

KİMYA

UOT 546.23+711'19'23

Se-MnAs₂Se₄ SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI

Ş.Ə.HƏSƏNQULİYEV*, İ.İ.ƏLİYEV*,

T.M.İLYASLI**, F.M.SADIQOV**

*AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

**Bakı Dövlət Universiteti

aliyevimir@rambler.ru

Fiziki-kimyəvi analiz (DTA, MCA, RFA), eləcə də mikrobərkliyin və sıxlığın təyini metodları vasitəsilə Se-MnAs₂Se₄ sistemində faza tarazlığı tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, Se-MnAs₂Se₄ sistemi Mn-As-Se üçlü sistemin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. Sistemdə əmələ gələn evtektikanın tərkibi 10 mol % MnAs₂Se₄, əriməsi isə 190°C-dir. Sistemdə otaq temperaturunda MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında 8 mol %, Se həll olur, selen əsasında isə həllolma aşkar edilməmişdir.

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

Ədəbiyyatda arsen və manqan xalkogenidlərindən ibarət üçlü sistemlər tam ətraflı öyrənilməmişdir. Arsen xalkogenidləri şüşəvari fotohəssas materiallar olub, rəngli televiziyada, yaddaş mərkəzlərində, optiki cihazlarda geniş istifadə olunurlar [1-3]. Bu xalkogenidlərin digər birləşmələrlə əmələ gətirdiyi yeni fazalar və bərk məhlullar optiki və lüminessent xassələrə malikdirlər [4].

Manqan və onun xalkogenidləri aşqarlar kimi müxtəlif ərintilərə əlavə edilir ki, bu da onlarda maraqlı xassələrin yaranmasına, mikrobərkliyin artmasına, maqnit xassələrinin yaranmasına səbəb olur [5,6]. Bu nöqteyi-nəzərdən arsen və manqan xalkogenidlərindən ibarət sistemlərin kimyasının və fizikasının öyrənilməsi çox maraqlıdır.

Hazırkı tədqiqat işinin əsas məqsədi Se-MnAs₂Se₄ sistemində baş verən kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini tədqiq etməklə, onun hal diaqramını qurmaqdan, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən ibarətdir.

Se-MnAs₂Se₄ sisteminin ilkin komponentlərinin aşağıdakı xassələri vardır: Se elementi 220°C-də əriyir, şüşəmələgəlməyə meyilli maddə olub, heksaqonal

sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a=0,436$; $c=0,495$ nm, fəza qrupu $D^4_3-P3_121$ -dir, sıxlığı $\rho_{\text{pikn}}=4,80$ q/sm³, mikrobərqliyi 600 MPa [7].

MnAs_2Se_4 birləşməsi 420°C-də konqruent olaraq əriyir və heksaqonal sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrləri $a=0,872$; $c=0,690$ nm; $Z=3$; $\rho_{\text{pikn}}=4,85$ q/sm³; $\rho_{\text{rent}}=4,94$ q/sm³-dur, mikrobərqliyi $H\mu=920$ MPa [8].

Təcrübi hissə

$\text{Se-MnAs}_2\text{Se}_4$ sisteminin ərintilərini sintez etmək üçün əvvəlcə MnAs_2Se_4 birləşməsi sintez edilmiş, sonra isə sistemin ərintiləri ampula metodu ilə Se və MnAs_2Se_4 komponentlərindən birbaşa sintez edilmişdir. Sintez əvvəlcə 500-800°C temperatur intervalında aparılmış, sonra isə temperatur 400°C-ə çatdırılmış və həmin temperaturda 240 saat müddətində saxlanılmışdır.

Ərintilər tam homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Ərintilərin tədqiqi zamanı diferensial-termiki (DTA), mikroquruluş (MQA), rentgenfaza (RFA) analiz metodlarından, eləcə də mikrobərqliyin ölçülməsi və sıxlığın təyini üsullarından istifadə edilmişdir.

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

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Nümunələrin tərkibində fazaların sərhədini aşkar etmək üçün aşılایıcı kimi $\text{NaOH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:2$ və 1 N HNO_3 məhlulları götürülmüşdür.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Anod olaraq, CuK_α - şüalanmasından və Ni- süzgəcindən istifadə olunmuşdur.

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

Nəticələr və onların müzakirəsi

$\text{Se-MnAs}_2\text{Se}_4$ sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında olub, adi soyudulma şəraitində kristal halında alınır. Sisteminin ərintiləri suya, havanın oksigeninə və üzvi həlledicilərə qaşır davamlıdır.

MnAs_2Se_4 -lə zəngin olan ərintilər zəif turşularda həll olurlar, qüvvətli turşularda (HNO_3 , H_2SO_4) və qüvvətli (NaOH , KOH) qələvilərdə yaxşı həll olurlar. Se-lə zəngin olan ərintilər isə mineral turşularda zəif həll olsalar da qüvvətli qələvilərin məhlulunda ($\text{NaOH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) yaxşı həll olurlar.

$\text{Se-MnAs}_2\text{Se}_4$ sisteminin ərintilərini homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

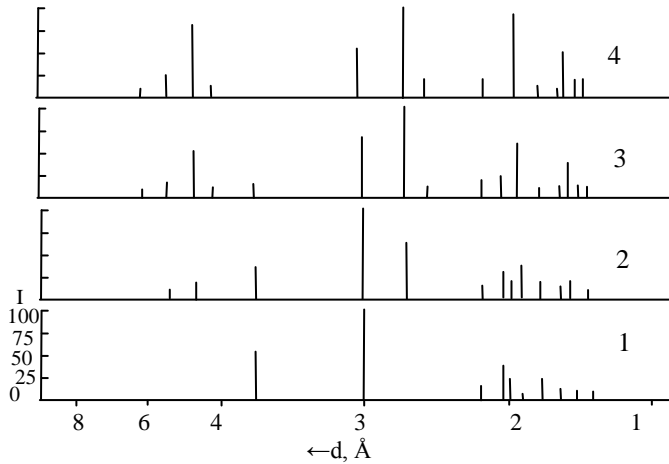
Diferensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, sistemin ərintilərinin termoqramlarında 190°C temperaturunda izotermik effektlər mövcuddur ki, bu effektlər solidusa aiddir. Qalan digər effektlər isə likvidusa aiddir. MnAs_2Se_4

birleşməsi tərəfdə selenin əlavə edilməsi nəticəsində şüşələrə xas olan yumşalma temperaturu əmələ gəlir. Çox güman ki, $MnAs_2Se_4$ -ə selenin əlavə edilməsi nəticəsində şüşələşmə baş verir.

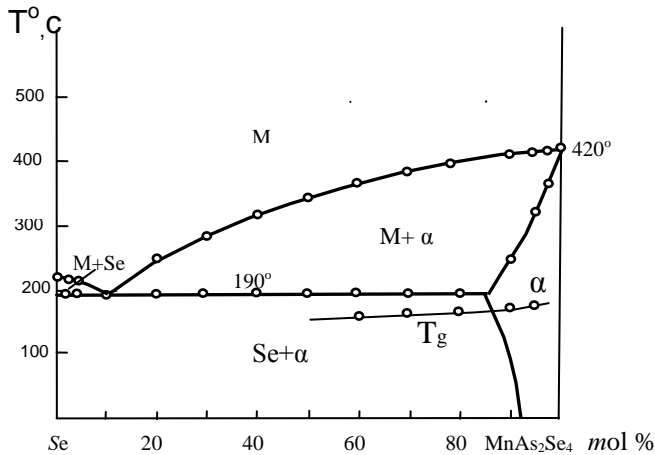
Termoqramlarında alınan temperatur effektləri dönər deyildir.

Se- $MnAs_2Se_4$ sisteminin ərintilərinin mikroquruluş (MQA) analizi göstərir ki, ərintiləri təşkil edən fazalar tutqun olub, birfazlı şəkildə görünür, fazalar və bərk məhlul sahələrini aşkar etmək çətin olur. Nümunələri kristallaşdırdıqdan sonra onların tərkibində olan fazalar daha aydın görünür. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin ərintiləri bir və iki fazalıdır. Deməli, Se- $MnAs_2Se_4$ sistemi kvazibinardır.

DTA və MQA analiz metodlarının nəticələrini təsdiq etmək üçün sistemin ayrı-ayrı sahəsindən olan nümunələrin rentgenfaza analizi aparılmışdır.



Şək.1. Se- $MnAs_2Se_4$ sisteminin ərintilərinin ştrixdiaqramları.
1-Se , 2 -30; 3- 80; 4- 100 mol % $MnAs_2Se_4$.



Şək. 2. Se- $MnAs_2Se_4$ sisteminin hal diaqramı.

**Se – MnAs₂Se₄ sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA,
mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının ölçmələrinin nəticələri**

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
Se	MnAs ₂ Se ₄			I (Se) P=0,15 N	II (α) P=0,20 N
100	0,0	220	4,80	600	-
97	3,0	190, 215	4,80	600	-
95	5,0	190, 210	4,80	620	-
90	10	190	4,80	evtektika	evtektika
85	15	190, 225	4,82	-	-
80	20	190, 250	4,80	620	-
70	30	190, 290	4,80	610	990
60	40	190, 325	4,83	-	990
50	50	190, 350	4,82	-	990
40	60	170, 190, 370	4,82	-	990
30	70	170, 190, 390	4,85	-	990
20	80	170, 190, 405	4,90	-	1000
10	90	175, 250, 415	4,95	-	1000
5,0	95	180, 330, 420	4,90	-	970
3,0	97	370,420	4,87	-	930
0,0	100	420	4,85	-	920

Müəyyən edilmişdir ki, nümunələrin difraktoqramlarında difraksiya maksimumları, demək olar ki, ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir. Bu onu göstərir ki, sistemin ərintiləri ikifazalıdır.

Beləliklə, termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələri rentgenfaza analiz metodu ilə təsdiq edilmişdir. İlkin komponentlərin və 30; 80 mol % MnAs₂Se₄ tərkibli ərintilərin difraktoqramları əsasında onların ştrixdiaqramı qurulmuşdur (şəkil 1).

Se-MnAs₂Se₄ sisteminin ərintiləri mikrobərklikləri və sıxlıqlarının tərkibdən asılılığı öyrənilmişdir. Sistemin ərintilərinin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Ərintilərin mikrobərkliyinin ölçülməsi zamanı mikrobərkliyin iki müxtəlif qiyməti alınmışdır. Onlardan biri MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında alınmış α - bərk məhlulun mikrobərkliyinə (920-1000) MPa, mikobərkliyin digər qiyməti isə (600-620) MPa selenin mikrobərkliyinə uyğundur.

Nəhayət, kompleks fiziki-kimyəvi metodların tədqiqatlarının nəticələrinə əsasən Se-MnAs₂Se₄ sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil 2).

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi Se-MnAs₂Se₄ sistemi kvazibinar olub, evtektik tiplidir. Sistemdə MnAs₂Se₄ əsasında əmələ gələn bərk məhlul sahələrini dəqiqləşdirmək üçün əlavə olaraq kiçik faizlərdə 5, 7, 10 və 15 mol % Se nümunələri sintez edilmiş və homogenləşdirildikdən sonra mikroquruluşu öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda MnAs₂Se₄ birləşməsi əsasında 8 mol % Se bərk məhlul sahəsi alındığı halda, selen əsasında bərk məhlul sahəsi müəyyən edilməmişdir.

Sistemdə Se və MnAs_2Se_4 komponentləri öz aralarında ikili evtektika əmələ gətirir. Evtektikanın tərkibi 10 mol % MnAs_2Se_4 , əriməsi 190°C -dir. 0-10 mol % MnAs_2Se_4 qatılıq intervalında maye fazadan selenin ilkin kristalları ayrılır. Bu sahədə likvidus əyrisindən aşağıda (M+Se) fazası mövcuddur. Sistemin 10-100 mol % MnAs_2Se_4 qatılıq intervalında likvidus əyrisi üzrə MnAs_2Se_4 əsasında alınmış α -bərk məhlulun kristalları çökməyə başlayır. Likvidus əyrisindən aşağıda isə maye (M) və α fazanın qarışığından ibarət ikifazlı sahə mövcuddur. Sistemin 0-92 mol % MnAs_2Se_4 qatılıq intervalında solidus xəttindən aşağıda (Se+ α)-dan ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşırlar.

ƏDƏBİYYAT

1. Коломиец Б.Т., Любин В.М. Некоторые особенности фотоэффекта в аморфных слоях трехселенистого мышьяка // Докл. АН СССР, 1959, т.129, № 5, с.789-792.
2. Любин В.М., Коломиец Б.Т. Электрические и фотоэлектрические свойства слоев селенида мышьяка // Физ. тв. тела. 1962, т.4, № 2, с.401-406.
3. Perry G.A., Riseman J. New dimensions in IC 's through films of glass // Electronics. 1966, v. 39, № 20, p.108-110.
4. Бабаев А. А., Мурадов Р., Султанов С. Б., Асхабов А. М. Влияние условий получения на оптические и фотолюминесцентные свойства стеклообразных As_2S_3 // Неорган. материалы. 2008, № 11, т.44, с.1187-1201.
5. Золотухина Л.В., Красненко Т.И., Забара О.А., Заболотская Е.В. Кристалло-химические и магнитные свойства $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{VO}_3)_2$ // Журн. неорган.химии. 1996, т.41, №2, с. 191-195.
6. Бзуев Г.В., Зубков В.Г., Бергер И.Ф., Красильников В.Н. Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства квази-одномерных оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ // Журн. неорган. химии. 2001, т. 46, № 3, с.317-320.
7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука. 1979, 399 с.
8. Рустамов П.Г., Сафаров М.Г., Алиев И.И., Ильясов Т.М. Исследование химического взаимодействия в системе $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{MnSe}$ // Журн. неорган. химии. 1978, т.23, № 1, с.151-155.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Se-MnAs₂Se₄

Ш.А.ГАСАНГУЛИЕВА, И.И.АЛИЕВ, Т.М.ИЛЬЯСЛЫ, Ф.М.САДЫГОВ

РЕЗЮМЕ

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов, а также определением плотности и измерением микротвердости фаз изучено фазовые равновесия в системе Se-MnAs₂Se₄ и построена диаграмма состояния. Установлено, что диаграмма состояния Se-MnAs₂Se₄ является квазибинарным сечением тройной системы As-Mn-Se. В системе образуется двойной состав эвтектики, который отвечает 10 мол. % MnAs₂Se₄ и плавится при 190°C. В системе при комнатной температуре растворимость на основе MnAs₂Se₄ доходит до 8 мол. %, а на основе Se твердые растворы не обнаружены.

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

PHASE DIAGRAM OF THE Se- MnAs₂Se₄ SYSTEM

SH.A.HASANGULIYEVA, I.I.ALIYEV,
T.M. ILYASLY, F.M.SADIGOV

SUMMARY

The Se-MnAs₂Se₄ system was investigated by physicochemical methods (DTA, X-ray powder diffraction, microstructural analysis), and its phase diagram was constructed. The Se-MnAs₂Se₄ join is a quasibinary internal of the As-Mn-Se ternary system. Eutectic composition has melting point of 190°C and 10 mol % MnAs₂Se₄. The solubility range of MnAs₂Se₄-based solid solutions is extended to 8 mol %Se, but on the basis of Se no solid solutions have practically been identified.

Key words: ternary system, quasibinary, eutectic, non-quasibinary, incongruently.

Redaksiyaya daxil oldu: 12.09.2012-ci il

Çapa imzalandı: 23.10.2012-ci il