

UOT 546.19.23+712.19.23

AsSe –MnAs₂Se₄ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI VƏ ŞÜŞƏMƏLƏGƏLMƏ**İ.İ.Əliyev, Ş.Ə.Həsənquliyeva, ¹T.M.İlyash, S.A.Mehdiyeva***Azərbaycan Milli EA-nın akad.M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi kimya institutu**AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 113; email-aliyevimir@rambler.ru*¹*Bakı Dövlət universiteti**AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç, 23; e-mail: info@bsu.az*

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, MCA, RFA), eləcə də mikrobərəkliyin və sıxlığın təyini vasitəsilə AsSe –MnAs₂Se₄ sistemində qarşılıqlı təsir tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, AsSe–MnAs₂Se₄ sistemi As-Mn-Se kvaziüçlü sistemin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. AsSe və MnAs₂Se₄ birləşmələrinin birgə kristallaşması ikili evtektikada başa çatır, tərkibi 30 mol % MnAs₂Se₄, temperaturu 285°C-dir. Sistemdə otaq temperaturunda AsSe birləşməsi əsasında 2 mol %, MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında isə 10 mol % AsSe həllolma aşkar edilmişdir. AsSe –MnAs₂Se₄ sistemində AsSe əsasında şüşə sahəsi müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: kvazibinar, evtektika, konqruyent, şüşəmələgəlmə, sinqoniyə.

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, arsen və manqan xalkogenidlərindən ibarət üçlü sistemlər kifayət qədər öyrənilməmişdir. Manqan xalkogenidləri əsasında alınmış yeni fazalar və bərk məhlullar maqnit və termoelektrik xassələrə malik yarımkeçirici materiallar kimi məlumdur və bu sahədə tədqiqatlar aparılmışdır [1-5]. Arsen xalkogenidləri əsasında alınan şüşəvarı fazalar və mürəkkəb tərkibli ərintilər fotohəssas materiallar kimi rəngli televiziyada, yaddaş mərkəzlərində və signal ötürücü elektron borularında müvəffəqiyyətlə istifadə edirlər [6-8]. Bizim tərəfimizdən As-Mn-Se üçlü sisteminin bir sıra daxili kəsikləri tədqiq edilmişdir [9,10]. AsSe –MnAs₂Se₄ sistemi indiyədək tədqiq edilməmişdir.

İşin məqsədi AsSe–MnAs₂Se₄ sistemində faza tarazlığını öyrənməklə, yeni yarımkeçirici fazaları, bərk məhlul sahələrini və şüşəmələgəlmə sahəsini müəyyən etməkdən ibarətdir.

AsSe–MnAs₂Se₄ sisteminin ilkin komponentlərinin aşağıdakı xarakteristikaları vardır: AsSe 315°C-də konqruyent əriyən şüşəvarı birləşmədir. Onun yumşalma temperaturu (T_g) 160°C-dir. AsSe birləşməsi monoklin sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a=6.69$; $b=13.86$; $c=10.00$ Å; $\beta=113.2^\circ$; $Z=4$; fəza qrupu P2₁/c, $\rho=5.30$ q/sm³, mikrobərəkliyi 1060 MPa-dır [11].

MnAs₂Se₄ birləşməsi 425°C-də konqruyent olaraq əriyir və heksaqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri $a=8.72$; $c=6.90$ Å; $Z=3$; $\rho_{\text{pikn.}}=4.85$; $\rho_{\text{rentg.}}=4.94$ q/sm³ [1].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

AsSe–MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərini sintez etmək üçün əvvəlcə ilkin komponentlər sintez edilmiş, sonra isə sistemin ərintiləri ampula metodu ilə AsSe və MnAs₂Se₄ birləşmələrini vakuumda birgə əritməklə birbaşa sintez edilmişdir. Sintez əvvəlcə 500-800°C temperatur intervalında aparılmış, sonra isə temperatur 400°C-ə çatdırılmış və həmin temperaturda 2 gün saxlanılmışdır.

AsSe–MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərinin fiziki-kimyəvi tədqiqi həm şüşə, həm də kristallaşdırılmış halda aparılmışdır. Ərintilərin tədqiqi zamanı diferensial-termiki (DTA), mikroquruluş (MQA), rentgenfaza (RFA) analiz metodlarından, eləcə də mikrobərəkliyin ölçülməsi və sıxlığın təyini üsullarından istifadə edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz alçaqtezlikli NTR-73 markalı Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür, qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur.

Ərintilərin rentgenfaza analizi D2 PHASER difraktometrində aparılmışdır. Şüalandırıcı olaraq CuK_α-dan və Ni süzgəcdən istifadə edilmişdir.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Nümunələrin tərkibində fazaların sərhədini aşkar etmək üçün aşılavıcı kimi NaOH+C₂H₅OH=1:2 və 1 N HNO₃ məhlulları götürülmüşdür.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Sıxlıq piknometrik üsulla təyin edilmiş, doldurucu məhlul olaraq toluol götürülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

AsSe-MnAs₂Se₄ sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında olub, qara rəngli maddələrdir. AsSe-lə zəngin olan nümunələr adi soyudulma şəraitində şüşə halında alınır. Sistemin ərintiləri suya, havanın oksigeninə və üzvi həlledicilərə qası davamlıdır. AsSe birləşməsi ilə zəngin olan ərintilər zəif turşularda həll olurlar, onlar qüvvətli turşularda (HNO₃, H₂SO₄) və qələvilərdə yaxşı həll olurlar. MnAs₂Se₄ birləşməsi ilə zəngin olan ərintilər isə mineral turşularda yaxşı həll olurlar.

AsSe-MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərini homogenləşdirmək və kristallaşdırmaq üçün onlar kristallaşdırma temperaturunda (160°C) 300 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

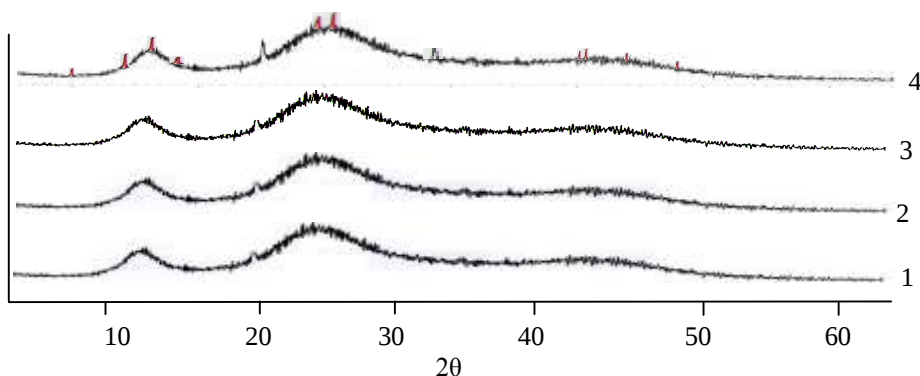
AsSe birləşməsi ilə zəngin olan ərintilər şüşə halında alındıqları üçün fiziki-kimyəvi analiz həm şüşə, həm də kristallaşdırıldıqdan sonra aparılmışdır.

Diferensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, sistemin ərintilərinin şüşə halında termoqramlarında ərimə temperaturundan

başqa 160-170°C temperatur arasında yumşalma (Tg) temperaturu mövcuddur.

Nümunələr kristallaşdırdıqdan sonra onların termoqramlarında yumşalma temperaturu müşahidə edilməmiş, əvəzində solidusa və likvidusa uyğun olan endotermik effektlər müşahidə edilmişdir (cədv.1, 2). Ərintilərin termoqramlarında alınan temperatur effektləri dönər deyildir.

AsSe-MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərinin mikroquruluş analizi göstərir ki, şüşə halında ərintiləri təşkil edən fazalar tutqun olub, bərfazalı şəkildə görünür, fazalar və bərk məhlul sahələrini aşkar etmək çətin olur. Nümunələr kristallaşdırdıqdan sonra onların tərkibində olan fazalar daha aydın görünür. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin ərintiləri bir və iki fazalıdır. Bu isə onu göstərir ki, AsSe-MnAs₂Se₄ sistemi kvazibinardır. 0-40 mol % MnAs₂Se₄ qatılıq intervalında olan ərintilərin rentgenfaza analizi göstərir ki, ərintilərin rentgenoqramlarında çox zəif difraksiya maksimumları müşahidə olunur (şək.1).



Şək.1. AsSe –MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərinin şüşə halında difraktoqramları.
1- 5; 2- 10; 3- 15; 4- 20 mol % MnAs₂Se₄.

Cədvəl 1. AsSe–MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA nəticələri, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçmələrinin nəticələri (termiki emaldan əvvəl, şüşə halında)

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
AsSe	MnAs ₂ Se ₄			I α	II β
				P=0.15 H	
100	0.0	160, 315	5.30	1060	-
97	3.0	160, 300, 315	5.29	1100	-
95	5.0	160, 285, 310	5.29	1150	-
93	7,0	160, 285, 310	5.27	1150	-
90	10	160, 285, 300	5.27	1150	-
85	15	170, 285,195	5.26	1160	-
80	20	170, 285	5.25	1160	-
75	25	170, 285, 310	5.23	1160	1590
70	30	170, 285, 325	5.22	1160	1600
60	40	285, 350	5.18	-	1600
50	50	285, 370	5.12	-	1600
40	60	285, 380	5.09	-	1600
30	30	285, 390	5.02	-	1600
20	80	285, 400	4.95	-	1600
10	90	340, 415	4.90	-	1590
5.0	95	375, 420	4.88	-	1570
0.0	100	425	4.85	-	1500

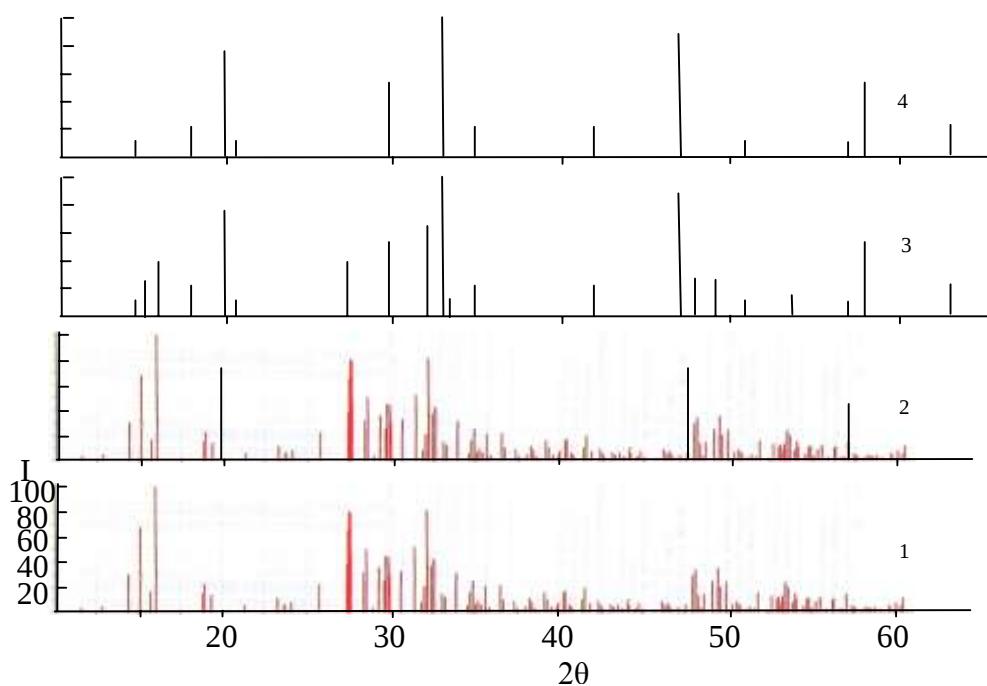
Kristallaşdırıldıqdan sonra həmin qatılıq intervalında olan ərintilərin difraktoqramlarında kifayət qədər böyük difraksiya maksimumları müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, termiki emaldan sonra şüşə halında olan ərintilər tam kristallaşmışdır. Kristal halında olan ərintilərin ştrixdiqramları şəkl.2-də verilmişdir. Cədvəl 1-də şüşə halında olan ərintilərin termiki effektləri, sıxlıqları və mikrobərklikləri verilmişdir.

Ərintilərin mikrobərkliyinin ölçülməsi zamanı mikrobərkliyin iki müxtəlif qiyməti alınmışdır. Onlardan biri AsSe birləşməsi əsasında alınmış α -bərk məhlulun, digəri isə MnAs₂Se₄ əsasında alınmış β -bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur. Adi soyudulma şəraitində AsSe əsasında 20 mol %, buzlu suda birbaşa soyudulduqda isə 45 mol % MnAs₂Se₄ şüşə sahəsi əmələ gəlmişdir. 0-50 mol % qatılıq intervalında olan ərintilərin mikrobərklikləri və sıxlıqları şüşə və kristal halında tədqiq edilmişdir.

AsSe əsasında alınmış şüşə halında olan ərintilərin mikrobərkliyi 1060-1150 MPa

qiymətləri arasında, sıxlığın qiyməti isə 5.22-5.30 q/sm³ arasında dəyişir. MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında β -bərk məhlulun mikrobərkliyi 1500-1570 MPa, sıxlıqları isə 4.85-4.97 q/sm³ qiymətləri arasında dəyişir (cədv.1).

Nümunələr kristallaşdırıldıqdan sonra AsSe əsasında alınmış ərintilərinin mikrobərkliyi 780-850 MPa, sıxlıqları isə 5.27-5.48 q/sm³-a uyğundur. MnAs₂Se₄ əsasında β -bərk məhluluna uyğun olan ərintilərinin mikrobərkliyi (1500-1570) MPa, sıxlıqları isə (4.85-4.97) q/sm³ qiymətləri arasında dəyişir. Cədvəl 1 və 2-dən göründüyü kimi, şüşə halında olan ərintilərin mikrobərkliyi, kristallaşmış halında olan ərintilərin mikrobərkliyindən çox olur, sıxlıqları əksinə şüşə halında, kristal halına nisbətən az olur. Bu nəticələr ədəbiyyat məlumatları ilə tamamilə üst-üstə düşür. MnAs₂Se₄ birləşməsi üçün mikrobərkliyin və sıxlığın qiymətləri demək olar ki, dəyişməz qalır.

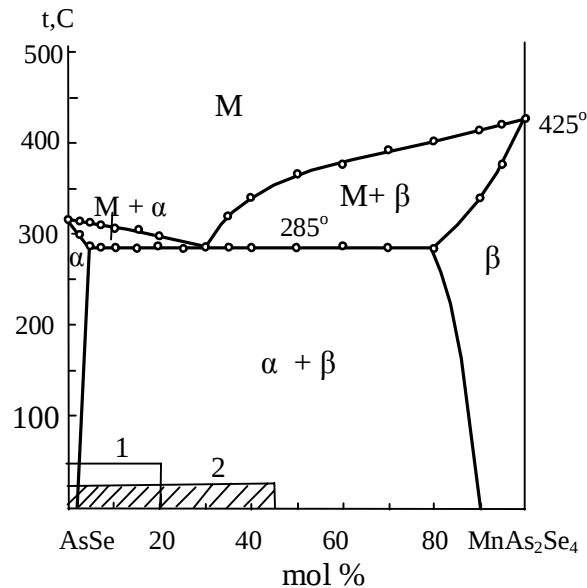


Şəkl.2. AsSe –MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərinin kristal halında difraktoqramları.
1- AsSe; 2 -30; 3 - 70; 4-100 mol % MnAs₂Se₄.

Cədvəl 2. AsSe–MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA nəticələri, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçmələrinin nəticələri (termiki emaldan sonra, kristal halında)

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
AsSe	MnAs ₂ Se ₄			I α	II β
				P=0.15 H	
100	0.0	315	5,48	780	-
97	3.0	300, 315	5,45	790	-
95	5.0	285,310	5,42	800	-
93	7,0	285,310	5,40	820	-
90	10	285,300	5,38	850	-
85	15	285,195	5,34	850	-
80	20	285	5,33	850	-
75	25	285,310	5,30	-	-
70	30	285,325	5,27	Evtek.	Evtek.
60	40	285,350	5,25	-	-
50	50	285,370	5,20	-	1570
40	60	285,380	5,13	-	1570
30	30	285,390	5,06	-	1570
20	80	285,400	4,97	-	1570
10	90	340,415	4,93	-	1560
5,0	95	375,420	4,90	-	1550
0,0	100	425	4,85	-	1500

Nəhayət, kompleks fiziki-kimyəvi AsSe–MnAs₂Se₄ sisteminin hal diaqramı metodların tədqiqatlarının nəticələrinə əsasən qurulmuşdur (şək .3).



Şək. 3. AsSe –MnAs₂Se₄ sisteminin faza diaqramı.

Şüşə sahəsi: 1-adi soyudulma, 2-buzlu suda birbaşa soyudulma.

Şək. 3-dən göründüyü kimi AsSe–MnAs₂Se₄ sistemi kvazibinar olub, evtektik tiplidir. Sistemdə ilkin komponentlər əsasında məhdud miqdarda bərk məhlul sahələri müəyyən edilmişdir. AsSe–MnAs₂Se₄ sistemində MnAs₂Se₄ əsasında bərk məhlul sahələrini dəqiqləşdirmək üçün əlavə olaraq kiçik faizlərdə (3, 5, 7, 10 və 15 mol %) nümunələr sintez edilmiş və homogenləşdirildikdən sonra mikroquruluşu öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında 10 mol % AsSe bərk məhlul sahəsi alındığı halda, AsSe əsasında 2 mol % MnAs₂Se₄ bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir.

Sistemdə AsSe və MnAs₂Se₄ birləşmələri öz aralarında ikili evtektika əmələ gətirir. Evtektikanın tərkibi 30 mol %

MnAs₂Se₄, əriməsi 285°C-dir. 0-30 mol % MnAs₂Se₄ qatılıq intervalında maye fazadan AsSe əsasında alınmış α-bərk məhlulun ilkin kristallarının ayrılması baş verir. Bu sahədə likvidus əyrisindən aşağıda (M+α) fazası mövcuddur. Sistemin 30-100 mol % MnAs₂Se₄ qatılıq intervalında likvidus əyrisi üzrə MnAs₂Se₄ əsasında alınmış β-bərk məhlulun kristalları çökməyə başlayır. Likvidus əyrisindən aşağıda maye (M+β) ibarət ikifazlı sahə mövcuddur.

Solidus xəttindən aşağıda 0-2 və 90-100 mol % MnAs₂Se₄ qatılıq intervalında α və β-fazadan ibarət birləşməli ərintilər kristallaşırlar. 2-90 mol % MnAs₂Se₄ intervalda isə (α+β)-dan ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşırlar.

ƏDƏBİYYAT

1. Рустамов П.Г., Сафаров М.Г., Алиев И.И., Ильясов Т.М. Исследование химического взаимодействия в системе As₂Se₃-MnSe. // Журн. неорган. химии.1978.т.23. № 1.с.151-155.

- Рустамов П.Г., Сафаров М.Г., Алиев И.И., Илуасов Т.М. Исследование химического взаимодействия в системе As₂Se₃-MnSe. // Журн. неорган. химии.1978. т.23. № 1.с.151-155.

2. Рустамов П.Г., Зулфугарлы Д.И., Ильясов Т.М. и др. Исследование взаимодействия в системе As₂Te₃ – MnTe. // Азерб.хим. журн. 1978. № 4. с.100-104.
Рустамов П.Г., Зулфугарлы Д.И., Илуасов Т.М. и др. Исследование взаимодействиу в системе As₂Te₃ – MnTe. // Азерб.хим. журн. 1978. № 4. с.100-104.
3. Бабаева П.К., Рустамов П.Г. Взаимодействие в тройной системе Mn-Te-In по разрезам In₂Te₃–MnTe и InTe-Mn . // Азерб.хим. журн. 1983. № 2. с.124-127.
Бабаева П.К., Рустамов П.Г. Взаимодействие в тройной системе Mn-Te-In по разрезам In₂Te₃–MnTe и InTe-Mn . // Азерб. хим. журн. 1983. № 2. с.124-127.
4. Аждарова Д.С. Полупроводники на основе халькогенидов марганца. Баку. Издательство Чашыоглы. 2001. 91 с.
Аждарова Д.С. Полупроводники на основе халкогенидов марганса. Баку. Издательство Chashыоглы. 2001. 91 с.
5. Алиев И.И., Ильяслы Т.М., Гасангулиева Ш.А., Велиев Дж.А. Фазовые равновесия и стеклообразование в системе AsSe-MnSe . //Неорган.материалы. 2011. т.47. № 7. с.784-787.
Алиев И.И., Илуаслы Т.М., Гасангулиева Ш.А., Велиев Дж.А. Фазовые равновесиуа и стеклообразование в системе AsSe-MnSe . //Неорган. материалы. 2011. т.47. № 7. с.784-787.
6. Коломиец Б.Т., Любин В.М. Некоторые особенности фотоэффекта в аморфных слоях трехселенистого мышьяка. // Докл.АН СССР.1959.Т.129. №4. с.789-792.
Коломиец Б.Т., Любин В.М. Некоторые особенности фотоэффекта в аморфныхt слоуakh трекхселенистого мышьяка. // Докл. АН СССР. 1959. Т.129. №4. с.789-792.
7. Любин В.М., Коломиец Б.Т. Электрические и фотоэлектрические свойства слоев селенида мышьяка. // ФТТ. 1962. Т.4. №2. с.401-406.
Лубин В.М., Коломиец Б.Т. Електрические и фотоэлектрические свойства слоев селенида мышьяка. // ФТТ. 1962. Т.4. №2. с.401-406.
8. Бабаев А.А., Мурадов Р., Султанов С.Б., Асхабов А.М. Влияние условий получения на оптические и фотолюминесцентные свойства стеклообразного As₂S₃. // Неорган. материалы. 2008. №11. т.44. с.1187-1201. Бабаев А.А., Мурадов Р., Султанов С.Б., Асхабов А.М. Влиуание условий полушениуа на оптические и фотолуиминесентные свойства стеклообразного As₂S₃. // Неорган. материалы. 2008. №11. т.44. с.1187-1201.
9. Əliyev İ.İ., İlyaslı T.M., Həsənquliyeva Ş.Ə., Əliyev F.H. AsSe-Mn sistemində qarşılıqlı təsirin xarakteri və şüşəmələgəlmə //Kimya Problemləri jurnalı. 2011.№ 1.s.165-168.
Aliyev İ.İ., İlyaslı T.M., Hasanquliyeva Sh.A., Aliyev F.H. AsSe-Mn sistemində qarshılıqlı tesirin kharakteri ve shusheemelegelme. //Kimya Problemleri jurnalı. 2011. № 1. s.165-168.
10. Əliyev İ.İ., Həsənquliyeva Ş.Ə., İlyaslı T.M. MnAs₂Se₄ – MnSe₂ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri //Kimya problemləri jurnalı. 2012. № 3.s.276-279.
Aliyev İ.İ., Hasanquliyeva Sh.A., İlyaslı T.M. MnAs₂Se₄ – MnSe₂ sistemində kimyavi qarshılıqlı tesirin kharakteri. //Kimya problemleri jurnalı. 2012. № 3.s.276-279.
11. Smail E.J., Sheldrick G.M. Tetra-arsenic tetraselenide . // Acta crystallogr. B. 1973. vol. 29. N 9. p. 2014-2016.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ
AsSe –MnAs₂Se₄**

И.И.Алиев, Ш.А.Гасангулиева, Т.М.Ильяслы, С.А.Мехтиева

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также определением плотности и измерением микротвердости) исследован характер химического взаимодействия и построена диаграмма состояния системы AsSe-MnAs₂Se₄. Установлено, что разрез AsSe-MnAs₂Se₄ является квазибинарным сечением тройной системы Mn-As-Se. Совместная кристаллизация AsSe и MnAs₂Se₄ заканчивается в двойной эвтектике, состав которой отвечает 30 мол. % MnAs₂Se₄ и плавится при 285°С. В системе при комнатной температуре растворимость на основе AsSe доходит до 2 мол.% MnAs₂Se₄, а на основе MnAs₂Se₄ – до 10 мол. %. AsSe. При обычных условиях сплавы на основе AsSe получают в стеклообразном виде.

Ключевые слова: квазибинарное сечение, эвтектика, конгруэнтное плавление, стеклообразование, сингония.

**PHASE EQUILIBRIUMS AND GLASS FORMATION
IN THE As Se- MnAs₂Se₄ SYSTEM**

I.I.Aliyev, Sh.A.Hasanquliyeva, T.M.Ilyasly, S.A.Mehdiyeva

Using differential-thermal analysis (DTA, RFA, MCA, as well as estimation of density and measurement of microhardness), the nature of chemical interaction has been studied and a phase diagram AsSe-MnAs₂Se₄ built. It revealed that the cut AsSe MnAs₂Se₄ is a quasi-binary section of the ternary system As-Mn-Se. Joint crystallization of AsSe and MnAs₂Se₄ ends with double eutectics whose composition corresponds to 30 mol % MnAs₂Se₄ and melts at 285°C. At room temperature, the As Se based solid solution extends to 2 mol % MnAs₂Se₄, and on the basis of MnAs₂Se₄ the solubility extends to 10 mol % As Se. Under conventional conditions AsSe-based alloys are produced in glass-shaped form.

Keywords: quasi-binary, eutectic, congruently, glass-formation, singony.

Redaksiyaya daxil olub 12.03.2014.