

UOT.546.683' 23 +683'682'22'23'

TlSe -TlGaSSe SİSTEMİNİN HAL DİAQRAMI

A.Z.Məmmədova¹, G.Z.İbrahimova¹, M.H.Şahbazov¹, V.M.Rəhimova²¹Azərbaycan Dövlət Pedaqoji universiteti²AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu

AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr. 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə TlSe-TlGaSSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsir tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, TlSe-TlGaSSe kəsiyi Tl-Ga-S-Se dördlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. TlSe-TlGaSSe sistemində otaq temperaturunda TlSe əsasında 3.0 mol % TlGaSSe həll olur, TlGaSSe əsasında isə həllolma 4.5 mol % TlSe təşkil edir.

Açar sözlər: kvazibinar, evtektik, peritektik, bərk məhlul, konqruent, likvidus

Məlumdur ki, gallium və onun xalkogenidləri klassik yarımkəçiricilərdir və onlar əsasında alınan birləşmələr və bərk məhlullar fotohəssas materiallar olub, optik cihazların hazırlanmasında geniş istifadə olunurlar [1,2]. Tallium xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış ərintilər də fotohəssas xassəli yarımkəçirici materiallardır [3,4].

Bu nöqteyi-nəzərdən TlSe-lə, qalliumun daha mürəkkəb birləşmələri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı yeni fazaların və bərk məhlulların alınması da elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edə bilər. Ədəbiyyatda tallium və qallium xalkogenidlərinə aid çoxlu sistemlər tədqiq edilmişdir [5-8]. Bizim

tərəfimizdən Tl-Ga-S-Se dördlü sistemin bir sıra daxili kəsikləri tədqiq edilmişdir [9-11].

Hazırkı işin əsas məqsədi TlSe-TlGaSSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini öyrənməklə, onun hal diaqramını qurmaq və yeni yarımkəçirici fazaları aşkar etməkdən ibarətdir. Sistemin komponentləri haqqında aşağıdakı məlumatlar vardır: TlSe birləşməsi 330°C-də konqruent əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a=8.036$; $c=7.014$ Å, $Z=8$, fəza qrupu 14/mcm [12]. TlSe-nin sıxlığı 8.20 q/sm³, mikrobərkliyi isə 700 MPa-dır. TlGaSSe birləşməsi 770°C-də açıq maksimumla əriyir, onun sıxlığı 6.35 q/sm³, mikrobərkliyi isə 920 MPa-dır [10].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

TlSe-TlGaSSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini müəyyən etmək üçün sistemin ərintilərinin sintezi aparılmışdır. Dördlü ərintilərin sintezi stexiometrik tərkibdə götürülmüş TlSe və TlGaSSe komponentlərinin 0.1333 Pa təzyiqinə kimi havasızlaşdırılmış kvarts ampulada birgə əridilməsi ilə aparılmışdır. Sistemin ərintiləri 300°C-də 240 saat müddətində 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 rentgen difraktometrində həyata keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq CuK α elektrodundan istifadə olunmuşdur.

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

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

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

TlSe-TlGaSSe sisteminin ərintiləri kompakt halında olub, parlaq-boz rəngli maddələrdir. Onlar havanın oksigeninə, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdırlar. Bütün ərintilər qüvvətli HCl və HNO₃ turşularında yaxşı həll olurlar. Homogenləşdirilmiş nümunələrin fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiqinin nəticələri aşağıdakı kimidir.

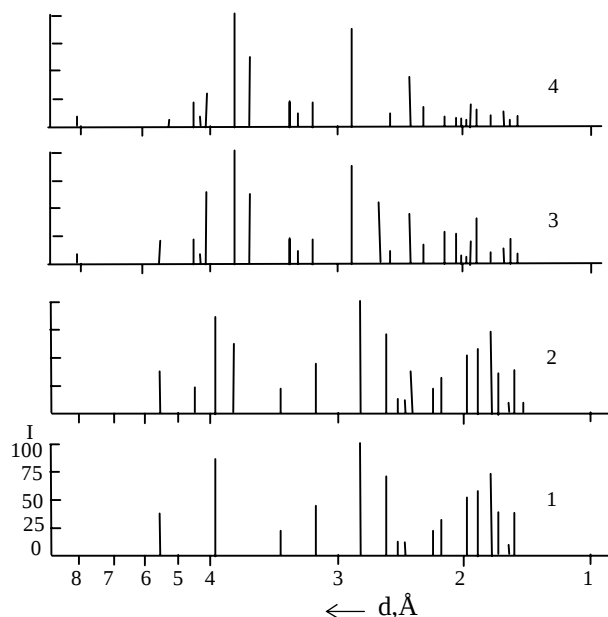
Diferensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, sistemin ərintilərinin termogramlarında iki növ termiki effektlər mövcuddur. Termogramlarda termiki qızma effektlərinin belə az olması sistemdə nisbətən sadə qarşılıqlı təsirin baş verdiyini göstərir. Termogramlarda endotermik effektlər dönərdir.

Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, ilkin komponentlər əsasında məhdud sahədə birfazlı sahələr mövcuddur, qalan ərintilər isə ikifazlıdırlar.

TlGaSSe birləşməsi əsasında əmələ gələn bərk məhlul sahəsinin sərhədini müəyyən etmək üçün 2; 4; 6; 8 və 10 mol % TlSe tərkibli ərintilər sintez edilmiş və müvafiq olaraq 100 və 200°C-də 150 saat müddətində saxlanılmaqla buzlu suda birbaşa soyudulmuş və daha sonra mikroquruluş analizi aparılmışdır. Nəticədə müəyyən edilmişdir ki, TlGaSSe birləşməsi əsasında 4.5 mol % TlSe həll olur. Sistemdə TlSe əsasında 3 mol % TlGaSSe həll olur.

Ərintilərin mikrobərkliklərinin ölçülməsi zamanı, mikrobərkliyin iki qiyməti alınmışdır.

TlSe-TlGaSSe sisteminin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi mikrobərkliyin (700-800) MPa qiyməti TlSe əsasında alınmış α -bərk məhlulun mikrobərkliyinə, (920-970) MPa qiyməti isə TlGaSSe birləşməsinin mikrobərkliyinin qiymətinə uyğundur.

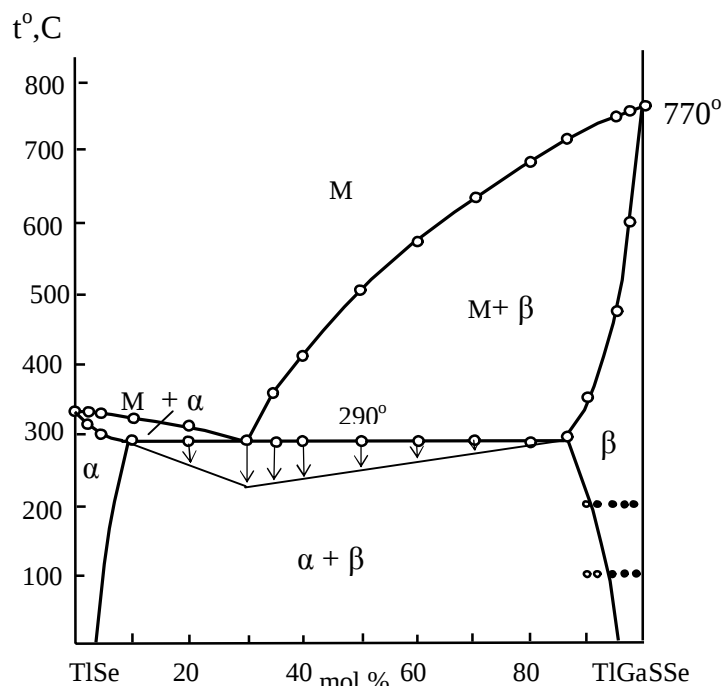


Şəkl.1. TlSe -TlGaSSe sisteminin ərintilərinin ştrixdiaqramları.
0 (1), 40 (2), 70 (3), 100 mol % TlGaSSe (4) .

Rentgenoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin rentgenoqramları ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir, bu isə

sübut edir ki, sistemin ərintiləri aşağı temperaturalarda əsasən ikifazlıdırlar (şəkl.1).

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən qurulmuş TlSe-TlGaSSe sisteminin hal diaqramı şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkl.2. TlSe -TlGaSe sisteminin hal diaqramı.

TlSe -TlGaSe sisteminin ərintilərinin tərkibi DTA, mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının ölçmələrinin nəticələri

Tərkib , mol %		Termiki qızma effektləri , °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
TlSe	TlGaSSe			I(α)	II(β)
				P=0.10 N	P=0.15 N
100	0.0	330	8.20	700	-
97	3.0	320,330	8.22	750	-
95	5.0	305,330	8.25	800	-
90	10	290,325	8.18	800	-
80	20	290,315	7.90	800 –	
70	30	290	7.64	Evtektika	Evtektika
65	35	290,360	7.47	-	-
60	40	290,420	7.25	-	960
50	50	285,510	7.02	-	960
40	60	290,575	6.92	-	960
30	70	290,640	6.74	-	970
20	80	290,665	6.62	-	970
10	90	295,720	6.55	-	970
5.0	95	475,750	6.48	-	970
3.0	97	600,760	6.40		960
0.0	100	770	6.35		920

Rentgenoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin rentgenoqramları ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışıqından ibarətdir, bu isə sübut edir ki, sistemin ərintiləri aşağı temperaturalarda əsasən ikifazalıdır (şəkl.1).

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən qurulmuş TlSe-TlGaSSe sisteminin hal diaqramı şəkil 2-də verilmişdir.

Məlum olmuşdur ki, sistemin hal diaqramı kvazibinar olub, evtektik tiplidir. Sistemdə əmələ gələn ikili evtektikanın tərkibi Tamman üçbucağının qurulması yolu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, evtektikanın tərkibi 30 mol % TlGaSSe, əriməsi isə 300°C-dir.

TlSe-TlGaSSe sisteminin likvidusu TlSe əsasında alınmış α -bərk məhlulun və TlGaSSe əsasında alınmış β -bərk məhlulun

ilkin kristallaşma əyrilərindən ibarətdir. 0-30 mol % TlGaSSe qatılıq intervalında mayedən ilkin olaraq, TlSe əsasında alınmış α -bərk məhlulun ilkin kristalları ayrılır. 30 mol % TlGaSSe qatılıq intervalında isə mayedən TlGaSSe əsasında alınmış β -bərk məhlulun ilkin kristalları ayrılır. α və β -bərk məhlulun birgə kristallaşması ikili evtektikada başa çatır.

Sistemdə solidus xəttindən aşağıda 0-3 mol %. TlGaSSe qatılıq intervalında α -bərk məhlulu kristallaşır, 3-95.5 mol %. TlGaSSe qatılıq intervalında ($\alpha + \beta$)-dan ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşırlar, 95.5-100 mol % TlGaSSe qatılıq intervalında isə β -bərk məhlulu kristallaşır.

Beləliklə, TlSe-TlGaSSe sistemində baş verən kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tam müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Бахышов А.В., Лебедев А.А., Халафов З.Д., Якобсон М.Я. Зависимость оптических и фотоэлектрических свойства от состава твердых растворов $\text{TlGaS}_x\text{Se}_{2-x}$. // ФТТ.1978. № 3. С. 580-583.
2. Медведева З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука.1968. 216 с.
3. Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. Изд. Наука. Сибирское отделение.Новосибирск. 1977. 222 с.
4. Алиев И.И., Бабанлы М.Б., Фаразалиев А.А. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlSe})_x$ ($X=0.05-0.1$) XI Международная конф. по физике и технологии тонких пленок. Ивано-Франковск. Украина 7-12 мая 2007. С.86.
5. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. // Успехи химии. 2008. т.77. № 1. С.3-21.
6. Musayeva R.L., Aliyev İ.İ., İsmayilov F.İ. və b. $(\text{InSe})_{1-x}(\text{CaSe})_x$ ($X=0.01; 0.02; 0.04$) bərk məhlulunun elektrofiziki xassələrinin tədqiqi. Akademik T.N.Şahtaxtinskiyin 85-illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının məruzələrinin tezisləri. Bakı. 27-28. oktyabr 2011. s.50.
7. Гусейнов Г.Д., Сеидов Ф.М., Пашаев А.М. и др. Исследование системы TlS-GaS. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. т. 8. № 1. С.190-193.
8. Гусейнов Г.Д., Сеидов Ф.М., Халилов Х.Я., Исмаилов М.З. О псевдобинарной системе TlSe-GaSe. // Журнал физической химии. 1972. т.46. № 3. С.803-807.
9. Мамедова А.З., Алиев И.И., Мустафаева Э.М., Новрузова Ф.А. Химическое взаимодействие в системе TlGaSSe-TlGaS₂. // Химические проблемы. 2006. № 2. С. 356-359.
10. Мамедова А.З. Фазообразования в системе TlSe-GaS. VIII Республ. научн. конф. «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение». Сб. статей. Баку. 2002. С. 138-143.
11. Məmmədova A.Z. TlS-TlGaSSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri. IX Respublika elmi konfransının materialları. "Fiziki-kimyəvi

analiz və qeyri-üzvi materialşünaslıq".
Məqalə toplusu. Bakı. 2004. s.75-80.

12. Справочник «Физико-химические
свойства полупроводниковых
веществ». М.: Наука.1979. 399 с.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ TlSe – TlGaSSe

A.З.Мамедова, Г.З.Ибрагимова, М.Г.Шахбазов, В.М.Рагимова

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности) изучен характер взаимодействия компонентов по разрезу TlSe–TlGaSSe и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез TlSe–TlGaSSe является квазибинарным сечением четверной системы Tl-Ga-S-Se. Установлено, что при комнатной температуре твердые растворы на основе TlSe доходят до 3 мол. % TlGaSSe, а на основе TlGaSSe - до 4.5 мол. % TlSe.

Ключевые слова: квазибинарное сечение, эвтектика, перитектика, твердый раствор, ликвидус

PHASE DIAGRAM OF THE TlSe – TlGaSSe SYSTEM

A.Z.Mamedova, G.Z.Ibragimova, M.H.Shahbazov, V.M.Ragimova

Using methods of physical-chemical analysis (DTA, РФА, МСА, as well as measurement of micro-solidity and definition of density) the nature of interaction of components by TlSe–TlGaSSe section and state diagram have been built. It revealed that TlSe–TlGaSSe section is a quasi-binary section of the quaternary system Tl-Ga-S-Se. It found that at room temperature, the TlSe-based solid solution reach 3 mol. % TlGaSSe, and on the TlGaSSe-based up to 4,5 mol % TlSe.

Keywords: quasibinary, eutectic, peritectic, solid solutions, congruently, liquidus

Redaksiyaya daxil olub 16.12.2011