

Ga-SrSe SİSTEMİNDƏ KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİRİN TƏDQIQI**Nağı İbrahim oğlu Yaqubov¹, Aytən Nizami qızı Sultanova¹, İmir İlyas oğlu Əliyev²**¹*Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan*²*AR Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan***STUDYING CHEMICAL INTERACTION IN THE Ga-SrSe SYSTEM****Nagi Ibragim Yagubov¹, Aytan Nizami Sultanova¹, Imir Ilyas Aliyev²**¹*Baku State University, Baku, Azerbaijan: nagiyagubov@rambler.ru, aytansultanova26@gmail.com**https://orcid.org/0000-0003-1587-0036, https://orcid.org/0000-0003-0472-3647*²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F.Nagiyev of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan: aliyevimir@rambler.ru**https://orcid.org/0000-0002-7694-1400*

Abstract. Using methods of physicochemical analysis: differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XPA), microstructural analysis (MSA), as well as determination of microhardness and density, the chemical interaction in the Ga-SrSe system was studied and a T-x phase diagram was constructed. It has been established that the Ga-SrSe system is quasi-binary and degenerate of the eutectic type. It has been established that at room temperature in the system Ga-SrSe a solid solution based on SrSe up to 5 mol % Ga. One of the methods for physicochemical analysis of semiconductor compounds is to determine their microhardness depending on the composition. In the Ga-SrSe system, two different microhardness values are defined. One of them is the microhardness of SrSe (1240-1250) MPa, the value of which corresponds to the microhardness of an α -solid solution based on the SrSe compound, and the microhardness value (700-730) MPa corresponds to the microhardness of gallium.. The densities obtained in the system increase monotonically depending on the composition.

Keywords: *system, quasi-binary, eutectic, microhardness, solid solution.*

© 2023 Azerbaijan Technical University. All rights reserved.

Giriş

Ədəbiyyatda stronsium xalkogenidləri haqqında bir sıra üçlü sistemlər [1-3] tədqiq edilsə də, hələ onların tədqiqinə ehtiyac vardır. Ədəbiyyatda tədqiq olunan $A^{II}X$ -InSe sistemlərində (A^{II} -Ca, X-S,Se) [4,5] $A^{II}MeX_2$, $A^{II}Me_2X_4$, $A^{II}Me_4X_7$ tərkibli birləşmələr alınmışdır.

II əsas yarım qrup elementlərinin xalkogenidləri əsasında alınmış ərintilər fotoelektrik və lüminessent xassələrə malik olub, optiki cihazlarda və lüminoforlarda istifadə olunurlar [6-12].

SrS-Ga₂S₃ (In₂S₃) sistemlərində kimyəvi qarşılıqlı təsir [13, s. 149-151] işinin müəllifləri tərəfindən tədqiq edilmişdir. Selenidli və telluridli sistemlər tədqiq edilməmişdir.

Sr-Ga-Se üçlü sisteminin bir sıra daxili kəsikləri əvvəllər bizim tərəfimizdən tədqiq edilmişdir [14-16]. Hazırkı işin əsas məqsədi Ga-SrSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini öyrənməklə, yeni fazaları və bərk məhlul sahələrini aşkar etməkdən ibarətdir.

Ga elementi 29,8°C-də əriyir və ortorombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: $a=4,516$; $b=7,645$; $c=4,511$ Å, sıxlığı $\rho=5,91$ q/sm³-dir [17].

SrSe birləşməsi 1600°C-də konqruent əriyir, kubik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametri: $a=6,243$ Å, fəza.qr. Fm3m, sıxlığı $\rho=4,50$ q/sm³ [18, s. 275-276].

Təcrübi hissə

Ga-SrSe sisteminin ərintiləri sintez etmək üçün əvvəlcə SrSe birləşməsi xüsusi şəraitdə sintez edilmişdir. Sr elementi havada çox asanlıqla oksidləşir. Sr və Ga elementlərini stexiometrik tərkibdə götürüb kvarts ampulaya doldurulduqda sonra havası 0,133 Pa təzyiqinə kimi sorulduqdan sonda ağzı qövs alovunda əridilməklə bağlanmışdır. Daha sonra ampula maili sobaya daxil edilməklə 250°C-də iki gün ərzində hər iki saatdan bir silkələnməklə saxlanılmışdır. Sonra sobanın temperaturu 350°C-ə çatdırılmış və kütlə tam ovuntu halına salınana kimi bir gün ərzində saxlanılmışdır. Daha sonra sintez 1000-1100°C temperatur intervalında 6 saat müddətində aparılmışdır. SrSe birləşməsini tam tərkibdə

almaq üçün alınmış ovuntu narın əzilərək 200 atm. təzyiqində preslənmiş və ampulada 800°C-də 150 saat müddətində bərkfazlı sintez aparılmışdır. SrSe birləşməsinin alındığına tam əmin olduqdan sora Ga-SrSe sisteminin ərintiləri 500-1000°C intervalda sintez edilmişdir.

Ərintilər homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA , sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz (DTA) alçaq tezlikli Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür.

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 (MQA) MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Bunun üçün ərintilər cilalanaraq parlaq hala salınmış və mikroskopda quruluşuna baxılmışdır. Faza sərhədlərini aydınlaşdırmaq üçün aşılama kimi 10 ml qatı HCl + 5ml H₂O₂, məhlulu götürülmüşdür. Sistemin ərintilərinin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

Nəticələr və onların müzakirəsi

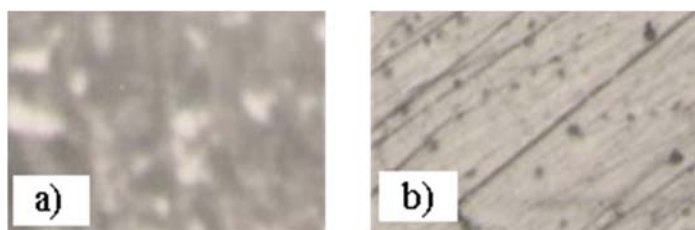
Ga-SrSe sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında olub, adi soyudulma şəraitində kristal halında alınır. Sisteminin ərintiləri suya, havanın oksigeninə və üzvi həlledicilərə qaşır davamsızdır. SrSe birləşməsi açıq havada uzun müddət qaldıqda havanın nəmini özünə çəkib hidrolizə uğrayır. Ga- lə zəngin olan ərintilər isə mineral turşularda zəif həll olsalar da qələvilərin məhlulunda (NaOH+C₂H₅OH) yaxşı həll olurlar.

Diferensial-termiki analiz natiçələri göstərir ki, sistemin ərintilərinin termoqramlarında 29°C temperaturunda izotermik effektlər mövcuddur ki, bu effektlər solidusa aiddir. Qalan digər effektlər isə likvidusa aiddir. SrSe birləşməsi tərəfdə Ga əlavə edilməsi nəticəsində həllolma müşahidə olunur.

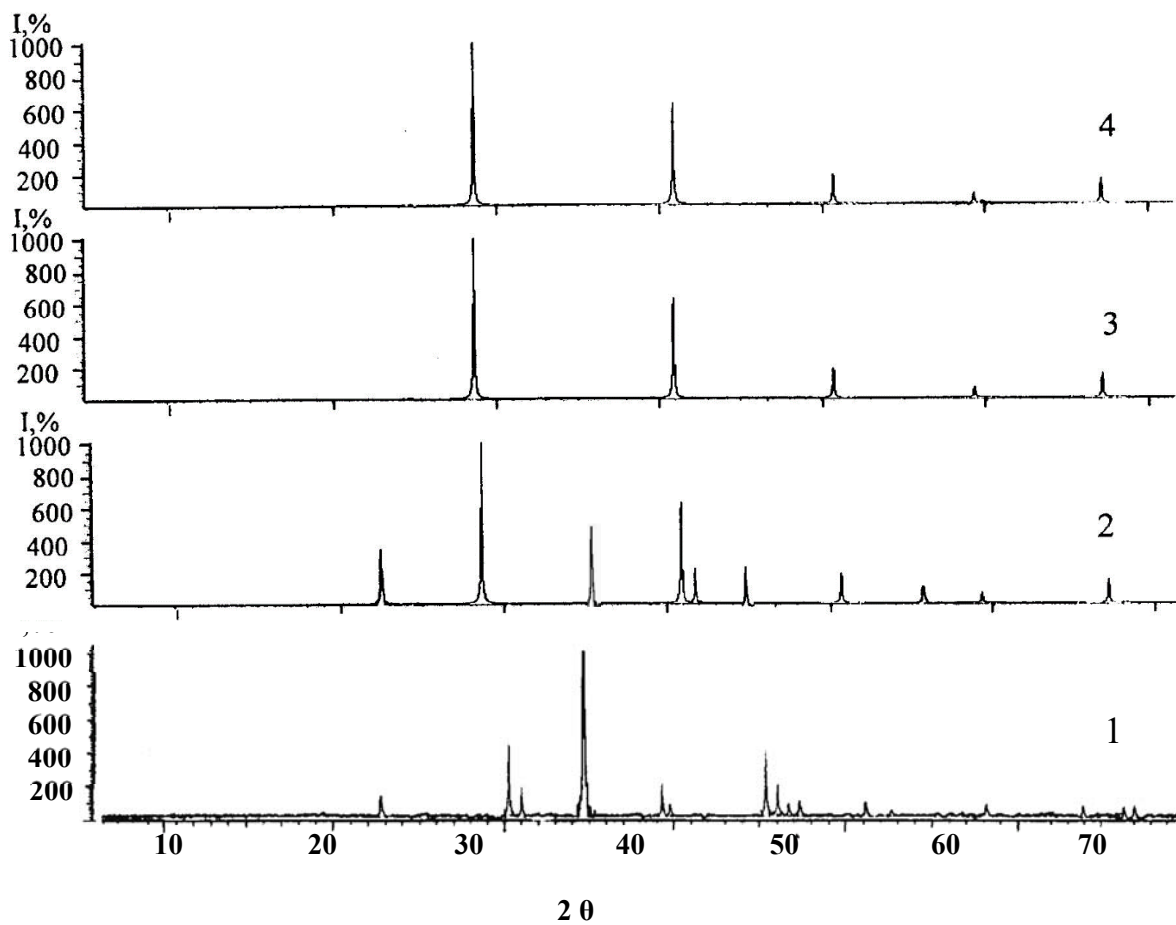
Ga-SrSe sisteminin ərintilərinin mikroquruluş (MQA) analizi göstərir ki, ərintiləri təşkil edən fazalar tutqun olub, bərkfazlı şəkildə görünür, fazalar və bərk məhlul sahələrini aşkar etmək çətin olur. Nümunələr kristallaşdırdıqdan sonra onların tərkibində olan fazalar daha aydın görünür. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin ərintiləri bir və iki fazalıdır. Deməli Ga-SrSe sistemi kvazibinardır. Ga-SrSe sisteminin 70 və 95 mol % SrSe ərintilərinin mikroquruluş şəkil 1-də verilmişdir. Şəkil 1 a-da 70 mol % SrSe ərintisi ikifazalıdır. Bərkfazlı 95 mol % SrSe ərintisi isə SrSe birləşməsi əsasında bərk məhlul ərintisidir (Şəkil 1.b).

DTA və MQA analiz metodlarının nəticələrini təsdiq etmək üçün sistemin ayrı-ayrı sahəsindən olan 50, 70 və 95 mol % SrSe ərintilərinin rentgenfaza analizi aparılmışdır (Şəkil 2).

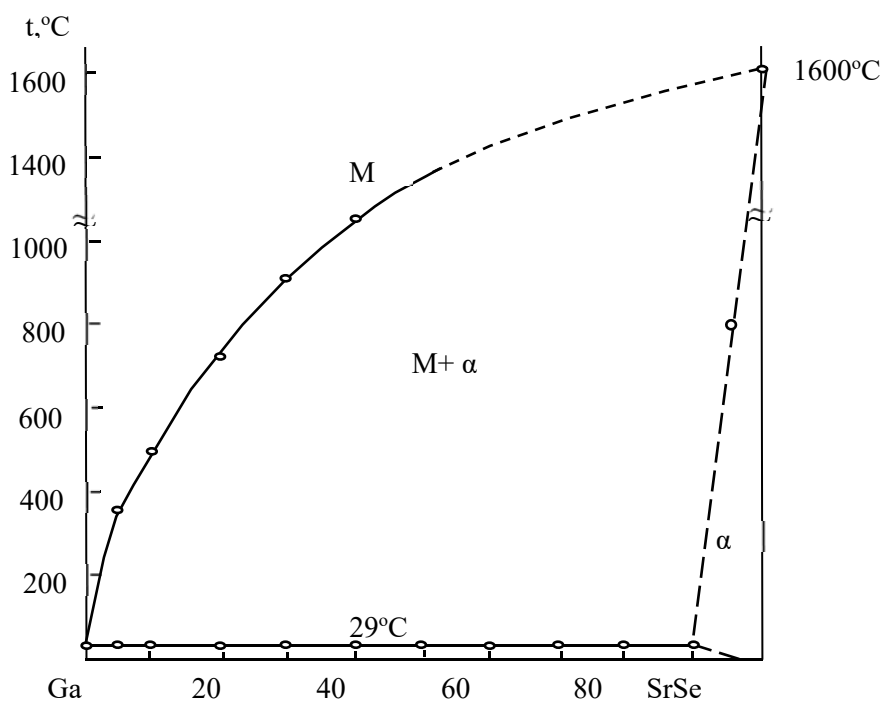
Müəyyən edilmişdir ki, 50 və 70 mol % SrSe nümunələrinin difraktoqramlarında difraksiya xətləri ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir. Bu onu göstərir ki, sistemin ərintiləri ikifazalıdır. 95 mol % SrSe nümunəsi isə bərkfazlı olub, SrSe birləşməsi əsasında bərk məhlul ərintisidir. Beləliklə, termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələri rentgenfaza analiz metodu ilə təsdiq edilmişdir.



Şəkil 1. Ga-SrSe sisteminin ərintilərinin mikroquruluşu
a) – 70 mol %, b) – 95 mol % SrSe



Şəkil 2. Ga-SrSe sisteminin ərintilərinin difraktoqramları
1-Ga, 2-50, 2 -70 ;3- 95; 4- 100 mol % SrSe



Şəkil 3. Ga-SrSe sisteminin T-x faza diaqramı

Ga-SrSe sisteminin ərintiləri mikrobərklikləri və sıxlıqlarının tərkibdən asılılığı öyrənilmişdir. Sistemin ərintilərinin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir. Ərintilərin mikrobərkliyinin ölçülməsi zamanı mikrobərkliyin iki müxtəlif qiyməti alınmışdır. Onlardan biri SrSe birləşməsi əsasında alınmış α - bərk məhlulun ərintilərinin mikrobərkliyi (1240-1250) MPa arasında dəyişir, mikrobərkliyin digəri qiyməti isə (700-730) MPa qalliumun tərkibli ərintilərinin mikrobərkliyinə uyğundur.

Nəhayət, kompleks fiziki-kimyəvi metodların tədqiqatlarının nəticələrinə əsasən Ga-SrSe sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (Şəkil 3).

Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturda SrSe birləşməsi əsasında 5 mol % Ga bərk məhlul sahəsi alındığı halda, qallium əsasında bərk məhlul sahəsi müəyyən edilməmişdir.

Ga-SrSe sisteminin ərintilərinin tərkibi DTA, mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının ölçmələrinin nəticələri

Tərkib , mol %		Termiki effektlər. °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərkliyi , MPa	
Ga	SrSe			Ga	α
				P=0,10 N	P=0,20 N
100	0,0	29,5	5,91	700	-
95	5,0	29,350	5,82	700	-
90	10	29,490	5,77	730	-
80	20	29,720	5,63	730	-
70	30	29,910	5,49	-	-
60	40	29,1100	5,35	-	-
50	50	29	5,20	-	1250
40	60	29	5,06	-	1250
30	70	29	4,92	-	1250
20	80	29	4,78	-	1250
10	90	29	4,64	-	1250
5,0	95	800	4,56	-	1250
0,0	100	1600	4,50	-	1240

Sistemdə Ga və SrSe komponentlərinin birgə çökməsi cırlaşmış evtektika nöqtəsində başa çatır, temperaturu 29°C-dir. Sistemin 2-100 mol % SrSe qatılıq intervalında likvidus əyrisi üzrə SrSe əsasında alınmış α -bərk məhlulun kristalları çökməyə başlayır. Likvidus əyrisindən aşağıda maye isə (M) və α fazanın qarışığından ibarət ikifazlı sahə mövcuddur. Sistemin 2-95 mol % SrSe qatılıq intervalında solidus xəttindən aşağıda (Ga+ α)-dan ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşır.

Nəticə. Beləliklə, fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən Ga-SrSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri öyrənilmiş və onun T-x faza diaqramı qurulmuşdur. Sistemin hal diaqramı kvazibinar olub, cırlaşmış evtektik tiplidir. Sistemdə Ga və SrSe komponentlərinin birgə kristallaşması cırlaşmış evtektika nöqtəsində başa çatır, temperaturu 29°C-dir. Ga-SrSe sistemində otaq temperaturunda SrSe əsasında 5 mol % Ga həll olur. Ancaq Ga əsasında isə bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq aşkar edilməmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Кертман А.В., Краеваб Н.В. Фазовые равновесия в системе SrS-Ga₂S₃. Журн. неорган. химии, 2010, Т.55, № 8, с.1283-1286.
2. Piotr Kapias and Jimmie G. Edwards. Vaporization and stability of phases in the strontium sulfide-gallium sesquisulfide system. Cite this: J. Phys. Chem., 1988, V. 92, № 12. p. 3649-3656, <https://doi.org/10.1021/j100323a063>
3. Komatsu C., Takizawa T. Phasediagram of theSrS-Ga₂S₃system and itsapplicationtothesingle-crystalgrowth of

- SrGa₂S₄. Journal of CrystalGrowth, 2000, V. 210, Issue 4, March p. 677-682, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00818-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00818-0)
4. Керман А.В., Носов О.И., Андреев О.В., Реакции в системе CaS-In₂S₃. Журн. неорган. химии, 2002, Т.47, № 1, с.126-130.
 5. 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.
 6. Bayramov A., Najafov H., Kato A., Yamazaki M., Fujiki K., Nfzri Md., Iida S. Feasibility of TFEL application of Ce-doped CaGa₂S₄ and SrGa₂S₄ films prepared by flash evaporation method. Journal of Physics and Chemistry of solids, 2003, V.64, p. 1821-1824.
 7. Yu R.J., Wang J., Zhang M., Yuan H.B., Ding W.J., An Y., Su Q. Luminescence properties of Ca_{1-x}Sr_x(Ga_{1-y}Al_y)₂S₄: Eu²⁺ and their potential application for white LEDs. J. Electrochem. Soc. 2008, V. 155, p. J290-J292.
 8. Yu R.J., Wang J., Zhang J.H., Yuan H.B., Su Q. Luminescence properties of Eu²⁺- and Ce³⁺-doped CaAl₂S₄ and application in white LEDs. J. Solid State Chem., 2008, V. 181, p. 658-663.
 9. Wauters D., Poelman D., Van Meirhaeghe R.L., Cardon F. Photoluminescent, electroluminescent and structural properties of CaS : Cu and CaS : Cu, Ag thin films. J. Phys. - Condes. Matter, 2000, № 12, p. 3901-3909.
 10. Wu J.P., Newman D., Viney I.V.F. Study on relationship of luminescence in CaS :Eu,Sm and dopants concentration. J. Lumines. 2002, V. 99, p. 237-245.
 11. Weidner M., Osvet A., Schiering G., Batentschuka M., Winnackera A. Influence of dopant compounds on the storage mechanism of CaS : Eu²⁺,Sm³⁺. J. Appl. Phys., 200, V. 100, p. 2879-2890.
 12. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Мусаева Н.Н., Касимов У.Ф. Фотолюминесценция в соединениях Ca₄Ga₂S₇:Ce³⁺ и Ca₄Ga₂S₇:Pr³⁺. Неорган. Материалы, 2000, Т.36, № 1, с.3-6.
 13. Гулиев Т.Н. Фазовые равновесия в халькогенидных системах A^{III}-A^{II}(A^{V0}-B^{VI}) (A^{III}-Ga,In; A^{II}-Ca,Sr,Ba; A^V-As,Sb,Bi; B^{VI}-S,Se,Te) и физико-химические основы синтеза и выращивания монокристаллов. Дис. на соиск. докт. хим. наук. Баку, 1999, 295 с.
 14. Ягубов Н.И., Алиев О.А., Багиева М.Р., Джафарова Е.К. Химические взаимодействия в системе SrIn₂-SrSe. Научный журнал Research Science (Banská Bystrica, Словакия), 2020, № 13, с.27-30.
 15. Yagubov N.I., Hamzayeva I.A. Preparation and electro-physical properties of compounds SrIn₂Se₄-SrInSe₂. Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference Scientific Research in XXI Century, 2021, V.44, p. 636-637.
 16. Ягубов Н.И., Эфендиева С.К. Химическая взаимодействие в системе SrGaSe₂-SrGa₂Se₄. Научный журнал Венгрии, 2021, V.79, с.40-43.
 17. Bradley A.J. The crystal structure of gallium. Zeitschrift fuer, Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallographie, 1977, V. 91, p. 302-316.
 18. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3т: Т.3 // Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000, 448 с.

Ga-SrSe SISTEMINDƏ KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİRİN TƏDQIQI

N.İ.Yaqubov, A.N.Sultanova, İ.İ.Əliyev

Xülasə. Fiziki-kimyəvi analiz metodları: diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) analizləri və həmçinin mikrobərkliyin və sıxlığın təyini vasitəsilə Ga-SrSe sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsir öyrənilmiş və onun T-x faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Ga-SrSe sistemi kvazibinar olub, evtektik tiplidir. Sistemdə Ga tərəfdə cırılmış evtektika əmələ gəlmişdir. Sistemdə otaq temperaturunda yalnız SrSe əsasında 5 mol % Ga bərk məhlulunun əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. Yarımqeçirici birləşmələrin fiziki-kimyəvi analiz metodlarından biri də tərkibdən asılı olaraq mikrobərkliklərinin təyini. Ga-SrSe sistemində mikrobərkliyin iki fərqli qiyməti müəyyən edilmişdir. Onlardan biri SrSe Düzəliş edilib qırmızı rənglə

Onlardan biri SrSe birləşməsi əsasında alınmış α - bərk məhlulun ərintilərinin mikrobərkliyi (1240-1250)MPa arasında dəyişir, mikrobərkliyin digəri qiyməti isə (700-730) MPa qalliumun tərkibli ərintilərinin mikrobərkliyinə uyğundur.

Sistemdə alınan ərintilərin sıxlıqları isə tərkibdən asılı olaraq monoton artır.

Açar sözlər: sistem, kvazibinar, evtektika, mikrobərklik, bərk məhlul.

Accepted: 12.12.2023