

UOT: 546'24 - 41'682'24

Te-CaIn₂Te₄ SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

İ.İ.Əliyev, * R.L.Musayeva *, E.H.Məmmədov, ** V.M.Rəhimova *

*Azərbaycan Milli EA M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu

**Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

e-mail:itpcht@lan.ab.az

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə Te-CaIn₂Te₄ sistemi tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Te-CaIn₂Te₄ kəsiyi Ca-In-Te üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. Te-CaIn₂Te₄ sistemində otaq temperaturunda CaIn₂Te₄ əsasında 5 at. % Te həll olur, Te əsasında isə bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq aşkar edilməmişdir.

Açar sözlər: Te-CaIn₂Te₄ sistemi, kvazibinar kəsiyi, hal diaqramı

Kalsium xalkogenidləri normal valentli birləşmələr olub, texnikanın müxtəlif sahələrində, o cümlədən optiki elektronikada fotoqəbuledicilərin, fotorezistorların, lüminoforların hazırlanmasında istifadə olunan materiallardır [1-3].

CaX tipli birləşmələr bir sıra metalların xalkogenidli birləşmələri ilə CaMeX₂, CaMe₂X₄, CaMe₄X₇ (M=In,Ga; X=S,Se, Te) tərkibli birləşmələr əmələ gətirirlər [4-6].

Kalsiumun sulfidli və selenidli sistemlərindən fərqli olaraq, telluridli sistemlərində CaMe₄Te₇ tərkibli birləşmə alınmamışdır. Ca-In-Te üçlü sisteminin bir sıra daxili kəsikləri [7,8] işinin müəllifləri tərəfindən tədqiq edilmişdir.

Ca-In-Te üçlü sisteminin Te-CaIn₂Te₄ daxili kəsiyi isə indiyədək tədqiq edilməmişdir.

Hazırkı işin əsas məqsədi fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə Te-CaIn₂Te₄ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini tədqiq etməkdən, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən və onun hal diaqramını qurmaqdan ibarətdir.

CaIn₂Te₄ birləşməsi 850°C temperaturda konqruent əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 8.42$, $c = 7.14$ Å-dir, fəza qrupu 14/mcm, piknometrik sıxlığı $\rho = 5.12$ q/sm³-dur, rentgenoqrafik sıxlığı $\rho = 5.20$ q/sm³-dur [7].

Te 450°C-də əriyir və heksaqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 4.457$; $c = 5.929$ Å, $Z = 3$, fəza qrupu D³₄-P3₁21, $d = 6.26$ q/sm³, $H_{\mu} = 184$ MPa-dır [9].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Te-CaIn₂Te₄ sisteminin ərintilərinin sintezi Te və CaIn₂Te₄ komponentlərinin 0.1333 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılmış kvars ampulda 500-1000°C temperatur intervalında birgə əritməklə aparılmışdır. Sintez zamanı aşağıdakı təmizlikli elementlər götürülmüşdür: In-000 markalı indiumdan, 99.8 təmizlikli kalsiumdan və A-1 markalı tellurdan, sonuncu 7 dəfə zonalı əritmə üsulu ilə təmizlənmişdir.

Te-CaIn₂Te₄ sisteminin ərintiləri 400°C temperaturda 240 saat saxlandıqdan

sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, həmçinin sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz (DTA) alçaqtezlikli Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür. Etalon kını Al₂O₃ –dən istifadə edilmişdir.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen difraktometrində həyata

keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq CuK_α -elektrodundan istifadə olunmuşdur.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Ölçmələr zamanı mikrobərqliyin çəkiddən asılılığı öyrənilmişdir.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

$\text{Te-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintilərini sintez etməzdən əvvəl CaTe birləşməsi elementlərdən sintez edilmişdir. Elementlərdən CaTe -un sintezi zamanı güclü ekzotermik reaksiya getdiyi üçün ampula ya partlayır, ya da əriyir. Ona görə də CaTe birləşməsi üçün sintez şəraiti seçildi.

Bunun üçün Te və Ca elementləri stexiometrik tərkibdə çəkilərək kvars ampulaya doldurulmuş və içərisi 0.1333 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılaraq ağzı bağlanmışdır. Sonra ampula sobaya yerləşdirilərək temperatur 300°C -ə qaldırılmışdır. Bu temperaturda 4 gün ərzində ampula hər 1-2 saatdan sonra sobadan çıxarılaraq mexaniki sirkələnmiş və kalsium toz halına düşənə kim proses davam etdirilmişdir.

Daha sonra temperatur tellurun ərimə temperaturuna (450°C) çatdırılmış və 3 gün saxlanıldıqdan sonra yenidən temperatur tədricən $1000-1200^\circ\text{C}$ -ə çatdırılaraq 4 saat müddətində saxlanılmışdır. Bu zaman ampulanın yeyilməsi və sınıması baş verməmişdir. Sonrakı mərhələdə ampula sındırılmış və nümunə əzilərək 200 atm. təzyiqinə qədər preslənərək həb halına salınmışdır. Həb halına salınmış nümunə ağzı bağlanmış ampulada 700°C temperaturda 50 saat saxlanılmaqla bərkfazlı sintez aparılmışdır.

CaTe birləşməsinin alınmasına əmin olduqdan sonra CaIn_2Te_4 birləşməsi alınmışdır. CaIn_2Te_4 birləşməsinin sintezi

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Ərintilərin sıxlığı piknometrik üsulla təyin edilmiş və doldurucu maye kimi toluoldan istifadə olunmuşdur.

CaTe və InTe komponentlərindən ampula metodu ilə aparılmışdır.

$\text{Te-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintiləri isə CaIn_2Te_4 və Te -un 0.1333 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılmış kvars ampulada $600-1000^\circ\text{C}$ temperatur intervalında birgə əritməklə alınmışdır. Sistemin bütün ərintiləri kompakt halında olub, qara rəngli maddələrdir.

Sistemin ərintilərinin havaya, suya və turşulara qarşı münasibəti öyrənilmişdir. Məlum olunmuşdur ki, $\text{Te-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintiləri havaya, suya və üzvü həlledicilərə qarşı davamlıdırlar. Qüvvətli mineral turşular (HCl , HNO_2 , H_2SO_4) $\text{Te-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintilərini sürətlə parçalayırlar.

Sistemin ərintilərinin diferensial-termiki analizinin nəticələri göstərir ki, ərintilərin termogramlarında iki növ endotermik effektlər müşahidə olunur. Bütün nümunələrin termogramlarında alınmış 400°C termiki effekt solidusa, qalan effektlər isə likvidusa aiddir.

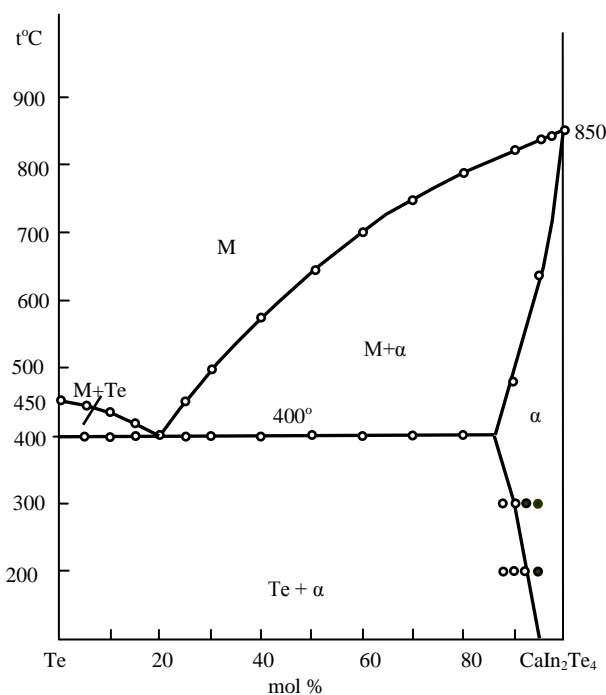
Diferensial-termiki analizinin nəticələrinə əsasən $\text{Te-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkl. 1).

Sistemin hal diaqramı kvazibinar olub, sadə evtektik tiplidir. Sistemdə Te və CaIn_2Te_4 birləşməsinin birgə kristallaşması ikili evtektikada başa çatır, tərkibi 20 mol% CaIn_2Te_4 , əriməsi isə 400°C -dir. Sistemin kvazibinar olduğunu müəyyən etmək üçün nümunələrin mikroquruluş analizi aparılmışdır.

$\text{Te-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, sıxlıqlarının və mikrobərkliliklərinin ölçülmələrinin nəticələri

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, $^\circ\text{C}$	Sıxlıq, g/cm^3	Fazaların mikrobərklilikləri, MPa	
Te	CaIn_2Te_4			I (Te)	II (α)
				P=0.05 H	P=0.20 H
100	0.0	450	6.26	184	—
95	5.0	400, 440	6.17	190	—
90	10	400, 430	6.15	190	—
85	15	400, 415	6.05	190	—
80	20	400	5.98	Evtek.	Evtek.

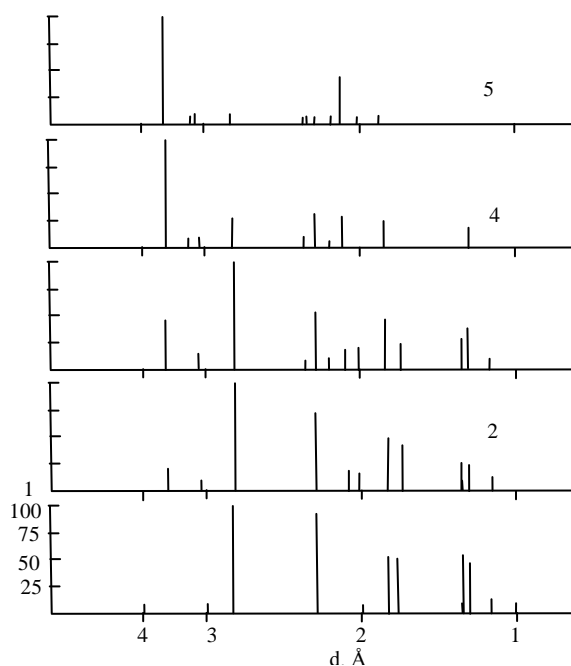
75	25	400, 445	5.93	–	–
70	30	400, 500	5.80	–	1980
60	40	400, 575	5.75	–	1980
50	50	400, 650	5.65	–	1970
40	60	400, 700	5.52	–	1950
30	30	400, 755	5.40	–	1980
20	80	400, 790	5.35	–	1970
10	90	480, 825	5.30	–	1980
5.0	95	650, 840	5.24	–	2000
3.0	97	845	5.18	–	1950
0.0	100	850	5.12	–	1900



Şəkil 1. Te-CaIn₂Te₄ sisteminin hal diaqramı.

Müəyyən edilmişdir ki, Te-CaIn₂Te₄ sistemində otaq temperaturunda CaIn₂Te₄ əsasında 5 mol % Te bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir. Sistemin solidus xətti ilə likvidus xətti arasında (M+ Te) və (M+ α)-dan ibarət ikifazlı sahələr mövcuddur. Solidus xəttindən aşağıda 0-5 mol % CaIn₂Te₄ qatılıq intervalında olan əritilər birfazlı, qalan sahədə isə (Te+α) – dan ibarət ikifazlı əritilər kristallaşır.

Te-CaIn₂Te₄ sistemin əritilərinin rentgenfaza analizinin nəticələri göstərir ki, nümunələrin difraktoqramlarında alınmış difraksiya maksimumları və müstəvilərərsi məsafələr ilkin komponentlərin difraksiya



Şəkil 2. Te-CaIn₂Te₄ sisteminin əritilərinin ştrixdiaqramları. 0(1), 30(2), 50(3), 70(4) , 100 mol % CaIn₂Te₄ (5).

maksimumlarının qarışığından ibarətdir. Bu isə onu göstərir ki, sistem kvazibinardır (şəkil 2).

Beləliklə, DTA və MQA-nin nəticələrini rentgenfaza analizi (RFA) təsdiq edir.

Əritilərin termiki analizinin, mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının ölçmələrinin nəticələri cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi mikrobərkliyin iki növ qiyməti alınmışdır. Mikrobərkliyin (184-190) MPa qiyməti Te-un, (1900-2000) MPa qiyməti isə CaIn₂Te₄ birləşməsinin mikrobərkliyinə uyğundur. Əritilərinin xüsusi çəkili tərkibdən asılı olaraq xətti dəyişir.

ƏDƏBİYYAT

1. Физика и химия соединений A^IVB^VI (Пер. с англ. Под ред. С.А. Медведова) М.: Мир.1970.624 с.
2. Марковский Л.Я. и др. Люминофоры. М.,-Л.: Химия .1966. 250 с.
3. Педак Э.Ю., Кантер М.Я., Аллсалу М., Кочер А.М. // Уч.зап. Татарского гос. Университета. 1968. вып.219. С.179-191.
4. Klee W., Schafer H.. // Z.Anorgan. allg. Chem.1981.V.479., S.125-133.
5. Гулиев Т.Н., Ягубов Н.И. Исследование взаимодействия в системе $CaS-In_2S_3$. В Сб.: Трудов „Синтез и свойства неорганических соединений”. Баку.1984.С.3-5.
6. Кертман А.В., Носов И.И., Андреев О.В.// Журн. неорган. химии. 2002.Т.47. №1. С.126-129.
7. Ягубов Н.И. Дисс... на соискание ученой ст. к.х.н., Баку. 1990. 189 л.
8. Əliyev İ.İ., Musayeva R.L., Şirinov K.L., Novruzova F.Ə. // Kimya Problemləri jurnalı. 2010.№2 . С.240-245.
9. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин.Л.,1967. 268 с.

ФИЗИКО –ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Te - CaIn_2Te_4$ **И.И.Алиев, Р.Л.Мусаева, Е.Г.Мамедов, В.М. Рагимова**

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА а также определением плотности и измерением микротвердости) исследован характер химического взаимодействия в системе $Te-CaIn_2Te_4$ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез $Te-CaIn_2Te_4$ является квазибинарным сечением тройной системы $Ca-In-Te$. В системе $Te-CaIn_2Te_4$ на основе $CaIn_2Te_4$ образуются твердые растворы до 5 ат.% Te , а на основе Te твердые растворы практически не обнаружены.

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF SYSTEM $Te - CaIn_2Te_4$ **I.I.Aliyev, R.L.Musayeva, E.H.Mamedov, V.M.Ragimova**

Phase diagram of the $Te - CaIn_2Te_4$ system has been studied using differential-thermal analysis, X-ray diffraction, micro structural analysis and micro hardness and density measurements identified. It has been established that the section $T-CaIn_2Te_4$ is a quasibinary section of the ternary systems $Ca-In-Te$. Solid solutions up to 5 at% are formed within the $Te-CaIn_2Te_4$ system on the basis of $CaIn_2Te_4$, but on the basis of Te no solid solutions have practically been identified.