

UOT.546.41'682' 23 +41'682'23'

CaInTe₂–CaIn₂Te₄ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

N.İ.Yaqubov

Bakı Dövlət universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç, 23; email-naqiyaqubov@rambler.ru

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə CaInTe₂-CaIn₂Te₄ sistemində faza tarazlığı tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, CaInTe₂-CaIn₂Te₄ kəsiyi Ca-In-Te üçlü sisteminin qismən qeyri-kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə otaq temperaturunda CaIn₂Te₄ əsasında 7 mol % CaInTe₂ həll olur, CaInTe₂ birləşməsi əsasında isə bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq aşkar edilməmişdir. CaInTe₂-CaIn₂Te₄ sisteminin ilkin komponenti olan CaInTe₂ birləşməsinin qəfəs parametrləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, CaInTe₂ birləşməsi rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 9.83$; $b = 8.38$; $c = 11.48$ Å; $Z=7$.

Açar sözlər: üçlü sistem, kvazibinar, evtektika, solidus, likvidus

Məlumdur ki, kalsium xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış yeni birləşmələr və bərk məhlullar optiki həssas və lüminessent xassəli materiallar olub, optik cihazlarda istifadə olunurlar [1,2]. Onlar eyni zamanda aktivator kimi digər maddələrə əlavə olunurlar. Indium xalkogenidləri də unikal fotoelektrik və termoelektrik xassələrə malikdirlər [3,4].

Hazırda kalsium elementləri daxil olan üçlü xalkogenidli birləşmələr tədqiq olunur, lakin onların fiziki –kimyəvi və fiziki xassələri kifayət qədər öyrənilməmişdir [5-8].

Kalsiumun digər metallarla əmələ gətirdiyi üçlü və daha mürəkkəb tərkibli birləşmələri fiziki-kimyəvi və fiziki xassələri böyük maraq kəsb edir. Odur ki, Ca-In-Te üçlü sisteminin daxili kəsiklərini təşkil edən üçlü

birləşmələr arasında kimyəvi qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi vacib məsələlərdən biridir.

Bizim tərəfimizdən Ca-In-Te üçlü sistemindən bir sıra kəsiklərdə qarşılıqlı təsir öyrənilmiş və onların hal diaqramları qurulmuşdur [9-11].

Hazırkı işin əsas məqsədi CaInTe₂ - CaIn₂Te₄ sistemində faza tarazlığını tədqiq etmək yolu ilə yeni fazaları və bərk məhlul ərintilərini müəyyən etməkdən ibarətdir.

CaInTe₂ birləşməsi 960°C-də inkonqruent əriyir, onun sıxlığı 5.37 q/sm³, mikrobərkliyi isə 1650 MPa-dır [9]. CaIn₂Te₄ birləşməsi isə 1125°C-də inkonqruent əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri : $a = 8.42$; $c = 7.14$ Å, $Z=2$, fəza qrupu I4/mcm -dir, sıxlığı $\rho = 5.12$ q/sm³-dur, mikrobərkliyi 1900 MPa-dır [12].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Ca-In-Te üçlü sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini aydınlaşdırmaq üçün hər 5-10%-dən bir ərintilər sintez edilmişdir. Sistemin ərintilərinin sintezi CaInTe₂ və CaIn₂Te₄ komponentlərindən ampula metodu ilə alınmışdır. Alınmış ərintilər kompakt şəklində olub, qara rəngli maddələrdir. Ərintilər homogenləşdirilmək üçün 400°C-də 300 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

CaInTe₂ və CaIn₂Te₄ komponentləri uzun müddətdə açıq havada qaldıqda tədricən ovulub, yumşalır. Bunun səbəbi odur ki, onlar açıq halında olduqda havanın nəmini tədricən özünə çəkir və çox güman ki, dəyişkənliyə uğrayır. Sistemin ərintiləri qüvvətli mineral turşularda (HCl, HNO₃) çox yaxşı həll olurlar. Homogenləşdirilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

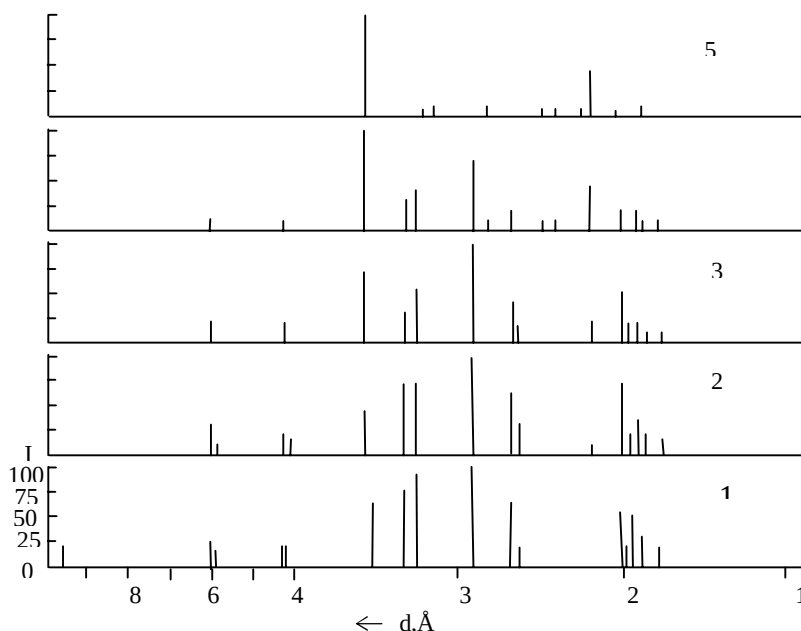
$\text{CaInTe}_2\text{-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintilərinin diferensial-termiki analizi zamanı müəyyən edilmişdir ki, termoqramlarda ikidən artıq endotermik effektlər müşahidə edilir, alınmış termiki effektlər dönərdir. Termoqramlardakı effektlərin çox olması sistemdə mürəkkəb qarşılıqlı təsirin baş verdiyini göstərir. Mikroquruluş analizinin nəticələri göstərir ki, sistemin ərintiləri bir və ikifazalıdır.

Sistemdə CaInTe_2 birləşməsi peritektik olduğundan və yuxarı temperaturda həmin birləşmənin parçalanması nəticəsində üçfazlı sahələr də mövcuddur. CaIn_2Te_4 birləşməsi əsasında kifayət qədər bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir. Həmin bərk məhlul sahəsini dəqiqləşdirmək üçün 3, 5, 7 və 8 mol % CaInTe_2 tərkibli ərintilər sintez edilmiş və onlar 200 və 400°C temperaturda 150 saat müddətində saxlanılmaqla termiki emal edilmiş və həmin temperaturlarda buzlu suya salınmaqla soyudulmuşdur. Bundan sonra 3, 5, 7 və 8 mol % CaInTe_2 tərkibli nümunələrin mikroquruluş analizi aparılmışdır. Nəticədə məlum olmuşdur ki, CaIn_2Te_4 birləşməsi əsasında otaq temperaturunda həllolma sahəsi

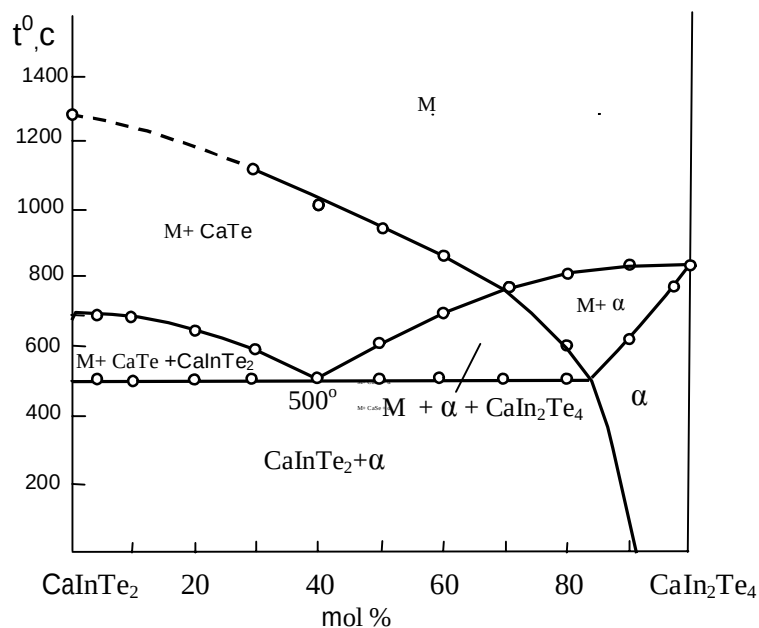
7 mol % CaInTe_2 təşkil edir. Evtektika temperaturunda isə həllolma sahəsi 15 % mol CaInTe_2 qatılıq intervalına uyğun gəlir.

Diferensial-termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq etmək məqsədilə $\text{CaInTe}_2\text{-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintilərinin rentgenfaza analizi aparılmışdır. Rentgenoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, ərintilərin difraktoqramlarında alınmış difraksiya xətləri öz intensivliklərinə və müstəvilərarası məsafələrinə görə ilkin komponentlərinkindən fərqlənirlər (şək.1). Bu o deməkdir ki, ərintilərin difraksiya xətləri ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir. Yəni $\text{CaInTe}_2\text{-CaIn}_2\text{Te}_4$ sistemi bərk halda kvazibinar xarakterə malikdir. Yuxarı temperaturda isə sistem qismən qeyri-kvazibinardır. Nəticədə aparılan analizlərin nəticələri bir-birini tamamlayır.

$\text{CaInTe}_2\text{-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin fazalarının mikrobərkliklərini ölçməklə, sistemi təşkil edən komponentlərin müqayisəsi aparılmışdır. Mikrobərkliklərin ölçülməsi nəticəsində sistemdə iki növ qiymət müəyyən edilmişdir.



Şək.1. $\text{CaInTe}_2\text{-CaIn}_2\text{Te}_4$ sisteminin ərintilərinin ştrixdiqramları.
0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4), 100 mol % CaIn_2Te_4 (5).

Şək.2. CaInTe₂ - CaIn₂Te₄ sisteminin hal diaqramı.

Cədvəl 1. CaInTe₂-CaIn₂Te₄ sisteminin ərintilərinin tərkibi, termiki effektləri, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçmələrinin nəticələri

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərklikləri, MPa	
CaInTe ₂	CaIn ₂ Te ₄			I (CaInTe ₂)	II (α)
				P=0.15 H	P=0.20 H
100	0.0	690, 1280	5.37	1650	—
95	5.0	500,695	5.32	1650	—
90	10	500,680	5.30	1650	—
80	20	500,650	5.29	1720	—
70	30	500,590,1110	5.28	1720	—
60	40	500,1040	5.27	1720	—
50	50	500,610,950	5.26	1720	1970
40	60	500,690,760	5.23	—	1980
30	70	500,760	5.20	—	1990
20	80	500,600,810	5.19	—	1990
10	90	620,840	5.17	—	1980
5.0	95	780,845	5.15	—	1960
0.0	100	850	5.12	—	1900

Mikrobərklikliyin 1650-1750 MPa qiyməti CaInTe_2 birləşməsinin mikrobərkliyinə, (1900-1990) MPa qiyməti isə CaIn_2Te_4 birləşməsi əsasında əmələ gələn α -bərk məhlulun mikrobərkliyinin qiymətinə uyğundur. Aparılan fiziki-kimyəvi analizlərin

nəticələrinə əsasən sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şəkl.2).

Sistemin likvidusu CaInTe_2 və CaIn_2Te_4 birləşməsi əsasında əmələ gələn α -bərk məhlulun öz mayesi ilə tarazlıqda olan monovariant tarazlıq əyriləri ilə həddəlanmışdır.

Cədvəl 2. CaInTe_2 birləşməsinin difraksiya xətlərinin intensivliyi, (d, hkl) və müstəvilərarası məsafələri

I	d_{α} eksp.	d_{α} hesab.	$1/d^2$ eksp.	$1/d^2$ hesab.	hkl
25	11.4807	11.4708	0.0076	0.0076	001
20	9.8250	9.8250	0.0104	0.0104	010
25	6.8940	6.7728	0.0210	0.0218	110
15	5.8460	5.7448	0.0293	0.0303	002
20	4.3022	4.2640	0.0540	0.0550	112
18	4.1907	4.1907	0.0569	0.0569	020
63	3.5147	3.5489	0.0809	0.0794	212
75	3.3003	3.2809	0.0918	0.0929	113
86	3.2666	3.2738	0.0937	0.0933	300
100	2.8800	2.8700	0.1206	0.1214	004
65	2.7143	2.7156	0.1357	0.1356	143
18	2.6398	2.6162	0.1437	0.1461	131
55	2.3500	2.3570	0.1811	0.1800	410
25	2.0187	2.0170	0.2454	0.2458	141
50	1.9582	1.9582	0.2605	0.2608	500
33	1.8828	1.8804	0.2821	0.2828	305
18	1.6170	1.6170	0.3824	0.3822	206

0-65 mol % CaIn_2Te_4 qatılıq intervalında CaInTe_2 birləşməsinin parçalanması nəticəsində bu sahədə $\text{M}+\text{CaTe}$ -dan ibarət ikifazlı sahələr mövcuddur. CaInTe_2 - CaIn_2Te_4 sisteminin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir. Rentgenoqrafik analizlərin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, CaInTe_2 birləşməsi rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 9.83$; $b = 8.38$; $c = 11.48$ Å; $Z=7$, $\rho_{\text{pik.}} = 4.95$ q/sm³, $\rho_{\text{rent.}} = 5.04$ q/sm³. Cədvəl 2-də CaInTe_2 birləşməsinin rentgenoqrafik analizlərinin nəticələri verilmişdir.

Beləliklə, CaInTe_2 - CaIn_2Te_4 sisteminə kimyəvi qarşılıqlı təsir öyrənilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Sistemin hal diaqramı qismən kvazibinar olub, evtektik tarazlıq və peritektik çevrilmələrlə müşayiət olunur. CaIn_2Te_4 birləşməsi əsasında əmələ gələn β -bərk məhlulun sahəsi 7 mol % CaInTe_2 təşkil edir. Sistemdə əmələ gələn ikili evtektikanın tərkibi 20 mol CaInTe_2 , temperaturu isə 760°C-dir. Maye və CaTe -un birgə təsiri nəticəsində solidus xəttindən aşağıda CaInTe_2 birləşməsinin kristalları ayrılır.

ƏDƏBİYYAT

1. А.с. № 14642113 СССР. 1989. Гулиев Т.Н., Рустамов П.Г., Ягубов Н.И.
2. А.с. № 425062/31-25 СССР. 1988. Ягубов Н.И., Гулиев Т.Н., Рустамов П.Г.
3. Белоцкий Д.П., Бабюк П.Ф., Демянчук Н.В. Физико-химическое исследование систем $\text{In}_2\text{B}_3^{\text{VI}}-\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ Сб.: Низкотемпературные термоэлектрические материалы. Кишинев.

1970. С.29-35.
4. Коломиец Б.Т., Рывкин С.М. Фото-электрические свойства сульфида и селенида индия. // ЖТФ. 1974.Т. № 19. С.2041-2046.
 5. Кертман А.В., Носов О.И., Андреев О.В. Реакции в системе CaS-In₂S₃. // Журн. неорган. химии. 2002.т.47. № 1.С.126-130.
 6. 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.
 7. Ягубов Н.И. Исследование взаимодействия в системе CaSe-In₂Se₃. // Тезисы докл. VII республиканской научной конференции аспирантов ВУЗ-ов Азербайджана. Баку. 1984. С.279.
 8. 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.
 9. Musayeva R.L., Əliyev İ.İ., Əliyev A.Ə., Novruzova F.Ə. InTe-CaTe sistemində faza tarazlığı. // Kimya problemləri. 2010. № 3. s.465-468.
 10. Əliyev İ.İ., Musayeva R.L., Məmmədov E.H., Novruzova F.Ə. Te-CaIn₂Te₄ Sisteminin fiziki-kimyəvi tədqiqi. // Kimya problemləri. 2010. № 4. s. 594-597.
 11. Əliyev İ.İ. Musayeva R.L. Şirinov K.L. Novruzova F.Ə. In-CaTe sisteminin fiziki-kimyəvi tədqiqi. // Kimya problemləri. 2010. № 2. s.465-468.
 12. Ягубов Н.И. Синтез и исследование физико-химических свойств халькогаллатов и халькоиндатов элементов II А подгруппы. Дисс. на соискание ученой степени к.х.н. 1990. 189 л.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ CaInTe₂–CaIn₂Te₄

Н.И.Ягубов

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и определением плотности) изучена система CaInTe₂ – CaIn₂Te₄ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез CaInTe₂ – CaIn₂Te₄ является частично неквазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Te. При комнатной температуре растворимость на основе CaIn₂Te₄ доходит до 7 мол. % CaInTe₂, а на основе CaInTe₂ твердые растворы практически не обнаружены. Установлено, что соединение CaInTe₂ кристаллизуется в ромбической сингонии, с параметрами решетки: $a = 9.83$; $b = 8.38$; $c = 11.48 \text{ Å}$; $Z=7$.

Ключевые слова: тройная система, квазибинарное сечение, эвтектика, солидус, ликвидус.

PHASE EQUILIBRIUM IN CaInTe₂–CaIn₂Te₄ SYSTEM

N.I.Yagubov

The CaInTe₂-CaIn₂Te₄ system and its phase diagram has been studied through use of physical-chemical analysis (DTA, RFA, MSA). It has been established that the section CaInTe₂-CaIn₂Te₄ is a partly nonquasibinary join of the ternary systems Ca-In-Te. At room temperature the CaIn₂Te₄ based solubility reaches 7 mol % CaInTe₂, but on the basis CaInTe₂ the solubility wasn't found out practically. It revealed that the compound CaInTe₂ crystallized into rombic singony with lattice parameters: $a = 9.83$; $b = 8.38$; $c = 11.48 \text{ Å}$; $Z = 7$.

Keywords: ternary system, quasibinary, eutectic, solidus, liquids.

Redaksiyaya daxil olub 29.03.2012.