

UOT 547.768.78

Cu₂LaBi₃S₇ TIPLİ BİRLƏŞMƏNİN SİNTEZİ VƏ BƏZİ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

R.M.Ağayeva

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
AZ 1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: adpu@azri.com

İlk dəfə olaraq Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsi birbaşa üsulla sintez olunmuş və müəyyən olunmuşdur ki, Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsi rombik sinqoniyada kristallaşır və naffildit Cu₂Pb(Pb, Bi)Bi₂S₇ quruluş tipinə aiddir. Elementar qəfəsin sabitləri Cu₂LaBi₃S₇ a=14.72, b=21.86, c=4.14 Å. Birləşmə inkonqruent əriyir.

Açar sözlər: Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsi, sintez, elementar qəfəs, rombik sinqoniya.

Müasir elm və texnikanın sürətli inkişafı yarımkeçirici materialların alınması və tədqiqi ilə bağlı olan yeni-yeni sənaye sahələrinin yaranması fiziki-kimyəvi xassələri geniş spektrə malik mürəkkəb tərkibli birləşmələrin axtarışını stimullaşdırır. Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsinin alınmasında istifadə olunan başlanğıc maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri ədəbiyyatda geniş tədqiq olunmuşdur [1–3].

Quruluşu məlum olan təbii mineralların

quruluş analoqlarının alınması öyrənilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu nöqteyi-nəzərdən tərkibi Cu₂Pb(Pb, Bi)Bi₂S₇ olan naffildit mineralının lantanoidlərlə sintetik analoqlarının alınması praktiki cəhətdən maraq kəsb edir [3]. İşin məqsədi naffildit mineralı əsasında nadir torpaq elementlərinin iştirakı ilə yeni mürəkkəb tərkibli Cu₂LnBi₃S₇ birləşməsinin sintezi və onun fiziki-kimyəvi tədqiqindən ibarətdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsinin alınma imkanlarını və onun əmələgəlmə xarakterini öyrənmək məqsədi ilə ilk dəfə olaraq CuBiS₂–LaBiS₃ sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsir tədqiq olunmuşdur.

Sistemin tədqiqi üçün başlanğıc sulfidlərdən başqa, LaBiS₃-ün miqdarı müxtəlif olan 14 ərinti sintez olunmuşdur. Ərintilər CuBiS₂ və LaBiS₃ liqaturlarından istifadə etməklə hazırlanmışdır. Başlanğıc komponentlər isə öz növbəsində 0.133 Pa təzyiqə kimi havası qovulmuş kvarts ampulada elementlərdən 1150÷1200 K temperaturda sintez olunmuşdur. Sintez başa çatdıqdan sonra elektrik sobasının temperaturu tədricən

600 K-nə endirilmiş və bu rejimdə 315÷320 saat tərkibi 66.7 % CuBiS₂+33.3 mol % LaBiS₃ olan ərintidə 23 gün müddətində homogenləşdirilmişdir.

Cu₂LaBi₃S₇ dördlü birləşməsinin əmələgəlmə şəraitini (temperatur rejimini) öyrənmək məqsədilə CuBiS₂ və LaBiS₃ –dən istifadə etməklə sintezin gedişinin termiki üsulla yazılışı aparılmışdır. Differensial-termiki analizlərin nəticələri göstərir ki, Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsinin CuBiS₂ və LaBiS₃–ün stexiometrik qarışığından əmələ gəlməsi qızma əyriələrində 815 K-də endotermik effektlə xarakterizə olunur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Sintez olunmuş ərintilər tünd boz rəngli, metal parlaqlığına malik kompakt kütlə olub, havada uzun müddət qaldıqda heç bir dəyişikliyə məruz qalmır. Lakin turşuların,

xüsusilə qatı nitrat turşusunun təsirindən sürətlə parçalanırlar. Bu zaman müvafiq nitratlar və H₂S əmələ gəlir.

DTA-nın nəticələrinə əsasən müəyyən

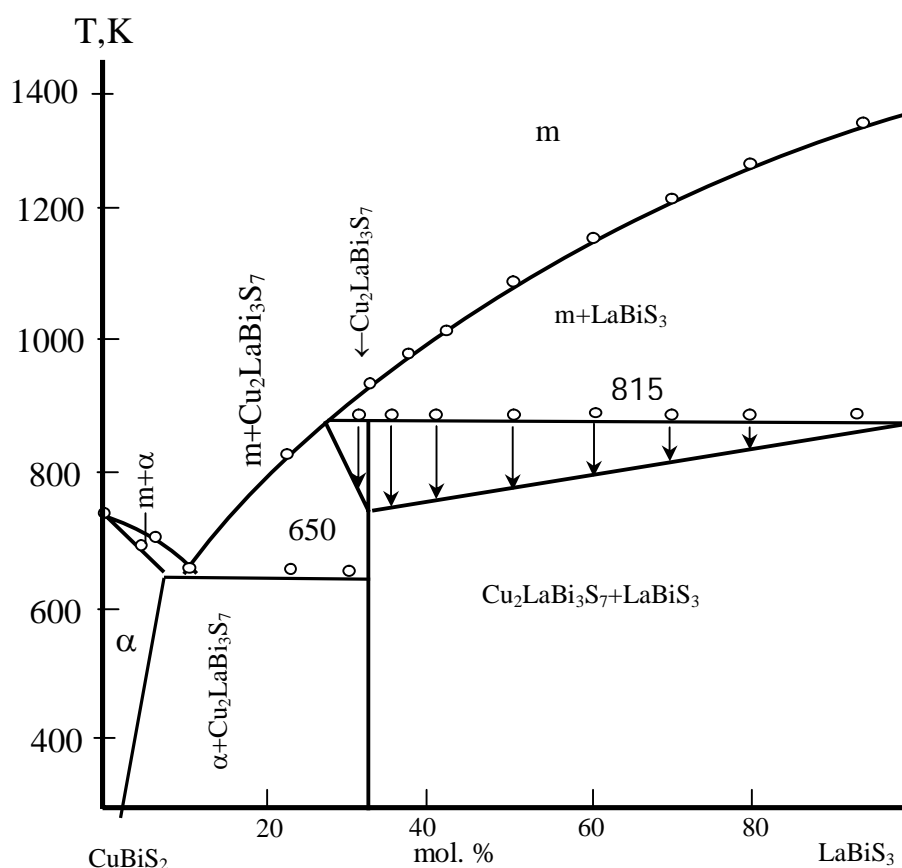
edilmişdir ki, başlanğıc üçlü sulfidlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində CuBiS_2 - LaBiS_3 sistemində tərkibi $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ olan bir dördlü birləşmə əmələ gəlir. $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ birləşməsi inkonkvənt ərimə xarakterinə malikdir.

Sistemin ərintilərinin mikroquruluş analizinin nəticələri (aşındırıcı olaraq duru nitrat turşusundan 20÷30 %-li HNO_3 + 5 ml qliserin və $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +qatı H_2SO_4 -ün 1:1-ə nisbətində qarışığından istifadə olunmuşdur) göstərmişdir ki, tərkibi 0÷5 mol % LaBiS_3 və 33.3 mol % LaBiS_3 ərintilər istisna olmaqla bütün tədqiq olunan ərintilər ikifazalılardır.

Mikroskopik tədqiqatlar göstərmişdir ki, CuBiS_2 əsasında həllolma sahəsi məhdud olub, otaq temperaturunda cəmi 5 mol % təşkil edir. $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ birləşməsi uzunmüddətli (23 gün) homogenləşmədən sonra praktiki olaraq bərfazlı şəkildə alınmışdır.

CuBiS_2 - LaBiS_3 sistemində yeni dördlü $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ birləşməsinin əmələ gəlməsi mikrobərkliyin tərkibdən asılı olaraq ölçülməsi nəticələri də təsdiq edir. Tədqiqat göstərmişdir ki, sistemdə tərkibdən asılı olaraq üç sıra mikrobərklik müşahidə olunur: 120 ÷ 140, 185 və 220 kq/mm². Mikrobərkliyin göstərilən qiymətləri CuBiS_2 əsasında əmələ gələn α -bərk məhlulların və $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ dördlü birləşməsinin və LaBiS_3 -ün mikrobərkliyinə uyğun gəlir.

Fiziki-kimyəvi analizlərin nəticələrinə əsasən CuBiS_2 - LaBiS_3 sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil). Şəkildən görüldüyü kimi, sistemin likvidusu üç ilkin kristallaşma əyriələrindən ibarətdir; CuBiS_2 , $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ və LaBiS_3 . $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ birləşməsi CuBiS_2 ilə tərkibi 18 mol % LaBiS_3 olan və 650 K-də əriyən evtektika əmələ gətirir.



CuBiS_2 - LaBiS_3 sisteminin hal diaqramı

$\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ birləşməsi $\text{m}+\text{LaBiS}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ peritektik reaksiyası ilə əmələ gəlir və 815 K temperaturda inkonkvənt əriyir. Beləliklə, ilk dəfə olaraq CuBiS_2 -

LaBiS₃ sisteminin hal diaqramı qurulmuş və tərkibi Cu₂LaBi₃S₇ olan bir dördlü birləşmənin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

CuBiS₂-LaBiS₃ sistemində yeni fazanın əmələ gəlməsi ərintilərin rentgenoqrafik analizinin nəticələri ilə də təsdiq olunmuşdur (cədvəl). Cədvəldən görüldüyü kimi tərkibi 50

mol% LaBiS₃-ə uyğun gələn ərintinin rentgenoqramı başlanğıc komponentlərin rentgenoqramından həm müstəvilər arasındakı məsafənin qiymətləri, həm də difraksiya xətlərinin intensivliklərinə görə kəskin fərqlənir. Bu isə sistemdə yeni fazanın əmələ gəldiyini sübut edir.

CuBiS₂, Cu₂LaBi₃S₇ və LaBiS₃ birləşmələrinin rentgenfaz analizlərinin nəticələri

CuBiS ₂		Cu ₂ LaBi ₃ S ₇		LaBiS ₃	
d _{təc}	I/I ₀	d _{təc}	I/I ₀	d _{təc}	I/I ₀
4.700	50	7.376	20	5.752	8
3.201	100	5.158	10	5.104	10
3.102	80	4.150	14	4.022	10
3.020	100	4.062	10	3.984	45
2.811	20	3.687	15	3.790	100
2.721	10	3.602	12	3.604	24
2.340	60	3.478	8	3.570	16
2.242	40	3.285	30	3.294	10
2.160	90	3.206	100	3.166	54
1.960	50	3.048	80	2.855	100
1.862	70	2.807	30	2.764	18
1.804	80	2.370	15	2.674	20
1.780	30	2.340	50	2.545	16
1.755	30	2.281	20	2.475	10
1.655	80	2.160	8	2.312	10
1.560	50	2.136	8	2.274	14
1.475	20	2.110	10	1.991	17
1.450	40	2.100	20	1.912	10
1.365	30	2.060	14	1.854	8
1.320	40	2.006	20	1.783	10
1.260	20	1.895	34	1.681	10
1.225	50	1.870	60	1.622	10
1.208	50	1.786	30	1.504	10
1.190	50	1.740	8	1.422	8
1.168	70	1.586	10		
1.112	30	1.421	6		
1.104	20	1.420	5		
1.091	20	1.340	30		

Rentgenoqrafik analiz nəticələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsi naffildit quruluş tipinə aid olub, rombik sinqoniyada kristallaşır: a=14.72, b=21.86, c=4.14 Å.

Beləliklə, CuBiS₂-LaBiS₃ sisteminin hal diaqramı qurulmuş və mürəkkəb tərkibli Cu₂LaBi₃S₇ birləşməsinin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Годовиков А.А., Птицан А.Б. Фазовое равновесие в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ // Эксперим. исслед. по минералогии. Новосибирск: Наука. 1969. С.29-41.
2. Алиев О.М., Гуршумов А.П., Гарибов Ф.А. и др. Фазообразование в системе $\text{La}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{S}_3$ и $\text{Ce}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{S}_3$. // В кн.: Новые неорганические материалы. Баку. 1992. С. 105–109.
3. Kohatsu J., Wuensch B.J. The crystal structure of nuffieldite, $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{Bi}_2\text{S}_7$. // Zeits.Krist., 197.,bd.138.p.343-365

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ $\text{CuBiS}_2-\text{LaBiS}_3$ **Р.М.Агаева**

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов впервые изучена и построена диаграмма состояния системы $\text{CuBiS}_2-\text{LaBiS}_3$. Установлено, что в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение состава $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$. На основании рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ с параметрами элементарной решетки $a=14.72$, $b=21.86$, $c=4.14\text{Å}$ кристаллизуется в ромбической сингонии.

Ключевые слова: система $\text{CuBiS}_2-\text{LaBiS}_3$, синтез, элементарная решетка, ромбическая сингония.

PHASE EQUILIBRIUM IN $\text{CuBiS}_2-\text{LaBiS}_3$ SYSTEM**R.M.Agayeva**

Using methods of differential-thermal roenthenphase and micro-structural analyses, $\text{CuBiS}_2-\text{LaBiS}_3$ system has first been examined and their state diagrams plotted. It established that congruently melting compound of $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ are generated in the system. On the basis of roentgen-structural analysis it has been established that the compounds $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$, $a=14.72$, $b=21.86$, $c=4.14\text{Å}$ are crystallized in the rhombic syngony.

Keywords: $\text{CuBiS}_2-\text{LaBiS}_3$ system, synthesis, elementary array, rhombic syngony.

Redaksiyaya daxil olub 14.10.2012.