

Ho-As-Se ÜÇLÜ SİSTEMİNDƏ ŞÜŞƏMƏLƏGƏLMƏ SAHƏSİNİN TƏDQIQI

L.E.NƏSİBOVA, T.M.İLYASLI, F.M.SADIQOV

Bakı Dövlət Universiteti

teymur@land.ru

Fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodları ilə Ho-As-Se sisteminin öyrənilməsi As_2Se_3 -Ho, AsSe-Ho, As_2Se_3 -HoSe, AsSe-HoSe, As_2Se_3 -Ho $_2$ Se $_3$, As_2Se_3 -HoAs, AsSe-Ho $_2$ Se $_3$ və AsSe-HoAs kəşikləri üzrə tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir. Ki, sistemdə 0-7 mol% Ho qatılıq intervalında şüşə sahəsi əmələ gəlir.

Şüşə sahəsindəki nümunələrin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

Ədəbiyyat məlumatlarında Ln-As-X sistemlərində (Ln-NTE, X-S, S, Te) şüşəmələgəlmə sahəsi əsasən ikivalentli NTE iştirakı ilə öyrənilmişdir [1-5]. Ho iştirakı ilə Ho-As-X şüşəmələgəlmə sahəsi bizim tərəfimizdən öyrənilməyə başlamışdır [6, 7].

Ho-As-Se sistemində şüşələşmə sahəsini dəqiqləşdirmək üçün üçlü sistem müxtəlif kvazi və qeyri-kvazi binar kəşiklər və üçlü ərintiləri sintez etməklə tədqiq edilmişdir.

Sintez rejimi və başlanğıc komponentlərin təmizlik dərəcələri haqqında işin metodiki hissəsində məlumat verilmişdir. Ərintilərin sintezi fırlanan sobada aparılmışdır. Ərintilər sintez edildikdən sonra 900K-dən suda və havada tablanmışlar (əsasən Se, AsSe və As_2Se_3 qatılığının çox olduğu sahələrdən). Se, AsSe və As_2Se_3 sahəsinə yaxın ərintilər sintez və tabladıqdan sonra kompakt şəkildə və qara rəngdə alınmışlar. Ho və onun xalkogenidləri, eləcə də intermetallik birləşmələrin qatılığı ərinti tərkibində artdıqca rəng boza çalmağa başlayır.

Sintez olunmuş ərintilər suda, üzvi həlledicilərdə, mineral turşularda həll olmur. Onlardan yalnız qatı HCl ərintilərə təsir edir. Qələvilərdə isə alınmış ərintilər yaxşı həll olurlar.

Ho-As-Se üçlü sisteminin öyrənilməsi As_2Se_3 -Ho, AsSe-Ho, As_2Se_3 -HoSe, AsSe-HoSe, As_2Se_3 -Ho $_2$ Se $_3$, As_2Se_3 -HoAs, AsSe-Ho $_2$ Se $_3$ və AsSe-HoAs kəşikləri və selen komponentinə yaxın sahələrdən ərintilər sintez edib tədqiq edilməklə aparılmışdır (cədvəl 1).

Müxtəlif kəşiklər üzrə alınmış təcrübi nəticələrə görə sistemlərdə şüşələşmə sahəsi müəyyənləşdirilmiş və ərintilər izotermik dəmləndikdən sonra alınmış nəticələrə əsasən sistemlərin hal diaqramları qurulmuşdur.

Şüşəmələgəlmə sahələri tablama temperaturuları və ərintilərin tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir.

Ho-As-Se üçlü sisteminin ərintilərinin tərkibi və tablama temperaturları

№	Tərkib, mol%		Havadada tablama	Suda tablama	Tablama temperaturu, K
	As ₂ Se ₃	Ho			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	97	3	şüşə	şüşə	900
3	95	5	şüşə	şüşə	900
4	93	7	şüşə	şüşə	900
5	90	10	şüşə kristal	şüşə	900
6	85	15	şüşə kristal	şüşə kristal	900
	As ₂ Se ₃	HoAs			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	95	5	şüşə	şüşə	900
3	90	10	şüşə	şüşə	900
4	85	15	şüşə	şüşə	900
5	80	20	şüşə	şüşə	900
6	78	22	şüşə kristal	şüşə	900
№	Tərkib, mol%		Havadada tablama	Suda tablama	Tablama temperaturu, K
№	As ₂ Se ₃	Ho ₂ Se ₃			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	97	3	şüşə	şüşə	900
3	95	5	şüşə	şüşə	900
4	90	10	şüşə	şüşə	900
5	85	15	şüşə	şüşə	900
6	82	18	şüşə kristal	şüşə kristal	900
7	80	20			
	As ₂ Se ₃	HoAs			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	99	1	şüşə	şüşə	900
3	97	3	şüşə	şüşə	900
4	95	5	şüşə	şüşə	900
5	90	10	şüşə kristal	şüşə	900
6	85	15	şüşə kristal	şüşə kristal	900
	AsSe	Ho			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	99	1	şüşə	şüşə	900
3	97	3	şüşə	şüşə	900
4	95	5	şüşə	şüşə	900
5	90	10	şüşə kristal	şüşə	900
6	85	15	şüşə kristal	şüşə kristal	900
	AsSe	HoSe			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	99	1	şüşə	şüşə	900
3	97	3	şüşə	şüşə	900
4	95	5	şüşə	şüşə	900
5	90	10	şüşə	şüşə	900
6	87	13	şüşə kristal	şüşə kristal	900
№	Tərkib, mol%		Havadada tablama	Suda tablama	Tablama temperaturu, K
№	AsSe	Ho ₂ Se ₃			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	99	1	şüşə	şüşə	900
3	97	3	şüşə	şüşə	900
4	95	5	şüşə	şüşə	900
5	90	10	şüşə kristal	şüşə	900
6	87	13	şüşə kristal	şüşə kristal	900
	AsSe	HoAs			
1	100	0	şüşə	şüşə	900
2	99	1	şüşə	şüşə	900
3	97	3	şüşə	şüşə	900
4	95	5	şüşə	şüşə	900
5	90	10	şüşə kristal	şüşə	900
6	85	15	şüşə kristal	şüşə kristal	900

$V=10$ dər/dəq (sobanı şəbəkədən açmaqla) və $V=6 \cdot 10^2$ dər/dəq (suda tablamaqla).

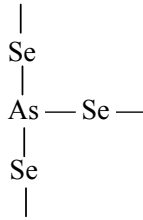
Məlum olduğu kimi, kovalent əlaqə yarımkeçiricilərdə və şüşəmələgəlmədə əsas amillərdən biridir. Bu nöqtəyi-nəzərdən şüşələşmə və yarımkeçiricilik arasında müəyyən əlaqə vardır və qarşılıqlı təsirdə olan atomların təbiətindən asılıdır.

Xalkogenidli şüşələrin tədqiqi göstərmişdir ki, onlarda qarışıq tip əlaqə (kovalent-ion tip) olur, ion tip əlaqənin payı isə 10%-dən çox olmur. Şüşəmələgətirən xalkogenidli sistemlərdə şüşələrin tərkibinə NTE daxil etdikdə əlaqənin ion payı müəyyən qədər artır və şüşəmələgəlmə sahəsi daralır. Şüşələrdə, yəni termodinamik qeyri-tarazlıq halında olan maddələrdə uzaq nizamlanma olmur. Yaxın nizamlanma ilə əlaqədar xassələr isə saxlanılır.

Bu xassələr sözsüz ki, atomlar arası məsafə, koordinasiya ədədi və onlarla xarakterizə olunan xassələrə aiddir. Şüşələrdə koordinasiya ədədi şüşə-kristal keçidi zamanı və yaxud əksinə çox az dəyişir.

İşi yerinə yetirərkən Ho-As-Se üçlü sistemi həm şüşəvarı halda, həm də kristallaşdırıldıqdan sonra tədqiq edilmişdir.

Elementar selen şüşələri zəncir və həlqə əmələ gətirdiyi halda arsenlə onlar As_2Se_3 triqonal quruluş vahidi ($AsSe\ 3/2$) əmələ gətirir. Sxematik olaraq belə göstərilir.

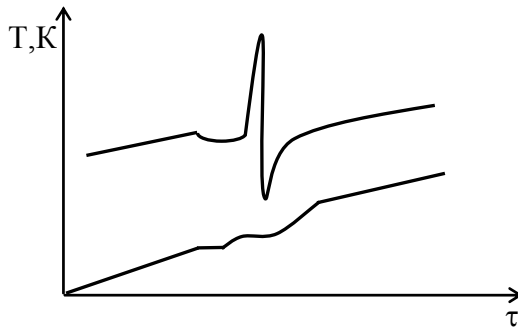


$AsSe$ birləşməsi isə tetraqonal quruluş vahidi əmələ gətirir.

Ərintilərin sintezi zamanı $AsSe$, As_2Se_3 və müvafiq elementar komponentlər götürülmüşdür. Tədqiqat ilkin maddələrin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini öyrənməklə başlanmışdır.

As_2Se_3 birləşməsinin termoqramında iki endotermik effekt $T_1=450K$ və $T_2=650K$ müşahidə olunmuşdur. T_1 - As_2Se_3 birləşməsinin şüşələşmə temperaturu (T_g), T_2 isə birləşmənin ərimə temperaturuna uyğun gəlir.

As_2Se_3 birləşməsinin tərkibində NTE olduqda termoqramda üçüncü effekt ekzoefekt T_k meydana çıxır (şəkil 1).



Şəkil 1. As_2Se_3 -Ho sistemindən 5 at% Ho olan ərintisinin termoqramı.

As₂Se₃-Ho sistemindən tədqiq olunan ərintilərin tərkib və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 2-də verilmişdir.

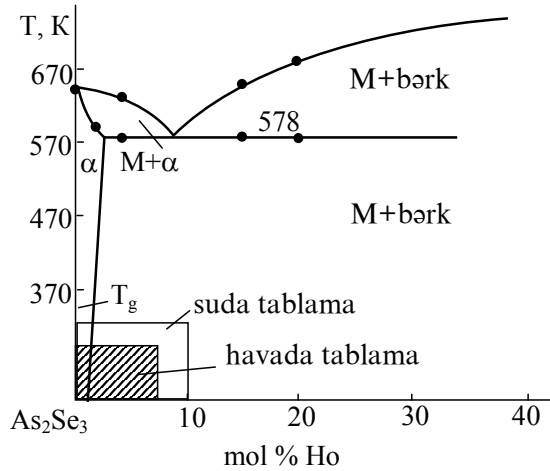
Cədvəl 2

As₂Se₃-Ho sistemindən olan şüşələrin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

№ №	Tərkib, mol%		Termiki effektlər			H _μ , N/m ² ·10 ⁷	d, kq/m ³	MQA nəticəsi
	As ₂ Se ₃	Ho	T _g	T _k	T _{ər}			
1	100	0	450	-	650	130	4,58	Şüşə birləşmə
2	99	1	456	520	646	135	4,60	Tutqun faza
3	97	3	460	510	641	137	4,64	Tutqun faza
4	95	5	465	500	635	128	4,78	Tutqun faza
5	90	10	475	505	630	125	4,85	Şüşə kristal

Ərintilərin fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi əsasında sistemin mikrodiqramı qurulmuşdur (şəkil 2). Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə 0-7 mol% Ho qatılıq intervalında şüşə sahəsi vardır.

0-7 mol% Ho qatılıq intervalında ərintilərin difraktoqramlarında intensiv difraksiya xətləri müşahidə olunmur, ondan yuxarı qatılıqlarda isə intensiv difraksiya xətləri meydana çıxmağa başlayır. Mikroquruluş analizinin nəticələri göstərir ki, 0-7 mol% intervalında (havada tablama) yalnız bir tutqun faza müşahidə olunur (cədvəl 2), yuxarı qatılıqlarda kristal fazalar meydana gəlir.



Şək. 2. As₂Se₃-Ho sisteminin mikrodiqramı.

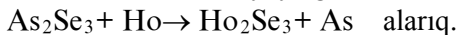
Mikroquruluş analizində aşılacağı kimi NaOH-ın spirtə zəif məhlulu götürülmüşdür. Mikrobərkliyin ölçülməsi zamanı təcrübə tapılmış optimal yükədən (20q) istifadə edilmişdir. Cədvəldə mikrobərkliyin qiyməti verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, Ho miqdarı şüşə tərkibində artdıqca onun qiymətləri böyüyür. Ho-nun As₂Se₃-lə qarşılıqlı təsirini aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar.

Selen əvvəlcə holmiumla, sonra isə arsenlə reaksiyaya girəcəkdir. Bu cür təxmin etməni Ho-Se və As-Se əlaqə enerjisinin və entalpiyasının standart qiymətlərindən söyləmək olar.

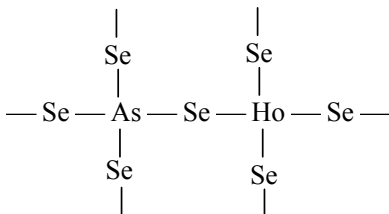
$$H_{298}^0 = 54 \text{ kkal/mol } \text{As}_2\text{Se}_3$$

$$H_{298}^0 = 25 \text{ kkal/mol Ho}_2\text{Se}_3$$

Ho As₂Se₃-lə reaksiyaya girdikdə



Ho As₂Se₃-ün tərkibinə daxil olan zaman aşağıdakı koordinasiya-valent əlaqəni təsvir etmək olar



və bu AsSe 8/2 quruluş vahidinə uyğun gəlir. Mikroskopik xassələrinin qiymətlərinin artması və bu cür güman etməyə əsas verir.

Mikrodiaqram olan şəkildə T_g qiymətlərində əks olunmuşdur və şəkildən görüldüyü kimi T_g qiyməti 350K-dən 405K-ə qədər artır.

ƏDƏBİYYAT

1. Ильясов Т.М., Рустамов П.Г. Стеклообразование в системах As₂X₃-YbX (Yb₂X₃). Научно-технический прогресс в производстве стекла. Тез. докл. Всесоюз. совещ. М., 1983, с.45.
2. Ильясов Т.М., Мамедова Л.А., Рустамов П.Г. Исследование кинетики кристаллизации стекол системы As₂X₃-Sm (Eu, Yb). Матер. Респ.конф. молодых ученых-химиков, Баку: Элм, 1986, с.44.
3. Влияние координации металлов и их соединений в области стеклообразования. Сб.БГУ, 1990, с.445.
4. Piyasov T.M., Rustamov P.G., Mamedova L.A. Phase diagram and phase properties of the system As₂Se₃-SmSe(Sm₂Se₃) / JRCE 8512 (510), p.19.
5. Ильясов Т.М., Мамедова Л.А., Мамедов А.И., Мамедова А.А. Характер химического взаимодействия в системах As₂X₃-LnX. Сб. БГУ, 1987, с.10-15.
6. Piyasli T.M., Sadygov F.M., Nasibova L.E.. Glass forming and properties of glasses systems H-As-Se. Ulusal Anorganik Kimya konf, 16-19 mays, 2009, Elarig, p.170.
7. Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Насибова Л.Е. Характер химического взаимодействия в системах As₂Se₃(Sb₂Se₃)-GoSe(HoAs), Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2009, с.25-29.
8. Ильяслы Т.М., Насибова Л.Э., Садыгов Ф.М. Исследование двойных металлических систем Ho-As и Ho-Sb / Тез. Докл. IX Межд. Курнаков.. Совещ. По физ.-хим. Анализа. Пермь, 2010, с. 133.
9. Ильяслы Т.М., Исмаилов З.И., Аббасова Р.Ф. и др. Синтез и выращивание монокристаллов и кристаллохимические особенности соединений YbAs₄X₇, YbAs₂X₄, Yb₃As₄X₉ и YbAsX₃. / Тез. Докл. IX Межд. Курнаков. Совещ. по физ.-хим. Анализа. Пермь, 2010, с. 179.
10. Моница Л.Н., Бороздина О.С., Андреев В.О. Фазовая диаграмма системы MnS-Gd₂S₃. / Тез. IX докл. Межд. Курнаков.. Совещ. по физ.-хим. Анализа. Пермь, 2010, с. 221.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ho-As-Se**

Л.Э.НАСИБОВА, Т.М.ИЛЬЯСЛЫ, Ф.М.САДЫГОВ

РЕЗЮМЕ

Комплексом методов физико-химического анализа изучена система Ho-As-Se по разрезам As_2Se_3 -Ho, AsSe-Ho, As_2Se_3 -HoSe, AsSe-HoSe, As_2Se_3 -Ho $_2$ Se $_3$, As_2Se_3 -HoAs, AsSe-Ho $_2$ Se $_3$ и AsSe-HoAs. Определено, что в системе при 0-7 мол% Ho образуется область стеклообразования. Изучены некоторые физико-химические свойства образцов из области стеклообразования.

**THE INVESTIGATION OF GLASSFORMATION AREAS
IN Ho-As-Se TERNARY SYSTEM**

L.E.NASIBOVA, T.M.ILYASLY, F.M.SADYGOV

SUMMARY

The system Ho-As-Se is studied on As_2Se_3 -Ho, AsSe-Ho, As_2Se_3 -HoSe, AsSe-HoSe, As_2Se_3 -Ho $_2$ Se $_3$, As_2Se_3 -HoAs, AsSe-Ho $_2$ Se $_3$ and AsSe-HoAs sections by the complex methods of physical-chemical analysis. It is determined that the glassformation area is formed in the system at 0-7 mol. % Ho.