

UOT 546.669; 548.736.339.3

ÜÇLÜ İTTERBIUM SULFOKUPRİTLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

Ö.M.Əliyev, G.G.Şəfaqətova, S.T.Bayramova

AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr. 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az
Azərbaycan Dövlət Pedqoji Universiteti
AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

İlk dəfə olaraq Cu₂S-YbS sistemi öyrənilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Peritektik reaksiya üzrə əmələ gələn YbCu₂S₂ və YbCu₄S₃ tərkibli iki üçlü sulfidin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. YbCu₂S₂ tetraqonal sinqoniyada (a=3.80, c=12.46 Å⁰), YbCu₄S₃ isə rombik sinqoniyada (a=10.68; b=4.00; c=13.12Å⁰) kristallaşır.

Açar sözlər: üçlü sulfid, sulfokuprit, sintez, likvidus, faza diaqramı, peritektik reaksiya.

Məlumdur ki, misin və itterbiumun sulfidli birləşmələri optiki həssas material kimi diqqəti cəlb edir. Belə ki, Cu₂O və Cu₂S əsasında hazırlanmış diodlar və triodlar artıq düzləndirici material kimi tətbiq olunur [1-5].

Cu₂S 1403 K temperaturda konqruent əriyir və üç modifikasiya əmələ gətirir: 376 K-dən aşağı temperaturda davamlı olan aşağıtemperaturlu ortorombik (α), 376-708 K intervalında heksaqonal (β-Cu₂S) və 708 K-dən yuxarıda mövcud olan yüksəktemperaturlu kubik (γ-Cu₂S) faza. Cu₂S qadağan olunmuş

zonasının eni ΔE =1.26 eV olan yarımkeçiricidir [6] və düzləndiricilərin istehsalında tətbiq olunur [6].

YbS birləşməsi 2473 K-də parçalanmadan əriyir [7,8] və NaCl tipli quruluş tipində kristallaşır (a= 5.691Å⁰) [9].

Əvvəllər Cu₂S – EuS sistemi öyrənilmiş və əmələ gələn üçlü sulfid fazaların xassələri tədqiq olunmuşdur [10].

Təqdim olunan işin məqsədi Cu₂S–YbS sistemində faza tarazlığının tədqiqindən ibarətdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Mis sulfid Cu₂S xüsusi təmiz kükürd (ocr 16-5) və mis (ocr 11-4) elementlərindən istifadə etməklə havası 0.1 Pa – a qədər qovulmuş kvarts ampulada sintez olunmuşdur. Cu₂S-in sintezinin temperatur rejimi [10,11] işlərində göstəriləni kimi olmuşdur.

Üçlü ərintilər havası qovulmuş kvarts ampulada Cu₂S + Yb + S şixtasından istifadə etməklə sintez olunmuşdur. Sintezin məqsədindən asılı olaraq nümunələr ərimə

temperaturunda dondurulmuş və ya otaq temperaturuna kimi tədricən soyudulmuşdur. Tarazlığın yaranmasına kifayət edən homogenləşmə müddəti təcrübi yolla nümunələrin faza tərkiblərinə və mikroquruluşuna nəzarət etməklə təyin olunmuşdur. 1050 K-də fasiləsiz termiki emal iki həftə, 650 K-də isə 145 saat olmuşdur. Cu₂S–YbS sistemində faza tarazlığının tədqiqi məqsədilə 14 ərinti sintez olunmuşdur (cəđ. 1).

Cədvəl 1. Cu₂S – YbS sisteminin termiki, mikroquruluş, rentgenfaza, mikrobərklik və sıxlığın təyini analizlərinin nəticələri.

Tərkib, mol % Cu ₂ S	Termiki effektlər, K		Mikrobərklik, (x10 ⁷ Pa)	Sıxlıq, q/sm ³	Faza tərkibi
	Solidus temperaturu	Likvidus temperaturu			
0.0	-	2473	145	6.68	bir fazalı
10	1150	-	145	6.60	iki fazalı
20	1150	-	145	6.54	"-
30	1150	-	145	6.50	"-
40	1150	1380	145 180	6.44	"-
50	1150	1310	180	6.40	bir fazalı
60	1050, 1150	1240	180	6.34	iki fazalı
66.7	1050, 1150	1180	295	6.26	bir fazalı
70	975, 1050, 1150	1170	295	6.18	iki fazalı
75	390 650,975,1050	1150	295	6.04	"-
80	390, 650, 975	1040	295	6.00	"-
85	390, 650, 975	-	evtektika	-	"-
90	390, 650, 975	1180	130	5.97	"-
95	390, 650, 975	1320	130	5.90	"-
100	-	1400	130	5.81	bir fazalı

ALINAN NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Fiziki-kimyəvi analizin nəticələrinə əsasən qurulmuş Cu₂S–YbS sisteminin faza diaqramı şəkildə göstərilmişdir. Termiki analizin nəticələrinə görə Cu₂S-YbS sistemində mürəkkəb kimyəvi qarşılıqlı təsir baş verir. Tərkibi 50 mol % Cu₂S-ə qədər olan ərintilərin termoqramında iki, tərkibində 66.7-90 mol % Cu₂S iştirak edən ərintilərin termoqramlarında isə üç və ya dörd istilik effekti müşahidə olunur. Bütün istilik effektləri endotermiki və dönərdir.

Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə tərkibi 50 və 66.7 mol % Cu₂S təşkil edən ərintilər bir, qalan ərintilər isə ikifazalıdır. Başlanğıc komponentlər əsasında həllolma praktiki olaraq müşahidə olunmamışdır.

Başlanğıc sulfidlərin (α-Cu₂S, β-Cu₂S,

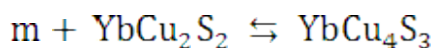
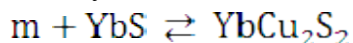
γ-Cu₂S və YbS) və aralıq fazaların rentgenoqramlarının müqayisəsi göstərir ki, tərkibləri 1:1 və 1:2 olan ərintilərin rentgenoqramları həm intensivliklərinə, həm də müstəvilər arası məsafənin qiymətlərinə görə fərqlənir (cədv. 2). Bu isə sistemdə YbCu₂S₂ və YbCu₄S₃ tərkibli üçlü sulfidlərin əmələ gəldiyini təsdiq edir.

Sistemdə yeni fazaların əmələ gəlməsini mikrobərkliyin tərkibdən asılı olaraq dəyişməsi də təsdiqləyir. Cədvəl 1-dən göründüyü kimi Cu₂S–YbS sistemində dörd sıra mikrobərklik alınır - 145, 180, 295 və 130 kq/mm². Onlardan birinci və sonuncu qiymətlər müvafiq olaraq YbS və Cu₂S-in, ikinci və üçüncü isə müvafiq olaraq YbCu₂S₂ və YbCu₄S₃-ün mikrobərkliklərinə uyğun gəlir.

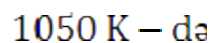
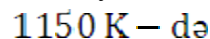
Cədvəl 2. Cu_2S , YbCu_2S_2 , YbCu_4S_3 və YbS -in müstəvilər arası məsafələrinin və intensivliklərinin müqayisəsi.

YbS		YbCu ₂ S ₂		YbCu ₄ S ₃		Cu ₂ S	
d _{təc.}	J/J ₀	d _{təc.}	J/J ₀	d _{təc.}	J/J ₀	d _{təc.}	J/J ₀
3.535	1	6.232	2	5.690	2	3.740	2
3.227	7	4.151	4	6.324	4	3.580	2
2.829	10	3.796	4	5.338	10	3.290	4
1.984	10	3.632	1	4.951	6	3.170	4
1.867	4	3.238	1	4.141	5	3.070	4
1.790	4	3.104	10	3.819	8	2.950	4
1.690	10	2.801	8	3.606	4	2.840	4
1.629	9	2.682	2	3.572	4	2.730	5
1.556	5	2.615	2	3.204	7	2.640	2
1.427	2	2.465	6	3.108	2	2.570	4
1.393	4	2.404	1	2.953	2	2.480	4
1.301	9	2.248	4	2.848	2	2.400	7
1.264	10	2.078	1	2.800	8	2.330	4
1.158	5	2.031	2	2.671	10	2.230	4
1.107	1	1.874	6	2.617	6	2.110	2
1.044	9	1.822	5	2.578	4	1.990	10
1.060	3	1.714	2	2.221	4	1.890	10
1.045	4	1.700	5	2.181	2	1.850	2
		1.684	2	2.103	2	1.810	2
		1.640	1	2.028	2	1.760	2
		1.603	1	1.872	5	1.720	5
		1.568	2	1.866	4	1.593	2
		1.541	1	1.778	4	1.545	2
		1.488	1	1.590	2	1.484	2
		1.402	1	1.500	2	1.414	2
		1.336	4	1.282	2	1.371	2
		1.260	4	1.268	2	1.338	2
		1.240	1			1.293	4
		1.192	1			1.184	2
		1.151	1			1.133	2
		1.121	1			1.091	4
		1.050	1				

Şəkildən verilən YbS-Cu₂S sisteminin faza diaqramından görüldüyü kimi, sistemdə əmələ

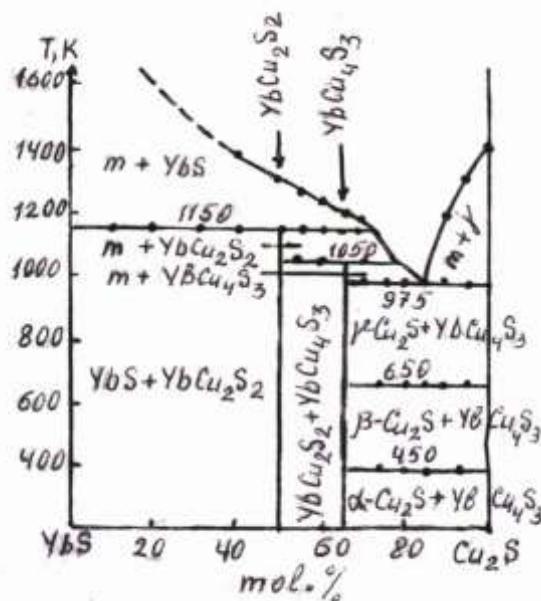


gələn hər iki birləşmə inkonqruent əriyir və peritektik reaksiya ilə alınır:



Üçlü YbCu₄S₃ sulfidi mis sulfidlə koordinatları 15 mol % YbS və 975 K olan evtektika əmələ gətirir. $\alpha - \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \beta - \text{Cu}_2\text{S}$ və

$\beta - \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \gamma - \text{Cu}_2\text{S}$ faza keçidləri müvafiq olaraq 390 və 650 K-də baş verir.



YbS-Cu₂S sisteminin faza diaqramı.

Birləşmələrin rentgenoqramlarının indekslənməsi əsasında müəyyən edilmişdir ki, YbCu₂S₂ birləşməsi tetraqonal (a=3.80, c=12.46 Å), YbCu₄S₃ birləşməsi isə BaCu₄S₃ quruluş tipinə aid olub, rəmbik sinqoniyada (a=10.68, b=4.00, c=13.12 Å) kristallaşır.

Sistemin likvidusu YbS, YbCu₂S₂,

YbCu₄S₃ və Cu₂S-in ilkin kristallaşma ayrılərindən ibarətdir. YbS-ə aid likvidus əyrisi təyin olunmadığından qırıq xəttlə verilmişdir.

Beləliklə, ilk dəfə olaraq Cu₂S-YbS sisteminin faza diaqramı qurulmuş və iki inkonqruent əriyən üçlü sulfidin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Dvoynie mnogokomponentniye sistemi na osnove medi. Spravoghnik / pod red. Abrikosova N.X. M.: Nauka. 1979. 248 s.
2. Samsonov Q. V., Drozdova S.V. Sulfidi. M.: Metallurgiya. 1972. 304 s.
3. Kopilev N.N., Toquzov M.Z., Minkovich S.M. Sintez i svoystva soedineniya Cu₂S. //İzv. AN SSSR . Neorqan. Materiali. 1976. t.12. № 3. s. 226-228.
4. Bagues V., Charhans D., Sharma R. Growth and characterization of Cu_xS (x=1; 1.76 and 2) thin films grown by solution growth technique (SGT). // J.Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. №9. p. 1623-1629.
5. Wang Ya-Jen, Yang Chung-Sung. Synthesis of hierarchiral seft-supported mikropatterns of Cu₂S kristals. // Mater., Letter., 2009. V 63. №11. p. 847-849.
6. Mamedov K.P., Suleymanov Z.N., Zamanov E.N. i dr. Termoelektricheskie issledovaniya sulfidov medi. // İzv. AN SSSR, Neorqan. Materiali. M. 1979. T.15. №7. s. 1165-1167.
7. Kost M.E., Shilov A.L., Eliseev A.A. i dr. Soedineniya redkozemelnih elementov. M.: Nauka. 1983. 272s.
8. Eliseev A.A., Kuzmicheva Q.M., Yashnov V.İ. Sistema Yb-S. //Jurnal Neorganicheskoy Khimii.1978. T.23. №2. s.443-446.
9. Yarembash E.İ., Eliseev A.A. Khalkogenidi redkozemelnih elementov. M.: Nauka. 1975.255 s.
10. Bayramova S.T. Sistema Cu₂S – EuS . // Kimya Problemleri. 2010. № 4. s. 655 -657.
11. Andreev O.V., Parqiukov N.N. Sintez Cu₂S pryamim metodom. //Jurnal Neorganicheskoy Khimii. M. 1991. T. 36. № 8. s. 2106-2108.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СУЛЬФОКУПРИТОВ ИТТЕРБИЯ

О.М.Алиев, Г.Г.Шафагатова, С.Т.Байрамова

Впервые изучена и построена фазовая диаграмма системы Cu_2S-YbS . Установлено образование двух тройных сульфидов состава $YbCu_2S_2$ и $YbCu_4S_3$, образующихся по перитектической реакции. $YbCu_2S_2$ кристаллизуется в тетрагональной ($a=3.80$, $c=12.46 \text{ \AA}$), а $YbCu_4S_3$ - в ромбической ($a=10.68$, $b=4.00$, $c=13.12 \text{ \AA}$) сингонии.

Ключевые слова: *тройные сульфиды, сульфокуприт, фазовая диаграмма, перитектическая реакция.*

SYNTHESIS AND RESEARCH INTO TRIPLE ITTERBIUM SULFOKUPRIT COMPOUNDS

O.M.Aliev, G.G.Shafagatova, S.T.Bayramova

Phase equilibrium in the $Cu_2S - YbS$ system has first ever been studied. Formation of triple complex of $YbCu_2S_2$ and $YbCu_4S_3$ compounds in the system has been established. Note that $YbCu_2S_2$ and $YbCu_4S_3$ melt incongruently at 1150, 1050 K and crystallize in tetragonal ($a=3,80$, $c=12,46 \text{ \AA}$), and orthorhombic ($a=10,68$, $b=4,00$, $c=13,12 \text{ \AA}$) singony respectively.

Keywords: *triple sulfides, sulfocuprite, phase diagram, peritectic reaction.*

Redaksiyaya daxil olub 19.03.2014.