

UOT 546.33.682+33.24

Ca₃In-CaTe SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI**N.İ.YAQUBOV* , İ.İ.ƏLİYEV*******Bakı Dövlət Universiteti******Azərbaycan Milli EA-nın M.F.Nağıyev adına****Kataliz və Oeyri-üzvi Kimya İnstitutu****aliyevimir@rambler.ru**

Diferensial-termiki (DTA), rentgenoqrafik (RFA), mikroquruluş (MQA), eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi vasitəsilə Ca₃In –CaTe sistemində faza tarazlığı tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Ca₃In –CaTe kəsiyi Ca-In-Se üçlü sistemin kvazibinar kəsiyidir. Kəsiyin hal diaqramı evtektik tiplidir, tərkibi 13 mol % CaTe, temperaturu 710°C-dir. Sistemdə otaq temperaturunda Ca₃In əsasında 2,5 mol % CaTe həll olur, CaTe əsasında isə bərk məhlul sahəsi ~ 3 mol % Ca₃In təşkil edir.

Açar sözlər: kvazibinar, evtektika, mikrobərklik, solidus, likvidus.

Kalsium olduqca aktiv element olduğu üçün bir çox metallarla intermetallik birləşmələr əmələ gətirir. Kalsium indium elementi ilə CaIn₂, CaIn və Ca₃In kimi intermetallik birləşmələr əmələ gətirir. Bu tip birləşmələrin elektron sənayesində tətbiq sahələri hələlik kifayət qədər öyrənilməmişdir.

Məlumdur ki, kalsium xalkogenidləri ilə III qrup elementlərinin xalkogenidləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı alınan üçlü birləşmələr lüminessent xassələrə malik materiallar kimi lüminoforlarda istifadə olunurlar [1-5]. İndium xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış yeni fazalar və bərk məhlullar yarımkeçirici materiallar kimi elektron sənayesinin müxtəlif sahələrində istifadə olunurlar [6-8]. Ca-In-Te üçlü sistemin xalkogenid tərəfdən bir sıra daxili kəsiklər bizim tərəfimizdən tədqiq edilmişdir [9-11]. Ca₃In-CaTe sistemi isə tədqiq edilməmişdir.

Hazırkı işin məqsədi Ca₃In–CaTe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsiri öyrənməklə, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən ibarətdir.

Ca₃In birləşməsi 765°C-də konqruent əriyir və kubik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs sabiti: $a = 7,86$; sıxlığı $\rho = 3,15$ q / sm³ [12].

CaTe birləşməsi 1510°C-də konqruent əriyir və kubik qəfəs tipində kristallaşır, qəfəs parametri: $a = 6,348 \text{ \AA}$; fəza qrupu Fm-3m, sıxlığı $\rho = 4,354 \text{ q/sm}^3$ -dir [13].

Təcrübi hissə

Ca₃In və birləşmələri elementlərdən ampula metodu ilə sintez edilmişdir. CaTe birləşməsi sintez edilərkən kvars ampulanın daxili qrafitləşdirilmişdir. Sintez əvvəlcə 200-250°C temperatur intervalında 2 gün saxlanılmış və hər dəfə silkələnməklə aparılmışdır. Sonra sintez temperaturu 500°C-ə çatdırılmış və bir gün həmin temperaturda sirkələnməklə aparılmışdır. Daha sonra sintez 1000-1100°C temperatur intervalında 8 saat müddətində aparılmışdır. CaTe birləşməsini tam tərkibdə almaq üçün, alınmış ovuntu narın əzilərək, 200 atm. təzyiqində preslənmiş və ampulada 1200°C-də 2 saat müddətində bərkfazlı sintez aparılmışdır. Sonra temperatur 700°C-ə çatdırılmaqla, 100 saat müddətində homogenləşdirilmişdir. CaTe birləşməsini təmiz halda alındıqdan sonra üçlü ərintilərinin sintezi Ca₃In və CaTe komponentlərinin 0,133 Pa təzyiqinə kimi havası sorulmuş kvars ampulada stexiometrik tərkibdə götürməklə aparılmışdır.

Ərintilər homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin DTA analizi alçaqtezlikli NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır. Termocüt kimi xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti 10°C/dəq. olmuşdur.

Ərintilərin rentgenoqrafik analizi D-2 PHASER markalı rentgen difrakto metrində aparılmışdır. Bu zaman Cu K α şüalanmadan və Ni- süzgəcdən istifadə edilmişdir.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir. Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aydınlaşdırıcı kimi 20 %-li HNO₃ + H₂O₂ = 1:1 nisbətində məhlul götürülmüşdür.

Mikrobərklik PMT-3 markalı mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

Nəticələrin müzakirəsi

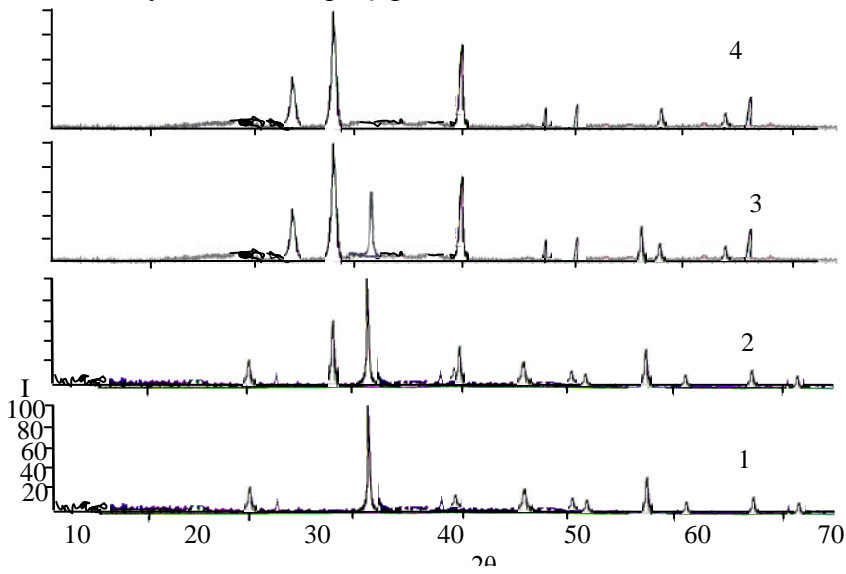
Ca₃In-CaTe sisteminin 0-30 mol% CaTe qatılıq intervalında olan ərintiləri kompakt kütlə halında olub, qara rəngli maddələrdir. Sistemin qalan ərintiləri ovuntu şəklidə olub, tünd qara rənglidir. Sistemin ərintiləri havaya suya qarşı davamlı deyildir. Onlar suda tədricən hidrolizə uğrayırlar. Bütün ərintilər qüvvətli mineral turşularda (HNO₃, H₂SO₄) çox güclü həll olurlar. Nümunələr 600°C-də 150 saat müddətində homogenləşdirilməsi başa çatdırıldıqdan sonra sistemin ərintilərinin fiziki-kimyəvi analizi metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial termiki analiznin nəticəsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ca}_3\text{In-CaTe}$ sisteminin ərintilərinin termoqramlarında iki endotermik effektlər müşahidə edilir, onlardan biri solidusa digəri isə likvidusa aiddir.

$\text{Ca}_3\text{In-CaTe}$ sisteminin ərintilərinin mikroquruluş analizi göstərir ki, 0-2,5 mol % CaTe tərkibli ərintilər birfazlıdırlar. CaTe birləşməsi əsasında bərk məhlul sahəsi ~3 mol % Ca_3In təşkil edir. Sistemin qalan ərintiləri ikifazlıdır.

DTA və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq etmək üçün ərintilərin rentgenfaza analizi aparılmışdır.

Sistemin 40 və 70 mol % CaTe tərkibli nümunələrinin rentgenoqramları çıxarılmış və ilkin maddələrin rentgenoqramları ilə müqayisə edilmişdir (şəkil 1). Nəticədə müəyyən edilmişdir ki, nümunələrin difraktoqramları ilkin maddələrin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir.



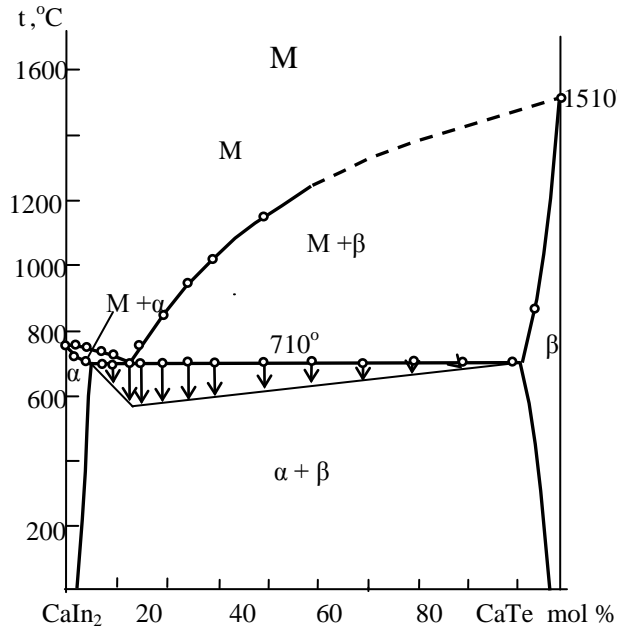
Şək. 1. $\text{Ca}_3\text{In-CaTe}$ sisteminin ərintilərinin difraktoqramları.
 Ca_3In , 2- 40, 3- 70, 4-100 mol % CaTe .0

Cədvəl 1

$\text{Ca}_3\text{In-CaTe}$ sisteminin ərintilərinin DTA nəticələri , mikrobərkliyin və sıxlıqlarının tərkibdən asılılığı

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
Ca_3In	CaTe			α	β
100	0.0	765	3,15	1380	–
97	3.0	740.760	3,20	1450	–
95	5.0	720.750	3,25	1480	–
93	7.0	710.740	3,30	–	–
87	13	710	3,40	Evtek.	Evtek.
85	15	710.770	3,45	–	–
80	20	710.860	3,50	–	1860
75	25	710.950	3,58	–	1860
70	30	710.1020	3,62	–	1860

60	40	710.1150	3,71	–	1860
50	50	710	3,80	–	1860
40	60	710	3,90	–	1860
30	70	710	4,15	–	1860
20	80	710	4,25	–	1870
10	90	710	4,33	–	1870
5.0	95	890	4,36	–	1870
0,0	100	1510	4,35	–	1800



Şəkil 2. Ca₃In - CaTe sisteminin faza diaqramı.

Beləliklə, Ca₃In-CaTe sisteminin kvazibinar olduğu aydın olur.

Ərintilərin mikrobərkliklərinin ölçülməsi zamanı, mikrobərkliyin iki növ qiyməti alınmışdır. Sistemin ərintilərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, mikrobərkliyin (1380-1480) MPa qiymətləri Ca₃In əsasında əmələ gəlmiş α – bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur. Mikrobərkliyin digər (1800-11870) MPa qiyməti CaTe əsasında β-bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur. Qeyd etmək lazımdır ki, CaTe birləşməsinin mikrobərkliyi açıq havada qaldıqda 1800 MPa-dan 1100 MPa qədər azalır. Bunun səbəbi odur ki, CaTe birləşməsi açıq havada qaldıqda havanın nəmini özünə çəkərək hidrolizə uğrayır və ona görə də onun mikrobərkliyi elə kəskin azalır.

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən Ca₃In-CaSe sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şəkil 2).

Faza diaqramından görüldüyü kimi Ca₃In-CaTe sistemi kvazibinar olub, sadə evtektik tiplidir. Sistemin likvidusu Ca₃In əsasında əmələ gələn α –bərk

məhlulun və CaTe əsasında əmələ gələn β - bərk məhlulun ilkin kristallaşma əyriləri ilə əhatə olunmuşdur.

Sistemdə α və β fazaların birgə kristallaşması ikili evtektikada başa çatır. Evtektikanın yeri Tamman üçbucağının qurulması yolu ilə müəyyən edilmiş, tərkibi 13 mol % CaTe, əriməsi isə 710°C-dir. Solidus xəttindən aşağıda 0-2,5 mol % CaTe qatılıq intervalında olan ərintilər birfazalıdır. 2,5-97 mol % CaTe intervalında olan ərintilər ikifazalıdır. Bu sahədə solidus xəttindən aşağıda ($\alpha + \beta$)–dan ibarət ikifazalı ərintilər kristallaşırlar. 97,5-100 mol % CaTe sahəndə β - faza kristallaşır.

ƏDƏBİYYAT

1. Физика и химия соединений $A^{IV}B^V$ (Пер. с англ. Под ред. Медведева С.А.). М.: Мир, 1970, 624 с.
2. Georgobiani A.N., Tagiev B.C., İzzatov B.M., Jabbarov R.B. The Photo Luminescence of $CaGa_2S_4$ and doped whiz Rare -Earth elements // Cryst. Res. Technol, 1996, v. 31, p. 849-852.
3. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Мусаева Н.Н., Касимов У.Ф. Фотолуминесценция в соединениях $Ca_4Ga_2S_7:Ce^{3+}$ и $Ca_4Ga_2S_7:Pr^{3+}$ // Неорган. материалы, 2000, т.36, № 1, с.3-6.
4. Guo C., Tang Q., Huang D., Zhang C., Su Q. Influence of co-Doping Different Rare Earth Ions on $CaGa_2S_4 : Eu^{2+}, RE^{3+}$ (RE= Ln) Phosphors. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, v.68, p.217-223.
5. Попов П.А., Федоров П.П., Гарибин Е.А., Смирнов А.Н, Гусев П.Е., Крутов М.А. Теплопроводность $Ca_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ оптической керамики // Журн.Неорган.материалы, 2012,т. 48, №. 8, с.557-560.
6. Петрусович В.А., Сергеева В.М. Оптические и фотоэлектрические свойства In_2Te_3 . // ФТТ, 1960, № 2, с.2858 -2862.
7. Зорина Е.Л., Гулиев Т.Н. Инфракрасные поглощения монокристаллического InSe. // Оптика и спектроскопия , 1967, т.22, В6, с.919-923.
8. Коломиец Б.Т., Рывкин С.М. Фотоэлектрические свойства сульфида и селенида индия. // ЖТФ , 1974, т. № 19. с.2041-2046.
9. Əliyev İ.İ., Musayeva R.L., Şirinov K.L., Novruzova F.Ə. In - CaTe sisteminin fiziki-kimyəvi tədqiqi // Kimya problemləri jurnalı, 2010, № 2, s. 465 -468.
10. Yaqubov N.İ. InTe- $CaIn_2Te_4$ sistemində faza tarazlığı //Az.Kimya jurnalı, 2012, №1, s.100-105.
11. Yaqubov N.İ. In- $CaInTe_2$ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri //BDU-nun xəbərləri (təbiət elmləri), 2012, №2, s.18-23.
12. Bruzzone G., Ruggiero A.P. Calcium-Indium Binary Alloy Phase Diagram // J. Less-Common Met.1964, № 7, p. 368-372.
13. Luo H., Greene R.G., Ghadehart K.L., Ruoff A.L. Structural Phase Transformations and the Equations of State Of Calcium Chalcogeneds at High Pressure // Phys. Rev. B.Solid. State,1994,v.50, p.16233-16238.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Ca}_3\text{In-CaTe}$

Н.И.ЯГУБОВ, И.И.АЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности изучены характер взаимодействия в системе $\text{Ca}_3\text{In} - \text{CaTe}$ и построена фазовая диаграмма. Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы Ca-In-Te . Диаграмма состояния системы эвтектическая, состав эвтектики соответствует 13 мол. % CaTe и температуры 710°C . Растворимость на основе Ca_3In при комнатной температуре доходит до 2,5 мол.% CaSe , а на основе CaTe ~3 мол.% Ca_3In .

Ключевые слова: конгруэнтное, квазибинарная, эвтектика, солидус, ликвидус.

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE $\text{Ca}_3\text{In} - \text{CaTe}$ SYSTEM

N.I.YAGUBOV, I.I.ALIYEV

SUMMARY

The phase diagram of the $\text{Ca}_3\text{In} - \text{CaTe}$ 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 quasibinary section of the Ca-In-Te ternary system. Ca_3In and CaTe compounds are eutectic and contain 13 mol. % CaTe , which melts at 710°C . At room temperature, the Ca_3In based solid solution extends to 2,5 mol. % CaTe , and the Ca_3In solubility in CaTe is ~3 mol %.

Key words: congruently, quasi-binary, eutectic, solidus, liquidus.

Redaksiyaya daxil oldu: 26.05.2014-cü il

Çapa imzalandı: 05.11.2014-cü il