

YbS- SnS₂ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI VƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN TİOSTANNATLARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

Ö.M.Əliyev, S.Ə.Qasımova

Fiziki- kimyəvi analiz metodlarının köməyi ilə ilk dəfə olaraq YbS-SnS₂ sistemində faza tarazlığı tədqiq olunmuş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə tərkibləri YbSnS₃, Yb₃Sn₂S₇, Yb₅Sn₃S₁₂ və Yb₂SnS₄ olan üçlü birləşmələr əmələ gəlir. Göstərilən fazalar müvafiq olaraq 1025, 1150, 1250, 1340 K temperatürdə peritektik reaksiya ilə əmələ gəlirlər. Birləşmələrin monokristalları alınmış və onların qəfəs sabitəri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, YbSnS₃ triklinik

*($a=8,30$; $b=8,42$; $c=11,80$ Å, $\alpha = 111,30^\circ$; $\beta = 99,70^\circ$; $\gamma = 74,6^\circ$), Yb₃Sn₂S₇ rombik ($a=11,40$; $b=12,64$; $c=3,30$ Å, *f.q.Pbam*), Yb₂SnS₄ rombik ($a=15,20$; $b=8,86$; $c=11,28$ Å, *f.q.Pbam*), Yb₅Sn₃S₁₂ rombik ($a=3,90$; $b=11,45$; $c=20,20$ Å) sinqoniyada kristallaşır.*

Nadir torpaq elementlərinin tiostannatları nisbətən ətraflı öyrənilmişdir. Ampula metodu ilə Eu₅Sn₃S₁₂ və Eu₃Sn₂S₇ birləşmələri alınmış [1,2], sonralar isə tərkibi EuSnS₃ və Eu₂SnS₄ olan daha iki tiostannatın mövcudluğu haqqında məlumatlar verilmişdir [3–5].

Jitar [6] və başqaları tərəfindən EuSe-GeSe₂ sistemi tədqiq edilmiş, [7] müəllifləri tərəfindən YbS-GeS₂ və YbSe-GeSe₂ sistemləri öyrənilmişdir. Ədəbiyyat materiallarının analizi göstərir ki, indiyə kimi itterbium tiostannatları haqqında məlumat mövcud deyil. İtterbiumun tiostannatlarının fotohəssas material olacaqlarını nəzərə alıb onların tədqiqini vacib hesab edirik. Hazırkı işin məqsədi YbS-SnS₂ sisteminin tədqiqi və alınan yeni fazaların fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənməkdən ibarətdir.

Sistemdə faza tarazlığı diferensial termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarından istifadə etməklə öyrənilmişdir. İstifadə olunan metodların metodikası [8,9] qaynaqlarında verilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

İtterbiumun tiostannatları havası qovulmuş kvarts ampulada elementar komponentlərin bilavasitə qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Sintez birtemperaturlu elektrik sobasında aparılmışdır. Mümkün stexiometriyadan kəna-

ra çıxmaların qarşısını almaq məqsədi ilə ampulada stexiometrik tərkiblə müqayisədə az miqdarda kükürd artıqlığı yaradılmışdır.

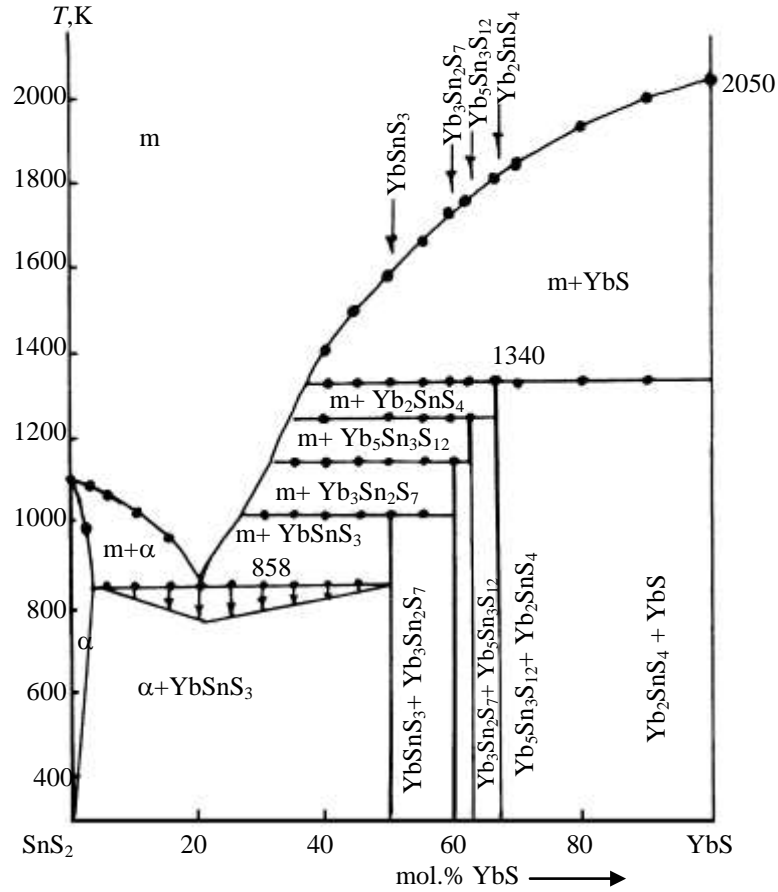
İlkin komponentlər uzunluğu 10 sm və daxili diametri 2,5 sm olan qrafitləşdirilmiş kvarts ampulaya daxil edildikdən sonra onun havası 0,133 Pa təzyiqlə altında qovulmuşdur. Maksimal sintez temperaturu 1000-1200 K olmuşdur. Sintez başa çatdıqdan sonra nümunələr 185-200 saat müddətində homogenləşdirilmişdir: tərkibi 0-50 mol% YbS olan ərintilər 700 K-də, 50-100 mol% YbS olan ərintilər isə 1000 K-də homogenləşdirilmişdir. Qarşılıqlı təsir nəticəsində növbəti tədqiqatlar üçün yararlı olan tünd boz rəngli ərintilər alınmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Fiziki-kimyəvi analizin nəticələrinə əsasən qurulmuş YbS-SnS₂ sisteminin hal diaqramı şəkildə verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi YbS-SnS₂ sistemində mürəkkəb kimyəvi qarşılıqlı təsir baş verir və dörd inkonqruent əriyən fazaların əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur:

$$m + \text{YbS} \leftrightarrow \text{Yb}_2\text{SnS}_4; \quad m + \text{Yb}_2\text{SnS}_4 \leftrightarrow \text{Yb}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}; \quad m + \text{Yb}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12} \leftrightarrow \text{Yb}_3\text{Sn}_2\text{S}_7 \text{ və } m + \text{Yb}_3\text{Sn}_2\text{S}_7 \leftrightarrow \text{YbSnS}_3.$$

Göstərilən birləşmələr müvafiq olaraq 1340; 1250; 1150 və 1025 K temperaturda parçalanmaqla əriyirlər.

SnS₂ – YbS sisteminin hal diaqramı.

YbSnS₃ birləşməsi SnS₂ ilə evtektika əmələ gətirir. Evtetik nöqtənin koordinatları: 20 mol% YbS və 858 K. Peritektik nöqtələr isə 50; 60; 62,5; 66,66 və 66,8 mol % YbS-ə uyğun gəlir.

Sistemdə əmələ gələn fazalarla yanaşı, kimyəvi köçürmə metodu ilə Yb₂SnS₄ birləşməsinin monokristalının alınması zamanı əmələ gələn Yb₂SnS₄ kristalının içərisində Yb₄Sn₂S₉ kristalının da alındığı məlum olmuşdur.

YbSnS₃, Yb₃Sn₂S₇, Yb₂SnS₄, Yb₅Sn₃S₁₂ və YbS ətrafında alınan ərintilərin tədqiqi göstərir ki, onlar stexiometrik tərkibli birləşmələrdir. SnS₂ əsasında isə 1,5 mol%-ə qədər bərk məhlul əmələ gəlir.

Bütün tiostannat fazaları inkonkruent əridiklərindən onların individual şəkildə alınması bir sıra çətinliklərlə bağlıdır. Ona görə də birləşmələrin bircinsli polikristallarının və ya monokristallarının alınma texnologiyası hazırlanmışdır.

Bu məqsədlə kimyəvi köçürmə reak-

siyasından istifadə olunmuşdur. Zonaların temperaturu T₁=950-1000 K, T₂=800-850 K olmuşdur. Daşıyıcı olaraq yoddan (C₁₂=3,5-4 mq/sm³) istifadə olunmuşdur. 72-80 saat davam edən daşınma reaksiyası nəticəsində optiki tədqiqatlar üçün yararlı olan monokristallar alınmışdır.

Birləşmələrin rentgenoqrafik analizlərinin nəticələri cədvəl 1 və cədvəl 2-də verilmişdir. 2-ci cədvəldən göründüyü kimi, YbSnS₃ triklirik, qalan birləşmələr isə rombik sinqoniyada kristallaşır. Müəyyən edilmişdir ki, Yb₃Sn₂S₇ birləşməsi Sr₃Sn₂S₇ tipinə aid olub, rombik sinqoniyada (a=11,40; b=12,64; c=3,90 Å f.q.Pbam) kristallaşır [10]. Onun elementar qəfəsində 2 molekul (Z=2) yerləşir. İlk baxışdan Yb₃Sn₂S₇ birləşməsinin quruluşunu Yb₅S₇ tipinə aid etmək olar [11], lakin nə formul analogiyası, nə də qəfəs sabitlərinin yaxınlığı belə oxşarlığa kifayət etmir. Cədvəl 2-də sintez olunmuş birləşmələrin bəzi fiziki- kimyəvi xassələri də verilmişdir.

Cədvəl 1. İtterbiumun tiostannatlarının rentgenoqrafik analizinin nəticələri

Yb₅Sn₃S₁₂				Yb₂SnS₄			
1/d ² təc	J/J ₀	hkl	1/d ² hes	1/d ² təc	J/J ₀	hkl	1/d ² hes
0.0174	5	012	0.0172	0.0121	5	101	0.0121
0.0227	5	003	0.0216	0.0170	5	110	0.0170
0.0305	5	020	0.0304	0.0172	15	200	0.0172
0.0323	10	021	0.0328	0.0312	20	002	0.0312
0.0384	25	004	0.0384	0.0355	20	102	0.0356
0.0402	30	022	0.0400	0.0377	10	211	0.0377
0.0612	40	005	0.0600	0.0387	100	300	0.0387
0.0657	100	100	0.0657	0.0439	5	012	0.0440
0.0684	25	030	0.0684	0.0484	10	202	0.0483
0.0708	10	031	0.0708	0.0508	45	020	0.0508
0.0757	5	111,102	0.0757	0.0550	10	120	0.0552
0.0782	5	032	0.0780	0.0667	20	121	0.0668
0.0831	9	112	0.0829	0.0679	5	220	0.0680
0.0899	6	006	0.0864	0.0688	40	400	0.0688
0.0949	10	113	0.0949	0.0703	8	003	0.0702
0.0985	5	121	0.0985	0.0758	10	221	0.0758
0.1068	5	034	0.1068	0.0766	10	401	0.0766
0.1168	5	026	0.1168	0.0802	5	410	0.0815
0.1216	35	040	0.1216	0.0826	15	312	0.0826
0.1341	10	130	0.1341	0.0973	10	222	0.0992
0.1432	6	043	0.1432	0.1000	5	402,213	0.1000
0.1568	12	008	0.1536	0.1075	38	500	0.1075
0.1817	10	045	0.1816	0.1143	100	030	0.1143
0.1907	75	050	0.1900	0.1153	10	501	0.1153
0.2116	6	053	0.2116	0.1180	10	130	0.1186
0.2451	10	010	0.2400	0.1207	10	322	0.1207
0.2627	15	200	0.2628	0.1248	15	004	0.1248
0.2693	10	210.202	0.2704	0.1274	10	421	0.1274
0.2735	10	060	0.2736	0.1375	10	014	0.1375
0.3019	5	222	0.3028	0.1455	10	032	0.1455
0.3299	6	230.215, 224	0.3304	0.1583	5	520	0.1583
				0.1755	10	024	0.1756
0.3736	10	070	0.3724	0.2033	15	040	0.2032
0.4093	10	243.227, 265	0.4068	0.2391	10	034,630	0.2391
					5	151	
0.4883	5	254	0.4912	0.2690			0.3296

Yb ₄ Sn ₂ S ₉				Yb ₃ Sn ₂ S ₇			
1/d ² təc	J/J ₀	hkl	1/d ² hes	1/d ² təc	J/J ₀	hkl	1/d ² hes
0.0117	6	011	0.0117				
0.0164	5	020	0.0164	0.0139	5	110	0.0139
0.0240	5	021	0.0240	0.0248	18	020	0.0252
0.0304	18	002	0.0304	0.0308	30	200	0.0376
0.0345	10	012	0.0345	0.0370	10	210	0.0370
0.0369	10	030	0.0369	0.0568	45	030	0.0567
0.0445	10	031	0.0445	0.0692	100	300	0.0692
0.0468	12	022	0.0468	0.0755	8	310	0.0755
0.0612	100	100	0.0612	0.0918	10	001	0.0918
0.0654	40	110	0.0653	0.0941	10	011	0.0948
0.0673	20	032	0.0673	0.0995	26	101	0.0995
0.0684	30	003	0.0684	0.1230	80	400	0.1230
0.0730	5	111	0.0724	0.1288	10	410	0.1293
0.0777	5	120	0.0776	0.1474	10	420	0.1482
0.0854	10	121	0.0852	0.1551	15	050. 131	0.1562
0.0917	10	102	0.0916	0.1673	30	311	0.1683
0.0958	10	112	0.0957	0.1791	5	430	0.1797
0.0982	20	130	0.0981	0.1924	10	500	0.1922
0.1025	100	050	0.1025	0.1988	10	141	0.2003
0.1081	5	122	0.1080	0.2221	20	440	0.2238
0.1216	10	004	0.1216	0.2358	10	160	0.2345
0.1340	10	043	0.1340	0.2483	10	530	0.2489
0.1479	8	060	0.1476	0.2773	10	610	0.2790
0.1585	12	034	0.1585	0.2903	5	511. 540	0.2903
0.1829	16	104	0.1828	0.3142	5	170	0.3164
0.1900	10	005	0.1900	0.3472	10	460	0.3478
0.2448	10	200	0.2448	0.3673	15	002	0.3672
0.2569	10	211	0.2565	0.3834	10	361	0.3860
0.2756	10	006	0.2736	0.4228	5	222	0.4231
0.3178	5	213	0.3173	0.4750	6	142	0.4757
0.3834	4	224	0.3828	0.5153	5	422	0.5154
0.4392	5	215	0.4389	0.5463	5	432	0.5469
0.4522	5	225	0.4512	0.5872	5	123	0.5891
0.4863	5	008	0.4864				
0.5561	8	310	0.5549				

Cədvəl 2. İtterbiyumun tiostannatlarının kristalloqrafik və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri.

Birləşmə	Sinqoniya	Fəza qrupu	Qəfəs sabitləri, Å			Sıxlıq, q/sm ³		H μ
			a	b	c	Təc-rübi	Hesab-lanmış	
YbSnS ₃	Triklin		8.30	8.42	11.80	6.24	6.30	142
Yb ₃ Sn ₂ S ₇	Rombik		$\alpha = 111,30^0$	$\beta = 99,70^0$	$\gamma = 74,6^0$	5.30	5.30	110
Yb ₂ SnS ₄	Rombik		15.20	8.86	11.28	4.48	4.86	120
Yb ₄ Sn ₂ S ₉	Rombik		4.04	15.60	11.47	5.48	6.10	175
Yb ₅ Sn ₃ S ₁₂	Rombik		3.40	11.45	20.20	5.40	5.46	185

Beləliklə, ilk dəfə olaraq YbS-SnS₂ yetiştirilmiş və onların fiziki- kimyəvi sistemi öyrənilmiş, alınan fazaların kristalları xassələri öyrənilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Jaulmes S., Julien-Pouzol M. // Acta Crystallogr., 1977. B33. №4. P. 1191.
2. Guittard M., Julien-Pouzol M. // Mater. Res. Bull., 1976. vol. 11. №9. P.1073.
3. Серебренников В.В., Сенова Р.Н. // ЖНХ 1979. С.2562.
4. Сенова Р.Н. /Автореф.дис.канд.наук. Томск. Университет. 1981. 18с.
5. Алексеева Т.П., Кохно Г. В., Сенова Р.Н., Черкасова Т.Ч. //Тез. докл. Тобольской зональн. конф. по химии и хим.техн. Тобольск. 1977. С. 40.
6. Barnier S., Guittard M. // Comt. Rend. Acad. Sci. 1968. №6. P. 205.
7. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Абилгасымова А.Н., Курбанов Т.Х. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1981. т. 17. №9. С. 1571.
8. Берг Л.И., Бурмистров Н.П., Озерова М.И. Практическое руководство по термографии. Казань: Изд. Казанского ун-та. 1967. С. 210.
9. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. М.:Высшая школа. 1988. 271 с.
10. Jaumles S., Julien-Pouzol M. // Acta crystallogr. 1977. Vol . B. 33. P. 3898.
11. Адольф К. Структурные исследования сульфидов редкоземельных элементов. // В кн.: Химия твердого тела. М.: Металлургия. 1972. С. 110.
12. Flahaut J., Laruelle P., Guittard M. et al. // J. Solid. State. Chem. 1979. v. 29. №1. P. 125.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ YbS-SnS₂ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ

О.М.Алиев, С.А.Гасымова

Методами физико-химического анализа впервые изучено фазовое равновесие в системе YbS-SnS₂ и построена ее диаграмма состояния. Установлено образование тиостаннатов иттербия состава YbSnS₃, Yb₃Sn₂S₇, Yb₂SnS₄, Yb₄Sn₂S₉ и Yb₅Sn₃S₁₂. Показано, что соединение YbSnS₃ кристаллизуется в триклинной (a=8,30; b=8,42; c=11,80 Å, α = 111,30°; β = 99,70°; γ = 74,6°), а остальные - в ромбической сингонии.

PHASE EQUILIBRIUM IN YbS-SnS₂ SYSTEM AND PROPERTIES OF OBTAINED TERNARY SULFIDES

O.M.Aliyev, S.A.Qasimova

Phase equilibrium in quazibinary system YbS-SnS₂ has been investigated through methods of physical-chemical analysis. YbSnS₃ compound is crystallized in the triklin singony (a=8,30; b=8,42; c=11,80 Å, α = 111,30°; β = 99,70°; γ = 74,6°); Yb₃Sn₂S₇, Yb₂SnS₄, Yb₄Sn₂S₉ and Yb₅Sn₃S₁₂ compounds are crystallized in the orthorhombic singony.