

UOT.546.23 +682'41'23'

Se-CaIn₄Se₇ SİSTEMİNİN HAL DİAQRAMI**R.L.Musayeva *, İ.İ.Əliyev *, F.İ.İsmailov **, A.Ə.Əliyev ****** AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr.29; e-mail:itpcht@lan.ab.az

** AM EA-nın H.B.Abdullayev adına Fizika institutu

*** Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə Se-CaIn₄Se₇ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsir tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Se-CaIn₄Se₇ kəsiyi Ca-In-Se üçlü sisteminin qismən kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. Se-CaIn₄Se₇ sistemində otaq temperaturunda ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq aşkar edilməmişdir.

Açar sözlər: kvazibinar, evtektik, peritektik, likvidus, hal diaqramı

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, qələvi-torpaq metallarının xalkogenidləri normal valentli birləşmələr kimi lüminessensiya xassəli maddələr olub, lüminoforlarda istifadə olunurlar[1]. Gallium yarımqrupu elementlərinin xalkogenidləri isə ftohəssas xassəli yarım keçirici materiallardır [2,3]. Bu nöqtəyindən qeyd edilən elementlərin xalkogenidləri arasında fazaəmələgəlməninin öyrənilməsi elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyatda kalsium xalkogenidlərindən ibarət bir sıra sistemlər tədqiq edilmişdir [4-7]. Bizim tərəfimizdən Ca-In-Se üçlü sisteminin bir sıra daxili kəsikləri tədqiq edilmişdir[8-11].

Hazırkı işin əsas məqsədi Se-CaIn₄Se₇ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini öyrənməklə, onun hal diaqramını qurmaq və yeni yarımkeçirici fazaları aşkar etməkdən ibarətdir.

Se 220°C-də əriyən maddə olub, heksaqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a=4.3662$; $c=4.9536$; $Z=3$, fəza qrupu D_{3d}^4 – $P3_12_1$. Onun mikrobərkliyi $H\mu=600$ MPa, sıxlığı isə 4.80 q/sm³-dur.

CaIn₄Se₇ birləşməsi 820°C-də inkonqruent əriyən maddə olub, rombik qəfəs tipində kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a=15.24$; $b=6.64$; $c=5.88$ Å, $Z=2$; fəza qrupu $Pmn2_1$, mikrobərkliyi $H\mu=2620$ MPa, sıxlığı isə 5.18 q/sm³-dur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Məlumdur ki, kalsium xalkogenidlərinin alınması bir sıra çətinliklər törədir. Belə ki, sintez zamanı kalsiumla xalkogen arasında reaksiya zamanı temperaturun azacıq qalxması yüksək sürətlə reaksiyaya səbəb olur və güclü enerji ayrılması ilə müşayiət olunur. Bu zaman kvars ampula əriyərək çatlayır və alınan nümunə oksidləşir. Bunun üçün Ca və Se elementləri təxminən 160-180°C temperaturda 4-5 gün saxlanılır və hər dəfə ampula sobadan çıxarılaqla silkələnir. Bu zaman həm Ca, həm də Se toz halına keçir. Daha sonra bir gün ərzində temperatur selenin ərimə temperaturuna çatdırılır və bir gün qaldıqdan sonra temperatur 500-600°C-ə çatdırılır. Nəhayət, temperatur 1000°C-ə çatdırılır. Sonra ampula sındırılır və nümunə əzilərək, 200 atm. təzyiqində preslənərək həb halına salınır.

Daha sonra həb halına salınmış nümunələr ampulaya yerləşdirilmiş və havasızlaşdırılaraq ağzı bağlanmış və 1000°C-də bərkfazlı sintez aparılmışdır. CaSe-nin alınmasına tam əmin olunduqdan sonra In₄Se₇ birləşməsi CaSe və In₂Se₃ komponentlərinin 1:2 nisbətində götürülərək sintez edilmişdir. Se-CaIn₄Se₇ sisteminin ərintilərinin sintezi CaIn₄Se₇ və Se komponentlərinin kvars ampulada birgə əritməklə aparılmışdır. Sisteminin ərintiləri homogenləşdirildikdən sonra onlar fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz (DTA) alçaqtezlikli Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel

götürülmüşdür. Analiz temperaturu 500-1000°C olmuşdur.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgendifraktometrində həyata keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq CuK_{α} elektrodundan istifadə olunmuşdur.

Mikrobərklik PMT-3-markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Ölçmələr

zamanı mikrobərkliyin çəkildən asılılığı öyrənilmişdir.

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

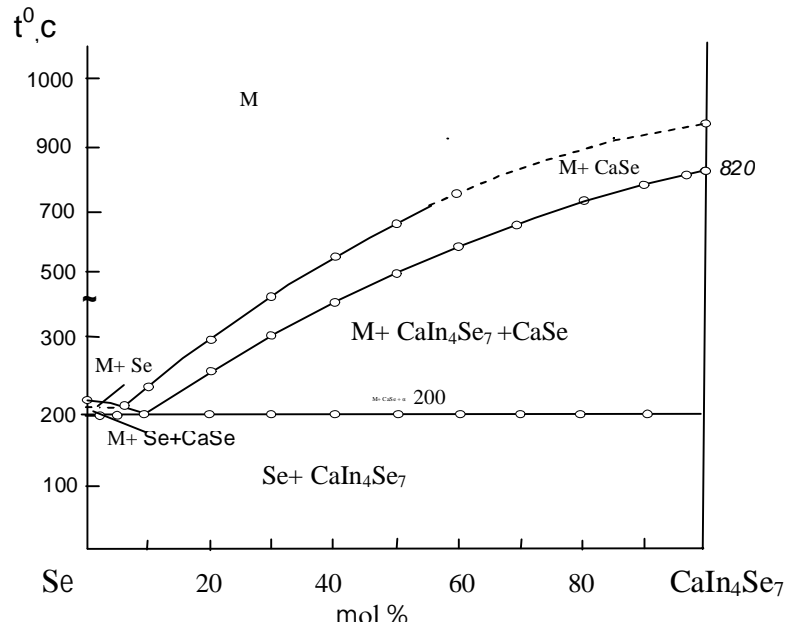
NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Sistemin ərintiləri kompakt halında olub, qara rəngli maddələrdir. Onlar havanın oksigeninə qarşı davamlı olsalar da suya və mineral turşulara qarşı davamsızdırlar. Se-lə zəngin olan nümunələr suda zəif həll olsalar da mineral turşularda yaxşı həll olurlar. Lakin $CaIn_4Se_7$ birləşməsi ilə zəngin olan nümunələr həm suda, həm də qüvvətli HCl və HNO_3 turşularında yaxşı həll olurlar.

$CaIn_4Se_7$ birləşməsinin nano ölçüdə nazik

təbəqəsini almaq üçün onun əvvəlcə suda kolloid məhlulu alınmış və sonra müəyyən səth üzərində məhlul qurudulmuşdur. Müəyyən olmuşdu ki, alınmış nazik təbəqənin qalınlığı 3-4 nano tərtibdə olmuşdur.

Se- $CaIn_4Se_7$ sisteminin ərintiləri 200°C-də 500 saat müddətində homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur(şək.1).



Şək.1. Se- $CaIn_4Se_7$ sisteminin hal diaqramı.

Diferensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, sistemin ərintilərinin termogramlarında iki və daha çox termiki effektlər mövcuddur. Termogramlarda termiki qızma effektlərinin belə çox olması sistemdə mürəkkəb qarşılıqlı təsirin baş verdiyini

göstərir. Termogramlarda endotermik effektlər dönərdir.

Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, solidus xəttindən aşağıda olan bütün ərintilərin hamısı ikifazlıdırlar.

Se-CaIn₄Se₇ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının ölçmələrinin nəticələri

Tərkib , mol %		Termiki qızma effektləri , °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi , MPa	
Se	CaIn ₄ Se ₇			(I) (Se)	(II) CaIn ₄ Se ₇
				P=0.15 H	P=0.20 H
100	0.0	220	4.80	600	-
97	3.0	200,215	4.82	650	-
95	5.0	200,215	4.82	660	-
90	10	200,235	4.85	680	-
80	20	200,260,310	4.87	680	-
70	30	200,310,450	4.88	680	2600
60	40	200,430,560	4.90	680	2600
50	50	200,510,670	4.92	680	2630
40	60	200,600	4.95	680	2620
30	70	200,670	4.97	-	2620
20	80	200,730	4.98	-	2610
10	90	200,780	5.02	-	2610
5.0	95	200,800	5.08	-	2630
0,0	100	820	5.18	-	2620

Ərintilərin mikrobərkliklərinin ölçülməsi zamanı, mikrobərkliyin iki qiyməti alınmışdır.

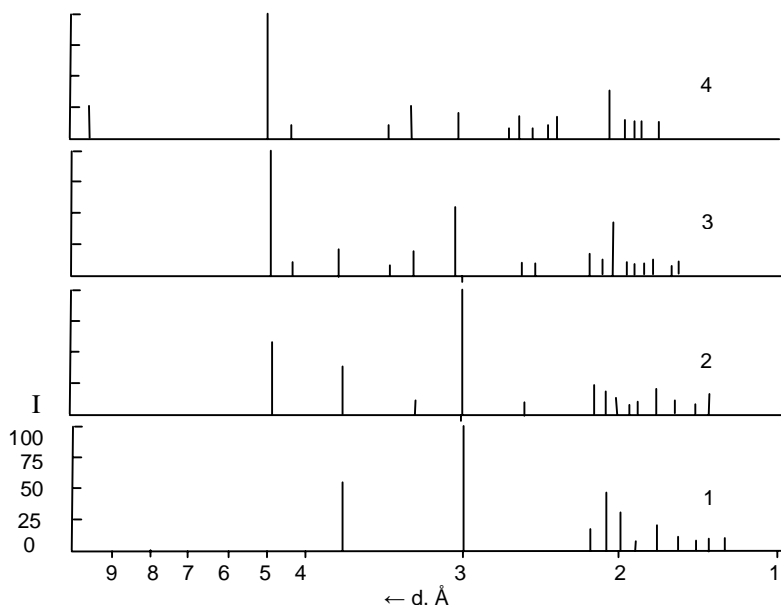
Se-CaIn₄Se₇ sisteminin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi mikrobərkliyin (600-680) MPa qiyməti Se-nin mikrobərkliyinə, (2600-2630) MPa qiyməti isə CaIn₄Se₇ birləşməsinin mikrobərkliyinin qiymətinə uyğundur.

Məlum olmuşdur ki, sistemin hal diaqramı qismən kvazibinar olub, evtektik tiplidir və peritektik çevrilmə ilə müşayiət olunur. Sistemdə Se tərəfdə alınmış ikili evtektikanın tərkibi 5 mol % CaSe, əriməsi isə 215⁰C-dir. 200⁰C-də 10 mol % CaSe tərkibdə peritektik çevrilmə yolu ilə M+CaSe↔CaIn₄Se₇ birləşməsi alınır.

Se-CaIn₄Se₇ sisteminin likvidusu Se, CaIn₄Se₇ və CaSe birləşmələrinin ilkin kristallaşma ayrılərindən ibarətdir. CaIn₄Se₇ birləşməsi peritektik olduğu üçün 820⁰C-dən yuxarıda parçalanaraq (M+ CaSe)-nə çevrilir. Ona görə də 820⁰C-dən aşağıda likvidus əyrisi ilə likvidus xətti arasında (M + CaSe + CaIn₄Se₇) ibarət üçfazlı sahə mövcuddur.

Mikroquruluş analizinin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, sistemdə solidus xəttindən aşağıda bütün ərintilər ikifazalıdır.

Rentgenoqrafik analizinin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin rentgenoqramları ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir, bu isə sübut edir ki, sistemin ərintiləri aşağı temperaturlarda ikifazalıdır (şək.2).



Şəkil.2. Se-CaIn₄Se₇ sistemin ərintilərinin ştrixdiqramları.
0 (1), 40 (2), 70 (3), 100 mol % CaIn₄Se₇ (4).

Sistemin likvidusu CaIn₄Se₇ birləşməsinin parçalanmasından əmələ gələn CaSe-nin və Se-nin maye ilə tarazlıqda olan monovariant əyrilərdən ibarətdir. Solidus xəttindən aşağıda (CaIn₄Se₇ + Se) –dən ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşırlar.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində CaIn₄Se₇-Se sisteminin qismən kvazibinar

olduğunu rentgenfaza və mikrobərклиyin öyrənilməsi də təsdiq edir.

Beləliklə, Se-CaIn₄Se₇ sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, Se-CaIn₄Se₇ sisteminin hal diaqramı qismən kvazibinardır. Sistemdə ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahələri aşkar edilməmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Марковский Л.Я. Люминофоры. М.-Л., Изд. Химия. 1966. 258 с.
2. Зорина Е.Л., Величкова В.Б., Гулиев Т.Н. Инфракрасное поглощение монокристаллов селенидов индия. // Изв.АН СССР. Неорган. Материалы.1965.т.1.№ 5. С.690-693.
3. Bidjin D. Some Electrical and Optical properties of In₂Se₃. // J.Phys.Stat. Sol.1971.v.6. p.295-298.
4. Кулиев Т.Н. Фазовые равновесия в халькогенидных системах A^{III}-(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 соискание ученой степени доктора хим. наук. Баку. 1999. 330 с.
5. Гулиев Т.Н., Ягубов Н.И. Исследование взаимодействия в системе CaS-In₂S₃. // Синтез и свойства неорганических соединений (Тематический сборник научных трудов) Баку. 1984.С.3-6.
6. Гулиев Т.Н., Рустамов П.Г., Ягубов Н.И. Взаимодействие в системе CaSe-In₂Se₃. // Изв.АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т.23.№ 9. С.1447-1450.
7. Кертман А.В., Носов О.И., Андреев О.В., Реакции в системе CaS-In₂S₃. // Журн. неорган. химии. 2002.Т.47. № 1.С.126- 130.
8. Алиев И.И., Мусаева Р.Л., Ягубов Н.И. Фазовые равновесия в системе CaInSe₂-CaIn₂Se₄. // Азерб.хим. журн. 2009. № 1. С.60-63.

9. Əliyev İ.İ., Musayeva R.L., Sadıqov F.M. Se-CaIn₄Se₇ sisteminin ərintilərinin sintezi və fiziki-kimyəvi tədqiqi. // Bakı Dövlət Universitetinin 90-illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransının materialları. Bakı. 2009. s.250.
10. Əliyev İ.İ., Musayeva R.L., Yaqubov N.I., Sadıqov F.M. Se-CaIn₂Se₄ sistemində faza tarazlığı. // Kimya Problemləri jurnalı. 2009. № 1. s.106-109.
11. Алиев И.И., Мусаева Р.Л., Ягубов Н.И., Садыгов Ф.М., Исмаилов Ф.И. Характер взаимодействия в системе InSe-CaSe. // Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. № 8. С.1398-1400.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Se-CaIn₄Se₇

Р.Л.Мусаева, И.И.Алиев, Ф.И.Исмаилов, А.А.Алиев

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности) изучен характер взаимодействия компонентов в системе Se-CaIn₄Se₇ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез Se-CaIn₄Se₇ является частично квазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Se. При комнатной температуре на основе CaIn₄Se₇ и Se твердые растворы практически не обнаружены.

Ключевые слова: квазибинарное сечение, эвтектика, диаграмма состояния

PHASE DIAGRAM OF Se-CaIn₄Se₇ SYSTEM

R.L.Musaeva, İ.İ.Aliyev, F.I.Ismailov, A.A.Aliyev

The Se-CaIn₄Se₇ system has been studied using methods of differential thermal analysis, X-ray diffraction, micro structural analysis, density measurements and its phase diagram has been constructed. It has been established that the section Se-CaIn₄Se₇ is a quasibinary section of the ternary system Ca-In-Se. At room temperature, on the basis of CaIn₂Se₄ and Se no solid solution has been found.

Keywords: quasibinary section, eutectic, phase diagram

Redaksiyaya daxil olub 04.06.2011