

UOT 546. 682 + 41'682' 24

**In- CaInTe<sub>2</sub> SİSTEMİNDƏ KİMYƏVİ QARŞILIQLI  
TƏSİRİN XARAKTERİ****N.İ.YAQUBOV****Bakı Dövlət Universiteti  
yaqubovnagi@rambler.ru**

*Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə In- CaInTe<sub>2</sub> sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, In- CaInTe<sub>2</sub> kəsiyi In-Ca-Te üçlü sisteminin qismən qeyri-kvazibinar kəsiyidir. In- CaInTe<sub>2</sub> sistemi yuxarı temperaturda qeyri-kvazibinar olduğu halda, aşağı temperaturda stabil olub, kvazibinardır. Bu sistemdə ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq müəyyən edilməmişdir.*

**Açar sözlər:** üçlü sistem, kvazibinar, qeyri-kvazibinar, evtektika, inkonqruent.

Ədəbiyyatda kalsium xalkogenidləri haqqında bir sıra üçlü sistemlər tədqiq edilsə də, hələ onların tədqiqinə ehtiyac vardır. CaX tipli birləşmələr bir sıra metalların xalkogenidli birləşmələri ilə CaMeX<sub>2</sub>, CaMe<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, CaMe<sub>4</sub>X<sub>7</sub> (M=In, Ga; X=S, Se, Te) tərkibli birləşmələr əmələ gətirirlər [1-4].

Kalsium tərkibli ərintilər fotoelektrik və lüminessent xassələrə malik olub, optiki cihazlarda və lümineforlarda istifadə olunurlar [5-7].

Ca-In-Te üçlü sisteminin bir sıra daxili kəsikləri əvvəllər bizim tərəfimizdən tədqiq edilmişdir [8-10]. Bu sistemlərin əksəriyyəti kvazibinar və ya qismən kvazibinardır. Yalnız InTe-CaTe sistemində peritektik tipli bir CaInTe<sub>2</sub> tərkibli birləşmə əmələ gəlmişdir.

Hazırkı işin əsas məqsədi In- CaInTe<sub>2</sub> sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini öyrənməklə, yeni fazaların və bərk məhlul sahələrinin müəyyən edilməsindən ibarətdir.

**Təcrübi hissə**

In- CaInTe<sub>2</sub> sistemlərinin ərintilərini sintez etməzdən əvvəl CaInTe<sub>2</sub> birləşməsi sintez edilmişdir. CaInTe<sub>2</sub> birləşməsinin peritektik xarakterli olmasını nəzərə alaraq onu peritektika temperaturundan 10°C aşağıda 240 saat müddətində saxlanmaqla homogenləşdirilmişdir. Həmin birləşmənin homogenliyinə diferensial-termiki və rentgenfaza analizinə əsasən nəzarət edilmişdir. Daha

sonra sistemlərinin ərintiləri ampula metodu ilə In və  $\text{CaInTe}_2$  komponentlərindən  $500\text{-}900^\circ\text{C}$  temperatur intervalında sintez edilmişdir.

Qeyd edilən sistemlərin ərintiləri sintez olunduqdan sonra ərintilər yenidən  $140^\circ\text{C}$  temperaturda 240 saat saxlandıqdan sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz (DTA) alçaqtezlikli Kurnakov piometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti  $10^\circ\text{C}$ -dək olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgendifraktometrində həyata keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq  $\text{CuK}_\alpha$  elektrodundan istifadə olunmuşdur.

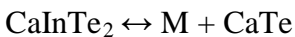
Mikrobərklik PMT -3-markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Ölçmələr zamanı mikrobərkliyin çəkiddən asılılığı öyrənilmişdir.

Mikroquruluş analizi (MQA) MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Bunun üçün ərintilər cilalanaraq parlaq hala salınmış və mikroskopda quruluşuna baxılmışdır. Faza sərhədlərini aydınlaşdırmaq üçün aşılama kimi 10 ml qatı  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{r K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 90 \text{ ml H}_2\text{O}$  məhlulu götürülmüşdür. Sistemin ərintilərinin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

### **Nəticələr və onların müzakirəsi**

In- $\text{CaInTe}_2$  sisteminin daxilində baş verən kimyəvi reaksiyaların xarakterini öyrənmək üçün ərintilər sintez edilmişdir. Sintez edilmiş ərintilər parlaq qara rəngli kompakt halındadır. Kalsiumun birləşmələrinin müxtəlif reagentlərə qarşı münasibəti tədqiq edilmişdir. Sistemin ərintiləri havaya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. Onlar tədricən suda hidrolizə uğrayırlar. Qüvvətli mineral turşular ərintiləri sürətlə paçalayır və bu zaman  $\text{H}_2\text{Te}$  qazının əmələ gəldiyi müşahidə edilir. Daha sonra homogenləşdirilmiş ərintilər fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

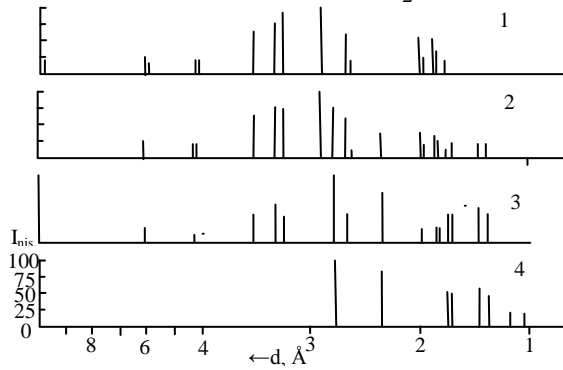
Ərintilərin diferensial-termiki analizi göstərir ki, nümunələr kristallik xarakterli olub, dönər effektlərə malikdirlər. Ərintilərin termoqramlarında ikidən çox endotermik effektlər müşahidə edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, termiki effektlərin belə çox olmasının səbəbi  $\text{CaInTe}_2$  birləşməsinin parçalanmasının nəticəsidir:



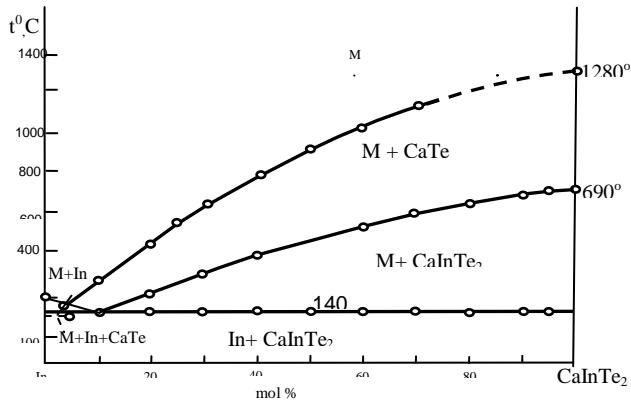
Aşağı temperaturda isə perritektik çevrilmə nəticəsində yenidən  $\text{CaInTe}_2$  birləşməsi əmələ gəlir. Diferensial-termiki analizin nəticələrini dəqiqləşdirmək üçün ərintilərin mikroquruluşu analizi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, həqiqətən də solidus xəttindən yuxarıda üçfazlı sahə mövcuddur.

In-  $\text{CaInTe}_2$  sistemində ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahələri aşkar edilməmişdir, ərintilər ikifazalıdır. Rentgenfaza analizinin nəticələri göstərir ki, ərintilərin difraktoqramlarında müşahidə edilən difraksiya maksimumları öz intensivliklərinə və müstəvilərarası məsafələrinə görə ilkin komponentlərin difraksiya xətlərindən bir o qədər də fərqlənirlər. Ərintilərin difraktoqramları ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir, yəni

ikifazalıdır. Şəkil 1-də 30 və 70 mol%  $\text{CaInTe}_2$  tərkibli



**Şəkil.1.** In -  $\text{CaInTe}_2$  sisteminin bəzi ərintilərinin ştrixdiqramları. Tərkib, mol %  $\text{CaInTe}_2$ : 1-In, 2-30, 3-70, 4-100.



**Şəkil. 2.** In-  $\text{CaInTe}_2$  sisteminin faza diaqramı.

Cəlvəl 1

**In-  $\text{CaInTe}_2$  sisteminin ərintilərinin tərkibi, termiki effektləri, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçmələrinin nəticələri**

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, $\text{q/sm}^3$	Fazaların mikrobərklikləri, MPa	
In	$\text{CaInTe}_2$			I (In)	II ( $\text{CaInTe}_2$ )
				P=0,10 H	P=0,20 H
100	0.0	156	7,31	140	–
95	5.0	140,180	7,22	145	–
90	10	140, 260	7,10	145	–
80	20	140,180,420	6,91	145	–
70	30	140,270,580	6,73	145	1600
60	40	140,350,740	6,54	145	1600
50	50	140,430,870	6,33	–	1600
40	60	140,500,770	6,10	–	1600
30	70	140,560,1080	5,94	–	1600
20	80	140,620	5,75	–	1700
10	90	140,650	5,56	–	1700
5.0	95	140,680	5,40	–	1650
0,0	100	690, 1280	5,37	–	1650

ərintilərin rentgenoqramlarına əsasən onların ştrixdiaqramları qurulmuşdur. Bu nəticələr DTA və MQA analizlərinin nəticələri ilə üst-üstə düşür.

Kompleks fiziki-kimyəvi analizlərin nəticələrinə əsasən In-CaInTe<sub>2</sub> sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək. 2). Müəyyən edilmişdir ki, In-CaInTe<sub>2</sub> sistemi Ca-In-Te üçlü sistemin qismən kvazibinar kəsiyidir.

In-CaInTe<sub>2</sub> sisteminin likvidusu In və CaInTe<sub>2</sub> birləşməsinin parçalanmasından alınmış CaTe-un ilkin kristallaşma əyriləri ilə hədudlanmışdır. Sistemdə ikili evtektikanın tərkibi 5 mol % CaInTe<sub>2</sub>, yəni, demək olar ki, cırlamışdır. Sistemdə peritektik proses baş verir. Sistemdə ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahəsi müəyyən edilməmişdir.

Sistemin ərintilərinin mikrobərkliklərinin ölçülməsi nəticəsində iki növ mikrobərkliyin qiyməti alınmışdır. Mikrobərkliyin (140-145) MPa qiyməti In-un mikrobərkliyinə (1600-1700) MPa qiyməti isə CaInTe<sub>2</sub> birləşməsinin mikrobərkliyinin qiymətinə uyğundur.

Sistemin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi mikrobərkliyin qiymətinin monoton dəyişməsi ikifazlı sahələrə uyğun gəlir. Ərintilərin sıxlıqları da tərkibdən asılı olaraq monoton dəyişir.

In-CaInTe<sub>2</sub> sisteminin likvidusu In və CaInTe<sub>2</sub> birləşməsinin parçalanmasından alınan CaTe birləşməsinin ilkin kristallaşma əyrilərindən təşkil edilmişdir.

0-10 mol % CaInTe<sub>2</sub> qatılıq intervalında likvidus xəttindən aşağıda indiumun ilkin kristallaşması baş verir, daha sonra üçfazlı sahə (M+In+CaTe) əmələ gəlir. CaTe birləşməsinin mayedən ilkin kristallaşması 10-100 mol % CaInTe<sub>2</sub> qatılıq intervalında baş verir.

Qeyd edilən sahədə peritektik çevrilmə nəticəsində (M+CaTe+CaInTe<sub>2</sub>)-dən ibarət üçfazlı sahə əmələ gəlir. 140°C-də hər iki sahələrdə M+CaTe ↔ CaInTe<sub>2</sub> peritektik çevrilmə nəticəsində solidus xəttindən aşağıda ikifazlı (In+ CaInTe<sub>2</sub> ) ərintilər kristallaşırlar.

Beləliklə, kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqatlar nəticəsində In-CaInTe<sub>2</sub> sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur. Sistemin hal diaqramı qismən kvazibinar olub, evtektik tarazlıq və peritektik çevrilmə ilə xarakterizə edilir. In və CaTe komponentlərinin birgə kristallaşması ~5 mol % CaInTe<sub>2</sub> tərkibinə uyğun gəlir. Peritektik çevrilmə 140°C-də baş verir. Sistemdə ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahələri praktik olaraq aşkar edilməmişdir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Физика и химия соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> (Пер.с англ. Под ред. С.А.Медведева) М.: Мир, 1970, 624 с.
2. Кертман А.В., Носов О.И., Андреев О.В. Реакции в системе CaS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Журн. неорган. химии. 2002, т.47, №1, с.126- 130.
3. Klee W., Schafer H.. Darstellung und von BaIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, BaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> CaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> und calmtcr. // Z.Anorgan. allg. Chem. 1981, v.479, p. 125-133.
4. Гулиев Т.Н., Ягубов Н.И. Исследование взаимодействия в системе CaS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. / Синтез и свойства неорганических соединений (Тематический сборник научных

- трудов). Баку, 1984, с. 3-6.
5. Бабаевская Н.В., Саввин Ю.Н., Толмачев А.В. Кристаллическая структура и свойства европий-активированным  $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  люминесцентные (M=Pb, Mg) подготовлено по осадков из водных растворов. // Неорган. материалы. 2007, №8, т.43, с. 873-876.
  6. Марковский Л.Я. Люминофоры. М. Л.: Химия, 1966, 250 с.
  7. Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Izzatov V.M., Jabbarov R.B. The Photoluminescence of  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  and Doped with Rare-Earth elements. // Cryst. Res. Technol. 1996, v.31, p.849-852.
  8. Ягубов Н.И. Синтез и исследование физико-химических свойств халькогаллатов и халькоиндатов элементов П А подгруппы. Дисс. на соискание ученой степени к.х.н., Баку (ИНФХ), 1990, 189 с.
  9. Əliyev İ.İ., Musayeva R.L., Şirinov K.L., Novruzova F.Ə. In-CaTe sisteminin fiziki-kimyəvi tədqiqi // Kimya Problemləri jurnalı. 2010, №2, с.240-245.
  10. Musayeva R.L., Əliyev İ.İ., Yaqubov N.I., Sadıqov F.M. InTe-CaTe sisteminin ərintilərinin sintezi və tədqiqi / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci il dönmünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2010, s.12.

## ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ In-CaInTe<sub>2</sub>

Н.И.ЯГУБОВ

### РЕЗЮМЕ

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА а также определением плотности и измерением микротвердости) исследован характер химического взаимодействия и построена диаграмма состояния системы In-CaInTe<sub>2</sub>. Установлено, что разрез In-CaInTe<sub>2</sub> является частично неквазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Te. В системе In-CaInTe<sub>2</sub> на основе исходных компонентов твердые растворы практически не обнаружены.

**Ключевые слова:** тройная система, квазибинарный, эвтектика, неквазибинарный, инкогруэнтный.

## CHARACTER OF CHEMICAL INTERACTION IN THE In-CaInTe<sub>2</sub> SYSTEM

N.İ.YAGUBOV

### SUMMARY

The phase diagram of the In-CaInTe<sub>2</sub> system is studied using differential-thermal analysis, X-ray diffraction, microstructural analysis and microhardness and density measurements. It has been established that the join is a nonquasibinary section of the ternary systems Ca-In-Te. At room temperature in the CaInTe<sub>2</sub> system solid solutions practically weren't found.

**Key words:** ternary system, quasibinary, eutectic, nonquasibinary, incongruently.

*Redaksiyaya daxil oldu: 31.05.2012-ci il*

*Çapa imzalandı: 31.05.2012-ci il*