

Sistemin hal diaqramı kvazibinar olub, evtektik tiplidir.

CaIn₂-CaSe sisteminin likvidusu CaIn₂ birləşməsi əsasında alınmış α-bərk məhlulun və CaSe əsasında alınmış β-bərk məhlulun öz mayesi ilə tarazlıqda olan monovariant ayrılırları ilə həddəndir. Sistemdə α və β bərk məhlulları arasında əmələ gələn ikili evtektikanın tərkibi 20 mol % CaSe-ə, temperaturu isə 750°C-dir. 0-3 mol % CaSe, 97.5-100 mol % CaSe qatılıq intervalında birləşməli ərintilər kristallaşır. 3-97.5 mol% CaSe qatılıq intervalında solidus xəttindən

aşağıda (α + β)-dən ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşır.

CaIn₂-CaSe sisteminin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir.

Ərintilərin mikrobərkliklərinin ölçülməsi zamanı mikrobərkliyin iki müxtəlif qiyməti alınmışdır. Mikrobərkliyin (1560-1650) MPa qiyməti CaIn₂ əsasında alınmış α-bərk məhlulun mikrobərkliyinə, (1250-1260) MPa qiyməti isə CaSe əsasında alınmış β-bərk məhlulun mikrobərkliklərinə uyğun gəlir. CaIn₂-CaSe sisteminin ərintilərinin sıxlıqları kəskin dəyişməyib, monoton artır (cədvəl).

CaIn₂-CaSe sisteminin ərintilərinin DTA nəticələrinin, mikrobərkliyin və sıxlıqlarının tərkibdən asılılığı

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
CaIn ₂	CaSe			α	β
				P=0.15 H	
100	0.0	835	5.38	1560	–
97	3.0	800, 830	5.38	1600	–
95	5.0	780, 825	5.36	1650	–
90	10	750, 810	5.30	1650	–
85	15	750, 790	5.20	–	–
80	20	750	5.14	Evtek.	Evtek.
75	25	750,810	5.02	–	–
70	30	750, 910	4.87	–	–
65	35	750, 1010	4.70	–	1260
60	40	750, 1080	4.55	–	1260
55	45	750, 1160	4.45	–	1260
50	50	750	4.40	–	1260
40	60	750	4.25	–	1260
30	70	750	4.05	–	1260
20	80	750	3.88	–	1260
10	90	750	3.69	–	1260
0,0	100	1470	3.57	–	1250

ƏDƏBİYYAT

1. Родокина В.В. Кальций, его соединения и сплавы. // М.: Металлург. 1967. С. 61-64.
2. Физика и химия соединений A^{II} B^V (Пер.с англ. Под ред. Медведева С.А.). М.: Мир.1970. 624 с.
3. Georgobiani A.N., Tagiev B.C., İzzatov B.M., Jabbarov R.B. The photo luminescence of GaGa₂S₄ and doped whiz Rare - Earth elements. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. p. 849-852.
4. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука. 1964. 320 с.
5. Ягубов Н.И. Синтез и исследование физико-химических свойств халькогаллатов и халькоиндатов элементов ПА подгруппы. // Автореф. на соискание уч. степени к. х. н. Баку.1990.189 Л.

6. Алиев И.И., Мусаева Р.Л., Ягубов Н.И. и др. Характер взаимодействия в системе InSe-CaSe. // Журн. Неорганической химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1398-1400.
7. Гулиев Т.Н., Рустамов П.Г., Ягубов Н.И. Взаимодействия в системе GaSe-In₂Se₃. //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 9. С. 1447-1450.
8. Гулиев Т.Н. Фазовые равновесия в халькогенидных системах A^{III}-A^{II}(A^V) – B^{VI} (A^{III}-Ga, In, ; A^{II}-Ca, Sr, Ba ; A^V-As, Sb, Bi; B^{VI} –S, Se, Te) и физико-химические основы синтеза и выращивания монокристаллов.//Дисс. на соиск. ученой степени д. х. н., 1999. 330 Л.
9. Kertman A.V., Nosov I.I., Andreev O.V. Reactions in the GaS-In₂S₃ system. // J. Inorganic chemistry. 2002. v. 47. № 1. p. 126-130.
10. Ягубов Н.И. Синтез и исследование физико-химических свойств халькогаллатов и халькоиндатов элементов ПА подгруппы. // Дис. на соиск. уч. степ. к.х.н. Баку. 1990.189 л.
11. Bruzzone G., Ruggiero A.P. Calcium-indium binary alloy phase diagram. // Less-Common Met.1964. № 7. p. 368-372.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3-х тт. Т.2. Под Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 1024 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ CaIn₂ – CaSe

Н.И.Ягубов, И.И.Алиев, В.К.Валиев, О.А.Алиев

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности изучены фазовые равновесия в системе CaIn₂ – CaSe и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что система является квазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Se. Диаграмма состояния системы эвтектического типа, состав эвтектики 20 мол. % CaSe, температура плавления 750°С. На основе исходных компонентов обнаружены области растворимости, достигающие до 3 мол. % на основе CaIn₂ и ~2.5 мол. % на основе CaSe.

Ключевые слова: квазибинарное сечение, эвтектика, ликвидус, солидус, твердые растворы.

PHASE EQUILIBRIUMS IN CaIn₂-CaSe SYSTEM

N.İ.Yaqubov, I.I.Aliyev, V.Q.Valiyev, O.A.Aliyev

Phase equilibriums in the CaIn₂-CaSe system have been examined and its phase diagram designed using methods of differential-thermal analysis (DTA), measurement of microhardness and determination of density. It found that the system is a quasi-binary section of the ternary system Ca-In-Se. A state diagram of the eutectical type, eutectics composition is 20 mol % CaSe, melting temperature is 750°С. Areas of solubility within 3 mol % on the basis of % CaIn₂ and 2.5 mol. on the basis of CaSe have been discovered.

Keywords: quasi-binary section, eutectics, likvidus, solidus, solid solutions.

Redaksiyaya daxil olub 12.07.2013.