

УДК 546. 681'23+41'23

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ GASE-CASE**¹Ягубов Н.И., ²Алиев И.И., ²Мамедова Н.А., ²Бадалли И.Ф.**¹*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, e-mail: nagiyagubov@rambler.ru;*²*Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, e-mail: aliyevimir@rambler.ru*

Комплексными методами физико-химического анализа дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерением микротвердости и плотности изучены характер взаимодействия в системе GaSe-CaSe и построены ее диаграмма состояния. В системе GaSe-CaSe образуется одно новое тройное соединение состава CaGaSe₂ и плавится инкогруэнтно при 930 °С. Установлено, что в системе GaSe-CaSe на основе GaSe растворяется 5 мол.% CaSe, а на основе CaSe – 2 мол.% GaSe. В системе GaSe-CaSe образуется эвтектика которая составляет 15 ат.% CaSe и температура плавления 865 °С.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, эвтектика, квазибинарный разрез, солидус**PHASE EQUILIBRIA IN THE GASE-CASE SYSTEM****¹Yagubov N.I., ²Aliyev I.I., ²Mamedova N.A., ²Badalli I.F.**¹*Baku State University, Azerbaijan, e-mail: nagiyagubov@rambler.ru;*²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry after M.F. Nagieva of National Academy of Sciences of Azerbaijan, e-mail: aliyevimir@rambler.ru*

By the methods of the physico-chemical analysis differential-thermal (DTA), X-ray diffraction, microstructure (MSA), and microhardness measurements and density studies the character of the interaction in the GaSe-CaSe was studied and its phase diagram was built. At GaSe:CaSe = 1:1, the system contains a compound of composition CaGaSe₂, which melts incongruently at 930 °C. The GaSe base solid solution in the system extends to 5 mol% CaSe, and CaSe-based solid solution extends to 2 mol% GaSe. The system has a eutectic, which contains 15 mol% CaSe and melts at 865 °C.

Keywords: phase diagram, eutectic, quasi-binary cut, solidus

Халькогениды галлия GaX и твердые растворы на его основе используются как фоточувствительные и к термоэлектрические материалы [1, 4, 5]. В рядах халькогенидов GaS → GaSe → GaTe термоэлектрические свойства постепенно повышаются.

Известно, что среди важных материалов, применяемых в оптоэлектронике, фотоприемниках, фоторезисторах, лазерах и люминофорах занимают соединения и твердые растворы на основе халькогенидов элементов подгруппы кальция [6, 10, 11, 12].

С этой точки зрения было интересно исследовать физико-химическое взаимодействие халькогенидов кальция с халькогенидами галлия. Поиск новых фоточувствительных и термоэлектрических материалов имеет как научное, так и практическое значение. Ранее нами исследованы некоторые квазибинарные разрезы тройной системы Ca-Ga-Se [8, 9].

Целью настоящей работы является изучение химического взаимодействия в системе GaSe-CaSe, определение области твердых растворов и изучение физико-химических свойств сплавов.

Соединение GaSe плавится конгруэнтно при 960 °С [3] и имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 3,755$; $c = 15,94$ Å, $Z = 4$, пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc-D_{6h}^4$, плотность $\rho = 5,03$ г/см³ и микротвердость 300 МПа [7].

Соединение CaSe плавится конгруэнтно при 1470 °С и кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки $a = 5,908$ Å, пр.гр. Fm3m, плотность $\rho = 3,57$ г/см³ и микротвердость 1250 МПа [2].

Материалы и методы исследования

Синтез сплавов системы GaSe-CaSe осуществлялся в температурном интервале 1000–1200 °С ампульным методом, путем совместного плавления компонентов GaSe и CaSe в однозонной печи. Для гомогенизации сплавы подвергались термической обработке при 600 °С в течение 200 часов. Гомогенизация контролировалась методами ДТА и МСА.

Полученные сплавы системы GaSe-CaSe исследовались методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также посредством измерения плотности и микротвердости.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился в термографе «Termoskan-2». В качестве эталона использовалось соединение Al₂O₃ и скорость нагрева была 10 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгенодифрактометре «D2 PHASER». Для исследования были использованы Cu Kα излучение и никелевый (Ni) фильтр. Микроструктурный анализ (МСА) проводился на металлографическом микроскопе «МИМ-8». Для выявления фазовых границ в качестве травителя был использован раствор следующего состава: 10 мл H₂SO₄ + 5 г K₂Cr₂O₇ + 90 мл H₂O. Микротвердость сплавов измеряли с помощью микротвердомера «ПМТ-3». Для каждой фазы определяли зависимость

микротвердости от состава. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

Литые образцы, богатые GaSe, компактные слитки темно-коричнево цвета. Сплавы, богатые CaSe, имеют вид спека черного цвета. Сплавы богатые GaSe устойчивы по отношению к воздуху и воде. CaSe и сплавы на его основе на воздухе постепенно гидролизуются и изменяют свой цвет от темно-коричневого до черного. Все сплавы системы хорошо растворяются в минераль-

ных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3). Отожженные сплавы исследованы физико-химическими методами.

ДТА сплавов системы GaSe-CaSe показывает, что при нагревании на термограммах сплавов обнаружили два, три эндотермических эффекта, относящихся к солидусу и ликвидусу. Результаты ДТА показали, что все фиксированные эффекты на кривых нагревания и охлаждения обратимы.

При исследовании микроструктуры выявлено, что сплавы системы GaSe-CaSe в пределах 0–5 мол. % CaSe, 50 мол. % CaSe и сплавы в пределах 98–100 мол. % CaSe однофазные, остальные сплавы двухфазные.

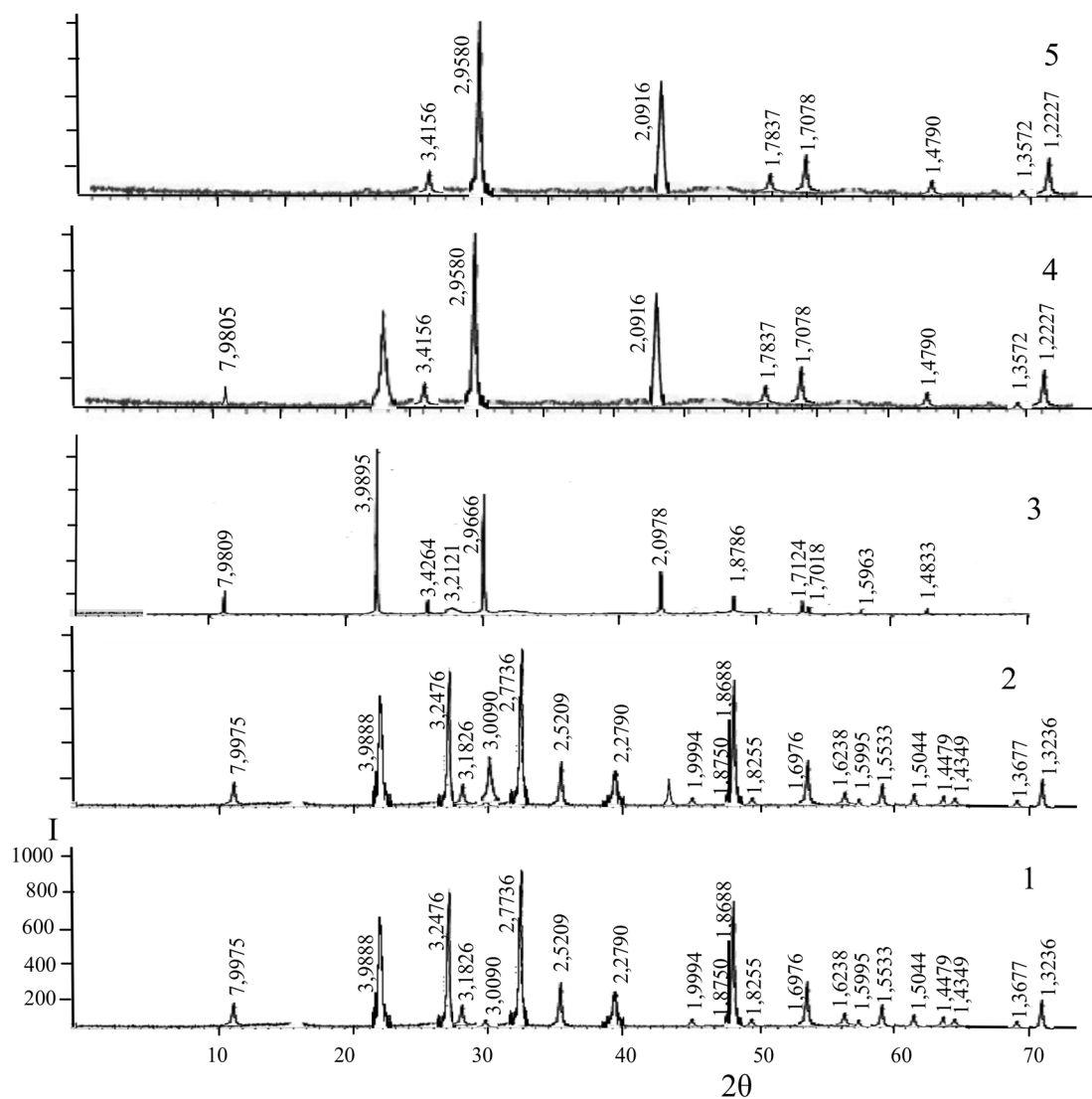


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы GaSe-CaSe:
1-GaSe, 2-20, 3-50, 4-80, 5-100 mol% CaSe

При определении микротвердости сплавов системы GaSe – получены три значения микротвердости. Значение (300–380) МПа соответствует микротвердости α -твердых растворов на основе GaSe, значение микротвердости для CaGaSe_2 – (1150–1160) МПа и значения микротвердости (1250–1280) МПа соответствует микротвердости β -твердых растворов на основе CaSe. Для подтверждения результатов ДТА и МСА сплавов системы проводили РФА.

Результаты РФА показали, что на дифрактограмме дифракционные максимумы

и межплоскостные расстояния новых фаз отличаются от исходных соединений (рис. 1). Таким образом, были подтверждено, что при взаимодействии GaSe и CaSe в соотношении 1:1 образуется химическое соединения состава CaGaSe_2 .

Некоторые физико-химические данные сплавов системы GaSe-CaSe приведены в таблице. Совокупность результатов ДТА, МСА, РФА, значений микротвердости и плотности позволили построить Т-х фазовую диаграмму системы GaSe-CaSe (рис. 2).

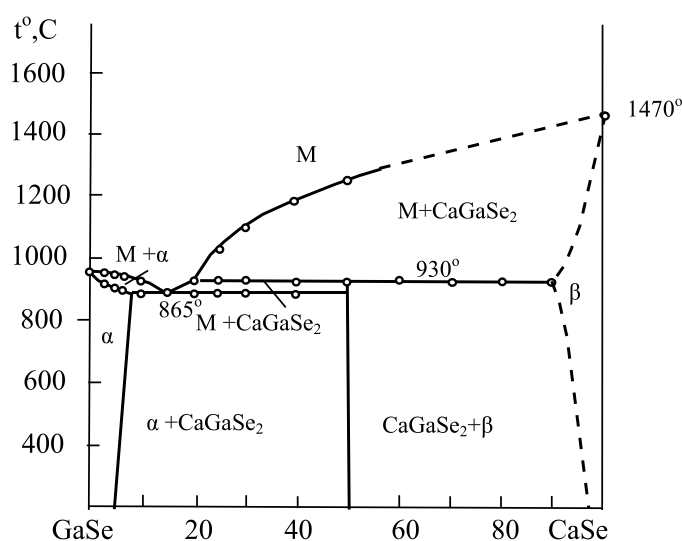


Рис. 2. Диаграмма состояния системы GaSe-CaSe

Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы GaSe-CaSe

| Состав, мол. % | | Термические эффекты нагревания, °C | Плотность, г/см ³ | Микротвердость фаз, МПа | | |
|----------------|------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------|---------|
| GaSe | CaSe | | | α | CaGaSe_2 | β |
| | | | | P = 0,10 Н | P = 0,15 Н | |
| 100 | 0,0 | 960 | 5,05 | 300 | – | – |
| 97 | 3,0 | 915,960 | 5,00 | 330 | – | – |
| 95 | 5,0 | 905,955 | 4,98 | 370 | – | – |
| 93 | 7,0 | 900,950 | 4,99 | 370 | – | – |
| 90 | 10 | 865,935 | 4,91 | 370 | – | – |
| 85 | 15 | 865 | 4,80 | evtektika | evtektika | – |
| 80 | 20 | 865,930 | 4,75 | – | – | – |
| 75 | 25 | 865,930,1030 | 4,68 | – | 1150 | – |
| 70 | 30 | 865,930,1100 | 4,62 | – | 1160 | – |
| 60 | 40 | 865,930,1180 | 4,43 | – | 1160 | – |
| 50 | 50 | 930,1250 | 4,30 | – | 1160 | – |
| 40 | 60 | 930 | 4,15 | – | 1160 | 1280 |
| 30 | 30 | 930 | 4,02 | – | – | 1280 |
| 20 | 80 | 930 | 3,83 | – | – | 1280 |
| 10 | 90 | 930 | 3,72 | – | – | 1280 |
| 0,0 | 100 | 1470 | 3,57 | – | – | 1250 |

Установлено, что система GaSe-CaSe квазибинарная, эвтектического типа с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения CaGaSe_2 при 930°C . Соединение CaGaSe_2 с α -твердыми растворами на основе GaSe образует эвтектику, содержащую 15 мол. % CaSe и плавится при 865°C .

Ликвидус системы GaSe-CaSe состоит из трех ветвей первичной кристаллизации: α -фаза (твердые растворы на основе GaSe), соединения CaGaSe_2 и β -твердые растворы на основе CaSe. В интервале концентраций 0–15 мол. % CaSe по линии ликвидуса происходит первичная кристаллизация α -фазы.

В пределах концентраций 15–20 мол. % из жидкости первично выделяется CaGaSe_2 , в интервале 20–100 мол. % CaSe из жидкости выделяется CaSe.

В пределах 0–5 мол. % CaSe ниже линии солидуса образуются однофазные сплавы α -твердых растворов на основе GaSe. В интервале концентраций 5–50 мол. % CaSe кристаллизуются двухфазные сплавы ($\alpha + \text{CaGaSe}_2$), а в интервале 50–98 мол. % CaSe кристаллизуются двухфазные сплавы ($\text{CaGaSe}_2 + \beta$). Совместная кристаллизация α -фазы и соединения CaGaSe_2 закачивается в двойной эвтектике состава 15 мол. % CaSe и плавится при 865°C .

Список литературы

1. Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф., Рзаев Р.М., Гасанов Г.А.. ФЛ редкоземельных легированного InSe и кри-

сталлов GaSe // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40, № 6, С. 567–570.

2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В. 3т. Т. 2. Под. Ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

3. Лужная Н.П., Бабаева П.К., Рустамов П.Г. Диаграмма состояния системы Ga-Se и свойства образующихся фаз. В книге Новые полупроводниковые материалы. – Баку. Элм, 1972. – С. 27–32.

4. Медведева З.С. Халькогениды элементов III B подгруппы периодической системы. – М., Наука. – 1968. – 216 с.

5. Рустамов П.Г. Халькогениды галлия. – Баку. Изд. АН Азерб. ССР, 1967. – 258 с.

6. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Мусоева Н.Н., Касимов У.Ф. Фотолуминесценция в соединениях $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7:\text{Pr}^{3+}$ // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 3–6.

7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. – М.: Изд-во. «Наука», 1979. – 399 с.

8. Ягубов Н.И. Синтез и исследование физико-химических свойств халькогаллатов и халькоиндатов элементов II A подгруппы. Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. – Баку, 1990. – 189 с.

9. Ягубов Н.И., Рубинова Р.Е. Изучение системы CaSe-Ga₂Se₃ // Труды Всесоюз. межвузовской школы-семинара «Молодые ученые-народному хозяйству». – Баку, 1985. – С. 17–21.

10. Bayramov A., Najafov H., Kato A., Yamazaki M., Fujiki K., Nfzri Md., Iida S. Feasibility of TFEL application of Ce-doped CaGa_2S_4 and SrGa_2S_4 films prepared by flash evaporation method. // Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1821–1824.

11. Guo C., Tang Q., Huang D., Zhang C., Su Q. Influence of co-doping different rare earth ions on $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, RE^{3+} (RE = Ln) phosphors. // Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2007. – Vol. 68. – P. 217–223.

12. Kato A., Yamazaki M., Najafov H., Iwir K., Bayramov A., Hidaka C., Takizava T., Iida S. Radiative and non-radiative processes of Ce related transitions in and SrGa_2S_4 . // Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1511–1517.