

## TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

İ.H.ƏLİYEV

*Azərbaycan Milli EA-nın Kimya Problemləri institutu  
AZ 1143, Bakı, Üz. Hacıbəyov küç, 29*

Fiziki-kimyəvi analiz (DTA, MCA, RFA) eləcə də mikrobərkliyin və xüsusi çəkinin təyini metodları vasitəsilə TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sistemində qarşılıqlı təsir tədqiq edilmiş və onun hal diaqramını qurulmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sistemi TlTe-TlSe-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kvaizüçlü sistemin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. Sistemdə otaq temperaturunda TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te birləşməsi əsasında 10mol%, TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsi əsasında isə 7mol% həllolma aşkar edilmişdir. TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin bütün ərintiləri adi soyudulma şəraitində şüşə halında alınır.

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, arsen və tallium xalkogenidlərindən ibarət üçlü sistemlər kifayət qədər öyrənilmiş [1-5], dördlü sistemlər sahəsində də bir sıra işlər [6-9] tədqiq edilsə də, yeni dördlü sistemlərinin tədqiqinə ehtiyac vardır. Tallium xalkogenidlərinin özləri də, arsen xalkogenidləri kimi şüşəəmləgətirməyə meyli olsalar da onlar xüsusi şəraitlərdə şüəvari halda alınır.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ilkin komponentlərinin aşağıdakı xarakteristikaları vardır: TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te birləşməsi inkonqruent hesab olunsada [10], monotektika nöqtəsində alındığı üçün özünü davamlı birləşmə kimi göstərir və 225°C-də əriyir, yumşalma temperaturu (T<sub>g</sub>) 135°C-dir. TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te birləşməsi tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri: a=10,66; c=9,05Å; Z=6; ρ<sub>rent</sub>=6,87q/sm<sup>3</sup>-dur.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsi 290°C-də konqruent olaraq əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrləri a=10,52; c=8,85Å; z=6; ρ<sub>pikn</sub>=6,72q/sm<sup>3</sup>; ρ<sub>rent</sub>=6,81q/sm<sup>3</sup>-dur [4].

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintiləri sintez etmək üçün əvvəlcə ilkin komponentlər TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te və TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sintez edilmiş, sonra isə sistemin ərintiləri ampula metodu ilə birbaşa sintez edilmişdir. Sintez əvvəlcə 500÷800°C temperatur intervalında aparılmış, sonra isə temperatur 400°C-ə çatdırılmış və həmin temperaturda 2 gün saxlanılmışdır.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin fiziki-kimyəvi tədqiqi həm şüşə halında, həm də kristallaşdırılmış halda aparılmışdır. Ərintilərin tədqiqi zamanı differensial-termiki (DTA), mikroquruluş (MQA), rentgenfaza (RFA) analiz metodlarından, eləcə də mikrobərkliyin ölçülməsi və xüsusi çəkinin təyini üsullarından istifadə edilmişdir.

Differensial-termiki analiz alçaqtezlikli NTR-73 markalı Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür, qızma sürəti 10 dər/dəq olmuşdur.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Nümunələrin tərkibində fazaların sərhədini aşkar etmək üçün aşılmalı kimi NaOH+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:2 və 1 N HNO<sub>3</sub> məhlulları götürülmüşdür. Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgendifraktometrində aparılmışdır. Anod olaraq, CuK<sub>α</sub>- şüalanmasından və Ni-süzgəcindən istifadə olunmuşdur.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Xüsusi çəki piknometrik üsulla təyin edilmiş, doldurucu olaraq toluol götürülmüşdür.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintiləri kompakt kütlə halında olub adi soyudulma şəraitində şüşə halında alınır. Sistemin ərintiləri suya, havanın oksigeninə və üzvi həlledicilərə qaşılı davamlıdır. TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-la zəngin olan ərintilər zəif turşularda həll olurlar, qüvvətli turşularda(HNO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) və qələvilərdə yaxşı həll olurlar. TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-lə zəngin olan ərintilər isə mineral turşularda zəif həll olsalar da qüvvətli qələvilərin spirt məhlulunda (NaOH+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) yaxşı həll olurlar.

Sistemin komponenti olan TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te birləşməsi iş[10]-da tədqiq edilmişdir. Həmin birləşmə monotektika nöqtəsinə yaxın alındığı üçün davamsız birləşmə kimi verilmişdir. Biz TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te<sub>3</sub> birləşməsini uzun müddət 800 saat 220°C temperatur müddətinə saxladıqdan sonra müəyyən etdik ki, həmin birləşmə monotektika nöqtəsində və stexiometriyadan kənarında alınır. Ona görə də TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te birləşməsi özünü davamlı birləşmə kimi aparır. 225°C-də əriyir və yumşalma temperaturu 135°C-dir.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintilərini homogenləşdirmək və kristallaşdırmaq üçün onlar kristallaşdırma temperaturunda (150°C) 800 saat müddətində termiki emala uğradılmışdır.

Bütün ərintiləri adi soyudulma şəraitində şüşə halında alındıqları üçün fiziki-kimyəvi analiz həm şüşə, həm də kristallaşdırıldıqdan sonra aparılmışdır.

Differensial-termiki analizin nəticələri göstərir ki, sistemin ərintilərinin şüşə halında termoqramlarında ərimə temperaturundan başqa 130-150 °C temperatur arasında yumşalma (Tg) temperaturu mövcuddur.

Nümunələr kristallaşdırdıqdan sonra onların termoqramlarında yumşalma temperaturu müşahidə edilməmiş, əvəzində solidusa və likvidusa uyğun olan temperatur effektləri müşahidə edilmişdir.(Cədvəl.1,2).Termoqramlarında alınan temperatur effektləri dönər deyildir.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin mikroquruluş (MTA) analizi göstərir ki, şüşə halında ərintiləri təşkil edən fazalar tutqun olub, birləşmə şəklində 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 TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sistemi kvazibinardır.

### Cədvəl 1.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, xüsusi çəkilərinin və mikrobərkliklərinin ölçümlərinin nəticələri (şüşə halında).

Tərkib, mol%		Termiki qızma effektləri, °C	Xüsusi çəki, q/sm <sup>3</sup>	Fazaların mikrobərkliyi MPa	
Tl <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	Tl <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Te <sub>3</sub>			I (α)	II (β)
				P=0.15 N	
100	0.0	135,225	6,55	820	—
95	5.0	130,210,225	6,57	830	—
90	10	130,205,220	6,59	850	—
80	20	125,200,215	6,58	850	—
70	30	125,200,210	6,56	850	—
60	40	120,200	6,54	-	—
50	50	120,200,210	6,53	-	1150
40	60	120,200,215	6,53	—	1150
30	70	120,220,225	6,53	—	1200
20	80	125,220,235	6,51	—	1200
10	90	125,220,250	6,52	—	1200
5.0	95	135,235,265	6.50	—	1200
3.0	97	260,275	6,47	—	1150
0.0	100	150,290	6,45	—	1100

**Cədvəl 2.**

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te - TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA, xüsusi çəkilərinin və mikrobərkliklərinin ölçülmələrinin nəticələri (kristal halında).

Tərkib, mol%		Termiki qızma effektləri, °C	Xüsusi çəki, q/sm <sup>3</sup>	Fazaların mikrobərkliyi MPa	
Tl <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	Tl <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Te <sub>3</sub>			I (α)	II (β)
P=0.10 N					
100	0.0	225	6,55	680	–
95	5.0	210,225	6,57	700	–
90	10	205,220	6,59	720	–
80	20	200,215	6,58	750	–
70	30	200,210	6,56	750	–
60	40	200	6,54	evtek.	evtek.
50	50	200,210	6,53	-	950
40	60	200,215	6,53	–	950
30	70	220,225	6,53	–	960
20	80	220,235	6,51	–	960
10	90	220,250	6,52	–	950
5.0	95	235,265	6.50	–	950
3.0	97	260,275	6,47	–	930
0.0	100	150,290	6,45	–	900

DTA və MQA analiz metodlarının nəticələrini təsdiq etmək üçün sistemin ayrı-ayrı sahəsindən olan nümunələrin həm şüşə, həm də kristal halında rentgenfaza analizi aparılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, şüşə halında nümunələrin difraktoqramlarında difraksiya maksimumları demək olar ki, alınır. Uzun müddət termiki emaldan sonra nümunələrin difraktoqramlarında kifayət qədər böyük difraksiya maksimumları alınır. Bu onu göstərir ki, termiki emaldan sonra sistemin ərintiləri tamamilə kristallaşdırılmışdır (Şək.1). Beləliklə, termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələri rentgenfaza analiz metodu ilə təsdiq edilmişdir.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin mikrobərkliyi və xüsusi çəkili də şüşə və kristal halında tədqiq edilmişdir (Cədvəl.1,2).

Cədvəl 1-də şüşə halında olan ərintilərin termiki effektləri, xüsusi çəkili və mikrobərklikləri verilmişdir.

Ərintilərin mikrobərkliyinin ölçülməsi zamanı mikrobərkliyin iki müxtəlif qiyməti alınmışdır. Onlardan biri TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşməsi əsasında alınmış α - bərk məhlulun, digəri isə TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> əsasında alınmış bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur.

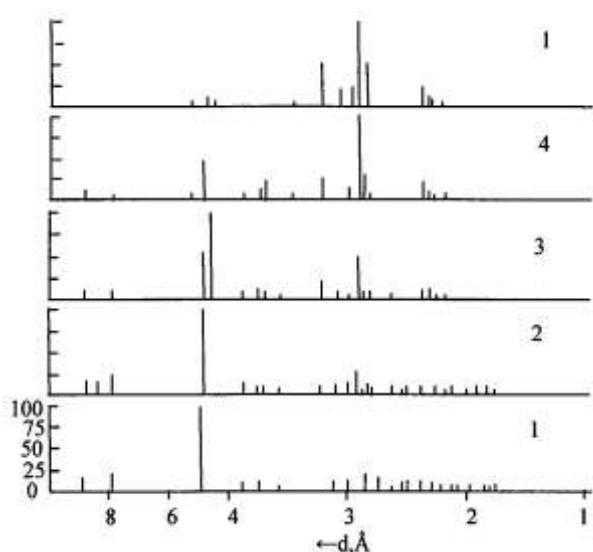
TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te əsasında alınmış α-bərk məhlulun şüşə halında mikrobərkliyi (820÷850)MPa qiymətində dəyişir. Həmin ərintilər üçün xüsusi çəkilərinin qiyməti isə (6,53÷6,59)q/sm<sup>3</sup> arasında dəyişir. Şüşə halında TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> əsasında β-bərk məhlulun mikrobərkliyi (1100÷1200)MPa, xüsusi çəkili isə (6,45÷6,53)q/sm<sup>3</sup> qiymətləri arasında dəyişir.

Nümunələr kristallaşdırıldıqdan sonra α-bərk məhlul ərintilərinin mikrobərkliyi(689÷750)MPa-a, xüsusi çəkisi isə (6,76÷6,80)q/sm<sup>3</sup>-a uyğundur. β-bərk məhluluna uyğun olan ərintilərinin mikrobərkliyi (900÷960)MPa, xüsusi çəkili isə (6,72÷6,77)q/sm<sup>3</sup> qiymətləri arasında dəyişir. Cədvəl 1 və 2-dən görüldüyü kimi, şüşə halında olan ərintilərinin mikrobərkliyi, kristallaşmış halda olduğu mikrobərklikdən çox olur, xüsusi çəkisi əksinə şüşə halında, kristal halına nisbətən az olur. Bu nəticələr ədəbiyyat məlumatları ilə tamamilə üst-üstə düşür.

Nəhayət kompleks fiziki-kimyəvi metodların tədqiqatlarının nəticələrinə əsasən TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (Şək.2).

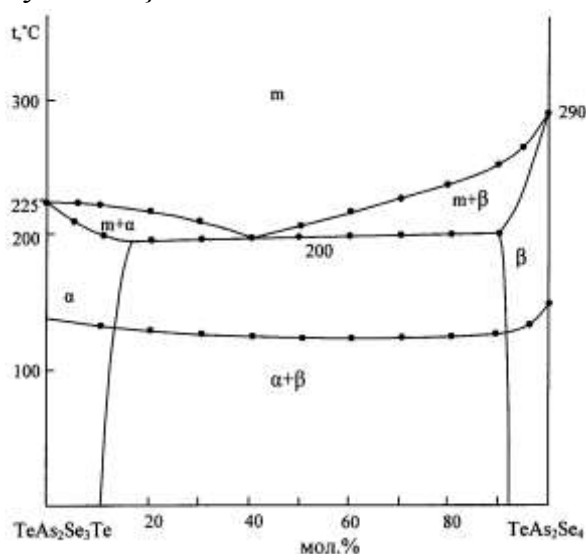
Şək.2-dən görüldüyü kimi TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sistemi kvazibinar olub, evtektik tiplidir. Sistemdə ilkin komponentlər əsasında məhdud miqdarda bərk məhlul sahələri

müəyyən edilmişdir. İlk komponentlər əsasında bərk məhlul sahələrini dəqiqləşdirmək üçün əlavə hər iki tərəfdən kiçik faizlərdə (3, 4, 5, 7, 8,10 və 15mol%) nümunələr sintez edilmiş və homogenləşdirildikdən sonra quruluşu öyrənilmişdir.



Şək. 1.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin ştrixdiaqramları. 1 - TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60, 5 - 100 mol% TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te.



Şək. 2.

TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> sisteminin hal diaqramı.

Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te birləşməsi əsasında 10 mol % TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> bərk məhlul sahəsi alındığı halda TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> əsasında 7 mol % TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir.

Sistemdə TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te və TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> birləşmələri öz aralarında ikili evtektika əmələ gətirir. Evtektikanın tərkibi 40mol% TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-tə, əriməsi 200°C-dir. 0÷40mol% TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> qatılıq intervalında maye fazadan TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te əsasında alınmış bərk məhlulun ilkin kristallaşdırılması baş verir. Bu sahədə likvidus əyrisindən aşağıda (M+α) fazası mövcuddur. Sistemin 40÷100mol% TlIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> qatılıq intervalında likvidus əyrisi üzrə TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> əsasında alınmış β-bərk məhlulun kristalları çökməyə başlayır. Likvidus əyrisindən aşağıda maye (M) və β-fazanın qarışığından ibarət ikifazlı sahə mövcuddur. Sistemin bu hissəsində likvidus əyrisinin çökük olması, ərintilərin likvasiya etməsinə uyğun gəlir.

Likvidus xəttindən aşağıda 0÷10mol% TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> qatılıq intervalında α-bərk məhlulundan ibarət birfazlı, 10-93 mol % TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> mol % qatılıq intervalında (α+β)-dan ibarət ikifazlı və 97÷100mol% TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> intervalında isə β-bərk məhluldan ibarət birfazlı ərintilər kristallaşırlar.

1. В.В.Кириленко, В.К.Никитина, С.А. Дембовский, *Неорган. Материалы*, **11** (1975) 1929.
2. В.В.Кириленко, В.К.Никитина, С.А.Дембовский, *Неорган. Материалы*, **11** (1975) 1970.
3. С.А.Дембовский, В.В.Кириленко, *Журн. неорган. химии*, **14** (1969) 2561.
4. А.А.Фарзалиев, И.И.Алиев, О.М.Алиев, И.Г.Алиев, *Химические проблемы*, №2 (2006), 284.
5. А.Ə.Фəрзəлиев, İ.İ.Əлиев, İ.Н.Əлиев, Ю.М. Əлиев, *Azərbaycan kimya jurnalı*, №4 (2006) 67.
6. И.И.Алиев, Ф.Г.Алиев, Ю.А.Юсифов, *Сборник "Новые неорганические материалы"*, Баку, (1992) 226.

7. И.Г.Алиев, А.А.Фарзалиев, И.И.Алиев, О.М.Алиев, *Журн. Химические Проблемы*, №1 (2007) 115.
8. Дж.А.Велиев, И.И.Алиев, А.З.Мамедова, *Журн.неорган. химии*, 52 (2007) 312.
9. И.И.Алиев, И.Г.Алиев, А.А.Фарзалиев, Дж.А.Велиев, *Журн. неорган. Химии*, 53 (2008) 1037.

#### STUDY OF TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> BY PHYSICOCHEMICAL METHODS

I.Q.ALIEV

The balance of phases in TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> has been studied by DTA, x-ray powder diffraction micro structural analysis, and phase diagram has been presented. It has been revealed that TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> was the quasibinary section of of quasiternary system TlTe - TlSe- As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. In the system TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te the solubility was going up to 10 mol% and up to 7mol% based on TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. In normal conditions all alloys of system have been obtained in glassy state.

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

И.Г.АЛИЕВ

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов, а также определением плотности и измерением микротвердости фаз изучено фазовое равновесие в системе TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, и построена диаграмма состояния. Установлено, что диаграмма состояния TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te-TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> является квазибинарным сечением квазитройной системы TlTe-TlSe-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. В системе при комнатной температуре растворимость на основе TlAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Te доходит до 10мол.%, а на основе TlAs<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> – 7мол.%. При обычных условиях все сплавы системы получают в стеклообразном виде.

Редактор: А.Аббасов