

UOT 546(656.87.21.22)

Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃ ÜÇLÜ SISTEMİNİN (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} – (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} VƏ (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} – (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} QEYRİ-KVAZİBİNAR KƏSİKLƏRİNİN TƏDQIQI

A.V.Neymətova, F.M.Məmmədov, İ.B.Bəxtiyarlı

*AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru*

Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃ üçlü sisteminin (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} – (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} və (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} – (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} politermik kəsikləri differensial termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) analizlərinin, mikrobərkliyin və sıxlığın təyini metodları ilə tədqiq edilmiş, faza diaqramları qurulmuş, hər iki kəsikdə nonvariant və monovariant tarazlıqların koordinatları müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: sistem, lantanoidlər, lüminofor, oksisulfid, aktivator, hal diaqramı

GİRİŞ

Lantanoidlərin mürəkkəb sulfidləri və oksisulfidləri optoelektronika sənayesi üçün lüminoforların alınmasında binar birləşmələrə nisbətən daha perspektivli sayılır. Bu baxımdan lantanoidlərin sulfid və oksisulfidləri əsasında mürəkkəb sistemlərdə kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterinin öyrənilməsi və faza tarazlığının tədqiqi hazırkı dövrdə aktualıq kəsb edir [1-7].

Təqdim olunan iş Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃ üçlü sistemi üzrə (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} – (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} və (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} – (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} politermik kəsiklərində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterinin öyrənilməsinə və faza diaqramlarının qurulmasına həsr olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃ üçlü sistemi üzrə (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} – (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} və (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} – (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} politermik kəsikləri differensial termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) analizlərinin, mikrobərkliyin və sıxlığın təyini metodları ilə tədqiq edilmişdir.

Tədqiqat işində ilkin komponent kimi Bi₂S₃, Pr₂S₃ və Pr₂O₃ birləşmələrindən istifadə olunmuşdur. Bi₂S₃ birləşməsi birbaşa ampula metodu ilə elementlərdən (B-3 markalı bismut və B-5 markalı “x.t.” kükürddən) sintez edilmişdir. O, Sb₂S₃ quruluş tipində rombik sinqoniyada kristallaşır [8].

α-Pr₂O₃ xüsusi təmiz maddədir [9] və ədəbiyyata uyğun parametrlərə malikdir. α-Pr₂S₃ isə α-La₂S₃ quruluş tipində, rombik sinqoniyada kristallaşır [10].

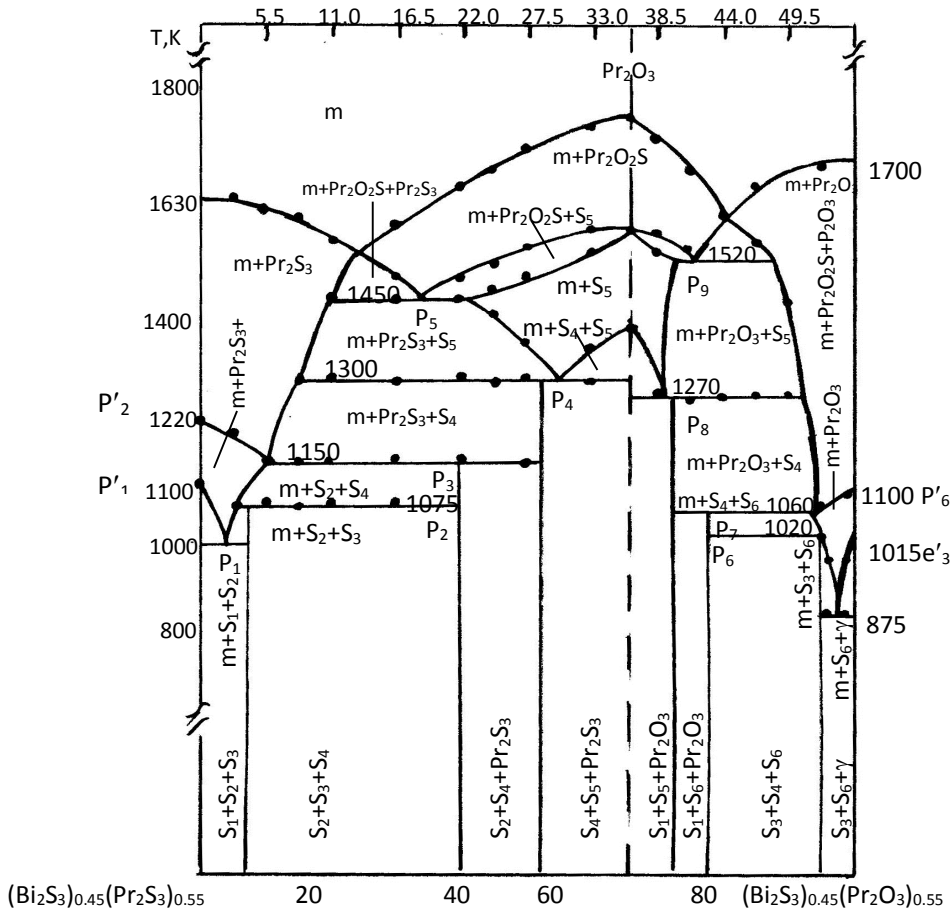
Tədqiq olunan politermik kəsiklərin ərintiləri stexiometrik tərkibdə komponentlərdən çəkilmiş, 1000–1500 K temperatur intervalında şaquli sobada, 0.133 Pa qədər havasızlaşdırılmış kvarts ampulalarda 6 saat müddətində sintez edilmişdir. Sintezdən sonra alınan ərintilər homogenləşdirilmək məqsədilə ərimə temperaturundan 50°C aşağı temperaturda 300 saat müddətində dəmləməyə qoyulmuş və tarazlıq halının alınmasına RFA ilə nəzarət edilmişdir. Alınmış bütün ərintilər havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır, mineral turşularda qismən dağılır.

DTA STA 449 F3 sinxron termiki analiz cihazında aparılmışdır. Nümunələrin difraktogramları Bruker D8 ADVANSE difraktometrində çəkilmişdir.

Mikroquruluş analizi MİM-7 mikroskopunda aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

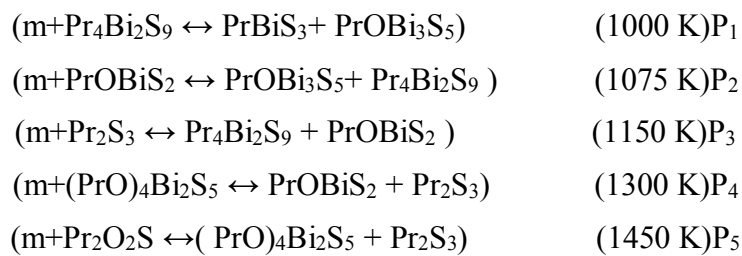
DTA, RFA, MQA nəticələri göstərir ki, kvazibinar kəsiyidir, orada baş verən kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri mürəkkəbdir (şəkill).



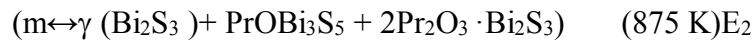
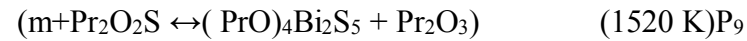
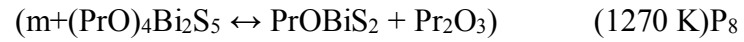
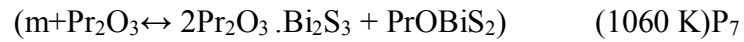
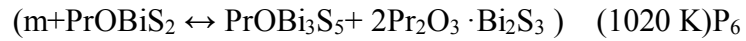
Şəkil 1. $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.55} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.55}$ kəsiyinin faza diaqramı.

Kəşik $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ və $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ tabeli sistemlərdən keçərək üç ilkin kristallaşma sahəsini (Pr_2S_3 , $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$, Pr_2O_3) kəşir. Ona görə də kəsiyin faza diaqramının likvidusu göstərilən komponentlərin ilkin kristallaşmasını

xarakterizə edən üç əyridən ibarətdir. Subsolidusda nümunələrin MQ- və RF-analizi göstərir ki, tədqiq olunan qatılıq intervalında bütün ərintilər üç fazalıdır. Kəsiyin $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ tabeli kvaziüçlü sistemindən keçən hissəsində uyğun izotermalar üzrə beş nonvariant tarazlıqlar baş verir:



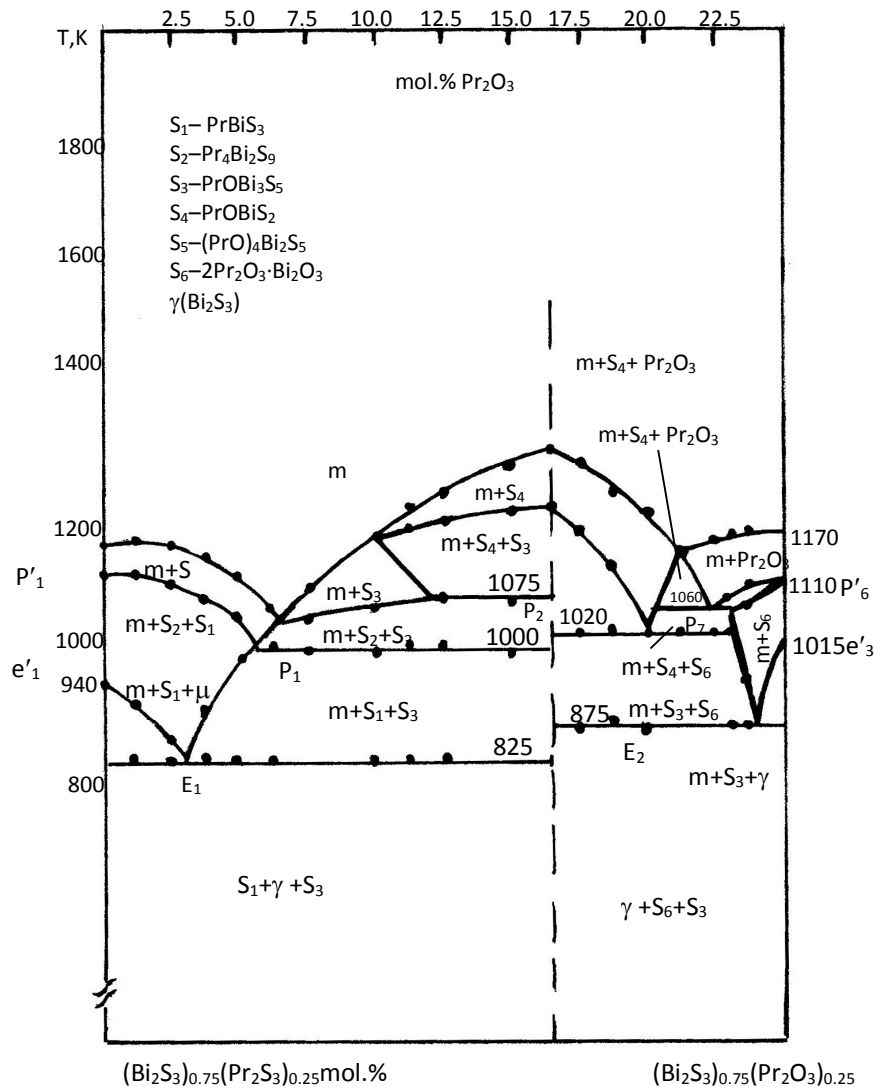
Öyrənilən kəsiyin Pr₂O₂S-Bi₂S₃-Pr₂O₃ də uyğun beş nonvariant tarazlıqlar baş verir: tabeli kvaziüçlü sistemindən keçən hissəsində



Politermik kəsiyin faza diaqramından görüldüyü kimi qatılıqdan asılı olaraq solidus xətdindən aşağıda sistemdə əmələ gələn peritektik birləşmələr və ilkin komponentlərə uyğun olaraq səkkiz üçlü kristallaşma sahələri vardır. Likvidus əyrisi ilə solidus arasında 16

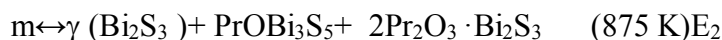
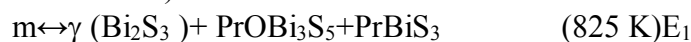
ikili kristallaşma sahələri mövcuddur.

Bi₂S₃_{0.75}(**Pr₂S₃**)_{0.25} – (**Bi₂S₃**)_{0.75}(**Pr₂O₃**)_{0.25} politermik kəsiyinin faza diaqramı şəkil 2-də verilmişdir. Sistemin likvidusu dörd fazanın (Pr₄Bi₂S₉, PrOBi₃S₅, PrOBiS₂, Pr₂O₃) ilkin kristallaşma əyrilərindən ibarətdir.



Şəkil 2. (**Bi₂S₃**)_{0.75}(**Pr₂S₃**)_{0.25} – (**Bi₂S₃**)_{0.75}(**Pr₂O₃**)_{0.25} kəsiyinin faza diaqramı.

Kristallaşmanın sona çatdığını göstərən iki fazalı nonvariant evtektik tarazlıqları solidus izotermaları (825 K və 875 K) döndürərkən xarakterizə edir:



Diaqramda digər izotermalar isə P₁(1000 K), P₂(1075 K), P₇(1060 K) 4 fazalı peritektik reaksiyalar üzrə nonvariant tarazlıqları xarakterizə edir:



Şəkildən görüldüyü kimi qatılıqdan asılı olaraq solidus xətdindən aşağıda sistemdə əmələ gələn peritektik birləşmələr və ilkin komponentlərə uyğun olaraq $\gamma (\text{Bi}_2\text{S}_3) + \text{PrOBi}_3\text{S}_5 + \text{PrBiS}_3$ və $\gamma (\text{Bi}_2\text{S}_3) + \text{PrOBi}_3\text{S}_5 + 2\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ üçlü kristallaşma sahələri vardır. Likvidus əyrisi ilə solidus arasında 10 ikili kristallaşma sahələri mövcuddur.

Beləliklə, Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃ kvaziüçlü sisteminin (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55}-(Bi₂S₃)₀-(Pr₂O₃)_{0.55} və (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25}-(Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} kəsikləri geniş qatılıq intervalında tədqiq edilmiş, faza diaqramları qurulmuşdur. Hər iki kəsikdə nonvariant və monovariant tarazlıqların koordinatları müəyyən edilmişdi.

ƏDƏBİYYAT

1. Заявка Германия №10335167, 30.07.2003. Способ изготовления керамического люминофора. Реферативный журнал химии. 2006.02-19,153 П.
2. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Абушев С.А. Антистоксовая люминесценция кристалла YbGa₂S₄:Er // Сб. трудов V международной конференции. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Санкт-Петербург. Изд-во Политехнического ун-та. 2006. С.341.
3. Abushov S.A., Bakhtiyarly I.B., Kerimli O.Sh., Ganbarova H.B. Photoluminescent properties of glasses in the sistem La₂O₃-Ga₂S₃-Ln₂O₃ (Where Ln-Ce, Er) // J. Fizika, 2005. V.XI. N4. P.22-24.
4. Родный П.А. Энергетическое положение редкоземельных ионов в Cd₂O₂S. Журн. Неорган. Химии. 2010, vol.55, no.4, pp. 1-5.
5. Бахтиярлы И.Б., Мамедов Ф.М., Нейматова А.В. Фазовые равновесия в тройной системе La₂S₃-Bi₂S₃-La₂O₃ // Журн. Неорган. Химии. 2010. Т.55. № 4. С.671-676.
6. Neymətova A.V., Məmmədov F.M., Vəxtiyarlı İ.B. //Azərb.kim. jurn. 2007. №3. S.161-164.
7. Мамедов Ф.М., Нейматова А.В., Бахтиярлы И.Б., Исмаилова Э.Ф. Исследование разреза (Pr₂S₃)_{0.15}(Pr₂O₃)_{0.85} - (Bi₂S₃)_{0.85} (Pr₂O₃)_{0.15} тройной системы Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃. "Полифункциональные химические материалы и технологии", материалы международной научной конференции 21-22 мая 2015 г Томск.с128-131.
8. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1978. 340 с.
9. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. М.: Наука, 1967. С.133
10. Ярембаш Е.И.Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов (Синтез и кристаллохимия). М.: Наука, 1975. 257 с.

REFERENCES

1. Germany's application for №10335167 dated 30.07.2003. Method of ceramic luminophore production. *Abstract Journal of Chemistry*. 2006.02-19,153 П. (In Russian).
2. Tagiev B.G., Tagiev O.B., Abushev S.A. *Antistoksova ljuminescenciya kristalla YbGa₂S₄:Er* [Anti-Stokes luminescence of YbGa₂S₄. Sankt-Peterburg, Санкт-Петербург. 2006, p.341. (In Russian).

3. Abushov S.A., Bakhtiyarly I.B., Kerimli O.Sh., Ganbarova H.B. Photoluminescent properties of glasses in the sistem La₂O₃-Ga₂S₃-Ln₂O₃ (Where Ln-Ce, Er). *J. Fizika*, 2005, vol.XI, no.4, pp.22-24.
4. Родный П.А. Energy status of rare earth ions in Cd₂O₂S. *Zh.Neorganicheskaja himija- Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010, vol.55, no.4, pp. 1-5. (In Russian).
5. Bahtiyarly I.B., Mamedov F.M., Nejmatova A.V. Phase equilibriums in the ternary system La₂S₃-Bi₂S₃-La₂O₃. *Zh.Neorganicheskaja himija - Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010, vol.55, no. 4, pp.671-676. (In Russian).
6. Neymətova A.V., Məmmədov F.M., Bəxtiyarlı İ.B. *Azerb.kim. jurn. - Azerb. Chem. Journal*, 2007, no.3, pp.161-164. (In Azerbaijan).
7. Mamedov F.M., Nejmatova A.V., Bahtiyarly I.B., Ismajlova Je.F. Research into section (Pr₂S₃)_{0.15} (Pr₂O₃)_{0.85} - (Bi₂S₃)_{0.85} (Pr₂O₃)_{0.15} of the ternary system Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃. "Polyfunctional chemical materials and technologies". Materials of the international scientific conference. 2015, Tomsk, pp.128-131. (In Russian).
8. Physical-chemical properties of semiconductor substances. Reference book. Moscow: Nauka Publ., 1978, 340 p. (In Russian).
9. Глушкова В.Б. *Polimorfizm oksidov redkozemel'nyh jelementov* [Polymorphism of rare earth element oxides]. Moscow: Nauka Publ., 1967, p.133. (In Russian).
10. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. *Hal'kogenidy redkozemel'nyh jelementov (Sintez i kristallohimija)* [Chalcogenides of rare earth elements (Synthesis and crystal chemistry)]. Moscow: Nauka Publ., 1975, 257 p. (In Russian).

STUDY INTO NON-QUASIBINARY SECTIONS

OF Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃ TRIPLE SYSTEM (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} - (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} and (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} - (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25}

A.V.Neymatova, F.M.Mammadov, İ.B.Bakhtiyarly

Acad.M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry

H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Using methods of differential-thermic (DTA), X-ray phase and microstructural (MSA) analyses, it became possible to study no-quasibinary sections (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} - (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} and (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} - (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} of Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃ ternary system. Also, a state diagram, as well as coordinates of non-and mono-variant equilibria have been identified.

Keywords: systems, ions of lanthanoides, luminophores, oxysulphide, activator, state diagram.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКВАЗИБИНАРНЫХ РАЗРЕЗОВ

(Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} - (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} и (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} - (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃

А.В.Нейматова, Ф.М.Мамедов, И.Б.Бахтиярлы

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева

Национальной АН Азербайджана

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Методами дифференциально-термического (ДТ), рентгенофазового (РФ), микроструктурного (МС) методов анализа исследованы неквазибинарные разрезы (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂S₃)_{0.55} - (Bi₂S₃)_{0.45}(Pr₂O₃)_{0.55} и (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂S₃)_{0.25} - (Bi₂S₃)_{0.75}(Pr₂O₃)_{0.25} тройной системы Pr₂S₃-Bi₂S₃-Pr₂O₃, построена диаграмма состояния, определены координаты нон- и моновариантных равновесий.

Ключевые слова: система, ионы лантаноидов, люминофоры, оксисульфид, активатор, диаграмма состояния.

Redaksiyaya daxil olub 30.07.2016.