

UOT 546.33.682+33.23

Ca₃In-CaSe SİSTEMİNİN FİZİKİ –KİMYƏVİ TƏDQIQI**İ.İ.Əliyev¹, N.İ.Yaqubov², N.A.Məmmədova¹**¹*Azərbaycan Milli EA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; e-mail aliyevimir@rambler.ru*²*Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az*

Diferensial-termiki (DTA), rentgenoqrafik (RFA), mikroquruluş (MQA), eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi vasitəsilə Ca₃In –CaSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Ca₃In –CaSe kəsiyi Ca-In-Se üçlü sistemin kvazibinar kəsiyidir. Kəsinin hal diaqramı evtektik tiplidir, tərkibi 15 mol % CaSe, temperaturu 700°C-dir. Sistemdə otaq temperaturunda Ca₃In əsasında 3,5 mol % CaSe həll olduğu halda, CaSe əsasında isə bərk məhlul sahəsi ~ 2 mol % Ca₃In təşkil edir.

Açar sözlər: *konqruent, kvazibinar, evtektika, mikrobərklik, solidus, likvidus.*

Məlumdur ki, kalsium xalkogenidləri ilə III qrup elementlərinin xalkogenidləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı alınan üçlü birləşmələr luminescent xassələrə malik materiallar kimi lüminoforlarda istifadə olunurlar [1-4]. İndium xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış yeni fazalar və bərk məhlullar elektron texnikasının müxtəlif sahələrində istifadə olunurlar. Kalsium xalkogenidləri əsasında alınmış üçlü birləşmələr yüksək müqavimətli ftohəssas yarımkeçiricilərdir [5].

Bu komponentlər əsasında alınmış mürəkkəb tərkibli materiallar da çox güman ki, kompleks fiziki və kimyəvi xassələrə malik yarımkeçiricilər ola bilər. Bizim tərəfimizdən Ca-In-Se üçlü sistemin bir sıra daxili kəsikləri

tədqiq edilmişdir [6-10]. Lakin Ca-In-Se üçlü sistemin daxili kəsiyi olan Ca₃In –CaSe tədqiq edilməmişdir.

Hazırkı işin məqsədi Ca₃In –CaSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsiri öyrənməklə, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən ibarətdir.

Ca₃In birləşməsi 765°C-də konqruent əriyir və kubik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs sabiti: $a = 7.86$; sıxlığı $\rho = 3.15 \text{ q/sm}^3$ [11].

CaSe birləşməsi 1470°C-də konqruent əriyir və üzdə mərkəzləşmiş kubik qəfəs tipində kristallaşır, qəfəs parametri: $a = 5.908 \text{ Å}$; fəza qrupu Fm3m, sıxlığı $\rho = 4.33 \text{ q/sm}^3$ -dir [12].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Ca₃In-CaSe sisteminin ərintilərinin sintezi Ca₃In və CaSe komponentlərinin 0.133 Pa təzyiqinə kimi havası sorulmuş kvarts ampulada birgə əritməklə aparılmışdır. Ca₃In və CaSe birləşmələri elementlərdən sintez edilən zaman Ca elementi Se və indiumla güclü reaksiyaya daxil olduğu üçün kvarts 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. Sonra sintez temperaturu 300°C-ə çatdırılmış və yenə də 2

gün həmin temperaturda silkələnməklə aparılmışdır. Bu zaman alınan kütlə ovuntu halına çevrilmiş şəkildə olur. Sonra sintez 1000-1100°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 120 saat müddətində homogenləşdirilmişdir. CaSe birləşməsinin alındığına tam əmin olduğdan sonra Ca₃In-CaSe sisteminin ərintiləri sintez edilmişdir.

Ərintilər homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA,

MQA , sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin DTA analizi alçaqtezlikli NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır. Termocüt kimi xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur.

Ərintilərin rentgenoqrafik analizi D-2 PHASER markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman CuK_α şüalanmadan və

Ni- süzgəcdən istifadə edilmişdir.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir. Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aydınlaşdırıcı olaraq K₂Cr₂O₇ məhlulu götürülmüşdür.

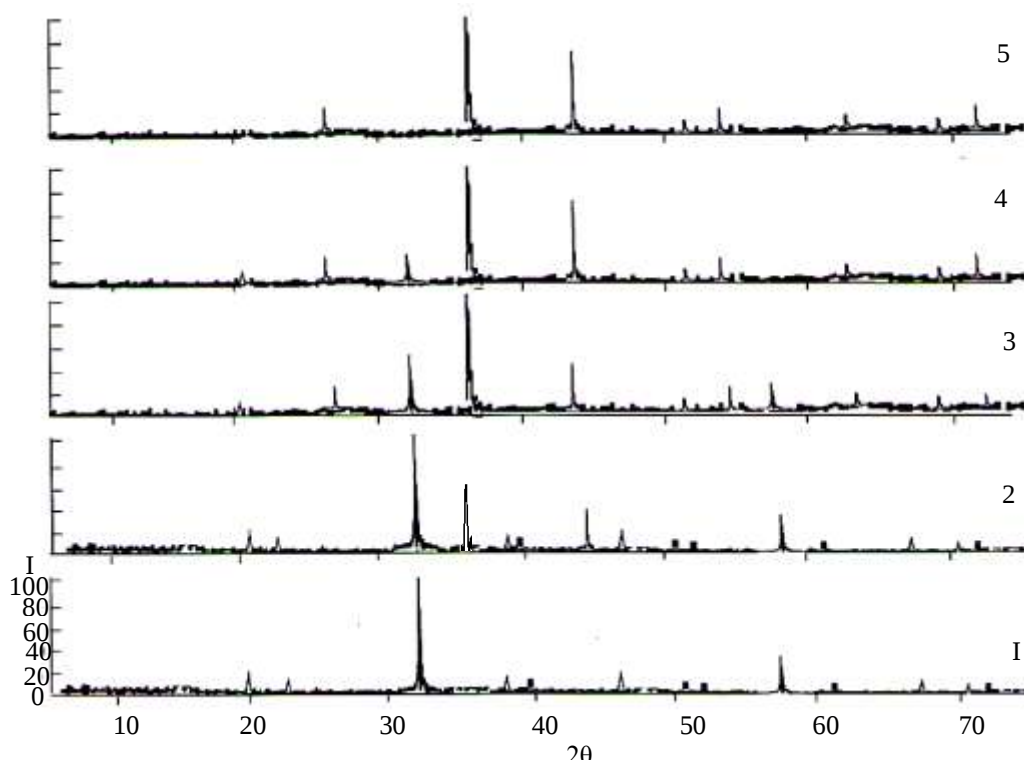
Mikrobərklik PMT-3 markalı mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Ca₃In-CaSe sisteminin 0-30 mol % CaSe qatılıq intervalında olan ərintiləri kompakt kütlə halında olub, tünd-boz rəngli maddələrdir. Sistemin qalan ərintiləri qara rəngli ovuntu şəklindədir. Sistemin ərintiləri havaya və suya qarşı davamlı deyildir. Onlar suda tədricən hidrolizə uğrayırlar. Bütün ərintilər qüvvətli mineral turşularda (HNO₃, H₂SO₄) çox güclü həll olurlar. Nümunələrin homogenləşdirilməsi başa çatdırıldıqdan sonra

sistemin ərintiləri fiziki-kimyəvi analizi metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial termiki analizin nəticəsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, Ca₃In-CaSe sisteminin ərintilərinin termoqramlarında iki endotermik effekt müşahidə edilir, onlardan biri solidusa digəri isə likvidusa aiddir. Sistemin 70-100 mol % CaSe intervalında olan ərintiləri ərimədikləri üçün termoqramında yuxarı effektlər tutulmamışdır.



Şəkl. 1. Ca₃In- CaSe sisteminin ərintilərinin difraktoqramları.

1- Ca₃In, 2- 20, 3- 50, 4- 80, 5-100 mol % CaSe.

$\text{Ca}_3\text{In-CaSe}$ sisteminin ərintilərinin mikroquruluş analizi göstərir ki, 0-3,5 mol % CaSe tərkibli ərintilər bərfazalıdırlar. CaSe birləşməsi əsasında bərk məhlul sahəsini dəqiqləşdirmək praktiki cəhətdən çətin olduğu üçün onun sahəsinin ~2 mol % Ca_3In verilmiş və qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Sistemin 3,5-98 mol % CaSe intervalında olan ərintilərin hamısı ikifazalıdırlar. Mikroquruluş və diferensial-termiki analizin nəticələrini təsdiq etmək üçün ərintilərin rentgenfaza analizi aparılmışdır.

Sistemin 20, 50 və 80 mol % CaSe tərkibli nümunələrinin rentgenoqramları çıxarılmış və ilkin maddələrin rentgenoqramları ilə müqayisə edilmişdir (şək.1).

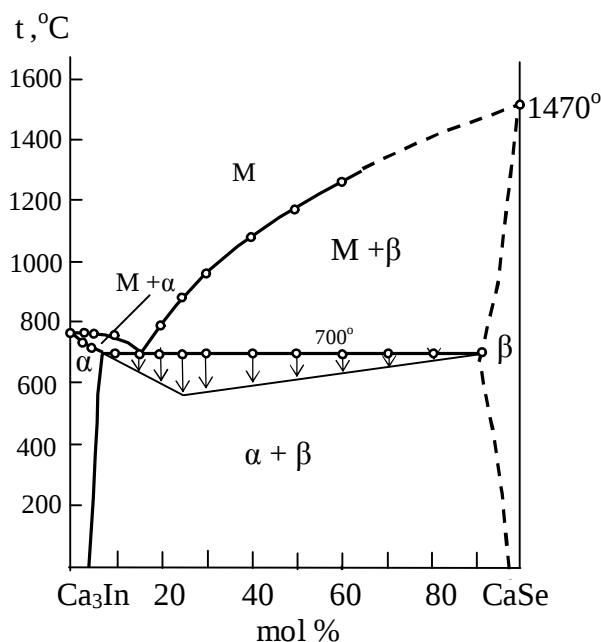
Nəticədə müəyyən edilmişdir ki, nümunələrin difraktoqramları ilkin maddələrin difraksiya xətlərindən təşkil olunmuşdur, yəni onlar ikifazalıdırlar.

$\text{Ca}_3\text{In-CaSe}$ sistemində mikrobərkliyin iki növ qiyməti alınmışdır. Sistemin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, mikrobərkliyin (1380-1450) MPa qiymətləri Ca_3In əsasında əmələ gəlmiş α – bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur. Mikrobərkliyin digər (1380-1450) MPa qiyməti CaSe əsasında β -bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur.

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən $\text{Ca}_3\text{In-CaSe}$ sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək. 2).

Cədvəl. $\text{Ca}_3\text{In-CaSe}$ sisteminin ərintilərinin DTA nəticələri, mikrobərkliyin və sıxlığın tərkibdən asılılığı

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
Ca ₃ In	CaSe			α	β
				P=0.15 H	
100	0.0	765	3.20	1380	–
97	3.0	735,765	3.25	1430	–
95	5.0	720, 760	3.30	1450	–
90	10	700, 755	3.35	1450	–
85	15	700	3.40	Evtek.	Evtek.
80	20	700,800	3.45	–	–
75	25	700, 895	3.50	–	–
70	30	700,985	3.62	–	1275
60	40	700, 1100	3.71	–	1275
50	50	700,1210	3.80	–	1275
40	60	700, 1275	3.90	–	1275
30	70	700	4.05	–	1265
20	80	700	4.15	–	1270
10	90	700	4.30	–	1270
0,0	100	1470	4.33	–	1250



Şəkl. 2. Ca₃In - CaSe sisteminin faza diaqramı.

Faza diaqramından göründüyü kimi Ca₃In-CaSe sistemi kvazibinar olub, sadə evtektik tiplidir. Sistemin likvidusu Ca₃In əsasında əmələ gələn α –bərk məhlulun və CaSe əsasında əmələ gələn β - bərk məhlulun ilkin kristallaşma ayrılırları ilə əhatə olunmuşdur.

Sistemdə α və β fazaların birgə kristallaşması ikili evtektikada başa çatır. Evtektikanın yeri Tamman üçbucağının

qurulması yolu ilə müəyyən edilmiş, tərkibi 15 mol % CaSe, əriməsi isə 700°C-dir. Solidus xəttindən aşağıda 0-3,5 mol % CaSe qatılıq intervalında olan ərintilər birfazalıdırlar. 3,5-98 mol % CaSe intervalında olan ərintilər ikifazalıdır. Bu sahədə solidus xəttindən aşağıda (α+ β)–dan ibarət ikifazalı ərintilər kristallaşırlar. 98-100 CaSe mol % sahəndə olan ərintilər isə birfazalıdırlar (β).

ƏDƏBİYYAT

1. Физика и химия соединений А^{IV}В^V (Пер. с англ. Под ред. Медведева С.А.). М.: Мир.1970. 624 с.
2. Georgobiani A.N., Tagiev B.C., İzzatov B.M., Jabbarov R.B. The photo luminescence of CaGa₂S₄ and doped whiz Rare-Earth elements. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. p. 849-852.
3. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Мусаева Н.Н., Касимов У.Ф. Фотолюминесценция в соединениях Ca₄Ga₂S₇:Ce³⁺ и Ca₄Ga₂S₇:Pr³⁺. // Неорган. материалы. 2000.Т.36.№ 1.с.3-6.
4. Guo C., Tang Q., Huang D., Zhang C., Su Q. Influence of co-doping different rare earth ions on CaGa₂S₄ : Eu²⁺, RE³⁺ (RE= Ln) phosphors. // Journal of Physics and Chemistry of solids 2007. v.68. p.217-223.
5. Попов П.А., Федоров П.П., Гарибин Е.А. и др. Теплопроводность Ca_{1-x}Ho_xF_{2+x} оптической керамики. // Журн. Неорган.материалы.2012.Т. 48, №. 8. с.557-560
6. Алиев И.И., Мусаева Р.Л., Ягубов Н.И. и др. Характер взаимодействия в системе InSe-CaSe // Журн. Неорган. химии. 2009. Т. 54. № 8. с. 1398-1400.
7. Гулиев Т.Н., Рустамов П. Г., Ягубов Н.И. Взаимодействия в системе CaSe-In₂Se₃. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 9. с. 1447-1450.

8. Musayeva R.L., Yaqubov N.İ., Əliyev İ.İ. və b. Ca-In-Se üçlü sisteminin In-CaSe və In-CaInSe₂ kəsiklərinin tədqiqi . // Kimya Problemləri jurnalı . 2008. № 1. s.137-139.
9. Əliyev İ.İ., Musayeva R.L., Yaqubov N.İ., Sadiqov F.M. Se-CaIn₂Se₄ sistemində faza tarazlığı // Kimya Problemləri jurnalı. 2009. № 1. s.106-109.
10. Алиев И.И., Мусаева Р.Л., Ягубов Н.И. Фазовые равновесия в системе CaInSe₂-CaIn₂Se₄ // Азерб. Хим. журн. 2009.№ 1. С.60-63.
11. Bruzzone G., Ruggiero A.P. Calcium-indium binary alloy phase diagram. // J. Less-Common Met.1964. № 7. p. 368-372.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В.Зт.Т.2. Под . Ред. Н.П. Лекишева. –М.: Машиностроение. 1997.1024 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ca₃In-CaSe

И.И.Алиев, Н.И.Ягубов, Н.А.Мамедова

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности изучен характер взаимодействия в системе Ca₃In – CaSe и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Se. Диаграмма состояния системы эвтектическая, состав эвтектики 15 мол. % CaSe и температура 700°С. В системе при комнатной температуре растворимость на основе Ca₃In доходит до 3.5 мол.% CaSe, а на основе CaSe ~2 мол.% Ca₃In.

Ключевые слова: конгруэнтный, квазибинарный, эвтектика, микротвердость, солидус, ликвидус.

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF Ca₃In – CaSe SYSTEM

I.I.Aliyev, N.I.Yaqubov, N.A.Mamedova

The nature of interaction in Ca₃In – CaSe system and its phase diagram has been studied and built through the use of methods of differential-thermal analysis, X-ray diffraction, and microhardness and density measurements. It has been established that the profile is a quasibinary section of the ternary systems Ca-In-Se. The state diagram of the Ca₃In– CaSe system is of eutectic type, eutectics compound is 15 mol % CaSe to melt at 700°C. At room temperature, the Ca₃In-based solubility reaches 3,5 mol. % CaSe, and on the basis of CaSe - 2,0 mol % Ca₃In.

Keywords: congruent, quasibinary, eutectics, microhardness, liquidus, solidus.

Redaksiyaya daxil olub 17.11.2013.