

UOT 546. 657/19/24+657/24

### NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞININ FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

T.M.İLYASLI\*, İ.İ.ƏLİYEV\*\*, A.Q.XUDİYEVA\*\*, M.R.ALLAZOV\*

\*Bakı Dövlət Universiteti

\*\*AME-nin M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
aliyevimir@rambler.ru

*NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> sistemində faza tarazlığı, diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) analizi, həmçinin sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi vasitəsilə tədqiq edilmiş və sistemin hal diaqramı qurulmuşdur. NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin faza diaqramı Nd-As-Se üçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsi əsasında 5 mol % həllolma sahəsi müəyyən edilmişdir. NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsi peritektik reaksiya yolu ilə əmələ gəlir və onun əsasında bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq təyin edilməmişdir.*

**Açar sözlər:** faza tarazlığı, sistem, evtektika, solidus, likvidus

Arsen və nadir-torpaq elementlərinin xalkogenidləri və onların qarşılıqlı təsiri zamanı alınmış üçlü birləşmələr və bərk məhlullar fotoelektrik, termo-elektrik və lüminessent kimi unikal xassələrə malik materiallardır [1-5].

Ədəbiyyatda nadir torpaq elementləri və onun hallogenidlərinin qarşılıqlı təsiri haqqında kifayət qədər məlumat vardır [6-8]. Bizim tərəfimizdən arsen və nadir-torpaq elementlərindən ibarət bir sıra üçlü sistemlər tədqiq edilmişdir [9-10].

NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin hal diaqramı indiyədək tədqiq edilməmişdir.

İşin məqsədi NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> sistemində faza tarazlığını tədqiq etməklə, yeni fazaları aşkar etmək və onların fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənməkdən ibarətdir.

Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsi NdSe və Nd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> birləşmələri arasında bərk məhlul sahəsində 1750°C-də əmələ gəlmiş konqruent birləşmə olub, Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> tipində kubik sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametri  $a=8,859 \text{ \AA}$  [11].

NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsi 675°C-də inkonqruent əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri:  $a=12,62$ ;  $c=7,42 \text{ \AA}$ ,  $Z=7$ -dir.

#### Təcrübi hissə

NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsinin peritektik xarakterli olduğunu nəzərə alaraq, sintezdən sonra birləşmə 500°C-də 240 saat müddətində termiki emal edilmişdir. NdAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> sistemində kimyəvi proseslərin təbiətini aydınlaşdırmaq

məqsədlə geniş qatılıq intervalında nümunələrin  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  və  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  komponentlərinin kvarts ampulada  $900\text{-}1200^\circ\text{C}$ -də birgə əritməklə sintez edilmişdir.

Sonra  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_3\text{Se}_4$  sisteminin ərintiləri homogenləşdirilmək üçün  $500^\circ\text{C}$ -də 200 saat müddətində termiki emal olunmuşdur.

Sistemin ərintiləri DTA, RFA, MQA, sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz aşağı tezlikli HTP-70 Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti  $10^\circ\text{C}/\text{dəq}$  olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür. Temperatur intervalı  $825\text{-}1000^\circ\text{C}$  olmuşdur.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgendifrakto-metridə həyata keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq  $\text{CuK}_\alpha$ -elektroddan istifadə olunmuşdur.

Mikrobərkliyin ölçülməsi ПМТ-3 markalı cihazda aparılmışdır. Ölçmələr zamanı mikrobərkliyin çəkiddən asılılığı öyrənilmiş və optimal yük 20q seçilmişdir.

Ərintilərin mikroquruluşu МІМ-8 metalloqrafik mikroskopda aparılmışdır. Ərintilərin faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aşılama kimi 15 ml  $\text{HNO}_3$  : 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  =1:1, aşılama tərkibi seçilmişdir, aşılama müddəti 20 san. olmuşdur.

Sistemin ərintilərinin sıxlıqlarının təyini zamanı piknometrik üsuldən istifadə edilmiş və doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

### **Nəticələr və onların müzakirəsi**

$\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_3\text{Se}_4$  sisteminin ərintiləri kompakt kütlə şəklində alınır və qara rənglidirlər. Hər bir yarımkeçirici maddənin müəyyən sahədə işləmə müddəti onun xarici mühitə qarşı davamlı olmasından çox asılıdır. Bu məqsədlə sistemin bütün ərintilərinin müxtəlif mühitlərə qarşı davamlılığı öyrənilmişdir. Sistemin ərintiləri kütlə halında havanın oksigeninə, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. Lakin ərintilər toz halında olduqda və uzun müddət açıq havada qaldıqda havanın nəmini özünə çəkərək dəyişkənliyə uğrayırlar. Sistemin ərintilərinin mineral turşulara qarşı münasibətinin öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, onlar  $\text{HCl}$  və  $\text{H}_2\text{SO}_4$  turşularında nisbətən az,  $\text{HNO}_3$  turşusunda isə yaxşı həll olurlar. Homogenləşdirilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi metodlar vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Ərintilərin diferensial-termiki analizi aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, onların termoqramlarında iki və üç endotermiki effektlər mövcuddur.

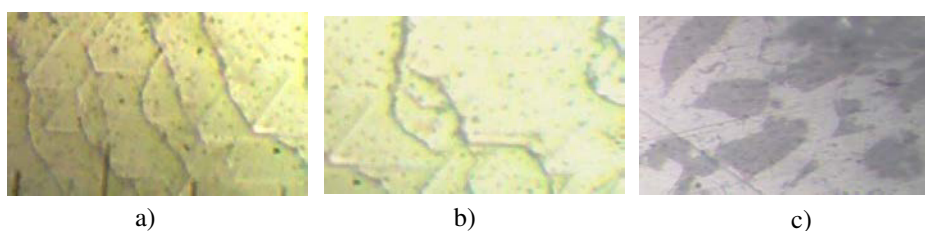
$\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_3\text{Se}_4$  sistemində  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  birləşməsi tərəfdə ərintilərin termoqramlarında əsasən üç sıra endotermiki effektlər alınır.

Ərintilərin mikroskopik tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  birləşməsi ətrafında bərk məhlul sahəsi mövcuddur. 5-100 mol%  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  sahəsində olan ərintilər isə ikifazalıdır.

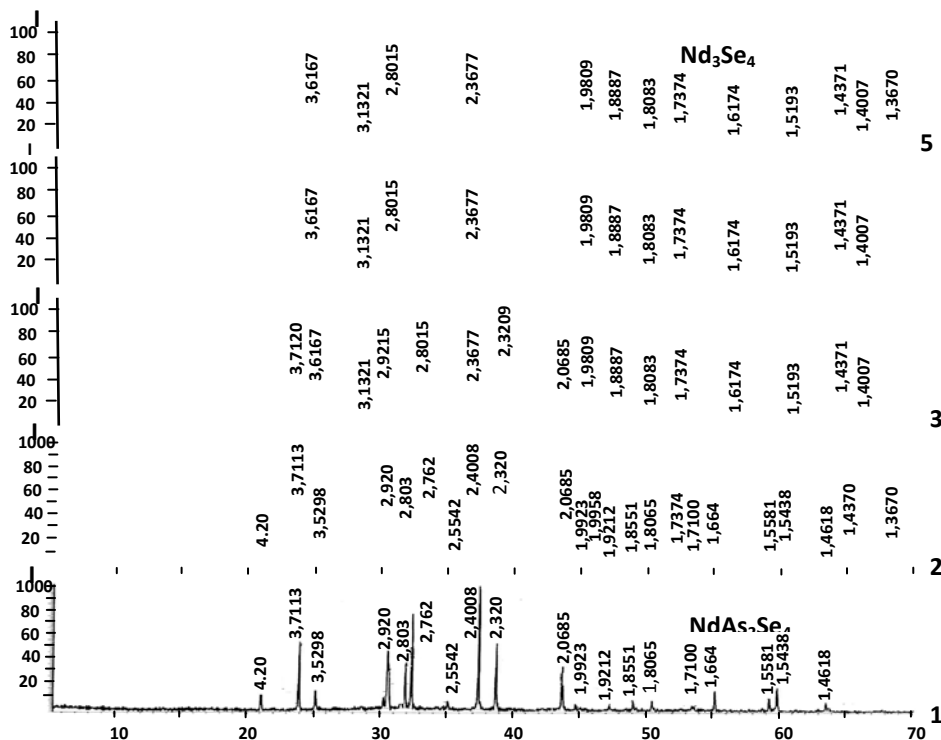
$\text{Nd}_3\text{Se}_4$  birləşməsi əsasında əmələ gələn bərk məhlulun yuxarı temperaturda sərhədini dəqiqləşdirmək üçün əlavə olaraq 3, 5, və 8 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$

tərkibli ərintilər sintez edilmişdir. Sintez olunmuş nümunələr 200 və 400°C-də 150 saat saxlanılmış və həmin temperaturlarda birbaşa buzlu suda soyudulmuşdur. Termiki emal edilmiş nümunələrin mikroquruluş analizi aparılmış və müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  birləşməsi əsasında otaq temperaturunda 5 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$ , 400°C-də isə həllolma 15 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  olmuşdur.

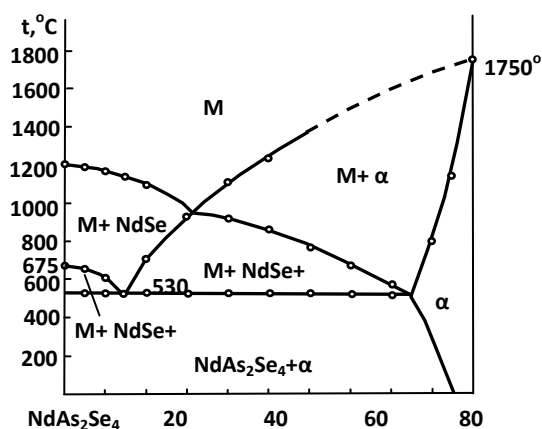
Şəkil 1-də sistemin müxtəlif sahələrindən ərintilərin mikroquruluşları verilmişdir. Şəkil 1 a və b-də bərk məhlul sahəsindən, 1 c-də isə ikifazlı ərintilərin mikroquruluşları verilmişdir.



Şək. 1.  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$ - $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  sistemində ərintilərinin mikroquruluşları. a) 3 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$ , b) 5 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$ , c) 60 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$ .



Şək. 2.  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$ - $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  sistemində ərintilərinin difraktoqramları. 1-0, 2-5, 3-50, 4-70, 5-100 mol %  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ .



Şəkil 3.  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_3\text{Se}_4$  sisteminin faza diaqramı.

Cədvəl 1

**$\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_2\text{Se}_3$  sisteminin ərintilərinin bəzi fiziki kimyəvi xassələri**

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>	Fazaların mikrobərkliyi, MPa	
$\text{NdAs}_2\text{Se}_4$	$\text{Nd}_3\text{Se}_4$			$\text{NdAs}_2\text{Se}_4$	$\text{Nd}_3\text{Se}_4$
P=0,20 H					
100	0,0	675, 1200	5,75	1860	-
95	5,0	530,660, 1195	5,82	1880	-
90	10	530,620,1180	5,87	1880	-
85	15	530,1140	5,92	Evt.	-
80	20	530,700,1100	5,99	-	2665
70	30	530, 930	6,12	-	2655
60	40	530,920,1120	6,22	-	2630
50	50	530,860,1230	6,36	-	2610
40	60	530,770	6,49	-	2600
30	70	530,675	6,61	-	2590
20	80	530,570	6,73	-	2570
10	90	800	6,90	-	2570
5,0	95	1140	6,99	-	2550
0,0	100	1750	6,98	-	2560

Termiki və mikorquruluş analizlərinin nəticələrinin doğruluğunu təsdiq etmək üçün ərintilərin rentgenfaza 5; 50 və 70 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  ərintilərinin rentgenoqrafik analizi aparılmışdır. 5 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  ərintisinin rentgenoqramından, görüldüyü kimi onun müstəvilərəarası məsafələri və difraksiya xətlərinin intensivlikləri  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  birləşməsi ilə uyğunluq təşkil edir. Bu o deməkdir ki, ərinti bərk məhluldur.

50 və 70 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  ərintilərinin difraktoqramlarında difraksiya xətləri ilkin komponentlərin difraksiya xətləri ilə müqayisə edilmişdir. Nəticə-

də məlum olmuşdur ki, ərintilərin rentgenoqramları ilkin komponentlərin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir, yəni ərintilər ikifazalıdır.

$\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_3\text{Se}_4$  sisteminin ərintilərinin mikrobərkliklərinin ölçülməsi zamanı iki sıra müxtəlif qiymətli mikrobərklik müəyyən edilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi bərk məhlul sahəsində olan nümunələri mikrobərklikləri tərkibdən asılı olaraq müəyyən qədər artır. Bu sahədən olan  $\alpha$ -bərk məhlul ərintilərinin mikrobərkliklərinin qiyməti 1860 MPa-dan 1880 MPa qədər dəyişir.  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  birləşməsinin mikrobərkliyinin qiyməti isə 2560-2665 MPa qədər dəyişir.

Fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodlarının təcrübi nəticələrinə əsasən  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_3\text{Se}_4$  sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şəkil 3).

Şəkildən görüldüyü kimi  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_3\text{Se}_4$  kəsiyi Nd-As-Se üçlü sistemin qeyri-kvazibinar kəsiyidir. Sistemin komponenti  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  peritektik proseslə əmələ gəldiyi üçün solidus xəttindən yuxarıda ( $M+\alpha+\text{NdSe}$ ) ibarət üçfazlı ərintilər mövcuddur. Bərk halda  $M+\text{NdSe}\leftrightarrow\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  çevrilməsi baş verir.

Sistemdə 95-100 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  qatılıq intervalında solidus xəttindən aşağıda  $\alpha$ -bərk məhlul ərintisindən ibarət birləşmə sahələr mövcuddur. 0-95 mol%  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  qatılıq intervalında isə ( $\text{NdAs}_2\text{Se}_4+\alpha$ ) ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşır.

#### ƏDƏBİYYAT

- 1.Абрикосов Н.Х., Боткина В.Ф., Порецкая А.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.М. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука, 1967, 220 с.
- 2.Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. М.: Наука, 1967, 258 с.
- 3.Verlan V. I. (2003). Native Centers of Electron and Hole traps in Thin Amorphous Films  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$  // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Vol.5. No5. pp.1121-1134.
- 4.Lovu M. S., Boolchanda P., Georgiev D. G. (April, 2005). PI Iotodarkening Relaxation in Amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  Filmsdoped with Rare-earth Ions // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol.7. No2. pp. 763 – 770.
5. Fu L., Rochette M., Ta'eed V.G., Littler I.C.M. (2005). Low Power All-optical Signal Regeneration in Single Mode  $\text{As}_2\text{Se}_3$  Chalcogenide Glass Fiber. Conference: Lasers and Electro-Optics Society // 2005. LEOS. The 18th Annual Meeting of the IEEE, pp.820-821.
- 6.Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975, 260 с.
7. Huang FQ, Brazis P, Kannewurf CR, Ibers JA. (2000). Syntheses, Structures, and Physical Properties of  $\text{LnAsTe}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) // J. Inorg. Chem. Vol.39. pp.3176-3180.
- 8.Садыгов Ф.М., Ильясов Т.М., Сафарова Г.Т., Зломанов В.П., Алиев И.И. Физико-химическое исследование системы  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_2\text{Se}_3$ // Неорган. материалы.2017, т. 53, № 7, с. 681–685.
- 9.Ильясов Т.М. Физико-химические основы синтеза стеклообразных и кристаллических неорганических материалов на основе халькогенидов мышьяка. Дис.на соиск. ученой степ. докт. хим. наук. Баку, 1991, 404 с.
10. Рустамов П.Г., Ильясов Т.М., Наджафов А.И. Диаграмма состояния системы  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-NdSe}$  // Журн. Неорган. химии. 1988, т. 33, №5, с.1253-1255.

11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т-ах, т.3. Кн.1/Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение. 2001, 872 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ  
В СИСТЕМЕ  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_2\text{Se}_3$**

**Т.М.ИЛЬЯСЛЫ, И.И.АЛИЕВ, А.Г.ХУДИЕВА, М.Р.АЛЛАЗОВ**

**РЕЗЮМЕ**

Изучена фазовая диаграмма системы  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_2\text{Se}_3$  с использованием дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также измерения микротвердости и плотности, построена фазовая диаграмма состояния. Установлено, что диаграмма состояния системы является неквазибинарным сечением тройной системы Nd-As-Se. Разрез проходит внутри треугольника  $\text{NdSe-As}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_2\text{Se}_3$  и пересекает эвтектические линии и в области твердых растворов. В системе при комнатной температуре на основе  $\text{Nd}_2\text{Se}_3$  твердые растворы достигают до 5 мол%, а на основе  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  твердые растворы практически не установлены.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, система, эвтектика, солидус, ликвидус.

**PHYSICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA  
IN THE SYSTEM  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_2\text{Se}_3$**

**T.M.ILYASLY, I.I.ALIYEV, A.G.KHUDIYEVA, M.R.ALLAZOV**

**SUMMARY**

The phase diagram of the  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4\text{-Nd}_2\text{Se}_3$  system was studied using differential thermal, X-ray phase, microstructural analyses, as well as microhardness and density measurements, and a phase state diagram was constructed. It is established that the system state diagram is a non-quasi-binary section of the Nd-As-Se ternary system. The cut passes inside the  $\text{NdSe-As}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_2\text{Se}_3$  triangle and intersects the eutectic lines in the region of solid solutions. In the system, at room temperature based on  $\text{Nd}_2\text{Se}_3$ , solid solutions reach 5 mol%, and on the basis of  $\text{NdAs}_2\text{Se}_4$  solid solutions are practically not detected.

**Keywords:** phase equilibria, system, eutectic, solidus, liquidus.

*Redaksiyaya daxil oldu: 01.11.2018-ci il*

*Çapa imzalandı: 02.05.2019-cu il*