

УДК 546. 41'23+681+23

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ РАЗРЕЗОВ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ CASE-GA-SE

Ягубов Н.И.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: nagiyagubov@rambler.ru

Методами физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности исследованы внутренние разрезы Ga_2Se_3 -CaSe, Se-CaGa₂Se₄, Se-CaGa₄Se₇ и CaGaSe₂-CaGa₂Se₄ в квазитройной системе CaSe-Ga-Se и построены их диаграммы состояния. В системе Ga_2Se_3 -CaSe образуется два соединения: incongruently плавящееся CaGa₂Se₄ при 1000°C и CaGa₂Se₄ congruently плавящееся при 1100°C. Диаграмма состояния системы Se-CaGa₂Se₄ квазибинарная эвтектического типа. В системе Se-CaGa₂Se₄ образуется эвтектика которая составляет 5 ат. % Se и температура плавления 190°C. Диаграммы состояния систем Se-CaGa₄Se₇ и CaGaSe₂-CaGa₂Se₄ частично -квазибинарные.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, эвтектика, квазибинарный разрез, солидус

INVESTIGATION OF THE INTERNAL INCISION IN QUASI-TERNARY CASE-GA-SE SYSTEM

Yagubov N.I.

Baku State University, Baku, e-mail: nagiyagubov@rambler.ru

By the methods of the physico-chemical analysis differential-thermal, X-ray diffraction, microstructure, and microhardness measurements and density the internal cuts Ga_2Se_3 -CaSe, Se-CaGa₂Se₄, Se-CaGa₄Se₇ and CaGaSe₂-CaGa₂Se₄ in quasi-ternary system CaSe-Ga-Se were studied and their phase diagrams were built. In the system Ga_2Se_3 -CaSe two compounds are founded: incongruently melting SaGa₂Se₄ at 1000°C and congruently melting SaGa₂Se₄ at 1100°C. The phase diagram of the system Se-CaGa₂Se₄ quasi-binary eutectic type. The system has a eutectic, which contains 5 mol% Se and melts at 190°C. The phase diagrams of the systems Se-CaGa₄Se₇ and CaGaSe₂-CaGa₂Se₄ are partially quasi-binary.

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

Известно, что среди важных материалов, применяемых в оптоэлектронике, фотоприемниках, фоторезисторах, лазерах и люминофорах занимают соединения и твердые растворы на основе халькогенидов элементов подгруппы кальция [4, 9, 10, 11].

С этой точки зрения было интересно исследовать физико-химическое взаимодействие халькогенидов кальция с халькогенидами галлия. Поиск новых фоточувствительных и люминесцентных материалов имеет как научное, так и практическое значение. Ранее нами исследованы некоторые квазибинарные разрезы тройной системы Ca-Ga-Se [1, 6, 7, 8].

Целью настоящей работы является исследование внутренних разрезов Ga_2Se_3 -CaSe, Se-CaGa₂Se₄ и Se-CaGa₄Se₇ в квазитройной системе CaSe-Ga-Se.

Соединение GaSe плавится конгруэнтно при 960°C [3] и имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 3,755$; $c = 15,94$ Å, $Z = 4$, пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc-D^4_{6h}$, плотность $\rho = 5,03$ г/см³ и микротвердость 300 МПа [3]. Соединение CaSe плавится конгруэнтно при 1470°C и кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки $a = 5,908$ Å, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, плотность $\rho = 3,57$ г/см³ и микротвердость 1250 МПа [2, 5].

Материалы и методы исследования

Синтез сплавов системы Ga_2Se_3 -CaSe синтезированы из компонентов Ga_2Se_3 и CaSe в вакуированных кварцевых ампулах в интервале температур 1000–1200°C, после чего проводили гомогенизирующий отжиг образцов при 600°C и 800°C в течение 240 ч. Сплавы системы Se-CaGa₂Se₄ и Se-CaGa₄Se₇ синтезированы аналогичным ампульным методом. Режим термической обработки сплавов выбирали на основании диаграммы плавкости.

Сплавы системы Ga_2Se_3 -CaSe, Se-CaGa₂Se₄ и Se-CaGa₄Se₇ исследовались методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенфазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также посредством измерения плотности и микротвердости.

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

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгенодифрактометре «D2 PHASER». Для исследования были использованы Cu K α 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 + 5г K₂Cr₂O₇. Микротвердость сплавов измеряли с помощью микротвердомера «ПМТ-3». Для каждой фазы определяли зависимость микротвердости от состава. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочих жидкостей использовали толуол.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

С целью выяснения химических процессов, происходящих в системе Ga_2Se_3 – $CaSe$ были синтезированы сплавы в широком диапазоне концентраций.

Литые образцы, богатые Ga_2Se_3 , компактные слитки темно-коричнево цвета. Сплавы, богатые $CaSe$, имеют вид спеков черного цвета. Сплавы богатые Ga_2Se_3 устойчивы по отношению к воздуху и воде. $CaSe$ и сплавы на его основе на воздухе постепенно подвергаются гидролизу и изменяют свой цвет от темно-коричневого до черного. Все сплавы системы хорошо растворяются в минеральных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3). Отожженные сплавы исследованы методами физико-химического анализа.

ДТА сплавов системы Ga_2Se_3 – $CaSe$ показывает, что при нагревании на термограммах сплавов обнаружили два, три и четыре эндотермических эффекта, относящихся к солидусу и ликвидусу. Результаты ДТА показали, что все фиксированные эффекты на кривых нагревания и охлаждения обратимы. В результате исследований построена фазовая диаграмма системы Ga_2Se_3 – $CaSe$ (рис. 1).

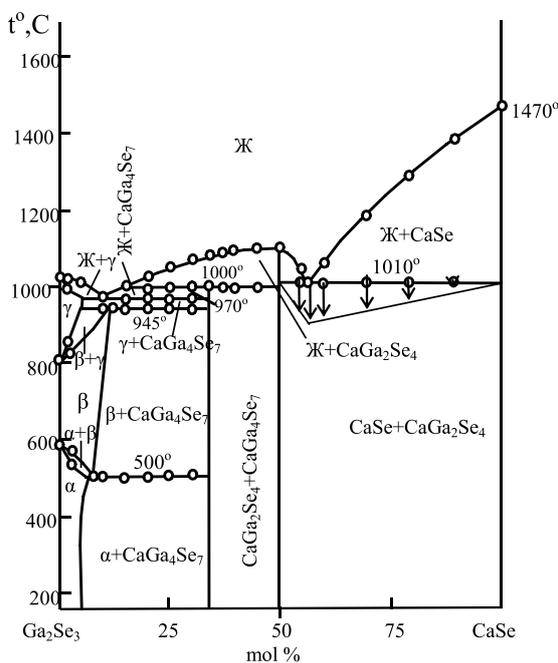


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ga_2Se_3 – $CaSe$

Как видно из рис. 1 сечение Ga_2Se_3 – $CaSe$ тройной системы Ca – Ga – Se квазибинарное.

В системе Ga_2Se_3 – $CaSe$ обнаружено образование двух соединений с составами $CaGa_2Se_4$ и $CaGa_4Se_7$. Соединение

$CaGa_4Se_7$ образуется перитектической реакцией: $Ж + CaGa_2Se_4 \leftrightarrow CaGa_4Se_7$, температура его образования – $1000^\circ C$. Соединение $CaGa_2Se_4$ образуется по реакции $CaSe + Ga_2Se_3 \leftrightarrow CaGa_2Se_4$ и плавится конгруэнтно при $1100^\circ C$.

Установлено наличие двух эвтектических точек в системе. Координаты эвтектики, образующийся между соединениями Ga_2Se_3 и $CaGa_4Se_7$: 11 мол.% $CaSe$, плавление – $975^\circ C$. Другая эвтектика образуется между соединениями $CaSe$ и $CaGa_2Se_4$: 57 мол.% $CaSe$, а плавление $1010^\circ C$. При исследовании ДТА сплавов на термограммах наблюдаются 2–5 эндотермических эффекта. На стороне соединения Ga_2Se_3 в интервале концентрации сплавов 0–33,3 мол.% $CaSe$ появление большого количества эндотермических эффектов объясняется наличием трех фазовых переходов на основе Ga_2Se_3 .

Фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ происходит при $600^\circ C$, а $\beta \leftrightarrow \gamma$ при $800^\circ C$ (рис. 1). В сплаве состава 50 мол.% $CaSe$ при $1100^\circ C$ образуется один эндотермический эффект, и этот эффект соответствует температуре плавления соединения $CaGa_2Se_4$.

В результате микроструктурного анализа установлено, что только на стороне соединения Ga_2Se_3 существуют однофазные области. Область твердого раствора образующегося на основе соединения Ga_2Se_3 в зависимости от температуры возрастает.

При исследовании микроструктуры выявлено, что сплавы системы Ga_2Se_3 – $CaSe$ в пределах 0–5 мол.% $CaSe$, 25 и 50 мол.% $CaSe$ однофазные, остальные сплавы двухфазные.

С целью уточнения области твердого раствора, образующегося на основе Ga_2Se_3 в системе Ga_2Se_3 – $CaSe$ синтезированы сплавы с составами 3, 4, 5 и 6 мол.% $CaSe$ в течение 300 ч. и при тех же температурах прямо закаляли в ледяной воде. Затем указанные образцы исследовали микроструктурным анализом.

В результате выяснено, что при комнатной температуре на основе Ga_2Se_3 растворяется 5 мол.% $CaSe$, а на основе $CaSe$ области твердого раствора практически не определены. Результаты микроструктурного анализа полностью идентичны с результатами дифференциально-термического анализа.

С целью подтверждения результатов ДТА, МСА в системе Ga_2Se_3 – $CaSe$ проводили рентгенофазовый анализ сплавов 33,3 и 50 мол.% $CaSe$.

Установлено, что дифракционные максимумы и межплоскостные расстояния, полученные на дифрактограммах соединений $CaGa_4Se_7$ и $CaGa_2Se_4$ отличаются от исходных компонентов (рис. 2).

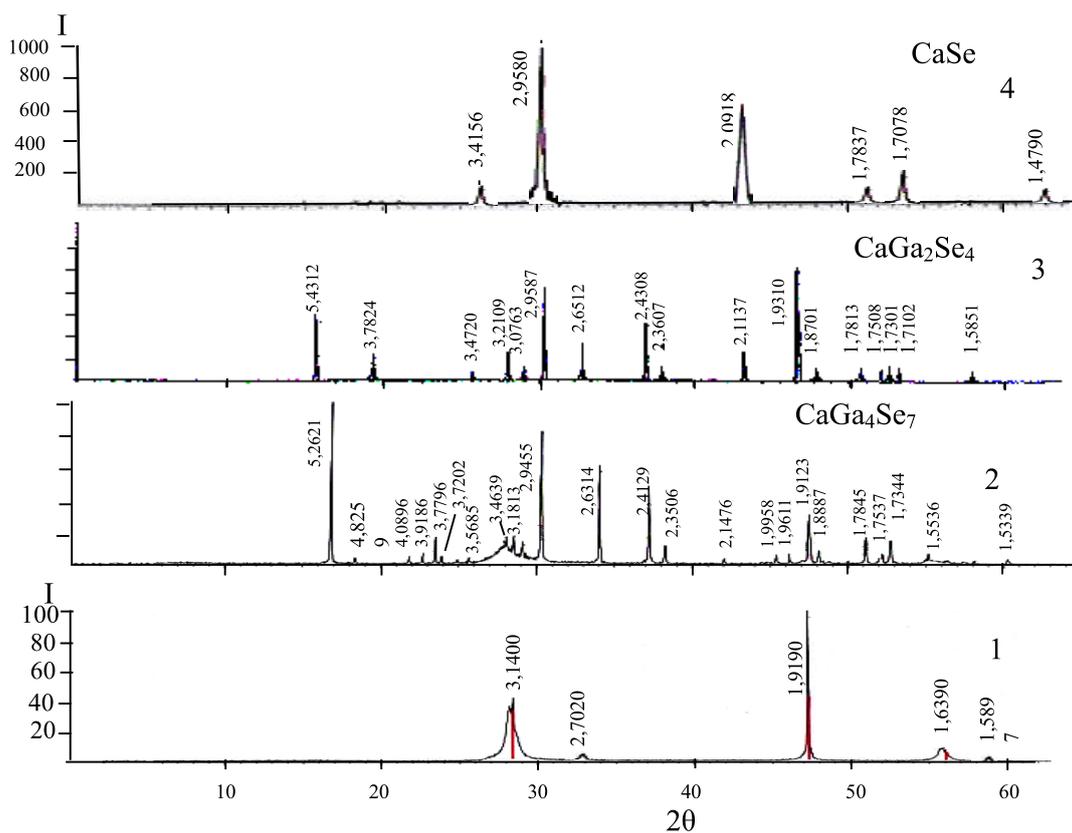


Рис. 2. Диффрактограммы сплавов системы Ga_2Se_3 - $CaSe$. 1 – Ga_2Se_3 , 2 – $CaGa_4Se_7$, 3 – $CaGa_2Se_4$, 4 – $GaSe$

Таблица 1

Рентгенографические данные соединения $CaGa_2Se_4$

№ п/п	$I_{\text{ниси}}$	2θ	$d_{\text{ис}}$	$d_{\text{гесаб}}$	$1/d^2_{\text{ис}}$	$1/d^2_{\text{гесаб}}$	hkl
1	55	16,32	5,4312	5,4393	0,0339	0,0338	101
2	10	29,50	3,7824	3,7796	0,0699	0,0700	211
3	5	25,70	3,4720	3,528	0,0829	0,0815	300
4	25	27,76	3,2109	3,1718	0,0970	0,0994	002
5	10	29,00	3,0763	3,0763	0,1055	0,1055	031
6	80	30,18	2,9587	2,9463	0,1142	0,1152	131
7	35	33,78	2,6512	2,6500	0,1423	0,1424	321
8	50	36,98	2,4308	2,4275	0,1692	0,1697	401
9	10	38,12	2,3607	2,3511	0,1795	0,1809	302
10	25	42,78	2,1137	2,1148	0,2238	0,2236	003
11	100	47,14	1,9310	1,9291	0,2682	0,2687	123
12	9	48,68	1,8701	1,8653	0,2859	0,2874	521
13	11	51,24	1,7813	1,7846	0,3151	0,3140	133
14	9	52,20	1,7503	1,7511	0,3262	0,3261	600
15	11	52,92	1,7301	1,7290	0,3341	0,3345	152
16	8	53,66	1,7108	1,7119	0,3417	0,3412	323
17	8	58,20	1,5851	1,5859	0,3980	0,3976	004

На диффрактограммах сплавов в интервале концентрации 0–50 мол. % $CaSe$ участвуют дифракционные линии соединений

$CaGa_4Se_7$ и $CaGa_2Se_4$, а диффрактограммы сплавов в пределах 50–100 мол. % $CaSe$ состоят из дифракционных линии соединений

CaGa₂Se₄ и CaSe. На основании результатов рентгенофазового анализа установлено, что соединение CaGa₂Se₄ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 10,506$; $b = 10,521$; $c = 6,343$ Å, $Z = 4$, пр.гр. Fddd, плотность $\rho_{\text{пнк.}} = 4,68$ г/см³, $\rho_{\text{рентг.}} = 4,70$ г/см³. Результаты рентгенографического анализа соединения CaGa₂Se₄ представлены в табл. 1.

Соединение CaGa₄Se₇ изоструктурно с соединением CaGa₂Se₄ и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 15,12$; $b = 9,66$; $c = 5,26$ Å, $Z = 3$, пр.гр. Pmn2, плотность $\rho_{\text{пнк.}} = 5,25$ г/см³, $\rho_{\text{рентг.}} = 5,30$ г/см³. Результаты рентгенографического анализа соединения CaGa₄Se₇ представлены в табл. 2.

Ликвидус системы Ga₂Se₃-CaSe ограничен кривыми моновариантного равновесия α -фазы образующейся на основе Ga₂Se₃, соединений CaGa₄Se₇, CaGa₂Se₄ и CaSe.

В интервале концентрации 0–11 мол. % CaSe в начале из жидкости осаждаются первичные кристаллы β -фазы, а затем α -фазы. В узкой области (10–15 мол. % CaSe) из жидкости выделяются первичные кристаллы соединения CaGa₄Se₇.

В интервале концентрации 15–57 мол. % CaSe из жидкости осаждаются первичные кристаллы CaGa₂Se₄. В последующей области из жидкости выделяются первичные кристаллы соединения CaSe. Некоторые физико-химические свойства сплавов системы Ga₂Se₃-CaSe представлены в табл. 3.

Плотность и микротвердость соединений CaGa₄Se₇, CaGa₂Se₄ соответственно равны 5,25 г/см³, 4,68 г/см³ и 2600 МПа; 2400 МПа.

Как видно из табл. 3 в системе получены различные величины микротвердости которые соответствуют микротвердости α -твердому раствору образующему на основе Ga₂Se₃, (2600–2700) МПа, микротвердости соединения CaGa₄Se₇, (2400–2410) МПа микротвердости CaGa₂Se₄, (1250–1260) МПа, микротвердости соединения CaSe.

Таким образом, в системе Ga₂Se₃-CaSe изучен характер химического взаимодействия. Установлено, что диаграммы состояния системы – квазибинарная и характеризуется образованием соединений CaGa₄Se₇ и CaGa₂Se₄. Температуры плавления эвтектических точек, образующихся в сплавах 11 и 57 мол. % CaSe в составе соответственно 975 и 1010 °С.

Таблица 2

Рентгенографические данные соединения CaGa₄Se₇

№ п/п	I _{отн.}	d _{тас.}	d _{hesab.}	1/d ² _{тас.}	1/d ² _{hesab.}	hkl
1	100	5,2620	5,2620	0,0361	0,0361	001
2	3,9	4,8260	4,8280	0,0429	0,0429	010
3	2,9	4,0696	4,0604	0,0604	0,0604	220
4	3,7	3,9186	3,9436	0,0651	0,0643	211
5	16,0	3,7796	3,7823	0,0700	0,0699	400
6	4,1	3,7202	3,6394	0,0722	0,0755	301
7	2,0	3,5685	3,5578	0,0785	0,0790	021
8	2,9	3,4639	3,4858	0,0833	0,0823	320
9	10,5	3,1813	3,2208	0,0987	0,0964	030
10	5,7	3,1377	3,1497	0,1015	0,1008	130
11	8,8	3,0670	3,0247	0,1063	0,1093	500
12	2,94	2,9455	2,9630	0,1153	0,1139	230
13	56,6	2,6315	2,6315	0,1444	0,1444	002
14	48,7	2,4129	2,4147	0,1717	0,1715	040
15	11,1	2,3506	2,3325	0,1807	0,1838	320
16	3,1	2,1457	2,1602	0,2174	0,2143	700
17	4,9	1,9959	1,9984	0,2510	0,2504	701
18	1,8	1,9611	1,9570	0,2600	0,2611	711
19	29,0	1,9123	1,9142	0,2734	0,2729	150
20	8,7	1,8887	1,8901	0,2803	0,2799	800
21	15,2	1,7845	1,7789	0,3140	0,3160	801
22	24,9	1,7537	1,7533	0,3252	0,3253	003
23	13,4	1,7344	1,7314	0,3324	0,3334	242
24	2,4	1,5339	1,5316	0,4250	0,4263	161

Таблица 3

Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определение плотности сплавов системы $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-CaSe}$

Состав, мол. %		Термические эффекты нагрева, °С	Плотность, г/см ³	Микротвердость фаз, МПа			
Ga_2Se_3	CaSe			α	CaGa_4Se_7	CaGa_2Se_4	CaSe
				P = 0,20 Н		P = 0,15 Н	
100	0,0	600, 800, 1020	4,92	3100	–	–	–
97	3,0	540,580,820,830,995,1015	4,90	3150	–	–	–
95	5,0	970, 1010	4,89	3160	–	–	–
90	10	500,945,970	4,84	Evtek.	Evtek.	–	–
85	15	500,945,970, 1000	4,80	–	–	–	–
80	20	500,945,970, 1000,1030	4,74	–	2670	–	–
75	25	500,945,970, 1000,1050	4,71	–	2640	–	–
70	30	500,945,970, 1000,1070	4,99	–	2630	–	–
66,66	33,33	1000, 1080	5,25	–	2600	–	–
65	35	1000, 1085	5,03	–	2620	–	–
60	40	1000, 1090	4,86	–	2620	2410	–
55	45	1000, 1095	4,74	–	2620	2410	–
50	50	1100	4,68	–	2620	2400	–
45	55	1010, 1050	4,52	–	.	–	–
43,5	56,5	1010	4,45	–	.	Evtek.	Evtek.
40	60	1010, 1060	4,16	–	–	–	1260
30	70	1010, 1180	4,04	–	–	–	1260
20	80	1010, 1290	3,88	–	–	–	1260
10	90	1010, 1370	3,72	–	–	–	1250
0,0	100	1470	3,57	–	–	–	1250

В системе $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-CaSe}$ в интервале 0–5% CaSe ниже линии солидуса кристаллизуется однофазный α -твердый раствор, в интервале 5–33,3 мол. % CaSe ($\alpha + \text{CaGa}_4\text{Se}_7$), а в интервале концентрации 50–100 мол. % CaSe двухфазные сплавы состава ($\text{CaGa}_2\text{Se}_4 + \text{CaSe}$).

Система $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$

С целью построения диаграммы состояния системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ синтезированы сплавы в интервале концентрации 0–100 мол. % CaGa_2Se_4 . Целью настоящей исследуемой работы является исследование характера химического взаимодействия в системе $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ и установление существования новых фаз и области твердого раствора. С этой точки зрения изучение характера химического взаимодействия и фазовых равновесий в системе $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ является актуальным.

Синтез сплавов системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ проведен совместным плавлением из компонентов Se и CaGa_2Se_4 в кварцевых ампулах в интервале температур 500–1100 °С. Полученные сплавы отжигались при температуре 180 в течение 150 ч.

Сплавы системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ компактные, блестяще-черного цвета. Сплавы си-

стемы несмотря на устойчивость их к воздуху и воде, не устойчивые к минеральным кислотам. После гомогенизации сплавы системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ были исследованы физико-химическими методами анализа.

Результаты дифференциально-термического анализа показывают, что в системе наблюдаются два эндотермических эффекта. Для проведения микроструктурного анализа сплавы отшлифованы, приведены в блестящее состояние. Для определения фазовых границ в качестве травителя взят концентрированный раствор 5 мл конц. $\text{HNO}_3 + 10$ мл H_2O_2 .

В результате микроструктурного анализа установлено, что только на стороне соединения CaGa_2Se_4 существует однофазная область. Остальные сплавы системы двухфазные.

С целью уточнения области твердого раствора на основе CaGa_2Se_4 синтезированы сплавы с составами 5, 7, 10 и 12 мол. % Se . Затем их отжигали при температуре 100 и 200 °С в течение 100 ч. Образцы соответственно при тех же температурах прямо охлаждались в ледяной воде. На основании результатов микроструктурного анализа установлено, что в системе на основе CaGa_2Se_4 при комнатной температуре растворяется 7 мол. % Se , а при 200 °С – 10 мол. % Se .

Для подтверждения квазибинарности системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ проведен рентгенографический анализ сплавов. Результаты рентгенографического анализа показывают, что рентгенограммы сплавов системы составлены из смеси дифракционных линий исходных компонентов. И это указывает на двухфазность сплавов системы, т.е. система квазибинарная. Сравнение дифрактограмм исходных компонентов и сплавов с составами 30 и 70 мол. % CaGa_2Se_4 системы представлено на рис. 3.

На основании полученных результатов построена диаграмма состояния системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ (рис. 4).

Установлено, что система $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ квазибинарная, эвтектического типа. Состав эвтектики, образующейся в системе 5 мол. % CaGa_2Se_4 , а температура 190°C . Установлено, что при комнатной температуре в системе на основе соединения CaGa_2Se_4 растворяется 7 мол. % Se, а при 190°C – 10 мол. % Se. Некоторые физико-

химические свойства сплавов системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4 в системе получены два разных значения микротвердости. Величина микротвердости 600 МПа соответствует величине микротвердости Se, а величина (2400–2490) МПа микротвердости α -твердого раствора, полученного на основе CaGa_2Se_4 . Плотность сплавов системы в зависимости от состава меняется линейно (табл. 4).

Система $\text{Se-CaGa}_4\text{Se}_7$

С целью исследования диаграммы состояния сечения $\text{Se-CaGa}_4\text{Se}_7$ квазитройной системы CaSe-Ga-Se взяты компоненты Se и CaGa_4Se_7 . Учитывая перитектический характер образования CaGa_4Se_7 , с целью достижения полноты реакции, соединение отжигали на $15\text{--}20^\circ\text{C}$ ниже перитектической температуры в течение (1000°C) 300 ч. При синтезе тройных сплавов наблюдали вышеуказанный режим.

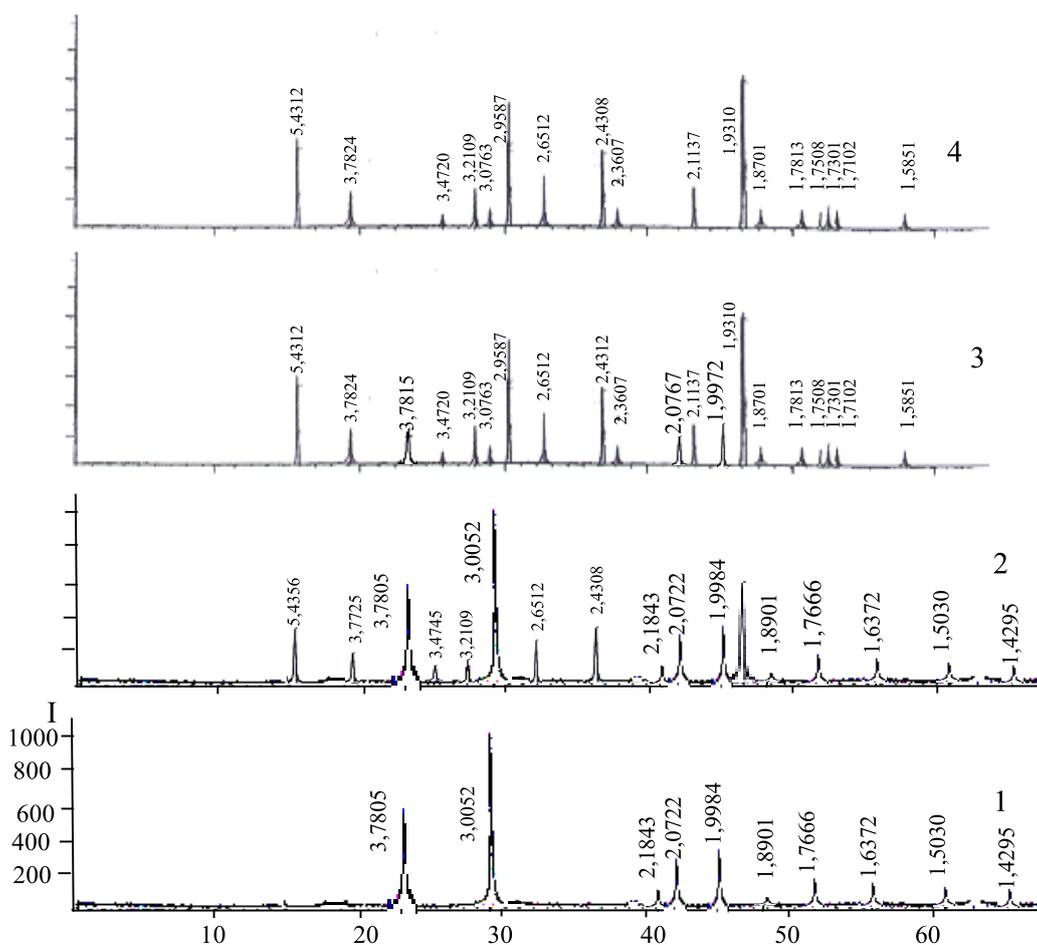


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов системы $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ 1 – Se, 2 – 30, 3 – 80, 4 – 100 мол. % CaGa_2Se_4

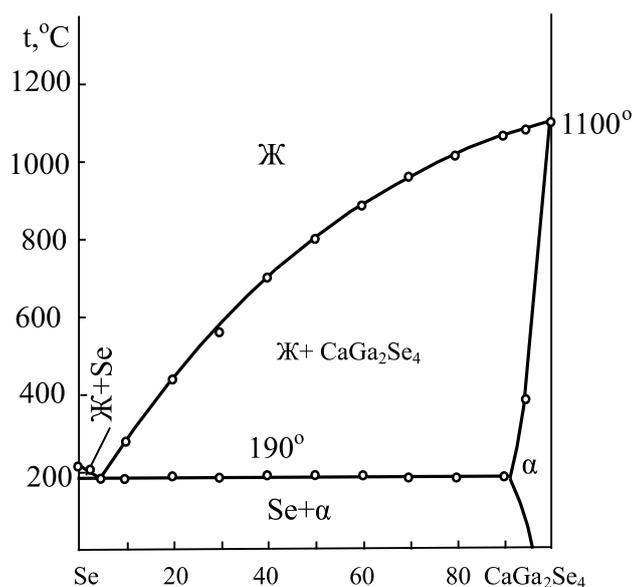


Рис. 4. Диаграмма состояния системы $Se-CaGa_2Se_4$

Таблица 4

Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определение плотности сплавов системы $Se-CaGa_2Se_4$

Состав, мол. %		Термические эффекты нагрева, °C	Плотность, г/см ³	Микротвердость фаз, МПа	
Se	CaGa ₂ Se ₄			α	β
				P = 0,15 Н	P = 0,20 Н
100	0,0	221	4,80	600	—
97	3,0	195	4,79	600	—
95	5,0	190	4,78	Эвтектика	Эвтектика
90	10	190, 280	4,77	—	—
80	20	190, 450	4,74	—	—
70	30	190, 480	4,73	—	2490
60	40	190, 715	4,72	—	2490
50	50	190, 810	4,72	—	2490
40	60	190, 900	4,71	—	2490
30	70	190, 960	4,70	—	2490
20	80	190, 1020	4,69	—	2490
10	90	190, 1080	4,69	—	2490
5,0	95	390, 1090	4,68	—	2480
0,0	100	1100	4,68	—	2400

Изучено отношение к наружной среде сплавов системы $Se-CaGa_2Se_4$. Установлено, что все сплавы системы устойчивы по отношению к воздуху, воде и органическим растворителям, только в сильных минеральных кислотах (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), хорошо растворяются. После завершения гомогенизации образцов сплавов система была исследована физико-химическими методами анализа. На основании результатов ДТА установлено, что на термограммах сплавов

системы наблюдаются два и три обратимы эндотермических эффекта. Наличие большого количества термических эффектов в системе показывает, что между компонентами происходит сложное взаимодействие.

На основании результатов микроструктурного анализа сплавов обнаружено, что все сплавы системы двухфазные. В системе на основе исходных компонентов область твердого раствора практически не определена.

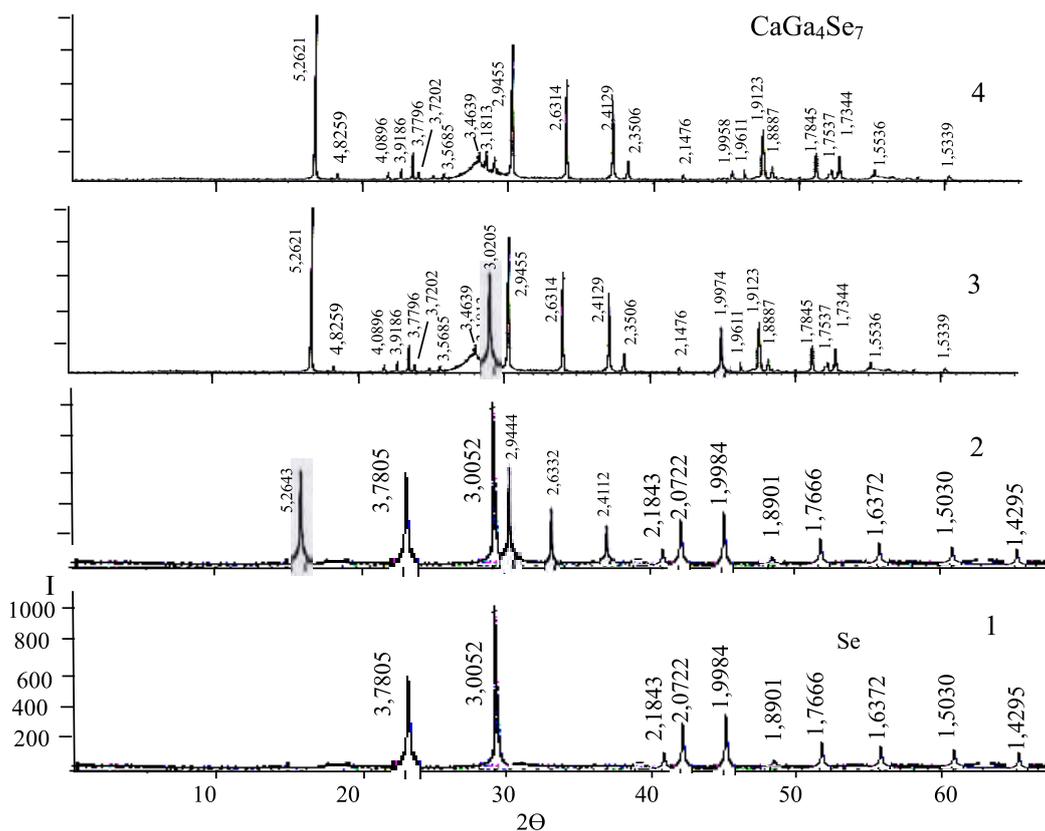


Рис. 5. Диффрактограммы сплавов системы $Se-CaGa_4Se_7$, 1 – Se, 2 – 30, 3 – 70, 4 – 100 мол. % $CaGa_4Se_7$

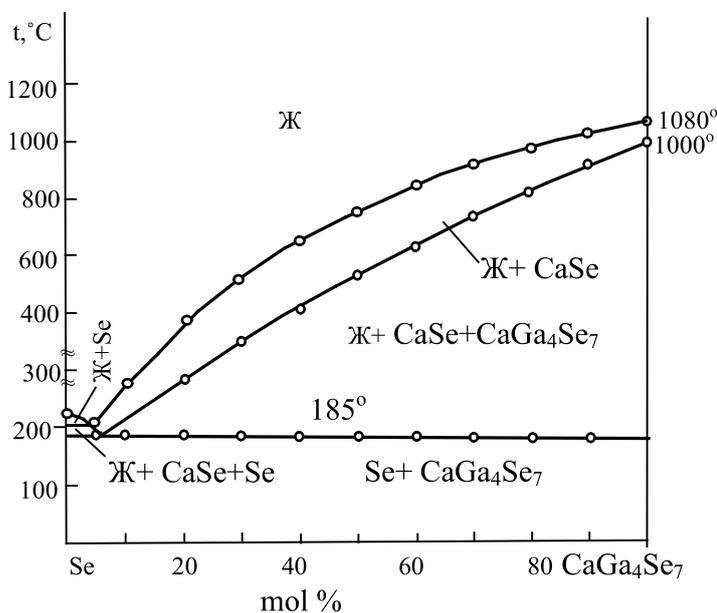


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $Se-CaGa_4Se_7$

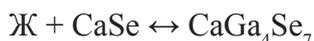
Для подтверждения результатов ДТА и МСА приводили рентгенофазовый анализ сплавов системы $Se-CaGa_4Se_7$. Установлено, что на рентгенограммах сплавов 30 и 70 мол. % $Se-CaGa_4Se_7$, кроме дифракци-

онных линий Se и $CaGa_4Se_7$, наблюдаются и дополнительные линии (рис. 5). Это указывает на участие дополнительных фаз кроме бинарных соединений в составе сплавов. Таким образом, результаты рентгенофазо-

вого анализа хорошо согласуются с данными ДТА и МСА. На основании указанных методов физико-химического анализа построена фазовая диаграмма системы Se-CaGa₄Se₇ (рис. 6). Система Se-CaGa₄Se₇ частично- квазибинарная и является сечением квазитройной системы CaSe-Ga-Se.

Ликвидус системы CaSe-Ga-Se ограничен кривыми моновариантного равновесия Se и CaGa₄Se₇. В системе Se-CaGa₄Se₇ между Se и CaGa₄Se₇ образуется эвтектика, состав которой 5 мол. % CaGa₄Se₇. В интервале концентрации 5–95 мол. % CaGa₄Se₇ ниже линии ликвидуса из жидкости кристаллизуются, первичные кристаллы соединения CaSe и образуется двухфазная область, состоящая из (ж + CaSe). В системе происходят эвтектические и перитектические превращения.

В интервале 5–95 мол. % CaGa₄Se₇ ниже линии солидуса начинается повторная кристаллизация (Ж + CaGa₄Se₇ + CaSe) и происходит перитектический процесс:



В результате ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы, содержащие (Se + CaGa₄Se₇).

В табл. 5 представлены некоторые физико-химические свойства системы Se-CaGa₄Se₇. Как видно из табл. 5, плотность сплавов монотонно меняется в зависимости от состава.

При измерении микротвердости сплавов системы получены два ряда различных

значений микротвердости. Значение микротвердости (600–620) МПа соответствует микротвердости Se и значение 2600 МПа – микротвердости соединения CaGa₄Se₇.

Система CaGaSe₂-CaGa₂Se₄

Для выяснения характера взаимодействия между CaGaSe₂ и CaGa₂Se₄ исследована система CaGaSe₂-CaGa₂Se₄.

Сплавы системы получали в основном сплавлением рассчитанных количеств стехиометрических CaGaSe₂ и CaGa₂Se₄ в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах при 1000–1250 °С. Соединение CaGaSe₂ плавится инконгруэнтно при 930 °С. Для получения равновесного состояния соединение CaGaSe₂ отжигали ниже температуры перитектики на 15–20 °С. Для достижения равновесного состояния сплавы, системы CaGaSe₂-CaGa₂Se₄ отжигали при 600 °С в течение 400 ч.

Сплавы системы исследовали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенографического (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, путем измерения микротвердости и определения плотности.

Результаты ДТА показывают, что на термограммах сплавов системы, обнаружены два и три эндотермических эффекта нагревания. Эти данные указывают, что в системе CaGaSe₂ и CaGa₂Se₄ происходят сложные химические процессы. Микроструктурный анализ сплавов системы показал, что за исключением вблизи CaGa₂Se₄ все сплавы являются двухфазными.

Таблица 5

Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определение плотности сплавов системы Se-CaGa₄Se₇

Состав, мол. %		Термические эффекты нагревания, °С	Плотность, г / см ³	Микротвердость фаз, МПа	
Se	CaGa ₄ Se ₇			Se	CaGa ₄ Se ₇
				P = 0,10 Н	P = 0,15 Н
100	0,0	221	4,80	600	–
95	5,0	185,200	4,82	600	–
90	10	185,280	4,84	620	–
80	20	185,290,390	4,86	620	–
70	30	185,350,520	4,89	–	2600
60	40	185,410,650	4,98	–	2600
50	50	185,530,750	5,05	620	2600
40	60	185,630,850	5,08	–	2600
30	70	185,740,930	5,12	620	2600
20	80	185,820,980	5,15	–	2600
10	90	185,925,103	5,20	–	2600
0,0	100	1000,1080	5,25	–	2600

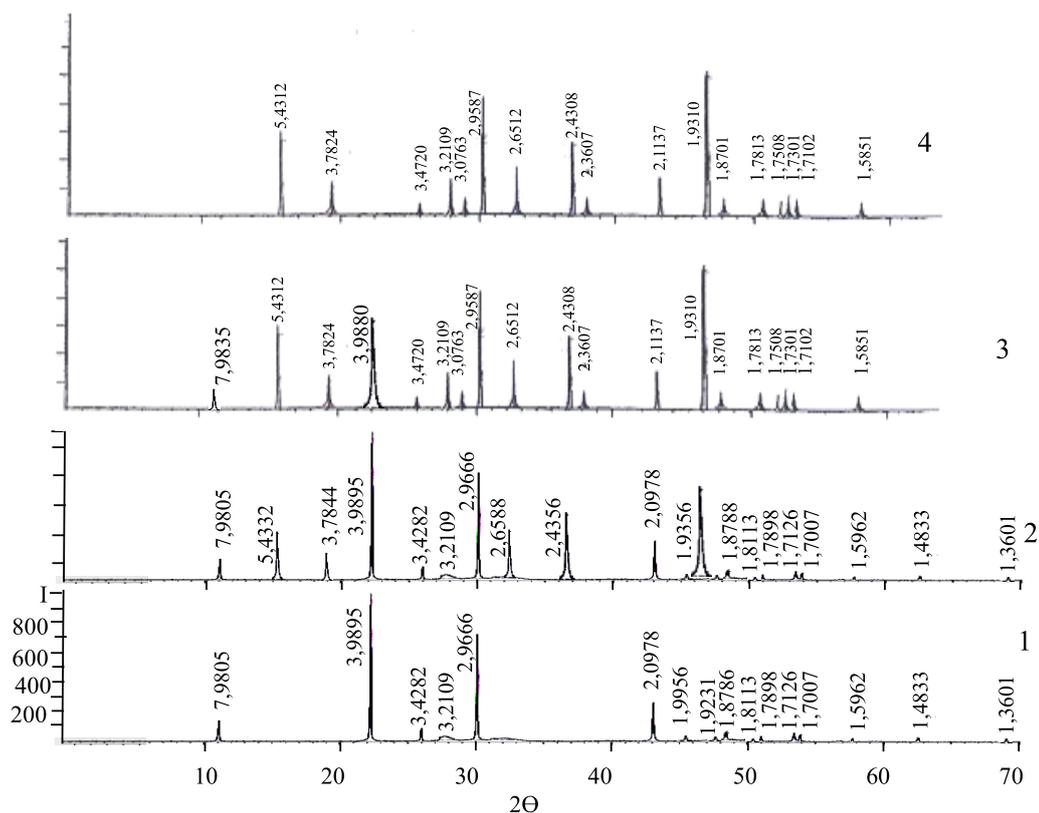


Рис. 7. Дифрактограммы сплавов системы $\text{CaGaSe}_2\text{-CaGa}_2\text{Se}_4$ 1 – CaGaSe_2 , 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70, 5 – 100 mol% CaGa_2Se_4

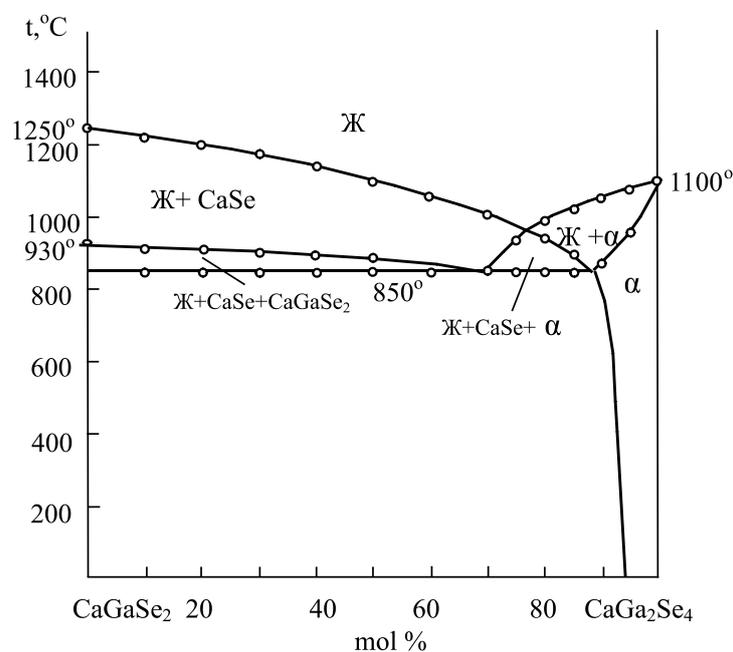


Рис. 8. Диаграмма состояния системы CaGaSe_2 и CaGa_2Se_4

Для определения области твердых растворов на основе соединения CaGa_2Se_4 сплавы, содержащие 3, 5, 7 и 10 мол.%

CaGaSe_2 после плавки отжигали при температурах 200 и 600 °С в течение 240 ч. Затем сплавы закаляли в ледяной воде и исследо-

вали методом микроструктурного анализа. Установлено, что растворимость на основе CaGa_2Se_4 при комнатной температуре составляет 6 мол. % CaGaSe_2 , а при температуре 850°C – 12 мол. % CaGaSe_2 .

С целью подтверждения диаграммы состояния и фазовых соотношений проводили рентгенофазовый анализ.

Установлено, что на рентгенограммах сплавов 30 и 70 мол. % CaGaSe_2 кроме дифракционных линий CaGaSe_2 и CaGa_4Se_7 наблюдаются и дополнительные линии (рис. 7), что указывает на участие дополнительных фаз, кроме бинарных соединений, в составе сплавов.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа подтверждаются данными ДТА и МСА. И так, на основании результатов физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы CaGaSe_2 – CaGa_2Se_4 (рис. 8).

Ликвидус системы CaGaSe_2 – CaGa_2Se_4 состоит из ветвей первичной кристаллизации CaSe и α -фазы твердых растворов на основе CaGa_2Se_4 . В интервале концентраций 75–100 мол. % CaGa_2Se_4 первично кристаллизуется α -фаза. В пределах 0–75 мол. % CaGa_2Se_4 первично кристаллизуется CaSe .

Соединение CaGaSe_2 выше температуры разлагается и образуется двухфазные области. Во время вторичной кристаллизации в интервале концентрации 0–70 и 70–88 мол. % CaGa_2Se_4 соответственно кристаллизуются трехфазные сплавы и $(\text{M} + \text{CaSe} + \alpha)$. В интервале концентраций 0–94 мол. % CaGa_2Se_4 ниже линии со-

лидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($\text{CaGaSe}_2 + \alpha$).

Микротвердость образцов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения зависимости микротвердости для каждой фазы от нагрузки. В табл. 6 приведены некоторые физико-химические свойства сплавов системы CaGaSe_2 – CaGa_2Se_4 .

Как видно из табл. 6 в системе CaGaSe_2 – CaGa_2Se_4 получены две разных значения микротвердости. Значения микротвердости 1100 МПа соответствует CaGaSe_2 , а величина микротвердости (2400–2470) МПа соответствует микротвердости α -твердого раствора, на основе CaGa_2Se_4 . Плотность сплавов системы в зависимости от состава меняется линейно (табл. 6).

Заключение

Методами физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности исследованы внутренние разрезы Ga_2Se_3 – CaSe , Se – CaGa_2Se_4 , Se – CaGa_4Se_7 и CaGaSe_2 – CaGa_2Se_4 квазитройной системы CaSe – Ga – Se и построены их диаграммы состояния.

В системе Ga_2Se_3 – CaSe обнаружено образование двух соединений с составами CaGa_2Se_4 и CaGa_4Se_7 . Установлено, что соединение CaGa_4Se_7 образуется по перитектического реакции: $\text{Ж} + \text{CaGa}_2\text{Se}_4 \leftrightarrow \text{CaGa}_4\text{Se}_7$, температура его образования – 1000°C . Соединение CaGa_2Se_4 образуется по реакции $\text{CaSe} + \text{Ga}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{CaGa}_2\text{Se}_4$ и плавится конгруэнтно при 1100°C .

Таблица 6

Составы, результаты ДТА, измерения микротвердости и определение плотности сплавов системы CaGaSe_2 – CaGa_2Se_4

Состав мол. %		Термические эффекты нагрева, $^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3	Микротвердость фаз, МПа	
CaGaSe_2	CaGa_2Se_4			CaGaSe_2	α
				$P = 0,15 \text{ N}$	$P = 0,20 \text{ N}$
100	0,0	930, 1250	4,30	1160	–
90	10	850, 915, 1220	4,42	1160	–
80	20	850, 510, 1210	4,45	1160	–
70	30	850, 900, 1170	4,50	–	2470
60	40	850, 895, 1150	4,52	–	2470
50	50	850, 875, 110	4,58	–	2470
40	60	850, 1060	4,61	–	2470
30	70	850, 1000	4,62	–	2470
25	75	850, 930	4,63	–	2470
20	80	850, 950, 1000	4,64	–	2470
15	85	850, 900, 1025	4,65	–	2470
10	90	870, 1050	4,66	–	2470
5,0	95	950, 1080	4,68	–	2470
0,0	100	1100	4,68	–	2400

На основании результатов рентгенофазового анализа установлено, что соединение CaGa_2Se_4 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 10,506$; $b = 10,521$; $c = 6,343$ Å, $Z = 4$, пр.гр. Fddd, плотность $\rho_{\text{пнк}} = 4,68$ г/см³, $\rho_{\text{рент.}} = 4,70$ г/см³. Соединение CaGa_4Se_7 изоструктурно с соединением CaGa_2Se_4 и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 15,12$; $b = 9,66$; $c = 5,26$ Å, $Z = 3$, пр.гр. Pmn2, плотность $\rho_{\text{пнк}} = 5,25$ г/см³, $\rho_{\text{рент.}} = 5,30$ г/см³. Установлено, что разрез $\text{Se-CaGa}_2\text{Se}_4$ является квазибинарным эвтектического типа, а разрезы $\text{Se-CaGa}_4\text{Se}_7$ и $\text{CaGaSe}_2\text{-CaGa}_2\text{Se}_4$ частично-квазибинарные. Во всех изученных системах на основе исходных компонентов определены области твердых растворов.

Список литературы

1. Алиев И.И., Ягубов Н.И., Мамедова Н.А. Физико-химические исследование системы $\text{Ca}_3\text{In-CaSe}$ // Журн. хим. проблемы. – 2013. – № 4. – С. 432–436.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т. 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. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Мусаева 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.
5. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. – М.: Изд-во. «Наука», 1979. – 399 с.
6. Ягубов Н.И. Синтез и исследование физико-химических свойств халькогаллатов и халькоиндатов элементов II A подгруппы. Дис. канд.хим.наук. – Баку, 1990. – 189 с.
7. Ягубов Н.И., Алиев И.И., Мамедова Н.А., Бадалли И.Ф. Фазовые равновесие в системе GaSe-CaSe // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований (Москва «Академия естествознания»). – 2015. – № 3. – С. 18–22.
8. Ягубов Н.И., Алиев И.И., Велиев В.Г. Фазовые равновесие в системе $\text{CaIn}_2\text{-CaSe}$ // Журн. хим. проблемы. – 2013. – № 3. – С. 363–367.
9. Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Abushov S.A., Tagiev O.B., Zhen Xu, and Suling Zhao. Photo- and thermoluminescence of Eu, BaGa₂Se₄, Eu,BaGa₂Se₄, Eu,Ce crystals // Inorg.mat. – 2008. – v. 44, № 2. – P.110–114.
10. Jabbarov R.B. Photoluminescence of Mn²⁺ ions in CaGa_2Se_4 // J. Physics. – 2001. – v. 7, № 2. – P. 6–69.
11. Najafov H., Kato A., Toyota H., Iwat K., Bayramov A and Lida S. Effekt Ce co-doping on $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ phosphor: II. Thermoluminescence // Japn. J. Appl. Phys. – 2002. – v. 44. P. 2058–2065.