

UOT 546.667.19.23

As₂Se₃-Tm₂Se₃ KƏSİYİ VƏ TmAsSe₃ BİRLƏŞMƏSİNİN HOMOGENLİK SAHƏSİNİN TƏDQIQI

QƏHRƏMANOVA GÜNEL HACI qızı

Bakı Dövlət Universiteti, dissertant, Azərbaycan, Bakı

gun.aliyeva@inbox.ru

Açar sözlər: sistem, temperatur, diaqram, mikrobərklik, kəsik

As₂Se₃-Tm₂Se₃ sistemi. Üçlü sistemi təşkil edən ikili sistemlər As-Se və Tm-Se [1-5] müəllifləri tərəfindən öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Tm-Se sistemində əmələ gələn Tm₂Se₃ birləşməsi və As-Se sistemində əmələ gələn As₂Se₃ birləşməsi stabil birləşmələrdir və konqruent əriyir.

Üçlü sistemdə gedən qarşılıqlı təsiri tam öyrənmək üçün sistemin ayrı-ayrı kəsikləri öyrənilmiş və onlar əsasında üçlü sistemdə gedən qarşılıqlı təsir haqqında məlumat alınmışdır.

Sistemin ərintilərinin sintezi As₂Se₃-TmSe sistemində olduğu kimi aparılmışdır. Sintez temperaturu mərhələli olmuşdur, əvvəlcə 750 K qədər, sonra isə temperatur 900-1100 K qədər qaldırılmış və yuxarı temperaturda 2 saat saxlandıqdan sonra 20 mol% Tm₂Se₃ tərkibə qədər ərintilər sobadan çıxarılaq havada tablanmış və 15 mol% Tm₂Se₃ tərkibli ərintiyə qədər şüşə sahəsi müəyyən edilmişdir.

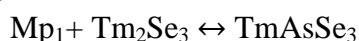
Sintezdən sonra ərintilər kompakt halda tutqun rəngdə alınmışdır. Başlanğıc maddə kimi As₂Se₃ və Tm₂Se₃ istifadə olunmuşdur. İlk komponentlərin sintezi zamanı B-5 təmizlikli As, B-4 təmizlikli Se və A-1 təmizlikli Tm-dan istifadə edilmişdir. Üzvi həlledicilər, hava, su ərintilərə təsir etmir. Qələvilərdə, HNO₃-də həll olur, qızdırıldıqda H₂SO₄-də həll olur.

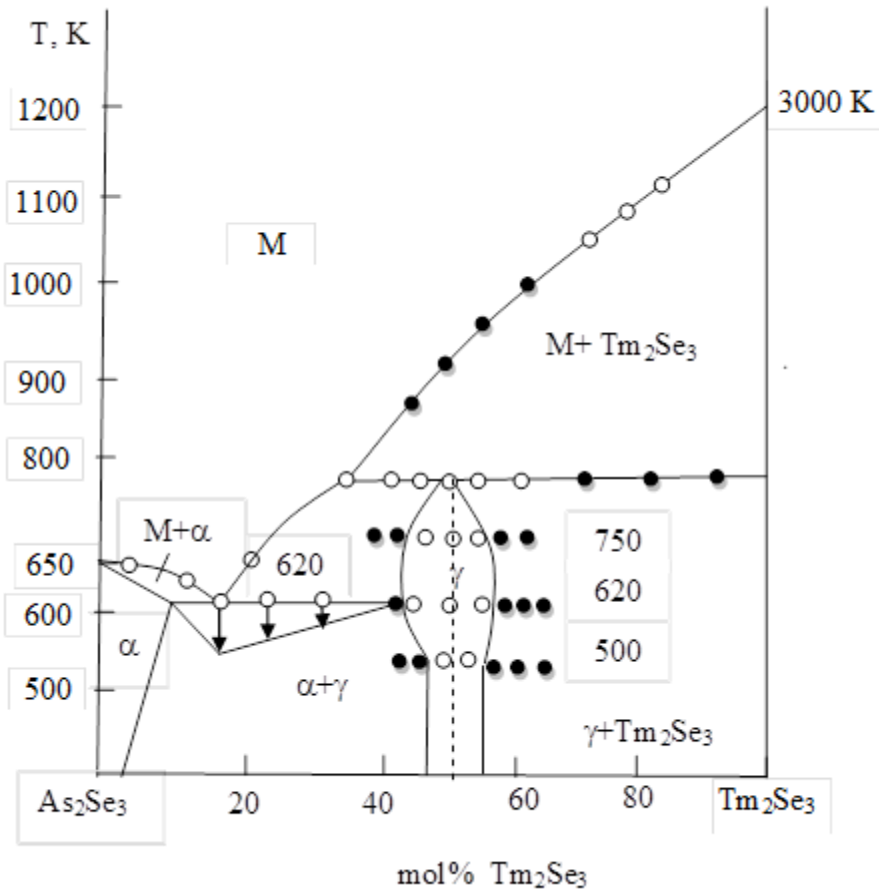
Ərintilər sintezdən sonra izotermiki dəmlənməyə qoyulmuşdur. Dəmləmə temperaturu 50 mol% Tm₂Se₃ qədər 500 K, sonrakı ərintilər üçün isə 700 K olmuşdur. Bu temperaturlarda 200 saat saxlanılmışdır. Tarazlıq halına MQA və RFA ilə nəzarət edilmişdir.

DTA ПДС-021 markalı özüyazan cihazda aparılmışdır. Ampulaların havası 0.01 Pa qalıq təzyiqa qədər sorulmuş və küvetə (bloka) yerləşdirilmişdir. Xromel-alyumel termocütü ampulanın yuvasına aşağıdan yerləşdirilmiş, qızma 480 dər/saat sürətilə aparılmışdır. Etalon kimi Al₂O₃-dən istifadə edilmişdir. Soyutma sobanı şəbəkədən açmaqla yerinə yetirilmişdir. Yüksək temperaturlu termiki analiz BDTA-8m cihazında aparılmış və inert atmosfer kimi He-dan istifadə edilmişdir. Termocütlük kimi W-W/Re-dan istifadə edilmişdir, qızma sürəti 40 dər/dəq olmuşdur. Nümunələr molibden butalarda yerləşdirilmiş, MQA МИМ-7 metal mikroskopunda yerinə yetirilmişdir. Aşılama kimi 10 ml 10% NaOH +8ml C₂H₅OH qarışığından istifadə edilmişdir. Aşılama müddəti 10-20 san olmuşdur.

RFA Dron-3 difraktometrində aparılmış, bu zaman CuK α şüalanma və Ni filtdən istifadə edilmişdir. Hər bir fazanın mikrobərqliyi üçün eksperimental yük seçilmişdir. ПИМТ-3 mikrobərklik ölçən cihazdan istifadə edilmişdir. DTA, RFA, BDTA, MQA və mikrobərqliyin ölçülməsi nəticələrindən istifadə edilərək As₂Se₃-Tm₂Se₃ sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil 1).

Evtektika və üçlü birləşmələrin tərkibi qrafiki olaraq Tamman üçbucağının qurulması ilə müəyyən edilmişdir. Termoqramlarda bütün effektlər dönərdir və qızma effektləri endotermikdir. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi sistem üçlü Tm-As-Se sisteminin kvazibinar kəsiyidir. Sistemin likvidusu üç ilkin kristallaşma əyrisindən ibarətdir: As₂Se₃ əsasında α-bərk məhlulu, TmAsSe₃ və Tm₂Se₃ kristallaşma əyriyə. P₁ tərkibli maye (32,5 mol% Tm₂Se₃) Tm₂Se₃-lə reaksiyaya girərək TmAsSe₃ birləşməsinə əmələ gətirir:





Şəkil 1. As_2Se_3 - Tm_2Se_3 sisteminin hal diaqramı

Birləşmənin homogenlik sahəsi tədqiq olunmamışdan diaqramın şəkli və homogenlik sahəsi tədqiq olunduqdan sonra hal diaqramının görünüşü təsvir olunmuşdur. Diaqramdan görüldüyü kimi, mayenin iştirakı ilə üç kristallaşma sahəsi var.

1. $\alpha+M$
2. $TmAsSe_3(\gamma)+M$
3. Tm_2Se_3+M

Solidusda isə iki bir fazalı sahə α bərk məhlul monoklinik As_2Se_3 əsasında; γ -bərk məhlul birləşmə əsasında mövcuddur. Sistemdə iki nonvariant nöqtə mövcuddur: e və p . Birinci 11 mol%, Tm_2Se_3 , digəri isə 32,5 mol% Tm_2Se_3 uyğun gəlir. 620 və 845 K temperaturla malikdir.

Otaq temperaturunda As_2Se_3 əsasında həllolma 2 mol% Tm_2Se_3 təşkil edir. Evtektika temperaturunda isə 5 mol% Tm_2Se_3 təşkil edir.

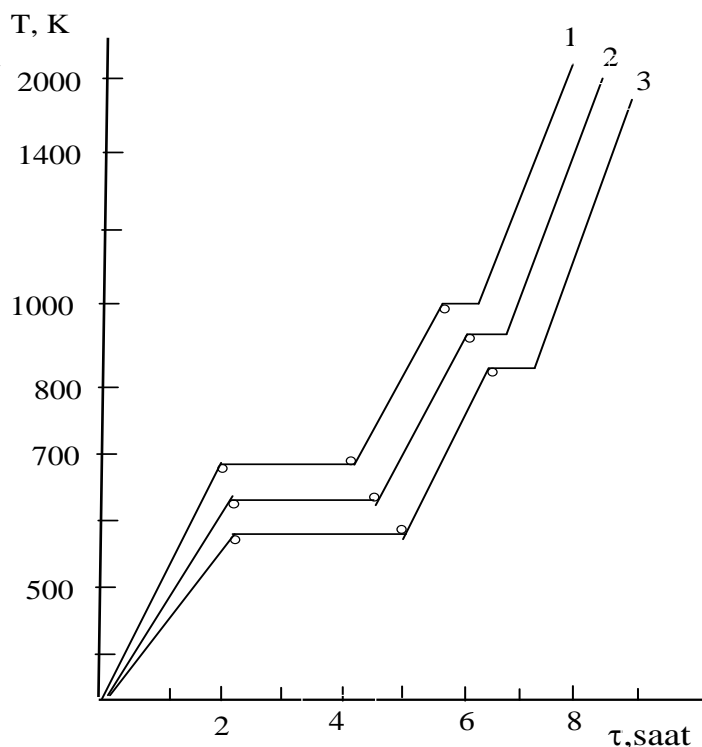
As_2Se_3 üçün mikrobərklik $78 \cdot 10^{-7} H/\mu^2$ müəyyən edilmişdir. Bu da ədəbiyyat materialı ilə uzlaşır.

2 mol Tm_2Se_3 ərintisi üçün mikrobərklik $81 \cdot 10^{-7} H/\mu^2$ bərabərdir. Bundan başqa, $127 \cdot 10^{-7} H/\mu^2$ və $175 \cdot 10^{-7} H/\mu^2$ mikrobərklik də müəyyənləşdirilmişdir. Göstərilən mikrobərkliklər $TmAsSe_3$ və Tm_2Se_3 uyğun gəlir. Nümunələrin RFA 12 mol% Tm_2Se_3 tərkibi dəmlənməyə qədər intensiv difraksiya xətləri ilə xarakterizə olunmur. 12 mol% Tm_2Se_3 –dən yuxarı qatılıqlarda yeni difraksiya xətləri meydana çıxır. $d=3,54; 3,32; 2,23; 1,94 \text{ \AA}$ bu isə sistemdə yeni fazanın yaranmasına dəlalət edir.

$TmAsSe_3$ birləşməsinin homogenlik sahəsinin tədqiqi. İşin əvvəlində $TmAsSe_3$ birləşməsinin mövcudluğu haqqında məlumat vermişik. Birləşmənin homogenlik sahəsini müəyyənləşdirmək üçün birləşmə ətrafından 7 ərinti sintez edilmişdir. Ərintilərin hər biri 2-2.5 mol% qatılıq intervalından götürülmüşdür. Ərintilərin sintezi ikitemperaturlu sobalarda

aparılmışdır. Çünki birləşmə tərkibində həm selen, həm də arsen böyük buxar təzyiqinə malik komponentlərdir. Sobanın soyuq tərəfində (zonasında) 610 C⁰ təşkil etmişdir. Bu temperaturda arsen buxarları kondensə olunur. Sobanın isti tərəfinin temperaturu isə 30-40⁰ likvidus temperaturundan yuxarı götürülmüşdür.

Ümumi sintez rejimi işin ədəbiyyat hissəsində verilmişdir. Birləşmə ətrafında olan ərintilərin As₂Se₃, TmAsSe₃ və Tm₂Se₃ sintez rejimləri şəkil 2.-də verilmişdir.



Şəkil 2. Ərintilərin sintez rejimi: 1- As₂Se₃, 2- TmAsSe₃, 3- Tm₂Se

Ərintilərdən Tm₂Se₃ tozşəkilli alınmışdır. Ona görə də onu aqat həvəng dəstədə əzib, presləmiş və sonra xassələrini tədqiq etmişik. Tm₂Se₃ əsasında olan ərintiləri almaq üçün elementlərdən istifadə edilmişdir (Tm və Se). As₂Se₃ əsasında olan ərintilər isə başlanğıc komponent As₂Se₃-dən və stexiometrik tərkibə uyğun Tm və Se-dan istifadə edilmişdir. Sintez olunmuş ərintilərin tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Ərintilərin DTA və BDTA nəticələri

№	Ərinti tərkibi		Termiki effektlər	
	As ₂ Se ₃	Tm ₂ Se ₃	Qızma	Soyuma
1	100	-	650	645
2	57,50	42,50	630,850,1000	620,845,990
3	55	45	860,1050	850,1020
4	52,50	47,50	850,1060	845,1050
5	50	50	850,1080	845,1200
6	47,50	52,50	855,1220	850,1200
7	45	55	860,1320	835,1300
8	42,50	57,50	850,1510	845,1500
9	-	100	1920	1900

Sistemin ərintilərini tədqiq etmək üçün işdə DTA-dan istifadə edilmiş, bu zaman HTP-75 və BDTA 8 M cihazları işlədilmişdir. Bu, o məqsədlə edilmişdir ki, sistemdə gedən faza çevrilmələrini müəyyən etmək mümkün olsun.

Mikroquruluş (MQA) analizi sistem ərintilərinin faza tərkibini öyrənmək üçün vacib metodlardan biridir. Metod nəticəsində fazaların mikroquruluşu müəyyən edilir və sistemə aid diaqramın solidus hissəsi etibarlı olaraq təsdiq edilir. Mikroquruluşu tədqiq edərkən MİM-7 metal mikroskopundan istifadə edilmişdir.

Ərintilərin homogenləşdirilməsindən sonra onlardan alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

Mikroquruluş analizinin nəticələri

№	Ərintilərin tərkibi, mol%		Mikroquruluş analizinin nəticələri			
	As ₂ Se ₃	Tm ₂ Se ₃	300 ⁰	500 ⁰	620 ⁰	750 ⁰
1	100	-	bir faza	-	-	-
2	57,50	42,50	iki faza	iki faza	iki faza	iki faza
3	55	45	iki faza	iki faza	bir faza	iki faza
4	52,50	47,50	Bir faza	bir faza	bir faza	bir faza
5	50	50	Bir faza	bir faza	bir faza	bir faza
6	47,50	52,50	iki faza	iki faza	iki faza	iki faza
7	45	55	iki faza	iki faza	iki faza	iki faza
8	42,50	57,50	iki faza	iki faza	iki faza	iki faza
9	-	100	bir faza	-	-	-

Sistemdə aşkar edilmiş birləşmənin homogenlik sahəsindən olan ərintilərinin mikrobərkliyi və sıxlığının qiymətləri cədvəl 3-də verilir.

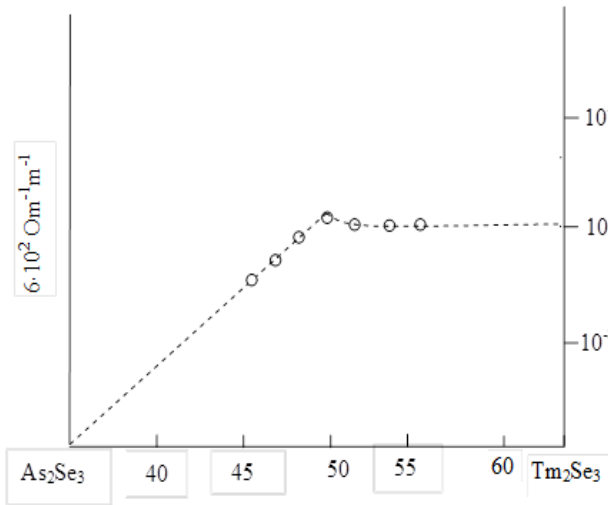
Cədvəl 3.

TmAsSe₃ birləşməsinin mikrobərklik, sıxlıq və elektrik keçiriciliyinin nəticələri

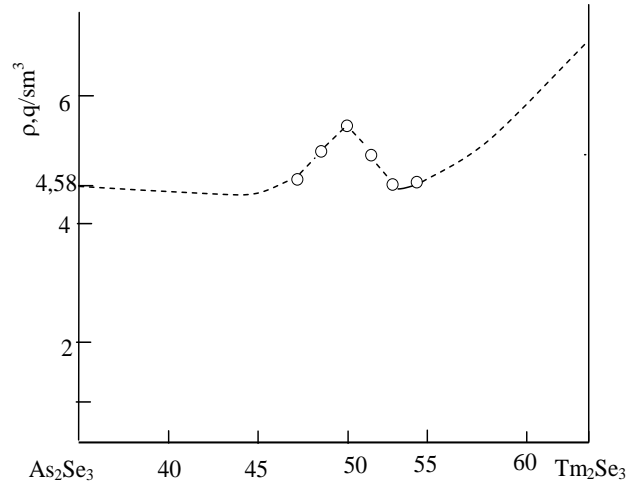
№	Ərintinin tərkibi mol%		H _μ , 10 ⁷	S, q/sm ³	Elektrik keçiriciliyi om ⁻¹ ·sm ⁻¹
	As ₂ Se ₃	Tm ₂ Se ₃			
1	100	-	78	4,58	5·10 ⁻⁷
2	57,5	42,5	140	3,7	9·10 ⁻⁷
3	55,0	45,0	160	4,0	5·10 ⁻⁷
4	52,5	47,5	140	4,5	2·10 ⁻⁷
5	50	50	127	5,4	9·10 ⁻⁷
6	47,5	52,5	140	4,5	4·10 ⁻⁷
7	45,0	55,0	150	4,3	5·10 ⁻⁷
8	42,5	57,5	155	4,5	1,5·10 ⁻⁷
9	-	100	175	6,7	6·10 ⁻⁷

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodlarından alınan nəticələrə əsasən As₂Se₃-Tm₂Se₃ sisteminin hal diaqramı dəqiqləşdirilmiş və TmAsSe₃ həllolma sahəsi müəyyən edilmişdir (şəkil 3). Birləşmə ətrafında sıxlığın qiyməti 3,7:5,3 q/sm³ intervalında dəyişir.

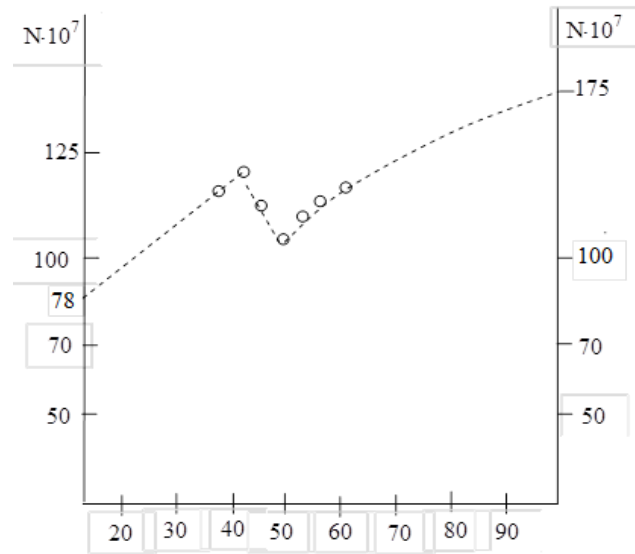
Birləşmənin elektrikkeçiriciliyi otaq temperaturunda EB-16 cihazında ölçülmüşdür. Bunun üçün ərintilər simmetrik formaya salınmış, sonra şliflənərək paralel hala salınmış və ona zondlar bərkidilərək zona metodu ilə ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, TmAsSe₃ birləşməsinin elektrik keçiriciliyi və onun ətrafındakı ərintilərin elektrikkeçiriciliyi 9·10⁻⁸-5·10⁻⁷ om⁻¹·sm⁻¹ intervalında dəyişir. Elektrikkeçiriciliyinin tərkibindən asılılıq əyrisində maksimum TmAsSe₃ tərkibinə uyğun gəlir. Birləşmə əsasında olan bərk məhlul sahəsində elektrikkeçiriciliyi tədricən azalır və belə nəticəyə gəlmək olur ki, bu cür maddələr maqnit materialları kimi işlənə bilər.



Şəkil 3. *TmAsSe₃ birləşməsi və onun ətrafında olan ərintilərin elektrikkeçiriciliyi*



Şəkil 4. *As₂Se₃- Tm₂Se₃ sistemindən olan ərintilərin sıxlıq izotermi*



Şəkil 5. *As₂Se₃- Tm₂Se₃ sistemi ərintilərinin mikrobərklik izotermi*

Beləliklə, belə bir qənaətə gəlmək olur ki, TmAsSe₃ birləşməsi daltonidtiolidir, onun əsasında γ bərk məhlul əmələ gəlir. Birləşmə əsasında həllolma As₂Se₃ tərəfdən daha çoxdur, nəinki Tm₂Se₃ tərəfdən (300K).

ƏDƏBİYYAT

1. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов / Под ред. К.Е.Миронова. Ин-т неорганической химии СО АН СССР. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние , 1979, 264 с.
2. Редкоземельные полупроводники / Под ред. В.П.Музе и И.А.Смирнов. М.: Наука, 202с.
3. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Курбанов Т.Х. Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку: ЭЛМ, 1981, 217 с.
4. Ярембаш Е.И. Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975, 260 с.

5. Худиева А.Г., Ильяслы Т.М., Исмаилов З.И., Алиева И.И. Исследование тройной системы Nd-As-S по различным разрезам // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. М.: Академия естествознания, 2016, с. 902-905

РЕЗЮМЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗА As_2Se_3 - Tm_2Se_3
И ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЯ $TmAsSe_3$
Гахраманова Г.Г.

Ключевые слова: *система, диаграмма, микротвердость, разрез, температура*

Методами физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы As_2Se_3 - Tm_2Se_3 и определена область гомогенности соединения $TmAsSe_3$. Образуются твердые γ растворы на основе соединения $TmAsSe_3$. Растворимость данного на основе As_2Se_3 больше, чем на основе Tm_2Se_3 . Фазовый состав и микроструктура сплавов системы As_2Se_3 - Tm_2Se_3 определены методами микроструктурного анализа. Значения микротвердости и плотности для области гомогенности соединения обнаружены в системе.

SUMMARY
THE STUDY OF As_2Se_3 - Tm_2Se_3 SECTION
AND HOMOGENITY AREA OF $TmAsSe_3$ COMPOUND
Gahramanova G.H.

Key words: *system, temperature, diagram, microhardness, cut*

Phase diagram of As_2Se_3 - Tm_2Se_3 system was constructed by methods of physical-chemical analysis. Homogeneity region of $TmAsSe_3$ compound was detected. It was found that solubility of this compound on the base of As_2Se_3 is more than on the base of Tm_2Se_3 . Phase composition and microstructure of alloys was determined by method of microstructural analysis. Date of microhardness and density for homogeneity region of compound were determined.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	06.11.2019
	Son variant	15.02.2020