

La₂S₃–Ga₂S₃–EuS ÜÇLÜ SİSTEMİNDƏ EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ VƏ EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ KVAZİBİNAR KƏSİKLƏRİN TƏDQIQI

R.İ.Kərimov, İ.B.Bəxtiyarlı, R.C.Qurbanova, S.N.Əliyeva

Azərbaycan Milli EA Kimya Problemləri İnstitutu

Fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodları ilə (DTA, RFA, MQA) La₂S₃–Ga₂S₃–EuS üçlü sistemin EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ və EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ kvazibinar kəsikləri tədqiq edilmişdir. Kəsiklərin hal diaqramı qurulmuş və müəyyən olunmuşdur ki, onların hər ikisi evtektik tiptədir. Evtektika nöqtəsinin koordinatları: EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ kəsiyində 26 mol% EuLa₂S₄ və 1085 K; EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ kəsiyində isə 16 mol% La₂S₃ və 1090 K uyğundur. Hər iki kəsikdə EuLaGa₃S₇ əsasında 1 mol% həllolma sahəsi vardır.

Spektrin görünən və İQ sahəsində optiki şəffaflıq bir çox kristalların tətbiq sahələrinin elmi əsasını təşkil edir. Bu çox saylı materiallar arasında geniş işləmə diapazonuna malik EuGa₂S₄Ln³⁺ kristallarının Anti-Stoks lüminesent xassəsi göstərməsi [1] La₂S₃–Ga₂S₃–EuS üçlü sistemində faza tarazlığının öyrənilməsinə həm elmi, həm də praktiki cəhətdən böyük maraq doğurur.

EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ və EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ kvazibinar kəsiklərinin tədqiqinə həsr edilən bu məqalə də həmin işin tərkib hissəsidir.

EuLaGa₃S₇ birləşməsi [2] işinin müəllifləri tərəfindən LaGa₃S₇–EuGa₂S₄ qismən kvazibinar kəsiyində müşahidə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, həmin birləşmə 1290 K-də konqruent əriyir və tetroqonal sinqoniyada kristallaşaraq aşağıdakı qəfəs sabitlərinə malikdir: a=9.71, c=6.17Å; fəza qrupu P 4 2₁m; Z=2.

EuLa₂S₄ birləşməsi isə La₂S₃–Ga₂S₃–EuS sisteminin yan tərəflərindən birində EuS–La₂S₃ aşkar edilmişdir [3]. O, 2360 K konqruent əriyir və kubik sinqoniyada Th₃P₄ tip quruluşda kristallaşır.

TƏCRÜBƏNİN METODİKASI

Bizim təcrübələrdə ilkin komponent kimi istifadə olunan β-Ga₂S₃ birbaşa ampula metodu ilə stexiometrik tərkibdə qallium (marka Ga-000) və xüsusi təmiz kükürddən (marka B-5) alınmışdır. O, [4] ədəbiyyata uyğun monoklin sinqoniyada kristallaşır. La₂S₃ və EuS hazır zavod məhsuludur. Onların hər ikisi ədəbiyyat məlumatlarına uyğun olaraq kubik sinqoniyada - La₂S₃ β-Nd₂S₃ [5], EuS isə NaCl quruluş tipində [6] kristallaşır.

EuLaGa₃S₇ (2EuS·La₂S₃·3Ga₂S₃), EuLa₂S₄ (EuS·La₂S₃) və nümunələr 1000–1400 K temperaturda şaquli sobada, havasızlaşdırılmış kvarts ampulada (0.133 Pa) 6 saat müddətinə

ilkin komponentlərdən (Ga₂S₃, La₂S₃, EuS) sintez edilmişdir. Sintez olunmuş nümunələrin homogenləşdirilməsi üçün 800 K-də 300 saat dəmləmə aparılmışdır. Tarazlıq halının başa çatmasına RFA ilə nəzarət olunmuşdur.

Faza tarazlığı yaranmış nümunələr differensial termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) analiz metodları və mikrobərkliyin, sıxlığın ölçülməsi ilə tədqiq edilmişdir.

DTA qızma sürəti 9 k/dəq olmaqla NTR-75 pirometrində aparılıb. Hal diaqramlarının qurulmasında qızma effektindən istifadə edilmişdir.

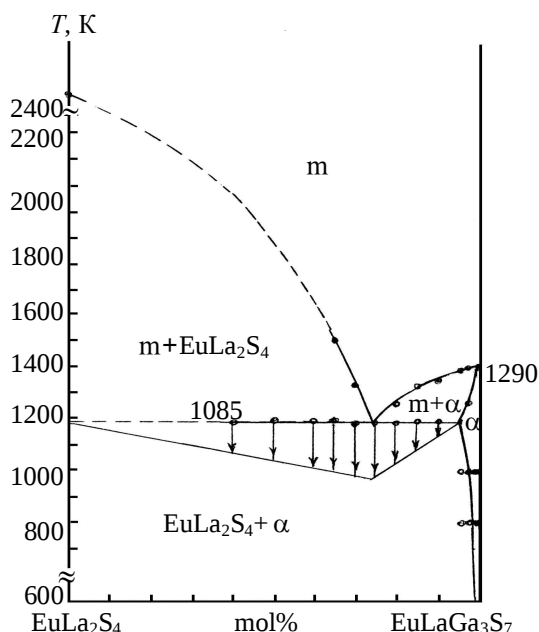
RFA-nın aparılması üçün difraktoqrammalar Dron-2 difraktometrində Ni süzgəcin iştirakı ilə CuK_α şüalanmasında qeydə alınmışdır.

Mikrobərklik optimal yük 20 q olmaqla PMT-3 mikrobərklikölçənində ölçülmüşdür. MQA isə MİM-7 mikroskopunda aparılmışdır. Ərintilərin sıxlığı 300 K-də piknometrik üsulla təyin edilmiş, həlledici olaraq toluol götürülmüşdür.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ kəsiyini tədqiq etmək üçün 15 nümunə sintez edilmişdir (şəkl.1). Nümunələr qonur rəngdə olub 300 K-də havanın, suyun və üzvi həlledicilərin təsirinə qarşı davamlıdır. Mineral turşuların (HCl, HNO₃, H₂SO₄) və qələvilərin təsirindən tədricən parçalanır.

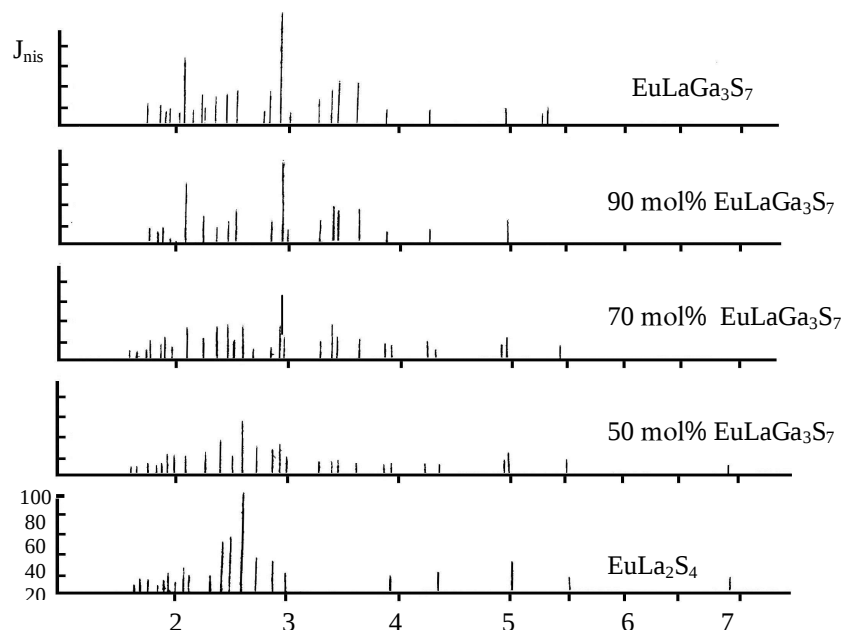
DTA demək olar ki, EuLaGa₃S₇ ilə zəngin olan nümunələrdə (60 mol% EuLa₂S₄ qədər) aparılmışdır. 45 mol% EuLa₂S₄ qədər nümunələrin qızma termogramlarında iki endoeffekt müşahidə olunmuşdur ki, bunlar da 1085 K uyğun olanlar evtektika izotermasını, qalanlar isə likvidus temperaturunu xarakterizə edir.



Şəkil 1. EuLa₂S₄-EuLaGa₃S₇ kəsiyinin hal diaqramı

50 və 60 mol% EuLa₂S₄ tərkibli nümunələrdə yalnız bir endoeffekt evtektikaya uyğun 1085 K müşahidə edilmişdir. Sistemin likvidus əyrisinin yüksək temperaturu hissəsini (>1400 K) tədqiq etmək imkanımız olmadığı üçün qırıq xətlə verilmişdir.

RFA zamanı ilkin komponentlərin və ərintilərin difraktoqramlarının (şəkl.2) müqayisəli təhlili göstərir ki, tədqiq olunan qatılıq intervalında ərintilərdə alınan difraksiya xətləri ilkin komponentlərdə müşahidə olunan xətlərin qarışığından ibarətdir. EuLa₂S₄ qatılığı artdıqca ona məxsus xətlərin sayı və intensivliyi artır.



Şəkil 2. EuLa₂S₄-EuLaGa₃S₇ kəsiyinin ərintilərinin ştrix-diaqramı

Ərimiş nümunələrdə aparılan MQA göstərir ki, (1 mol% EuLa₂S₄ nümunəsindən başqa) bütün nümunələr iki fazalıdır. Müşahidə olunan fazalarda mikrobərkliyin ölçülməsi zamanı iki qiymət (3750 mPa - EuLa₂S₄, 2630 mPa - α- EuLaGa₃S₇) alınmışdır.

Ərintilərdə sıxlığın qiyməti ilkin komponentlərin sıxlığı arasında dəyişir.

Alınan nəticələrə əsasən EuLa₂S₄-EuLaGa₃S₇ kəsiyinin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkl.1). Məlum olmuşdur ki, o, La₂S₃-

Ga₂S₃-EuS üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir və evtektik tiptədir. Evtektika nöqtəsinin koordinatları: 26 mol% EuLa₂S₄ tərkibə və 1085 K temperatura uyğundur. EuLaGa₃S₇ əsasında 300 K-də 1 mol% EuLa₂S₄ həllolma vardır.

EuLaGa₃S₇-3La₂S₃ kəsiyinin tədqiqində isə ilkin komponentlərdən başqa 14 nümunə sintez edilmişdir (şəkl.3). Nümunələrin rəngi La₂S₃ miqdarından asılı olaraq qonur rəngdən sarı rəngə doğru dəyişir.

Nümunələr bundan əvvəlki kəsikdə olduğu kimi 300 K-də havanın, suyun, üzvi həlledicilərin təsirinə davamlıdır. Mineral turşuların və qələvilərin təsirindən tədricən parçalanır. Kəsikdə nümunələr 30 mol% La_2S_3 qədər ərimiş, qalanları toz şəklində alınmışdır.

DTA zamanı ərimiş nümunələrdə iki effekt müşahidə edilmişdir ki, bunlardan 1090 K evtektika izotermasını, qalanları isə likvidus temperaturunu xarakterizə edir. 40÷60 mol% La_2S_3 qatılıq intervalında nümunələrdə yalnız bir effekt – evtektika temperaturu 1090 K qeyd olunmuşdur. Burada da tədqiq olunmamış (>1400 K) likvidus əyrisi qırıq xətlə verilmişdir. MQA göstərir ki, kəsikdə (1 mol% La_2S_3 başqa) bütün qatılıq intervalında nümunələr ikifazalıdır.

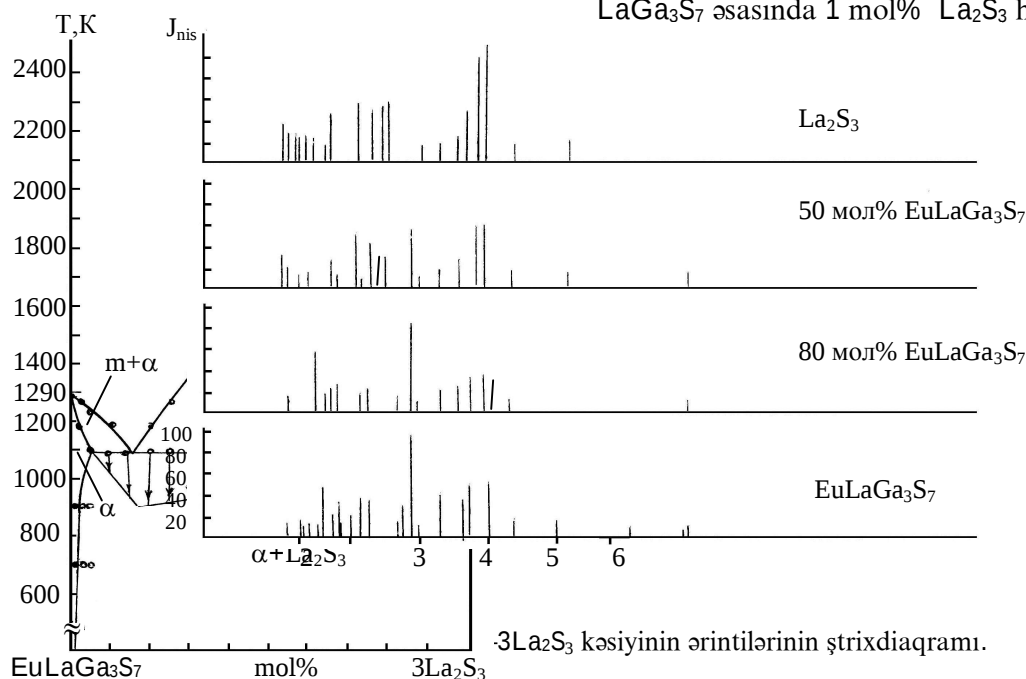
Ərimiş nümunələrdə mikrobərkliyin iki qiyməti (tünd faza 2650 mPa, α -(EuLaGa₃S₇); açıq faza 3600 mPa La_2S_3) təyin edilmişdir.

Şəkil 3. EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ kəsiyinin hal diaqramı .

Şəkil 4-də göstərilən ərintiləri xarakterizə edən ştrixdiaqramların ilkin komponentlərin xətlərinin qarışığından ibarət olması və sıxlığın qiymətlərinin ilkin komponentlərin sıxlığı arasında monoton dəyişməsi kəsikdə yeni fazanın əmələ gəlməməsini bir daha sübut edir.

Alınan nəticələrə əsasən EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ kəsiyinin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkl.3). Müəyyən olmuşdur ki, La_2S_3 –Ga₂S₃–EuS üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir və evtektik tiptədir.

Evtektika nöqtəsi 1090 K temperaturda 16 mol% La_2S_3 tərkibdədir. 300 K-də EuLaGa₃S₇ əsasında 1 mol% La_2S_3 həllolma sahə-



Beləliklə La₂S₃–Ga₂S₃–EuS üçlü sisteminin iki kvazibinar EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ və EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ kəsikləri öyrənilmiş və onların hal diaqramları qurulmuşdur.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Barthou Ch., Bennalloul P., Tagiev B.G. et al. Energy transfers between Eu²⁺ and Er³⁺ in EuGa₂S₄:Er³⁺. //Phys. Condens matter. 2004. V. 16. P.8075.
2. Алиев В.О. Синтез, физико-химические свойства и структурные особенности соединений MLnGa₃S₇ (M–Eu, Sr, Ba; Ln–La÷Nd) и Nd₂ZnS₄. Автореф. дис... канд. хим.наук. Баку. БДУ. 1997. 23 с.
3. Алиев В.О., Рагимова В.М. Фазовая диаграмма системы EuS–La₂S₃. / Материалы конференции, посвященные 100-летию юбилею академика Г.Б.Шахтахтинского. Баку. Элм. 2000. С.88.
4. Goodycar I., Steigmann G.A. The crystal structure α-Ga₂S₃. // Acta Cryst. 1963. V.16. No10. P.946.
5. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука. 1983. 272 с.
6. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. Синтез и кристаллохимия. М.: Наука. 1975. 258 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИБИНАРНЫХ СЕЧЕНИЙ EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ И EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ La₂S₃–Ga₂S₃–EuS

Р.И.Керимов, И.Б.Бахтиярлы, Р.Дж.Курбанова, С.Н.Алиева

Комплексными методами физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА изучена тройная система La₂S₃–Ga₂S₃–EuS по двум квазибинарным разрезам EuLa₂S₄–EuLaGa₃S₇ и EuLaGa₃S₇–3La₂S₃. Построена диаграмма состояния разрезов и установлено, что оба они относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектических точек в системе EuLa₂S₄–EuLaGa₃S₇ 26 мол.% EuLa₂S₄ и 1085 К; а в системе EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ -16 мол.% La₂S₃ и 1090 К. В обоих разрезах на основе EuLaGa₃S₇ имеется узкая область твердых растворов достигающая до 1 мол.%.

EXAMINATION OF EuLaGa₃S₇–EuLa₂S₄ AND EuLaGa₃S₇–3La₂S₃ QUASI BINARY SECTIONS IN La₂S₃–Ga₂S₃–EuS TERNARY SYSTEM

R.I.Kerimov, I.B.Bakhtiyarli, R.J.Gurbanova, S.H.Aliyeva

Through physical-chemical analysis, complex methods (DTA, X-ray diffraction, MSA) EuLa₂S₄–EuLaGa₃S₇ and 3La₂S₃–EuLaGa₃S₇ quasi binary section have been explored in La₂S₃–Ga₂S₃–EuS ternary system. The state diagram of the sections was constructed, which found that both eutectic types are available. Coordinates of eutectic points are as follows: in EuLa₂S₄–EuLaGa₃S₇ section 26 mol% EuLa₂S₄ and 1085 K; in 3La₂S₃–EuLaGa₃S₇ section 16 mol% La₂S₃ and 1090 K. In both sections on basis of EuLaGa₃S₇ there is 1 mol% solution area.