

UOT 546.42.682-42.22

Sr₅In₃-SrSe SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ RENTGENOQRAFİK TƏDQIQI*k.e.d., prof. əvəzi Alverdiyev İsfəndiyər Cavid oğlu²,**k.e.d., prof. əvəzi Yaqubov Nağı İbrahim oğlu², doktorant Sultanova Aytən Nizami qızı², k.e.n., prof. Qurbanov Qulu Baba oğlu¹, k.e.d., prof. Əliyev İmir İlyas oğlu³*¹*Gəncə Dövlət Universiteti, ²Bakı Dövlət Universiteti,*³*Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi M.F.Nağıyev adına Kataliz və Oüyri-üzvi Kimya İnstitutu*

Xülasə. Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə Sr₅In₃-SrSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsir tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Sr₅In₃-SrSe sistemi Se-In-Se üçlü sisteminin qismən kvazibinar kəsiyidir. Sr₅In₃-SrSe sistemində evtektik tarazlıq və peritektik tarazlıq baş verir. Sr₅In₃-SrSe sistemində otaq temperaturunda SrSe əsasında həllolma 2,5 mol % Sr₅In₃ təşkil edir, Sr₅In₃ birləşməsi peritektik olduğu üçün onun əsasında bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq təyin edilməmişdir.

Açar sözlər: kvazibinar, evtektik, peritektik, bərk məhlul, sıxlıq

Key words: quasi-binary, eutectic, peritectic, solid solution, density

Ключевые слова: квазибинарный, эвтектика, перитектика, твердый раствор, плотность

Giriş

Qələvi torpaq metallarının elementlərinin xalkogenidləri, habelə onların əsasında alınan üçlü fazalar lüminessent və fotoelektrik xassəli materialların yaradılması üçün perspektivli maddələrdir [1-5]. İndium xalkogenidlərinin iştirakı ilə bir sıra üslü sistemlər [6-11] işinin müəllifləri tərəfindən tədqiq edilmişdir. Kalsium xalkogenidlərinə nisbətən, stronsium xalkogenidlərinin iştirakı ilə üçlü sistemlər az tədqiq edilmişdir. Bunun səbəbi stronsium elementinin çox aktiv olması və xalkogenidlərinin çətin alınmasıdır. Stronsium xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış üçlü birləşmələr bir sıra aktivatorların iştirakı ilə yüksək lüminessent xassələr göstərir [12-14].

Bu nöqteyi-nəzərdən Sr₅In₃ və SrSe birləşmələri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı yeni fazaların və bərk məhlulların alınması da elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edə bilər.

Sr₅In₃-SrSe sisteminin komponentləri haqqında aşağıdakı məlumatlar vardır: Sr₅In₃ birləşməsi 572°C-də inkonqruent əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a = 8,738$; $c = 16,442$ Å, fəza qrupu 14/mcm [15]. SrSe birləşməsi 1600°C-də konqruent olaraq əriyir və kubik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametri: $a = 6,243$ Å, fəza qrupu Fm3m, sıxlığı $\rho = 4,50$ q/sm³-dur [15].

Təcrübi hissə

Sr₅In₃-SrSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterinin müəyyən etmək üçün sistemin ərintilərinin sintezi aparılmışdır. Üçlü ərintilərin sintezi stexiometrik tərkibdə götürülmüş Sr₅In₃ və SrSe komponentlərinin 0,1333 Pa təzyiqinə kimi havasızlaşdırılmış kvarts ampulada birgə əritməklə aparılmışdır. Sistemin ərintiləri 420°C-də 240 saat müddətində homogenləşdirildikdən sonra onlar fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz (DTA) alçaqtezlikli Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 9°C/dəq olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür.

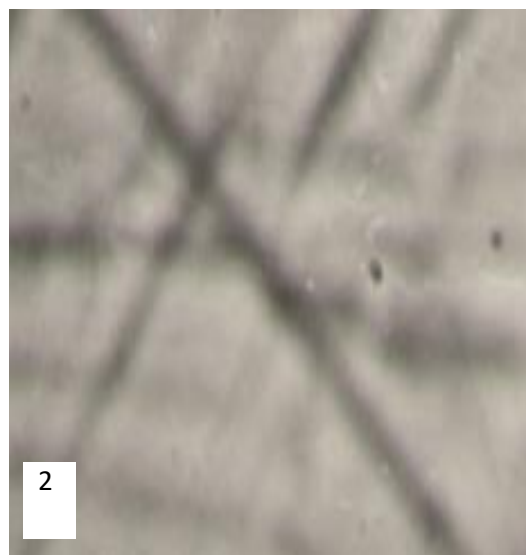
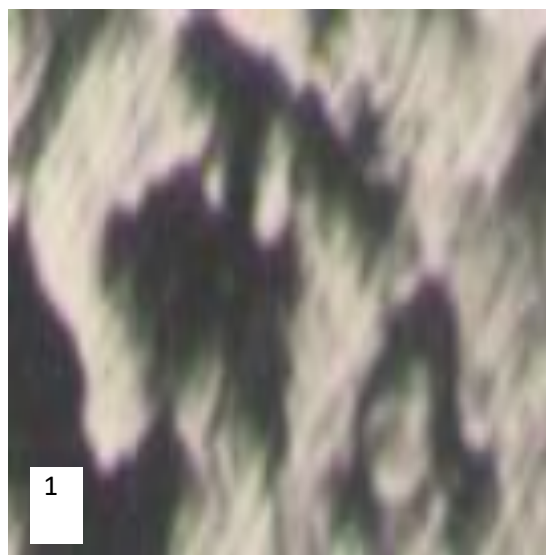
Analiz temperaturu 700-1200°C olmuşdur. Ərintilərin rentgenfaza analizi D2 PHASER markalı rentgen difraktometrində həyata keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq CuK_α elektrodundan istifadə olunmuşdur. Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Ölçmələr zamanı mikrobərkliyin çəkiddən asılılığı öyrənilmişdir. Mikroquruluş analizi MİM -8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Ərintilərin xüsusi çəkisi piknometrik üsulla təyin edilmiş və doldurucu maye kimi toluoldan istifadə olunmuşdur.

Nəticələrin müzakirəsi

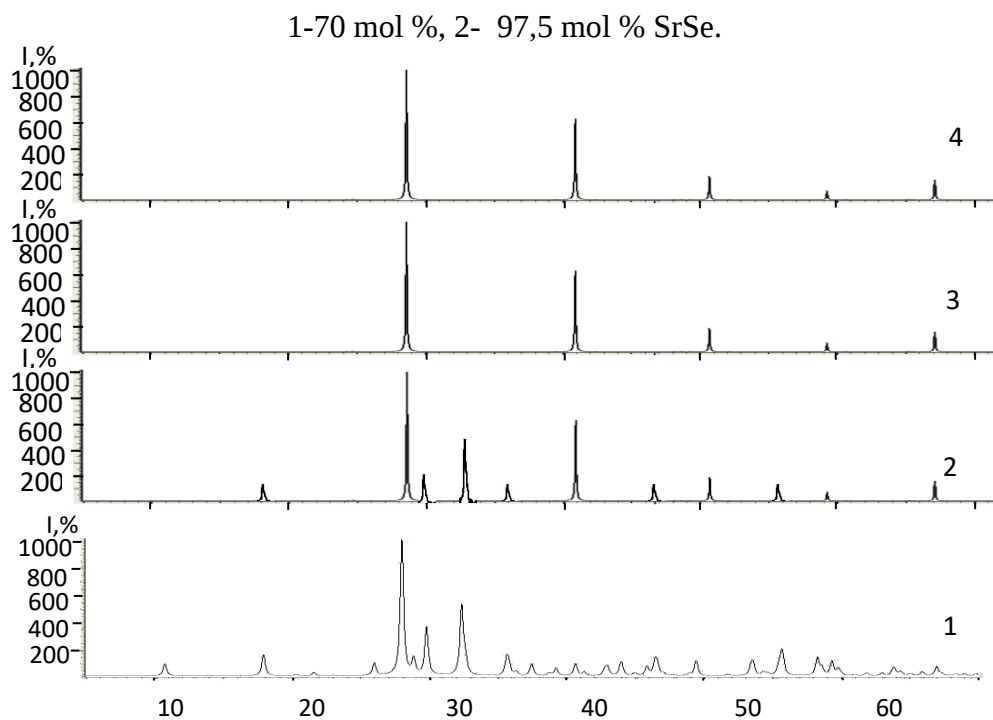
$\text{Sr}_5\text{In}_3\text{-SrSe}$ sisteminin 0-60 mol % SrSe ərintiləri kompakt halında olub, parlaq-boz rəngli maddələrdir. Qalan ərintilət çətin əriyən ovuntu halındadır. Onlar havanın oksigeninə, suya və üzvi həlledicilərə qarşı az davamlıdırlar. Sistemin ərintiləri qüvvətli HCl və HNO_3 turşularında yaxşı həll olurlar. Tarazlıq halında olan ərintilər fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, sistemin ərintilərinin termoqramlarında iki və üç termiki effektlər mövcuddur. Termoqramlarda termiki qızma effektlərinin belə çox olması sistemdə mürəkkəb qarşılıqlı təsirin baş verdiyini göstərir. Termoqramlarda endotermiki effektlər dönərdir.

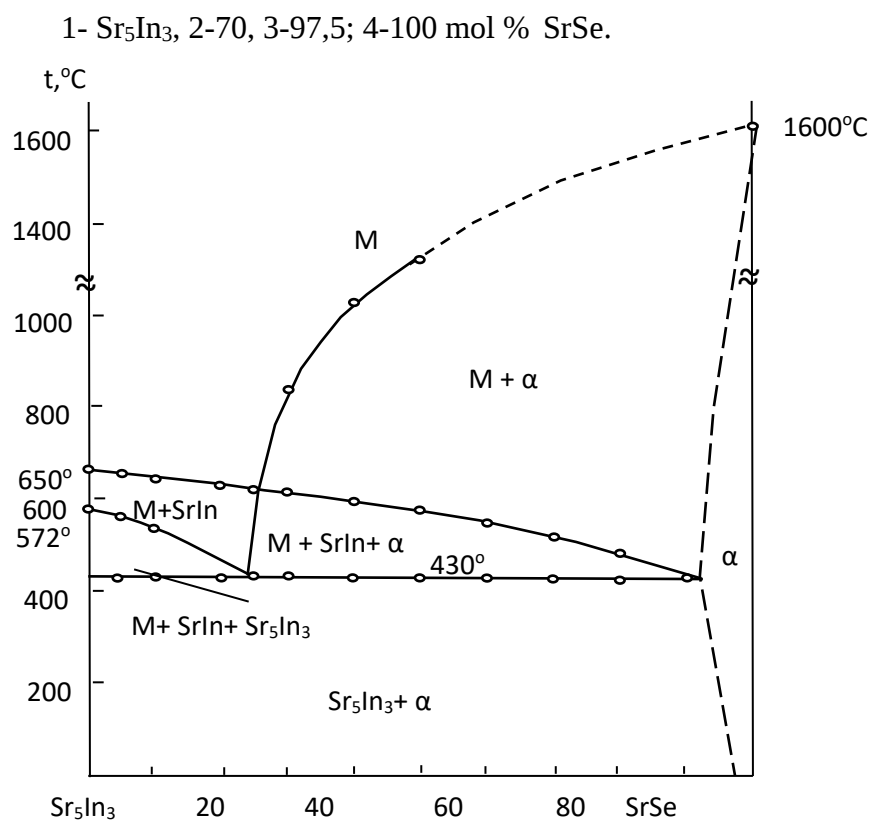
Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, $\text{Sr}_5\text{In}_3\text{-SrSe}$ sistemdə birfazlı, iki və üçfazlı sahələr, mövcuddur. Aşağı temperaturda sistemdə peritektik çevrilmə baş verdiyi üçün solidus xəttindən aşağıda ikifazlı ərintilər kristallaşırlar. Yəni $\text{Sr}_5\text{In}_3\text{-SrSe}$ sistemi özünü stabil kəsik kimi göstərir. $\text{Sr}_5\text{In}_3\text{-SrSe}$ sisteminin 70 və 97,5 mol % SrSe ərintilərinin mikroquruluşları şəkil 1-də verilmişdir. 70 mol % SrSe tərkibli nümunə sistemin ikifazlı ərintisidir. 97,5 mol % SrSe nümunə isə SrSe birləşməsi əsasında bərk məhlul ərintisidir.



Şək.1. $\text{Sr}_5\text{In}_3\text{-SrSe}$ sisteminin ərintilərinin mikroquruluşu



Şək.2. Sr_5In_3 - $SrSe$ sisteminin ərintilərinin difraktoqramları.



Şək.3. Sr_5In_3 - $SrSe$ sisteminin faza diaqramı

Cədvəl 1. Sr_5In_3 - SrSe sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının ölçmələrinin nəticələri

Tərkib, mol %		Termiki effektlər , °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi , MPa	
Sr ₅ In ₃	SrSe			Sr ₅ In ₃	α
				P=0,20 N	P=0,15 N
100	0,0	572,650	5,15	1740	-
95	5,0	430,560,645	5,12	1740	-
90	10	430,530,640	5,08	1770	-
80	20	430,625	5,02	1770	—
75	25	430,620	4,98	1770	—
70	30	430,615,840	4,95	1770	1300
60	40	430,600,1030	4,89	-	1300
50	50	430,570,1200	4,82	-	1300
40	60	430,550	4,76	-	1300
30	70	430,515	4,70	-	1300
20	80	430,475	4,62	-	1300
10	90	430	4,55	-	1300
0,0	100	1600	4,50	-	1250

70 və 97,5 mol % SrSe ərintilərinin rentgenoqramları şəkil 2-də verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi 70 mol % SrSe ərintilərin difraktoqramında mövcud difraksiya xətləri ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir, bu isə sübut edir ki, sistemin ərintiləri aşağı temperaturalarda əsasən ikifazalıdır (şək.2). 97,5 mol % SrSe nümunənin difraktoqramında rentgen difraksiya xətləri SrSe birləşməsinin difraksiya xətləri ilə eynilik təşkil edir, yəni bu nümunə SrSe əsasında bərk məhlul ərintisidir.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən qurulmuş Sr_5In_3 - SrSe sisteminin faza diaqramı şəkil 3-də verilmişdir. Məlum olmuşdur ki, sistemin faza diaqramı qismən kvazibinar olub, evtektik tarazlıq və peritektik çevrilmə ilə xarakterizə olunur. Sr_5In_3 birləşməsi peritektik olduğu üçün 572°C-dən yuxarıda aşağıdakı reaksiya vasitəsilə parçalanır: $\text{Sr}_5\text{In}_3 \leftrightarrow \text{M} + \text{SrIn}$. Nəticədə likvidus ayrısından aşağıda ($\text{M} + \text{Sr}_5\text{In}_3 + \text{SrIn}$) və ($\text{M} + \text{SrIn} + \alpha$)—dan ibarət üçfazlı sahə əmələ gəlir. Sistemdə otaq temperaturunda SrSe birləşməsi əsasında 2,5 mol % bərk məhlul sahəsi əmələ gəldiyi halda, Sr_5In_3 əsasında isə bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq təyin edilməmişdir.

Sr_5In_3 - SrSe sisteminin likvidusu SrIn birləşməsinin və SrSe əsasında alınmış α – bərk məhlulun ilkin kristallaşma ayrılərindən ibarətdir. Aşağı temperaturda peritektik

$M+SeIn \leftrightarrow Sr_5In_3$ reaksiya baş verir və nəticədə sistemdə solidus xəttindən aşağıda 0-97,5 mol % SrSe qatılıq intervalında ($Sr_5In_3 + \alpha$)-dan ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşırlar.

Nəticə

Beləliklə, Sr_5In_3 -SrSe sistemində baş verən kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin faza diaqramı qismən kvazibirdir. Sistemdə evtektik tarazlıq və peritektik $Sr_5In_3 \leftrightarrow M+SeIn$ çevrilmə baş verir. Sistemin likvidusu SrIn birləşməsinin və SrSe əsasında α -bərk məhlulun monovariant tarazlıq ayrılıqları ilə əhatə olunmuşdur. Sr_5In_3 -SrSe sistemində evtektik tarazlıq və peritektik tarazlıq baş verir. Sistemdə otaq temperaturunda SrSe birləşməsi əsasında 2,5 mol % Sr_5In_3 bərk məhlul sahəsi müəyyən edilmişdir. Sistemin ərintilərinin sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin tərkibdən asılılığı öyrənilmişdir.

Ədəbiyyat

1. Oberacker T.A., Braunger ., Schocr., Influence of flux augers on the growth properties of $SrGa_2S_4$, $CeCl_3$ Elektroluminesent Thin Films // Crust. Res. Technjl. 1946. № 31. P. 539-542.
2. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Мусаева Н.Н., Касимов У.Ф. Фотолюминесценция в соединениях $Ca_4Ga_2S_7:Ce^{3+}$ и $Ca_4Ga_2S_7:Pr^{3+}$ // Неорган. материалы. 2000. Т.36. № 1. С. 3-6.
3. Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Abushov S.A., Tagiev O.B., Zhen Xu, and Suling Zhao. Photo- and thermoluminescence of Eu, $BaGa_2Se_4$, Eu, $BaGa_2Se_4$, Eu,Ce crystals // Inorg. mat. 2008. V. 44 . N 2. P. 110 – 114.
4. Najafov H., Kato A., Toyota H., Iwat K., Bayramov A and Lida S. Effekt Ce co-doping on $CaGa_2S_4:Eu$ phosphor: II. Thermoluminescence // Japn. J.Appl. Phys. 2002. V.44. P. 2058 – 2065.
5. Van Haecke, J.E.; Smet, P.F.; Poelman, D. The influence of source powder composition on the electroluminescence of $Ca_{1-x}Sr_xS:Eu$ thin films // Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr. 2004. V. 59. P. 1759-1764.
6. Алиев И.И., Мусаева Р.Л., Ягубов Н.И., Садыгов Ф.М., Исмаилов Ф.И. Характер взаимодействия в системе InSe-CaSe//Журн. неорган.химии.2009. Т.54.№ 8. С.1398-1400.
7. Гулиев Т.Н., Рустамов П.Г., Ягубов Н.И. Взаимодействие в системе CaSe-In₂Se₃. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 9. С. 1447-1450.
8. Кертман А.В., Носов О.И., Андреев О.В., Реакции в системе CaS-In₂S₃. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 1. С. 126- 130.
9. Yaqubov Y.N., Əliyev İ.İ., İsmayılov F.İ. $CaIn_2$ -CaTe sisteminin faza diaqramı // Azərbaycan Kimya jurnalı. 2014. № 1. S.70-74.
10. Yaqubov N.İ., Əliyev İ.İ. Ca_3In -CaTe sisteminin faza diaqramı BDU Xəbərləri 2014. № 3. С. 18-23.
11. Əliyev İ.İ., Yaqubov N.İ., Məmmədova N.A. Ca_3In -CaSe sisteminin fiziki-kimyəvi tədqiqi // Kimya Problemləri. 2013. № 4. S. 432-436.
12. Wauters D., Poelman D., Van Meirhaeghe R.L., Cardon F. Optical characterisation of SrS : Cu and SrS : Cu,Ag EL devices // J. Lumines. 2000. V. 91. № 1–6. doi: 10.1016/S0022-2313(00)00215-5
13. Tanaka S., Mikami Y., Deguchi H., Kobayashi H. White-light emitting thin-film electroluminescent devices with SrS:Ce,Cl/ZnS:Mn double phosphor layers // Japn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. 1986. V.25. L225–L227. doi: 10.1143/JJAP.25.L225

14. Wang C.R., Tang K.B., Yang Q., An C.H., Hai B., Shen G.Z., Qian Y.T. Blue-light emission of nanocrystalline CaS and SrS synthesized via a solvothermal route // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. P. 385-390. doi: 10.1016/S0009-2614(01)01413-0

15. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: В 2 т.: Т.3 / Под. Общ. ред. Н.П.Лякишева. –М.: Машиностроение. 2001-448 с.

PHYSICAL-CHEMICAL AND X-RAY STUDY OF THE Sr_5In_3 -SrSe SYSTEM

*Alverdiyev Isfandiyar Javid, Yagubov Nagi Ibrahim, Sultanova Aitfn Nizami,
Gurbanov Gulu Baba, Aliyev Imir Ilyas*

Summary

The chemical interaction in the system was studied by methods of physicochemical analysis (DTA, XRD, MSA, as well as density and microhardness measurements) and its phase diagram was constructed. It has been established that the Sr_5In_3 -SrSe system is a partial quasi-binary cross section of the Se-In-Se ternary system. In the Sr_5In_3 -SrSe system, eutectic equilibrium and peritectic transformation occur. In the Sr_5In_3 -SrSe system, the solubility based on SrSe at room temperature is 2.5 mol % Sr_5In_3 , since the Sr_5In_3 compound is peritectic, the region of solid solution based on it is practically not established.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Sr_5In_3 -SrSe

*Алвердиев Исфандияр Джавид оглы, Ягубов Наги Ибрагим оглы, Султанова
Айтан Низами кызы, Гурбанов Гулу Баба оглы, Алиев Имир Ильяс оглы*

Резюме

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МХА, а также измерения плотности и микротвердости) изучено химическое взаимодействие в системе и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что система Sr_5In_3 -SrSe представляет собой частичное квазибинарное сечение тройной системы Se-In-Se. В системе Sr_5In_3 -SrSe происходит эвтектическое равновесие и перитектическое превращение. В системе Sr_5In_3 -SrSe растворимость в пересчете на SrSe при комнатной температуре составляет 2,5 мол. % Sr_5In_3 , поскольку соединение Sr_5In_3 является перитектическим, область твердого раствора на его основе практически не установлена.

*Rəyçi: fəxri professor Qulu Baba oğlu Qurbanov
Kimya kafedrasının 12 sentyabr 2024-cü il tarixli iclasın 01 sayılı protokolu
Daxil olduğu tarix 27 sentyabr 2024-cü il*