

UOT 541.123.3.

**[0.5CuInSe₂·0,5In₂Se₃]- [0.5CuInSe₂·0,5MnSe]
SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI****R.C.MİRZƏYEVA, M.R.ALLAZOV**
Bakı Dövlət Universiteti
r-mirzoeva@mail.ru

DTA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyilə CuInSe₂-MnSe-In₂Se₃ kvaziüçlü sisteminin politermik kəsiyi olan [0.5CuInSe₂ - 0,5In₂Se₃] - [0.5CuInSe₂ - 0,5MnSe] sistemi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kəsik qeyri - kvazibinar və kəsiyin likvidus əyrisi üzrə CuInSe₂-nin yuxarı temperaturu polimorf forması ilkin kristallaşır. Kəsiyin subsolidus hissəsində kristallaşma sahələri və onların sərhədləri təyin edilmişdir.

Açar sözlər: qeyri-kvazibinar sistem, subsolidus, likvidus, izotermik kəsik

CuInSe₂ birləşməsinin aşağı temperaturu xalkopirit modifikasiyası və onun keçid elementlərinin selenidləri ilə əmələ gətirdiyi bərk məhlullar və digər üçlü fazalar son zamanlar geniş tədqiq edilməkdədir [1-4]. Bunun səbəbi CuInSe₂ əsasında maqnit xassələrinə malik yüksək temperaturu fazaların alınması və onların maraqlı xassələrə malik olmalarıdır [4,5]. Bu baxımdan 3d-elementlərinin CuInSe₂-nin fiziki-kimyəvi və fiziki xassələrinə təsirinin tədqiqi daha çox əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyatda CuInSe₂-nin manqan və dəmir ailəsi elementləri ilə qarşılıqlı təsiri haqqında məlumatlara geniş yer verilir [6-13]. Bu işlərdə CuInSe₂ əsasında geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmiş və onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

CuInSe₂-MnSe-In₂Se₃ sistemində subsolidusda fazaların kristallaşma ardıcılığını müəyyən etmək, likvidus səthinin proeksiyası və izotermik kəsiyin diaqramlarını qurmaq üçün bu sistemin bir neçə daxili politermik kəsikləri öyrənilmişdir. Bu kəsiklər [0.5CuInSe₂ - 0,5In₂Se₃] - [0.5CuInSe₂ - 0,5MnSe], [0.5CuInSe₂ - 0,5In₂Se₃] - MnIn₂Se₄ və [0.5 CuInSe₂ - 0,5 MnSe]-MnIn₂Se₄ qeyri – kvazibinar kəsikləridir.

[0.5CuInSe₂ - 0,5In₂Se₃] - [0.5CuInSe₂ - 0,5MnSe] kəsiyi CuInSe₂ - MnSe -In₂Se₃ kvaziüçlü sisteminin MnSe -In₂Se₃ tərəfinə paralel qeyri-kvazibinar kəsiyidir. Kəsik üzrə baş verən prosesləri araşdırmaq üçün 9 nümunə sintez edilmişdir. Nümunələr əvvəlcədən hazırlanmış və identifikasiya edilmiş CuInSe₂, In₂Se₃ və MnSe birləşmələrindən vakuumlaşdırılmış kvars ampulalarda sintez edilmişdir. Doqquz nümunənin hamısı eyni vaxtda eyni temperatur rejimində sintez edilmiş, dəmə qoyulmuş və tablanmışdır. Kvars

ampulalar sintez prosesində və sonrakı qızdırma və soyutma əməliyyatlarında çatlamır. Bunu nəzərə alaraq həm qızma, həm də soyuma proseslərinin termogramları çəkilmişdir.

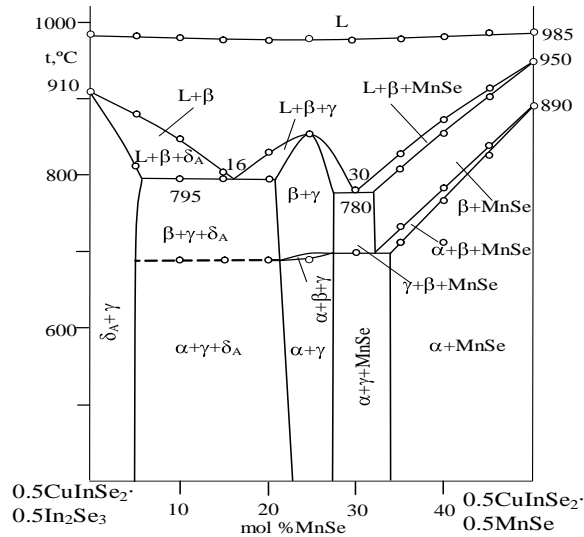
Tədqiq edilmiş nümunələrin tərkibi və termiki effektlərinin qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Tədqiq edilən kəşik yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, kvaziüçlü sistemin $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$ yan tərəfinə paraleldir. O, hər iki tabeli üçbucaqdan keçir, lakin heç bir monovariant əyrini kəsmir. Kəşiyin likvidus əyrisi üzrə CuInSe_2 -nin yuxarı temperaturlu polimorf forması ilkin kristallaşır. Maraqlıdır ki, likvidus əyrisi $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$ kvazibinar kəşiyilə kəsişmə nöqtəsində daha aşağı kristallaşma temperaturuna malik olur. Yəni adətən kvazibinar kəşiklər boyunca sistemin halı daha termodinamiki dayanıqlı olur.

Cədvəl 1

[0.5CuInSe₂·0,5In₂Se₃]- [0.5CuInSe₂·0,5MnSe] kəşiyi nümunələrinin tərkibi və DTA nəticələri

Kəşik üzrə mol% MnSe	Üçlü sistem üzrə mol% MnSe	Tərkib			Termiki effektlər, °C	
		İqram nümunədə CuInSe ₂ , In ₂ Se ₃ və MnSe-in miqdarı, q			İzotermik	Politermik
		CuInSe ₂	In ₂ Se ₃	MnSe		
0	0	0,41889	0,58111	0	910	980
10	5	0,43700	0,54560	0,01740	yoxdur	810,880,970
20	10	0,45674	0,50689	0,03637	690,795	850,955
30	15	0,47835	0,46451	0,05714	690,795	805,940
40	20	0,50210	0,41793	0,07997	690,795	830,930
50	25	0,52834	0,36647	0,10519	yoxdur	690,855,925
60	30	0,55748	0,30934	0,13318	700,780	930
70	35	0,59000	0,24555	0,16445	yoxdur	715,735,810,830,940
80	40	0,62657	0,17384	0,19959	yoxdur	770,785,855,875,950
90	45	0,66797	0,09266	0,23937	yoxdur	825,840,905,915
100	50	0,71522	0	0,28478	-	890,950,985



Şək. 1. [0.5CuInSe₂·0,5In₂Se₃]-[0.5CuInSe₂·0,5MnSe] politermik kəşiyinin hal diaqramı

Mikroquruluş analizi və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyi ilə kəsiyin subsolidus hissəsi öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda aşağıdakı kristallaşma sahələri mövcuddur: 0-5 mol% MnSe qatılıq intervalında $\delta_A + \gamma$ - ikifazlı sahə; 5-23 mol% MnSe qatılıq intervalında $\alpha + \delta_A + \gamma$ - üçfazlı sahə; 23-27,5 mol% MnSe qatılıq intervalında $\alpha + \gamma$ - ikifazlı sahə; 27,5-34 mol% MnSe qatılıq intervalında $\alpha + \gamma + \text{MnSe}$ - üçfazlı sahə; 34-50 mol% MnSe qatılıq intervalında $\alpha + \text{MnSe}$ - ikifazlı sahə.

Beləliklə, kəsik üzrə əldə edilən məlumatlar $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$ sisteminin izotermik kəsiyinin qurulmasında istifadə edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Янушкевич К.И., Викторов И.А., Боднар И.В. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость $\text{CuInSe}_2)_{1-x}(2\text{MnSe})_x$. Физ. тверд. тела 2009, 51, №1, с.104-108.
2. Bodnar I.V. Optical properties of $\text{CuInSe}_2)_{1-x}(2\text{MnSe})_x$ Alloys. ISSN 1063-7826. Semiconductors, 2010, 44, №5, p. 581-584.
3. Hashimov A.M., Samedova U.F., Mirzayeva R.J., Mammadova G.R., Hasanli Sh. M. Electrophysical Characteristics of Composite Varistors based on Chalcopyrite Phases of the CuInSe_2 type. 5th International Conference on "Technical and Physical Problems of PowerEngineering". 3-5 September, 2009, Bilbao, Spain, p. 214-216.
4. Конешова Т.И. Поверхность ликвидуса и поля кристаллизации тройных и четверных магнитных и полупроводниковых фаз в системе $\text{Cu}_2\text{Se-Cr}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$. Докл. РАН. 2001, 376, №3, с.361-365.
5. Конешова Т.И., Марушкин К.Н., Шумилкин Н.С., Эллерт О.Г., Новоторцев В.М. Условия получения и магнитные свойства твердых растворов на основе $\text{CuInCr}_2\text{Se}_5$. Докл. РАН. 2002, 387, №5, с. 651-653.
6. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Растворимость MnSe в $\alpha\text{-CuInSe}_2$. // Ж. Неорг. матер., 2008, т.44, №11, с.1307-1309.
7. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Система $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$ // Вестник БГУ. Серия естеств. наук, 2008, №2, с.27-30.
8. Мирзоева Р.Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. Исследование системы $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$. Вестник БГУ, Серия естеств. наук, 2005, №1, с.20-25.
9. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы $\text{CuInSe}_2\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$. Научные труды Азерб. Техн. Ун-та. Сер. Фунд. наук. 2007, №4, т.VI (24), с.71-72.
10. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р. Бабанлы М. Б. Характер взаимодействия CuInSe_2 с моноселенидом кобальта. Вестник БГУ. Серия естеств. наук, 2007, №1, с. 37-41.
11. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М. Р., Бабанлы М. Б. Система $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$. Вестник БГУ, Серия естеств. наук, 2009, №1, с.26-29.
12. Mirzayeva R.C., Allazov M. R., Babanlı M. B. $\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proeksiyası diaqramı. "Bioloji nəzəriyyələrin aktual problemləri" II Beynəlxalq Konfransının materialları. Gəncə, 2011, s.18-22.
13. Mirzayeva R.C., Allazov M. R., Babanlı M. B. $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sisteminin likvidusu.// BDU-nun xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2011, №3, s.11-15.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ [0.5CuInSe₂·0,5In₂Se₃]- [0.5CuInSe₂·0,5MnSe]

Р.Дж.МИРЗОЕВА, М.Р.АЛЛАЗОВ

РЕЗЮМЕ

Методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости исследовано политермическое сечение [0.5CuInSe₂·0,5In₂Se₃]-[0.5CuInSe₂·0,5MnSe] квазитройной системы CuInSe₂-MnSe-In₂Se₃. Установлено, что этот разрез неквазибинарный и по кривой ликвидуса первично кристаллизуется высокотемпературная полиморфная форма CuInSe₂. Определены области кристаллизации в субсолидусной части системы.

Ключевые слова: неквазибинарная система, ликвидус, области кристаллизации

PHASE DIAGRAM OF THE [0.5CuInSe₂ • 0,5 In₂Se₃] - [0.5CuInSe₂ • 0,5 MnSe] SYSTEM

R.J.MIRZAYEVA, M. R.ALLAZOV

SUMMARY

The [0.5CuInSe₂ • 0,5 In₂Se₃] - [0.5CuInSe₂ • 0,5 MnSe] section of the CuInSe₂-MnSe-In₂Se₃ quasiternary system was studied by differential thermal analysis (DTA), X-ray power diffraction and microstructural analyses (MSA), as well as measurement of microhardness. It was established that, this section is non-quasibinary and high temperature polymorphous form of CuInSe₂ crystallizes on liquidus curve initially. Areas of crystallization in the subsolidus part of the system is identified.

Key words: nonquasibinary system, liquidus, crystallization region

Redaksiyaya daxil oldu: 27.09.2013-cü il
Çapa imzalandı: 27.01.2014-cü il