

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

LANTANOİDLƏRİN QALLIUMLA QARIŞIQ KATIONLU OPTİKİ HƏSSAS SULFİD ŞÜŞƏLƏRİNİN MƏQSƏDLİ SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Aytən Saleh qızı Abdullayeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2023

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Keçid elementlərinin xalkogenidləri” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
İxtiyar Bəhrəm oğlu Bəxtiyarlı

Rəsmi opponətlər:

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
İmir İlyas oğlu Əliyev

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Teymur Məmməd oğlu İlyaslı

kimya üzrə elmlər doktoru, dosent
Dünya Məhəmməd qızı Babanlı

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya surasının sədri:

kimya üzrə elmlər doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya surasının katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMÜMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Yarımkəçirici xalkogenidli şüşələr kristallarda zəif müşahidə olunan (və ya heç olmayan) bir neçə unikal xassələri ilə fərqlənir. Belə ki, bu şüşələr radiasiya şüalanmasına, aşqarların təsirinə qarşı davamlılığına, “fotoquruluş” dəyişməsi ilə əlaqədar olan aşırma effektinə (эффект переключения), yaddaş xüsusiyyətlərinə və sadə sintez texnologiyasına görə üstünlük təşkil edir. Yarımkəçirici xalkogenidli şüşələr bu xüsusiyyətlərinə görə mikroelektronikada- ağ-qara və rəngli video lentlərin, elektroqrafik örtüklərin, foto-, elektron- və rentgen rezistorların, elektrik açarlarının yaddaş elementlərinin və infraqırmızı optika üçün optiki hissələrin hazırlanmasında sənaye miqyasında tətbiq olunur (^{1, 2}). Bundan başqa xalkogenidli şüşələr lifli lazerlərin, gücləndiricilərin təkmilləşdirilməsində və milyard baytdan çox yaddaş tutumu olan disklərin hazırlanmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir (³).

Ga₂S₃ fərdi şəkildə şüşə əmələ gətirməsə də, lantanoidlərin oksidləri, oksisulfidləri, oksiflüoridləri və sulfidləri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı effektiv şüşə əmələgətirici matrisa qabiliyyətinə malikdir və Lyuis turşusu kimi aktivatorun şüşənin həcmində bərabər paylanmasını təmin edir. İşıqlanma verən lantanoid ionları (aktivator) isə matrisada həll olaraq geniş spektr diapazonunda yüksək intensivlikli şüalanma keçidinə malik işıqlanma mərkəzi yaradır. Ayrılan kvantın qiyməti işıqlanmanın spektr sahəsini müəyyən edir.

Şüşələrdə aktivator kimi iştirak edən lantanoid ionlarının işıqlanma spektrləri xətti quruluşda olduğundan işıqlanmada əsas

¹ Lini, L. Structural characterization and compositional dependence of the optical properties of Ge–Ga–La–S chalcogenide glass system / Qing Jiao, Changgui Lin, Shixun Dai [et al.] // Optical Materials, – 2018. 78. –p. 295-301.

² El Naggar, A.M. Exploration of Nonlinear Optical Features of Ga₂S₃-La₂S₃ Glasses for Optoelectronic Applications / A.A. Albassam, G. Lakshminarayana, V.V. Halyan [et al.] // Glass Physics and Chemistry, –2019. 45. –p. 467–471.

³ Yang, A. Dy³⁺- doped Ga₂S₃-Sb₂S₃-La₂S₃ chalcogenide glass for mid-infrared fiber laser medium / M. Sun, H. Ren, H.Lin [et al.] // Journal of Luminescence, – 2021. 237, art. no. 118169.

zolağın eni 1-2 nm olur ki, bu da, yüksək monoxromatik şüalanma deməkdir.

Baxmayaraq ki, Er^{3+} ionunun müxtəlif matrisalarda aktivator kimi iştirakı ədəbiyyatda məlumdur, lakin onun ilkin şüalanması zəif intensivlikli dar emissiyadır ⁽⁴⁾. Qeyd etmək lazımdır ki, Eu^{2+} ionunun sensibilizator kimi istifadə etməklə aktivatora (Er^{3+} ionuna) enerji ötürülməsini gücləndirməklə daha effektiv lüminoforlar almaq mümkündür.

Bu effektin yaranmasında həmçinin, matrisada passiv lantanoid ionunun da, rolu vardır. Lakin, sistemdə qallium və lantanoid sulfidlərinin kimyəvi qarşılıqlı təsiri zamanı alınması mümkün olan birləşmələrin (LnGaS_3 , $\text{Ln}_6\text{Ga}_{10}\text{S}_{14}$ hətta kimyəvi tarazlıq zamanı hal diaqramında müşahidə edilməyən $\text{La}_{10}\text{Ga}_6\text{S}_{14}$) kristallik mərkəzlərinin formalaşması şüşələrin optiki xassələrini pisləşdirir. Bu çatışmazlığı aradan üçün qaldırmaq dissertasiya işində tək cə aktivator kimi istifadə olunan lantanoidlərin təbiəti yox, həm də matrisaların təbiətinin paralel öyrənilməsi nəzərdə tutulmuşdur. Ona görə də, lantanoidlərin sulfid şüşələrinin sintezi, alınan yeni fazaların fiziki-kimyəvi, optiki xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunan dissertasiya işinin mövzusu elmi və praktiki baxımdan aktualdır.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Dissertasiyanın tədqiqat obyekti olaraq lantanoidlərin qalliumla qarışıq kationlu sulfid şüşələri müəyyənləşdirilmiş, predmet kimi $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Nd, Sm, Er}$) və $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Er}$) kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahəsindən nümunələrin fiziki-kimyəvi və lüminessensiya xassələrinin öyrənilməsi seçilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Nd, Sm, Er}$) və $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Er}$) kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahəsinin sərhədlərini müəyyənləşdirmək, praktiki cəhətdən əlverişli tərkibləri ayıraraq,

⁴ Halyan, V.V. Specific features of Stokes photoluminescence of the $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ glasses / V.O. Yukhymchuk, Ye.G. Gule, I.V. Kityk [et al.] // Optical Materials, –2022. 128, –p. 112394

onların fiziki-kimyəvi və lüminissensiya xassələrini öyrənmək və tətbiq sahələri haqqında tövsiyə verməkdən ibarətdir.

Tədqiqat işinin məqsədinə nail olmaq üçün növbəti məsələlər həll olunmuşdur:

- $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Nd, Sm, Er}$) və $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Er}$) kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahəsinin

sərhədlərini müəyyənləşdirmək;

- şüşə əmələgəlmə sahəsindən nümunələrin havada, inert mühitdə (He) termolizini və həlledicilərə münasibətini tədqiq etmək;

- şüşələrin fiziki-kimyəvi, spektral və lüminissensiya xassələrini öyrənmək və onların praktiki tətbiq sahələri haqqında tövsiyələr vermək.

Tədqiqat metodları. Stexiometrik tərkibdə sintez edilmiş nümunələr fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodları - diferensial termiki analiz (DTA), diferensial termiki qravimetrik analiz (DTQA), rentgen faza analizi (RFA), Mikrorentgenspektral analiz (SEM, REM, EDX), İQ spektrin, sıxlığın və lüminessensiya xassələrinin ölçülməsi ilə tədqiq edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan müddəalar:

- $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Nd, Sm, Er}$) və $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Er}$) kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahəsinin dəqiqləşdirilməsi və sintez şəraitinin müəyyənləşdirilməsi.

- kvaziüçlü sistemlərdə şüşə əmələgəlmənin lantanoidin nüvəsinin yükündən asılılığı, sulfid şüşələrinin atmosfer və inert şəraitdə temperatura, oksidləşdirici reagentlərə və həllediclərə qarşı davamlılığı.

- $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşələrin fotolüminissensiya xassələrinin öyrənilməsinin eksperimental nəticələr toplusu.

- Alınan şüşələrin tətbiq sahələrinə dair tövsiyələr.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. - $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Nd, Sm, Er}$) və $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Er}$) kvaziüçlü sistemlərində kükürd buxarı təzyiqi altında şüşə əmələgəlmə sahələrinin sərhədləri dəqiqləşdirilmişdir.

- müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan kvaziüçlü sistemlərin yan tərəfini təşkil edən $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Ln}_2\text{S}_3$ kvazibinar sistemlərində şüşə əmələgəlmə lantanoidin nüvəsinin yükü artdıqca azalır, nəhayət Er_2S_3 Ga_2S_3 ilə bizim tədqiqat şəraitində birbaşa şüşə əmələ gətirmir.

- şüşələrin termogramı göstərir ki, onlar yumşalma(T_g) və kristallaşma (T_k) temperaturundan sonra pilləli reaksiyalar vasitəsilə havada oksidləşir, inert mühitdə isə parçalanır.

- İQ spektral analizi ilə müəyyən olunmuşdur ki, şüşə sahəsindən nümunələrin uyğun ilkin kristallik komponentlərlə müqayisədə kovalentlik dərəcəsi yüksəkdir.

- tədqiq olunan $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşə otaq temperaturunda 1.08 mkm dalğa uzunluğunda lazer xassəsi göstərir. Nd^{3+} ionunun müvafiq kristallik matrisalarla müqayisədə bu şüşələrdə lazer xassəsinin zəif olması şüşələrdə şüa itkisinin nisbətən çox olması ilə əlaqədardır. Lakin, aktivatorun optimal qatılığı hesabına bu şüşələrdə lazerin keyfiyyətinin yüksəldilməsi mümkündür.

- Er_2S_3 birbaşa Ga_2S_3 ilə şüşə sahəsi əmələ gətirmədiyi üçün əvəzlənməni $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{EuS})_x$ şüşə sahəsində apararaq $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli nümunənin 300 K temperaturda fotoluminessensiya spektri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşə İQ lazerlə ($\lambda=976$ nm) şüalandırıldıqda Eu^{2+} ionu sensibilizator rolunu oynayaraq enerjinin Er^{3+} ionuna ötürülməsini gücləndirir və işıqlanma İQ sahədən görünən sahəyə keçir, yəni antistoks luminessensiya baş verir. Bu şüşələr radiasiya şüalarına qarşı davamlıdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Tədqiq olunan sistemlərdə sulfid şüşələrin sintez üsulu oxşar texnoloji məsələlərin həllində istifadə oluna bilər. Onlar, həmçinin yeni elmi göstəricilər kimi müvafiq məlumat kitablarına, məlumat banklarına və beynəlxalq elmi informasiya sistemlərinə daxil edilə bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi.

Elmi işlərin nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur:

1. Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş 1-ci beynəlxalq Kimya və Kimya mühəndisliyi konfransı, Bakı, Azərbaycan. 2013;
2. Akad. M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans, Bakı, Azərbaycan. 2013;
3. Gənc alim və mütəxəssislərin 1-ci beynəlxalq elmi konfransı, Bakı, Azərbaycan. 2014;
4. Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, Россия. 2015;
5. XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», Самара, Россия. 2015;
6. Akad. Toğrul Şaxtaxtinskiyinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı, Bakı, Azərbaycan. 2015;
7. “AMEA-70 Akademik Elm Həftəliyi-2015” Beynəlxalq Multidissiplinar Forumu, Bakı, Azərbaycan. 2015;
8. AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransı, Bakı, Azərbaycan. 2016;
9. Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və tədqiqatçıların XII Beynəlxalq Elmi Konfransı, “Kimyanın aktual problemləri”, Bakı, Azərbaycan. 2018;
10. Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və tədqiqatçıların XIII Beynəlxalq Elmi Konfransı, “Kimyanın aktual problemləri”, Bakı, Azərbaycan. 2019;
11. XXIX Российском молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов, «Проблема теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия. 2019;
12. Proceedings of republican scientific-practical conference on “Problems of modern chemistry and development trends”, Baku, Azerbaijan. 2020;

13. Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 99-cu ildönümünə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans, “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”, Gəncə, Azərbaycan. 2022.

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşə lifli rabitə sistemlərində telekommunikasiya üçün 1.3 mkm dalğa uzunluqlu gücləndiricilərin hazırlanmasında lazer materialı kimi istifadə oluna bilər.

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşə isə antistoks lüminofor kimi gecəgörmə cihazlarında, optiki lifli rabitə sistemlərində işlənə bilər.

Dissertasiya işinin mövzusu üzrə aparılmış tədqiqat işlərinin əsas nəticələri ilə bağlı 21 elmi iş dərc olunmuşdur. Onlardan 8-i məqalə, 13-ü tezislərdir. Məqalələrdən 3-ü Rusiya Elmlər Akademiyasının beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi “Неорганические материалы”, “Журнал неорганической химии” və “Физика и химия стекла” jurnallarında çap olunmuşdur. O cümlədən, məqalələrdən üçü həmmüəllifsizdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiği təşkilatın adı. Dissertasiya işi Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda elmi-tədqiqat planının (Mövzu 2) “Lantanoid birləşmələri əsasında funksional xassəli materialların alınmasının fiziki-kimyəvi və termodinamiki əsasları” (Dövlət qeydiyyatı № 0111 Az 2111 2011-2016-cı illər) və “Yüksək texnologiyalar üçün əhəmiyyətli olan az tonajlı və unikal xassəli qeyri-üzvi materialların alınma üsullarının təkmilləşdirilməsi, hırdotexniki qurğuların korroziyadan mühafizə üsullarının işlənməsi, tətbiq üçün tövsiyələrin verilməsi” (Dövlət qeydiyyatı № 0115 Az 2100 2015-2020-ci illər) mövzularına uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən (13327 işarə), 4 fəsildən (I fəsil 53981 işarə, II fəsil 25481 işarə, III fəsil 57671 işarə, IV fəsil 8082 işarə), nəticələrdən (2693 işarə) və istifadə edilmiş 248 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. 7 cədvəl

və 78 şəkil daxil olmaqla dissertasiya işi 151 (161235 yüz altmış bir min iki yüz otuz beş işarə) kompüter çap vərəqidir.

Dissertasiya işinin məqsədinin formulə edilməsi, onun həlli üçün metodoloji yanaşmanın işlənməsi, təcrübi tədqiqatların böyük hissəsinin yerinə yetirilməsi, alınan nəticələrin interpretasiya və çapa təqdim olunması müəllifə məxsusdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin **girişində** (8 səh.) mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işlənmə dərəcəsi aydınlaşdırılaraq işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yenilikləri, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, alınan nəticələrin dərc olunma dərəcəsi, tövsiyə olunan tətbiq sahələri və ayrı-ayrı fəsillərin qısa məzmunu öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsil ədəbiyyat icmalındır (40 səh.). Burada şüşə əmələgəlmə haqqında müasir təsəvvürlər, lantanoidlərin qalliumla qarışıq kationlu sulfid şüşələrinin işlənmə dərəcəsi – sintezi, fiziki-kimyəvi xassələri, matrisa və aktivatorların seçilməsi və bu şüşələrin tətbiq sahələri araşdırılmışdır.

İkinci fəsildə (17 səh.) $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Nd, Sm, Er}$) və $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Er}$) kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahələrinin tədqiqi üçün lazım olan komponentlərin qısa xarakteristikası, ərintilərin sintezi və tədqiqat metodları haqqında qısa xülasəsi verilmişdir.

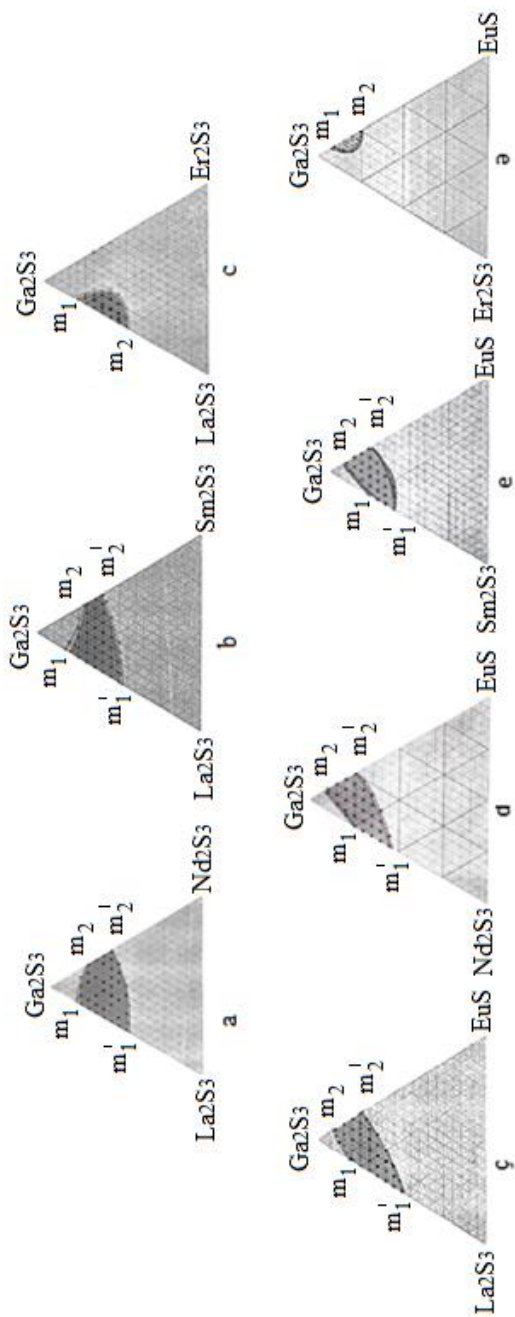
Belə ki, ilkin komponentlərdən təşkil olunmuş şüşəvari ərintilər kükürd buxarı təzyiqi altında xüsusi reaktorda 1425 K temperaturda 2.5 saat müddətində sintez edilərək birbaşa otaq temperaturundakı suya salınaraq sürətli ($v=100\text{dər./san}$) soyudulmuşdur.

Tədqiqat işində istifadə olunan DTA STA449F3 Jupiter (NETZSCH, Almaniya) sinxron termiki analizatorunda, DTQA Q-1500D markalı (MOM, Macarıstan) derivatoqrafında, RFA D2 Phaser (Bruker, Almaniya) avtomatik difraktometrində, REM və EDX Sigma VP Skanedici Elektron Mikroskopunda (Carle Zeiss, Almaniya), sıxlıq isə piknometrik üsulla (doldurucu kimi toluol) təyin edilmişdir. Tədqiqat obyekti olan şüşələrin və ilkin komponentlərin İQ spektrləri 295 K-də $200\text{-}3000\text{ sm}^{-1}$ dalğa

uzunluğunda “Specord M80” spektrometrində çəkilməmişdir. Lüminessensiya spektri SDL-1 markalı sənaye qurğusunda çəkilib, nümunələrin şüalanması LMP-11 tipli He-Cd lazeri ilə aparılmışdır.

Üçüncü fəsildə (56 səh.) $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2'\text{S}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Nd, Sm, Er}$) [2, 12, 16, 21] və $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Er}$) [8, 9, 10, 15, 19, 20] kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahələrinin müəyyənləşdirilməsi (şəkil 1) və yeni fazaların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsindən alınan nəticələrin təhlili öz əksini tapmışdır.

Şəkil 1-də göstərilən tünd rənglənmiş vizual şəffaf şüşə əmələgəlmə sahələri hər iki tərəfdən ştrixlənmiş zolaqla həddəndirilmişdir ki, bu da tərkibdə kristal mərkəzləri olan qeyri-şəffaf şüşə sahəsini xarakterizə edir.



Şəkil 1. La_2S_3 - Ga_2S_3 - Ln_2S_3 ($\text{Ln}'=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}$) və Ln_2S_3 - Ga_2S_3 - EuS ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}$) kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahələrinin tərkibdən asılılığı

Avtoreferatın həcmi və şüşə əmələgəlmənin xarakterinin oxşarlığını nəzərə alaraq tədqiq olunan sistemlərdən praktiki baxımdan daha əhəmiyyətli olan üçü - $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$, $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ və $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ haqqında bir qədər ətraflı şərh verməyi lazım bildik

$\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində [1, 7, 17] şüşə əmələgəlmə sahəsinin (şəkil 1a) sərhədlərini təyin etmək üçün stexiometrik miqdarda ilkin komponentlərdən ($\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ və $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$) hazırlanmış 45 nümunə sintez edilmişdir.

Bunlardan 9 nümunə $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ sisteminin, 6-sı isə $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ kvazibinar sisteminin, qalan nümunələr isə $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sisteminin qatılıq müstəvisinə daxildir.

Tərkibi $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ qatılıq müstəvisinə uyğun gələn şüşələrin rəngi La_2S_3 -ün miqdarından və nümunənin qalınlığından asılıdır. Belə ki, La_2S_3 -ün miqdarı artdıqca nümunənin rəngi tündləşir. Nümunə nazik qalınlıqda sarı rəngdə, qalınlıq artdıqda isə kəhrəba rəngində olur. $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ tərəfdə isə Nd_2S_3 -ün qatılığından asılı olaraq rəng açıq yasəmən rəngdən bənövşəyiə doğru dəyişilir. Şüşə əmələgəlmə sahəsinin üçlü tərkiblərində isə Nd_2S_3 -ün qatılığı artdıqca rəng açıq yasəmən rəngdən tünd boza doğru dəyişilir (şək. 2).

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{La}_2\text{S}_3)_x(\text{Nd}_2\text{S}_3)_y$ tərkibli şüşələr adi temperaturda havada davamlıdır, suda qaldıqda bir qədər hidroliz edir, qələvi və mineral turşuların təsirindən qismən parçalanır, qızdırıldıqda xrom qarışığında tam həll olur.



Şəkil 2. $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemindən $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin fototəsviri

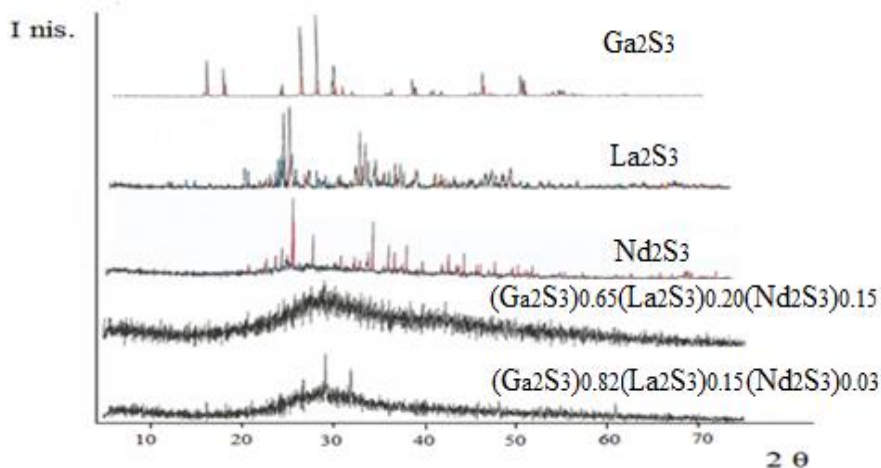
$\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ sistemində üçlü tərkiblərin sıxlığı:
 $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.30}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$; $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.10}$;
 $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$; $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.20}$;
 $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}$; $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.05}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.30}$

tərkibli şüşələrdə uyğun olaraq 4.0109, 4.0277, 4.0361, 4.0448, 4.0533 və 4.0619 q/sm³-dir.

La₂S₃-Ga₂S₃-Nd₂S₃ kvaziüçlü sistemində şüşə əmələgəlmə sahəsinin sərhədləri fiziki-kimyəvi analizin – RFA, REM, EDX, DTA, DTQA analiz metodları ilə aşkar edilmişdir (şək. 1 (a), m₁ m₂ m_{1'} m_{2'} sahəsi). Üçlü sistemin yan tərəflərində (La₂S₃-Ga₂S₃, Nd₂S₃-Ga₂S₃) şüşə əmələgəlmənin (^{5, 6}) uyğun nonvariant evtektik tarazlıq nöqtələri ətrafında baş verdiyi bir daha təsdiq edilir.

Ga₂S₃-La₂S₃ sistemində şüşə əmələgəlmə (m₁ m_{1'}) 17÷52 mol.% La₂S₃ (şəffaf şüşə 20÷50 mol.% La₂S₃), Ga₂S₃-Nd₂S₃ sistemində isə 24÷41 mol.% Nd₂S₃ (m₂ m_{2'}) (şəffaf şüşə 25÷40 mol.% Nd₂S₃) qatılıq intervalında müşahidə edilir (şəkil 1 (a)).

Şəkil 3-də ilkin komponentlərin və şüşəvari ərintilərin difraktoqramları verilmişdir. İlkin komponentlərin uyğun kristalloqrafik göstəriciləri ədəbiyyatla (⁷) uzlaşır.



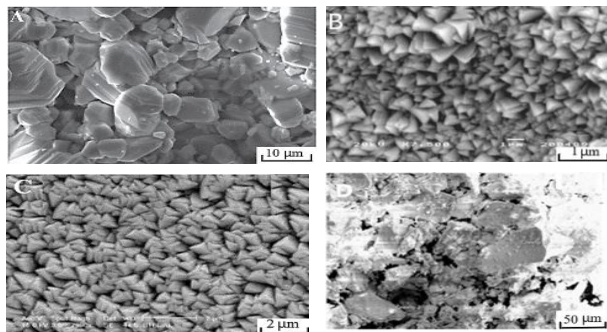
Şəkil 3. La₂S₃-Ga₂S₃-Nd₂S₃ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və ərintilərin difraktoqramları

⁵ Алиева, О.М., Алиева, О.А., Рустамов, П.Г., Взаимодействие в системах Nd₂S₃-Ga₂S₃, Sm₂S₃-Ga₂S₃ и Nd₆Ga_{10/3}S₁₄-Sm₆Ga_{10/3}S₁₄ // Неорганические Материалы, –1987, т.23, №1, с.22-24.

⁶ Бахтияров, И.Б., Рустамов, П.Г. Система La₂S₃-La₂O₃-Ga₂S₃ Журнал Неорганической Химии. –1987. т. 32. –с. 1016-1021.

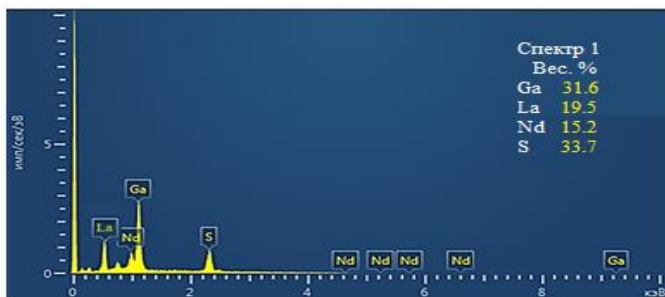
⁷ International Centre for Diffraction Data. ICDD. PDF. –2011.

Şəkil 4-də $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şəffaf şüşənin (ovuntu halında) Skanedici Elektron Mikroskopunda təsviri verilmişdir. Alınan təsvirlərin müqayisəli təhlili göstərir ki, şəffaf şüşənin mikorelyefi ilkin komponentlərdən tamamilə fərqlidir.



Şəkil 4. İlkin komponentlərin və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşənin Skanedici Elektron Mikroskopunda təsviri: A- Ga_2S_3 , B- La_2S_3 , C- Nd_2S_3 , D- $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşə

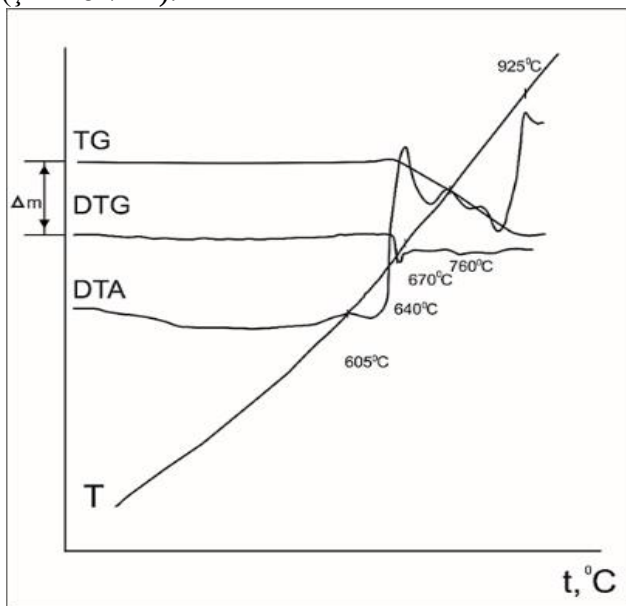
Şəkil 5-də isə EDX metodu ilə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şəffaf şüşənin miqdarı element analizinin nəticələri verilmişdir.



Şəkil 5. EDX metodu ilə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşənin miqdarı element analizi

Analizin nəticələri şüşənin stexiometrik tərkibinə uyğundur. Nümunənin termiki davamlılığını öyrənmək üçün 200 mq $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şəffaf şüşənin dinamik halda

havada derivatoqramı və inert (He) mühitdə DSK termoqramı çəkilməmişdir (şəkil 6 və 7).



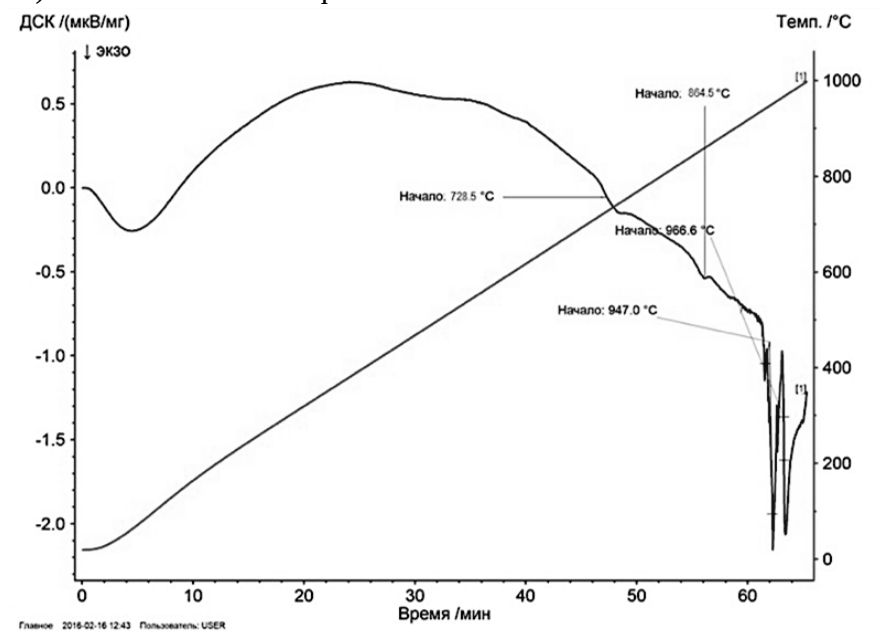
Şəkil 6. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşənin havada çəkilməmiş derivatoqramı

Şəkil 6-dan aydın olur ki, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşə 880 K temperaturda “balıq qulağı”na oxşar endoeffektə uyğun yumşalır ($T_g=880\text{K}$). 915÷1200 K intervalında müşahidə edilən ekzoeffektlər kütlə itkisi (TG) sahəsinə düşdüyü üçün biz bu effektləri şüşənin havanın oksigeni ilə mərhələli oksidləşməsi ilə izah edirik.

Kütlə itkisi: $\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% = \frac{200 - 182}{200} \cdot 100 \% = 9 \% \text{ -dir.}$

Şüşənin kristallaşma temperaturunun (T_k) müşahidə edilməməsi bizə elə gəlir ki, onun oksidləşmə temperaturuna yaxın olması ilə əlaqədardır. Sinxron termiki analizator (STA) ilə (şək. 7) müəyyən edilmişdir ki, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşənin yumşalması havada çəkilən derivatoqramdan fərqli olaraq $T_g=1003\text{K}$ temperaturda baş verir. Kristallaşma temperaturu $T_k=1139\text{K}$

uyğundur. Deməli $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşə inert (He) mühitdə ~ 1000 K-ə qədər termiki davamlıdır



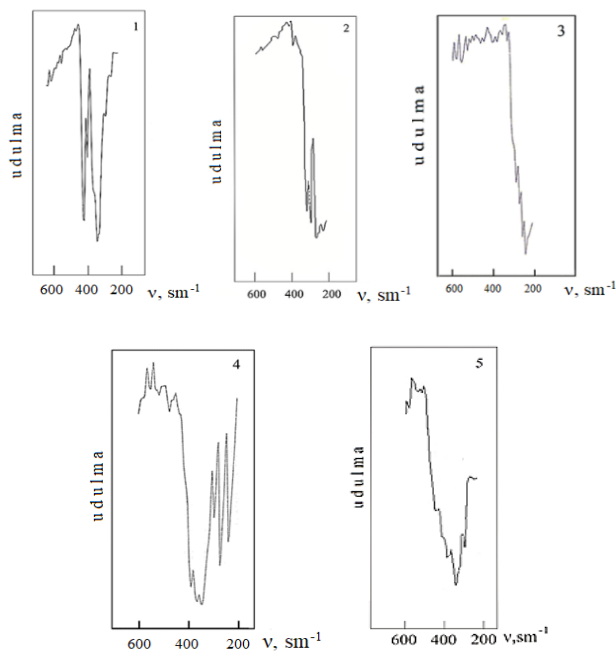
Şəkil 7. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşənin inert (He) mühitdə çəkilmiş Diferensial Skanedic Kalorimetrik (DSK) termoqramı

La_2S_3 - Ga_2S_3 - Nd_2S_3 sistemində ilkin komponentlərin (α - La_2S_3 , β - Ga_2S_3 və α - Nd_2S_3) və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ (şəffaf), $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.82}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.03}$ (qeyri-şəffaf) tərkibli şüşələrin 300 K-də İQ udulma spektrləri şəkil 8-də verilmişdir.

Şəkildən göründüyü kimi α - La_2S_3 və α - Nd_2S_3 birləşmələri üçün $220 \div 360 \text{ sm}^{-1}$ dalğa uzunluğunda Me-S rabitəsində valent rəqslərini xarakterizə edən intensiv zolaqlar demək olar ki, eynidir. Lakin, identik olan β - Ga_2S_3 birləşməsində Ga-S rabitəsinin valent rəqslərini xarakterizə edən zolaqlar spektrin daha yüksək tezlikli sahəsində ($260 \div 480 \text{ sm}^{-1}$) müşahidə edilir. Bundan başqa, spektrdə göstərilən sulfidlərin ($540 \div 750 \text{ sm}^{-1}$) dalğa uzunluğunda müşahidə edilən bir neçə zəif zolaqlar da, bizim fikrimizcə Me-S rabitəsinin valent

rəqslərini xarakterizə edir. Qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən hər iki tərkib şüşələrdə müşahidə edilən bu zolaqlar daha intensivdir.

İlkin komponentlərlə müqayisədə Me–S rabitəsini xarakterizə edən zolaqların spektrin yüksək tezlikli sahəsinə sürüşməsi şüşələrdə kovalentliyin artmasını bir daha təsdiq edir.



Şəkil 8. $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Nd}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və ərintilərin İQ spektrləri: $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (1), $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ (2), Nd_2S_3 (3), $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ (4), $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.82}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.03}$ (5)

$\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ sisteminin [4, 11, 18] $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Er}_2\text{S}_3$ tərəfi ilk dəfə fransız alimləri tərəfindən kristallik fazada öyrənilmişdir və faza diaqramı qurulmuşdur (⁸).

⁸ Loireau-Lozac'h, A.M., Guittard, M., Flahaut, J. Systemes $\text{L}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ (L=La, Ce, Dy, Er et Y) Diagrammes de phases // Materials Research Bulletin. – 1977. v.12, –p. 881-886.

Məlum olmuşdur ki, sistemdə periferik reaksiya ilə ($m + \text{Er}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Er}_3\text{GaS}_6$) inkonqruent əriyən yeganə Er_3GaS_6 birləşməsi əmələ gəlir. Müəlliflər tərəfindən $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ sistemində şüşə əmələgəlmə sahəsi isə müşahidə edilməmişdir və bizim tədqiqat işində də, bu nəticə bir daha təsdiq olunmuşdur. Lakin ⁽⁹⁾ işin müəllifləri kəskin soyudulma temperaturu 1475 K olduqda yalnız bir qatılıqda – $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.50}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.50}$ tərkibli şüşənin əmələ gəldiyi qeyd edilmişdir.

Öncə ⁽¹⁰⁾ işin müəllifləri $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində kəskin soyudulma temperaturu 1375 K olmaqla şüşə əmələgəlmə sahəsini tədqiq edilmiş və onun qatılıqdan asılılığını müəyyənləşdirmişlər (şəkil 1 (c)).

Sonralar ⁽¹¹⁾ işin müəllifləri tərəfindən şəkil 1(c)-də göstərilən qatılıq intervalına düşən bir neçə nümunənin İQ və görünən sahədə lüminiscent xassələri öyrənilmişlər. Lakin, təəssüflər olsun ki, müəlliflər onlardan xeyli əvvəl nəşr olunmuş ⁽⁶⁾ işə istinad etməmişlər. Əvvəlki araşdırmaları davam etdirərək bizim tərəfimizdən $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ qatılıq müstəvisindən başlayaraq stexiometrik miqdarda ilkin komponentlərdən ($\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ və $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$) təşkil olunmuş 26 nümunə sintez edilmişdir [18]. Onlardan 7-si $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ kvazibinar sistemin qatılıq müstəvisinə düşür ⁽²⁾, [18]. Nümunələrin sintezi bundan əvvəlki kvaziüçlü sistemdə göstərilirdiyi kimi kükürd təzyiqi altında kvarts reaktora yerləşdirilmiş “şüşəqrafit” putada 1425 K temperaturda 2.5 saat müddətində sintez edilmişdir. Sürətli soyudulma prosesi reaktoru sintez temperaturundan birbaşa otaq temperaturundakı suya salınmaqla başa çatdırılmışdır.

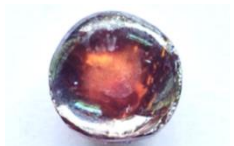
⁹ Loireau-Lozac'h, A.M., Guittard, M. et Flahaut, J. Verres formes par les sulfures L_2S_3 des terres rares avec le sulfure de gallium Ga_2S_3 // Materials Research Bulletin. – 1976. v. 11, – p. 148.

¹⁰ Bakhtiyarly, I.B., Asadly, L.Sh. Mirzoeva, A.A. Synthesis and physicochemical properties of glasses in $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ system // Azerbaijan Chemical Journal – 2008, no.1, –p. 131–134.

¹¹ Kityk, I.V., Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O. NIR and visible luminescence features of erbium doped $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. v. 498. – p. 380–385.

Şəkil 1 (c)-dən göründüyü kimi $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində şüşə əmələgəlmə sahəsi $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ qatılıq müstəvisində nonvariant nöqtə (e) ətrafındakı qatılıqdan (m_1m_2) başlayaraq Er_2S_3 -ün miqdarından asılı olaraq artır. Şəkil 1 (c)-də vizual şəffaf şüşəni xarakterizə edən tünd sahə qeyri-şəffaf şüşə sahəsinin ştrixlənmiş zolağı ilə hədudlanmışdır. Şüşənin vizual qeyri-şəffaflığı tərkibdə kristal mərkəzlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

$\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ kvazi üçlü sistemində şüşə sahəsinə düşən ərintilərin rəngi $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ qatılıq müstəvisində sarı rəngdən başlayaraq Er_2S_3 -ün miqdarından asılı olaraq sarıdan qəhvəyiyə doğru dəyişir (şək. 9).



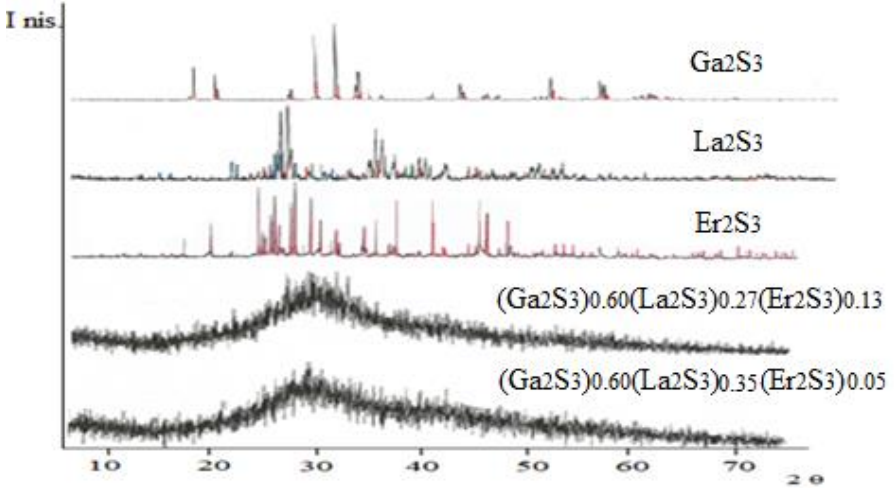
Şəkil 9. $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin fototəsviri

Şüşə əmələgəlmə sahəsindən sintez olunmuş nümunələr otaq temperaturunda havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. Qələvi və mineral turşuların təsirindən qismən parçalanır (hidrogen-sulfid iyi verir). Qızdırıldıqda isə “xrom qarışığı”nda həll olur. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.40}$ tərkibli şüşədə La_2S_3 -ün miqdarını Er_2S_3 ilə əvəz etməklə alınan $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.30}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.10}$, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.27}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.13}$, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşələrin sıxlığı isə müvafiq olaraq 4.0678; 4.1597; 4.1806; 4.1946 q/sm³-dir.

$\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ kvazi üçlü sistemində şüşə əmələgəlmə sahəsinin sərhədləri (şək. 1(c)) fiziki-kimyəvi analizin – RFA, REM, EDX, DTA, DTQA analiz metodları ilə müəyyənəndirilmişdir.

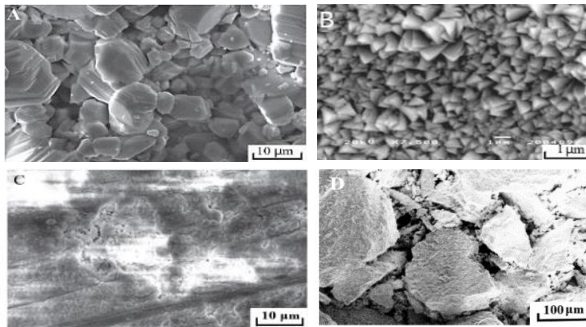
$\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və ərintilərin difraktoqramları şəkil 10-da verilmişdir. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şəffaf və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.27}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.13}$ tərkibli qeyri-şəffaf şüşələrin rentgen faza analizi hər iki tərkibin amorf olduğunu təsdiq edir. Lakin, bu nümunələrin difraksiya mənzərələrini müqayisə etdikdə qeyri-şəffaf

şüşənin difraksiya mənzərəsində kristallaşma dərəcəsinin nisbətən böyük olduğu (cihaza görə 41.7%) aydın olur. Bu da, qeyri-şəffaflığın tərkibdəki kristal mərkəzlərlə əlaqədar olduğunu bir daha təsdiq edir.



Şəkil 10. La₂S₃-Ga₂S₃-Er₂S₃ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və ərintilərin difraktoqramları

La₂S₃-Ga₂S₃-Er₂S₃ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və (Ga₂S₃)_{0.60}(La₂S₃)_{0.35}(Er₂S₃)_{0.05} tərkibli şəffaf şüşənin ovuntu halında Skanedic Elektron Mikroskopunda təsvirləri verilmişdir (şək. 11).

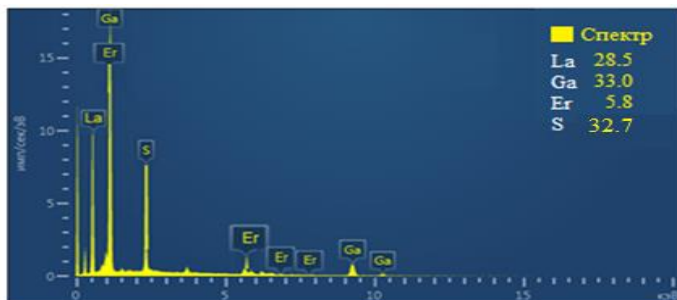


Şəkil 11. İlkin komponentlərin və (Ga₂S₃)_{0.60}(La₂S₃)_{0.35}(Er₂S₃)_{0.05}

tərkibli şüşənin Skanedici Elektron Mikroskopunda təsviri: A- Ga_2S_3 , B- La_2S_3 , C- Er_2S_3 , D- $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşə

Şəkildən görünür ki, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin mikroyeşliyi ilkin komponentlərlə müqayisədə fərqlidir.

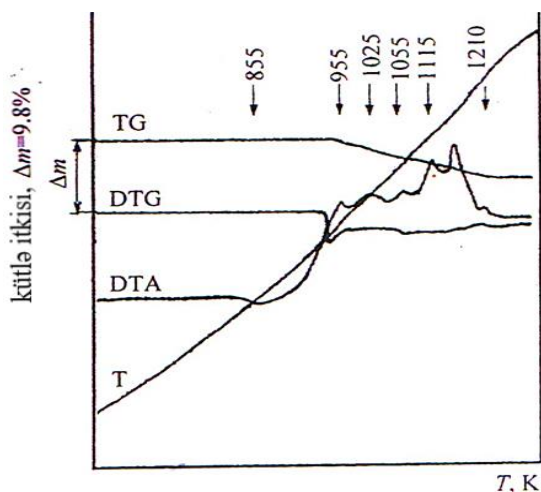
Şəkil 12-də isə EDX metodu ilə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin miqdarı element analizinin nəticələri verilmişdir.



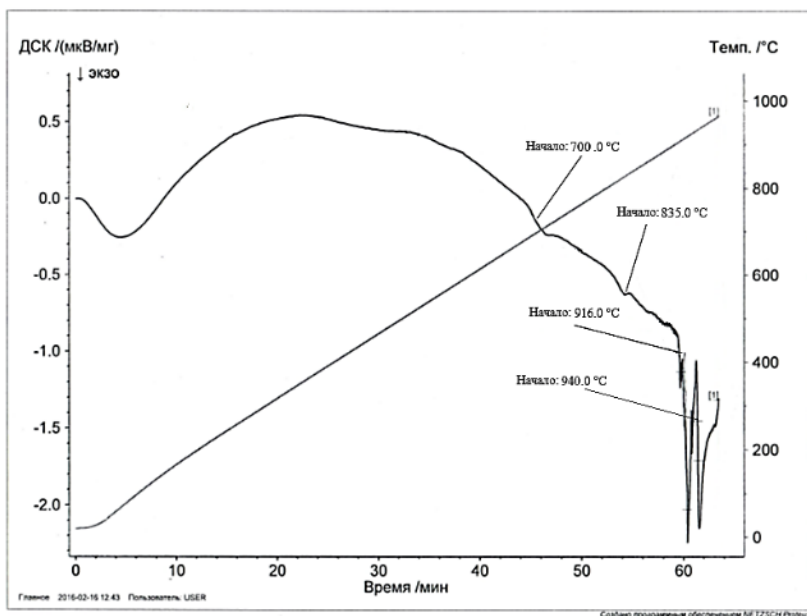
Şəkil 12. EDX metodu ilə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin miqdarı element analizi

Analizin nəticələri şüşənin stexiometrik tərkibinə uyğundur.

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin termiki davamlılığını öyrənmək üçün 400 mq nümunənin dinamik halda havada derivatoqramı və inert mühitdə (He) Diferensial Skanedici Kalorimetrik (DSK) termoqramı çəkilmişdir (şəkil 13 və 14).



Şəkil 13. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin
havada çəkilmiş derivatoqramı



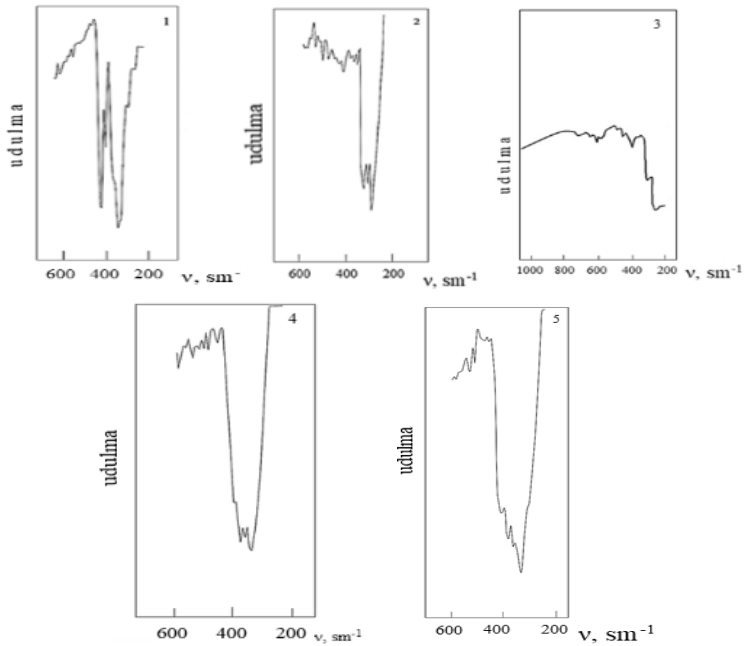
Şəkil 14. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin inert mühitdə (He) Diferensial Skanedici Kalorimetrik (DSK) termoqramı

Şəkil 13-dəki derivatoqramdan göründüyü kimi $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşədə “balıq qulağı”na oxşar 855 K-də endoeffektlə müşahidə olunan yumşalma prosesi baş verir. 955÷1250 K temperatur intervalında baş verən ekzoeffektlər və kütlə itkisi həmin şüşənin mərhələli mexanizm üzrə parçalandığını göstərir.

$$\text{Kütlə itkisi: } \Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{400 - 356}{400} \cdot 100\% = 11\% - \text{dir.}$$

Derivatoqrafik analiz zamanı şüşənin kristallaşma temperaturu müşahidə edilməmişdir. DSK termoqramında derivatoqramdan fərqli olaraq şüşənin kristallaşması $T_k = 1110$ K-də baş verir. Yumşalma temperaturu $T_g = 975$ K, parçalanma temperaturu isə $1191 \div 1215$ K intervalındadır (şək.14). Deməli, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşə inert (He) mühitində 975 K-də, havada isə 855K-də termiki davamlıdır.

Şəkil 15-də ilkin komponentlərin (β -Ga₂S₃, α -La₂S₃, δ -Er₂S₃) və (Ga₂S₃)_{0.60}(La₂S₃)_{0.35}(Er₂S₃)_{0.05}, (Ga₂S₃)_{0.60}(La₂S₃)_{0.27}(Er₂S₃)_{0.13} tərkibli şüşələrin İQ spektrləri verilmişdir



Şəkil 15. La₂S₃-Ga₂S₃-Er₂S₃ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və şüşələrin İQ spektri: β -Ga₂S₃ (1), δ -Er₂S₃ (2), α -La₂S₃(3), (Ga₂S₃)_{0.60}(La₂S₃)_{0.35}(Er₂S₃)_{0.05} (4), (Ga₂S₃)_{0.60}(La₂S₃)_{0.27}(Er₂S₃)_{0.13} (5)

İlkin komponentlərin (β -Ga₂S₃ və α -La₂S₃, δ -Er₂S₃) və ərintiləin 600÷240 sm⁻¹ intervalında İQ-spektrində (şək. 15), bu birləşmələr üçün xarakterik olan sıx Ln-S və Ga-S zolaqları mövcuddur. La₂S₃ və Er₂S₃ üçün 590÷440 sm⁻¹ intervalında zəif intensivlikli zolaqlarının olması çox güman ki, bu birləşmələrdə Ln-S rabitəsinin valent rəqsləri ilə əlaqədardır. İQ spektr məlumatlarının təhlili belə nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, La₂S₃-ün Ga₂S₃ ilə müəyyən nisbətində, yəni 17÷52 mol % La₂S₃ qatılıq intervalında fərqli spektr zolaqlı şüşələr əmələ gəlir. Bu tip şüşələrin əmələ gəlməsi İQ spektrlərində aşağıdakı dəyişikliklərlə müşayiət olunur.

Ga_2S_3 və La_2S_3 ilkin komponentlərin xarakterik İQ tezliklərində şüşəyə uyğun gələn tezliklər praktiki olaraq aşkar edilmir. Şüşədəki Ga atomlarının eyni tetraedrik lokal əhatəyə sahib olduqlarını və kristal analoqundakı kimi kükürd atomları ilə koordinasiya olunduğunu və bu rabitənin ilkin komponentlərə nisbətən daha da kovalent olduğunu güman etmək olar. Şüşədəki zolaqların ayrı-ayrı birləşmələrə nisbətən daha yüksək tezlik sahəsinə keçməsi, çox güman ki, yuxarıda göstəriləyi kimi, Ga–S rabitəsinin güclənməsi ilə əlaqədardır. La^{3+} ionlarının lokal əhatəsi ilə əlaqədar şüşədə aşağıdakı məqamları qeyd edirik. Şüşə və ilkin komponent olan La_2S_3 kristal birləşməsində La–S rabitəsinin İQ tezliklərinin müqayisəsi, hər iki halda da, La-nın lokal mühitinin oxşar simmetriyasına və eyni koordinasiya ədədlərinə malik olduğunu ifadə etməyə imkan verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, bu halda əmələ gələn şüşədə $Er^{3+}(Er_2S_3)$ ionları La^{3+} ionlarının bir hissəsini əvəz edir (La^{3+} və Er^{3+} ion radiusları müvafiq olaraq 1.04 və 0.85 Å).

Qeyd edək ki, $(Ga_2S_3)_{0.60}(La_2S_3)_{0.40}$ tərkibli şüşə Ln^{3+} ionları ilə aktivləşdirilərək üçlü şüşə əldə etmək üçün kifayət qədər yaxşı bir matrisdir. Beləliklə, Ln^{3+} ionlarını $(Ga_2S_3)_{0.60}(La_2S_3)_{0.40}$ tərkibli binar şüşənin tərkibinə daxil edərək effektiv lüminessensiya xassəli nümunələr əldə etmək olar.

Nd_2S_3 - Ga_2S_3 -EuS kvaziüçlü sisteminə şüşə əmələgəlmə sahəsinin sərhədləri [3, 5, 6, 13, 14] kükürd buxarı təzyiqi altında ilkin komponent-lərdən sintez olunmuş 35 nümunə RFA, REM, EDX, DTA, DTQA metodları ilə tədqiq olunaraq təyin edilmişdir (şək. 1(d)).

Şəkil 1(d)-dən görünür ki, Nd_2S_3 - Ga_2S_3 -EuS kvaziüçlü sisteminə şüşə əmələgəlmə sahəsi Ga_2S_3 - Nd_2S_3 tərəfdə 24÷46 mol/% qatılıq intervalından başlayaraq Ga_2S_3 -EuS tərəfdə 9÷26 mol/% qatılıq intervalında bitir. Şüşə əmələgəlmə sahəsindən olan 35 nümunənin 9-u şəffaf şüşə əmələgəlmə sahəsini hər iki tərəfdən hüdudlayan ştrixlənmiş – qeyri-şəffaf şüşə sahəsinə, 26-sı isə tünd rənglənmiş – şəffaf şüşə sahəsinə uyğun gəlir. Nd_2S_3 - Ga_2S_3 -EuS kvaziüçlü sisteminə şüşələrin rəngi Ga_2S_3 - Nd_2S_3 tərəfdən başlayaraq EuS-in miqdarından asılı olaraq açıq qəhvəyi rəngdən tünd qəhvəyi rəngə doğru



dəyişir (şək.16).

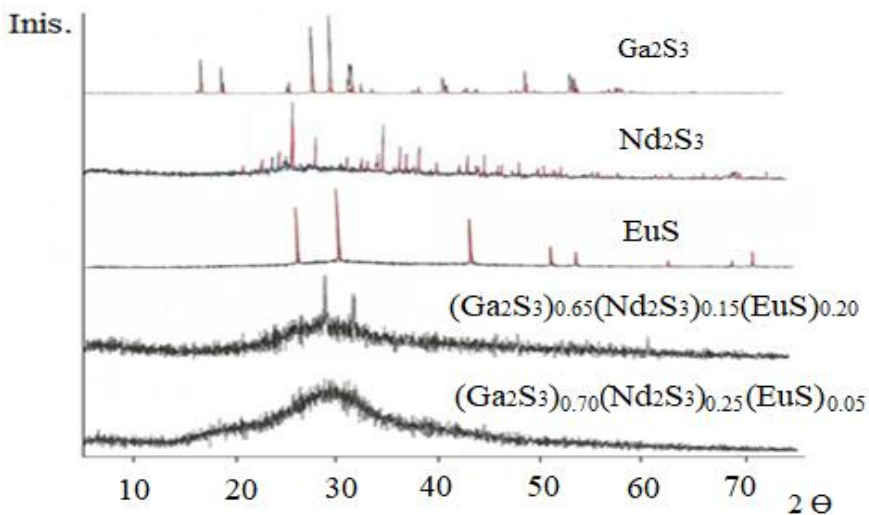
Şəkil 16. $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ kvaziüçlü sistemində

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{EuS})_{0.15}$ tərkibli şüşənin fototəsviri

Şüşə əmələgəlmə sahəsindən nümunələr otaq temperaturunda qələvi və mineral turşuların təsirindən qismən parçalanır. Otaq temperaturunda suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır.

$\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ kvaziüçlü sistemində Ga_2S_3 -un miqdarını sabit saxlamaqla $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.30}$ tərkibdən başlayaraq $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{EuS})_{0.10}$, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{EuS})_{0.15}$, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.10}(\text{EuS})_{0.20}$, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.07}(\text{EuS})_{0.23}$ tərkibli şüşələrin sıxlığı uyğun olaraq 4.0046; 4.0199; 4.0353; 4.0508; 4.0664 və 4.0758 q/sm³ qiymətlər alır.

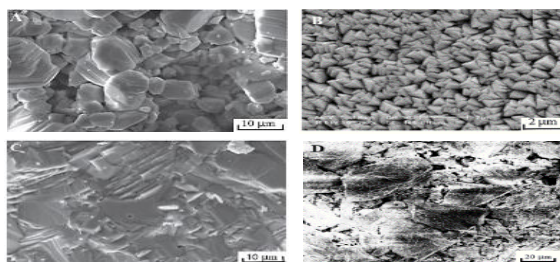
Şəkil 1(d)-dəki şüşə əmələgəlmə sahəsində (m_1 m_2 m_1^I m_2^I) ştrixlənmiş zolaqla göstərilən sahədə şüşənin qeyri-şəffaflığının tərkibdə kristal mərkəzlərin mövcudluğu ilə əlaqədar olmasını aparılan RFA bir daha təsdiq edir (şək.17).



Şəkil 17. $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və ərintilərin difraktoqramları

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin (şək. 17) difraktoqramında difraksiya mənzərələri müşahidə edilməmişdir. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{EuS})_{0.20}$ tərkibli qeyri-şəffaf şüşənin difraktoqramında zəif intensivlikli difraksiya xətlərinin müşahidə edilməsi tərkibdə kristal mərkəzlərinin olmasını bir daha təsdiq edir (nümunədə kristallaşma dərəcəsi cihaza görə 41.7 %-dir.).

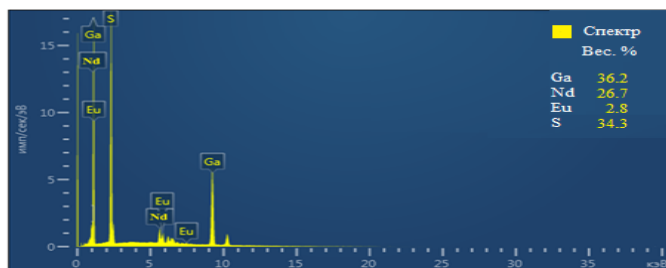
$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin Skanedici Elektron Mikroskopunda ilkin komponentlərlə müqayisəli təsviri şəkil 18-də göstərilmişdir.



Şəkil 18. İlkin komponentlərin və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şüşənin Skanedici Elektron Mikroskopunda təsviri: A- Ga_2S_3 , B- Nd_2S_3 , C- EuS , D- $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşə

Şəkildən görünür ki, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin Skanedici Elektron Mikroskopunda çəkilmiş mikroyəfəfi ilkin komponentlərdən tamamilə fərqlidir.

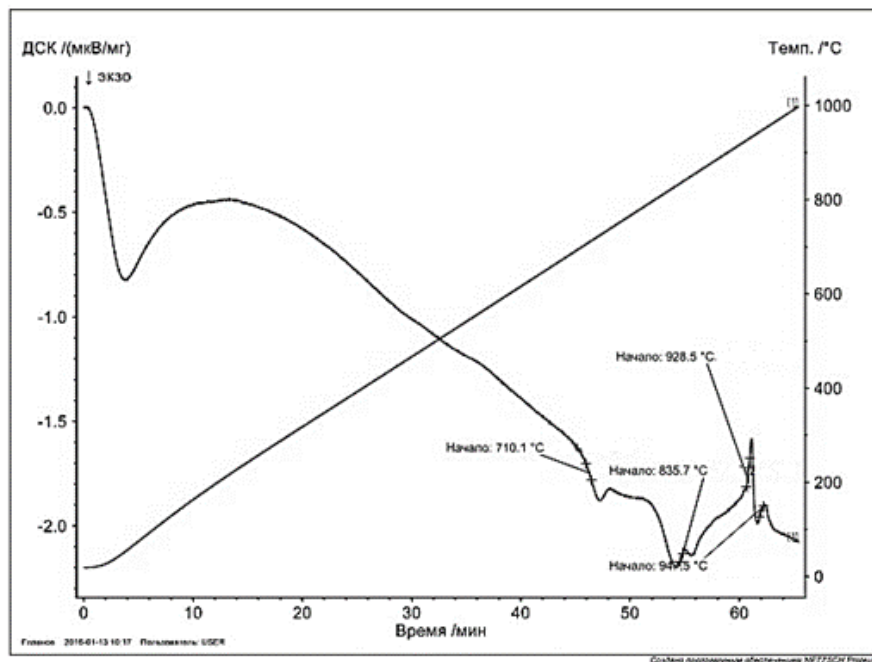
$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin EDX metodu ilə miqdarı element analizinin nəticələri şəkil 19-da verilmişdir.



Şəkil 19. EDX metodu ilə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin miqdarı element analizi

Analizin nəticələri şüşənin stexiometrik tərkibinə uyğundur.

Alınan şəffaf şüşənin termiki sabilliyini müəyyən etmək üçün DSK metodundan istifadə edilmişdir. Şəkil 20-də



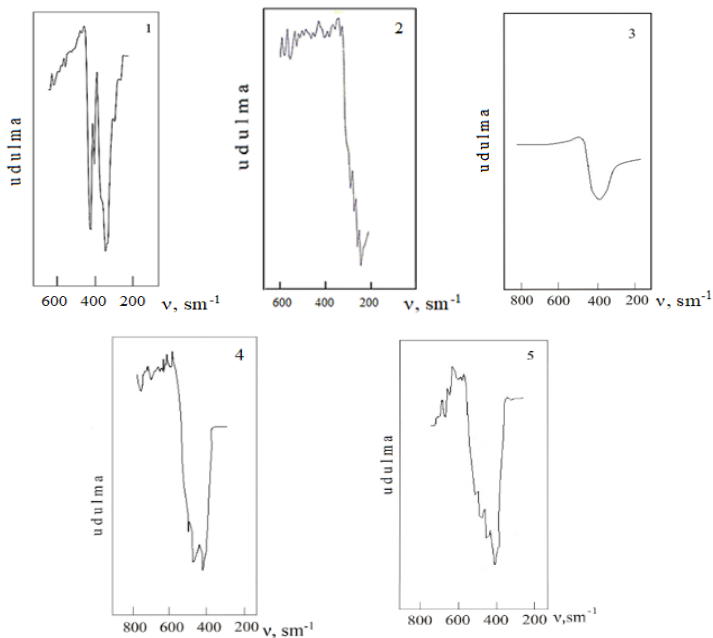
$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin inert mühitdə (He) termoqramı verilmişdir.

Şəkil 20. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şüşənin inert mühitdə (He) Diferensial Skanedicı Kalorimetrik (DSK) termoqramı

Termoqramdan aydın olur ki, tədqiq edilən şüşə $T_g=1010$ K-də yumşalmağa başlayır, $T_k=1110$ K-də isə kristallaşır. $1145\div1225$ K-də baş verən ekzoefetlər şüşənin mərhələli parçalanmasını xarakterizə edir.

Şəkil 21-də şüşə nümunələrinin və ilkin komponentlərin İQ udma spektrləri verilmişdir. Spektrdən görünür ki, Ga_2S_3 , Nd_2S_3 , EuS İQ spektrinin $200\div360$ sm^{-1} sahəsində Me–S rabitəsinin valent rəqslərini xarakterizə edən intensiv zolaqlar demək olar ki, eynidir.

Ancaq Ga_2S_3 və EuS spektrlərində bu zolaqlar daha yüksək tezlikli sahədə – $260 \div 480 \text{ sm}^{-1}$ müşahidə olunur, EuS -in rəqsləri 178 və 266 sm^{-1} -də qeyd olunur. Şəkil 21-dən görünür ki, Ga_2S_3 və şüşə üçün 400 sm^{-1} -də zolaqlar eynidir.



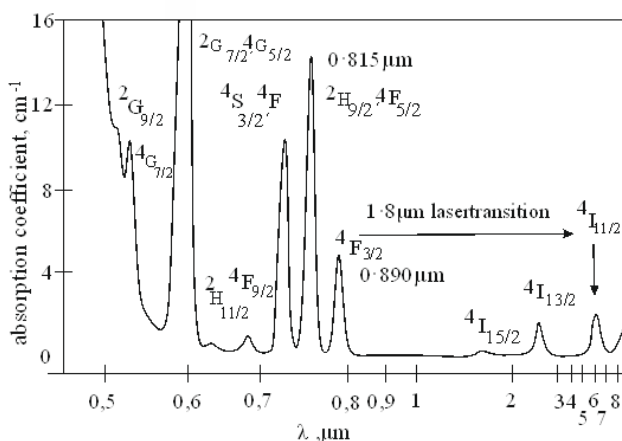
Şəkil 21. Ga_2S_3 - Nd_2S_3 - EuS kvaziüçlü sistemində ilkin komponentlərin və şüşələrin İQ spektri: $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (1), Nd_2S_3 (2), EuS (3), $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ (4), $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{EuS})_{0.20}$ (5)

Bundan əlavə, göstərilən sulfidlərin spektrlərində $540 \div 750 \text{ sm}^{-1}$ intervalda zəif intensivlikli zolaqlar da var, bu da yəqin ki, Me-S rabitəsinin valent rəqsləri ilə əlaqədaədir. Qeyd edək ki, ilkin komponentlərin sulfidlərinin spektrləri ilə müqayisədə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{EuS})_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin spektrində bu diapazonların intensivliyində artım və yüksək tezlikli sahəyə keçid müşahidə olunur. Göründüyü kimi, bu həmçinin, rabitələrdə

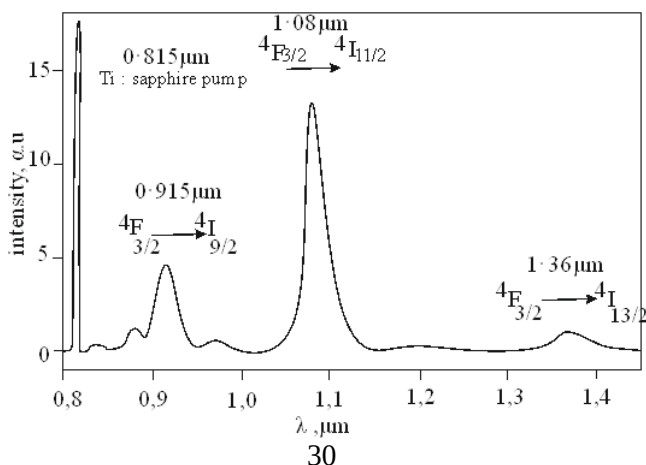
kovalentliyinin artması və şüşədə yeni Me–S rabitələrinin yaranması ilə əlaqədardır.

Dördüncü fəsildə (6 səh.) lantanoidlərin qalliumla qarışıq kationlu sulfid şüşələrindən $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkiblərin fotolüminissensiya və optiki xassələrinin öyrənilməsindən alınan nəticələr verilmişdir.

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşədən hazırlanmış 1.40 mm qalınlıqda cilalanmış nümunənin 300 K-də 5.2 mkm dalğa uzunluğundakı $^4\text{I}_{11/2}$ səviyyəsinə qədər normal absorbsiya spektri çəkilmişdir (şək.22).



a)



b)

Şəkil 22. 300 K-də $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin normal absorbsiya (a) və fotolüminessensiya (b) spektrləri

Nümunəni şüalandırmaq üçün Ti:sapfir və He/Ne lazerlərində istifadə edilmişdir. Lazer təcrübələri üçün 50 mm radiusda müxtəlif giriş qurğuları və 1.08 mkm-də yüksək əksətdirmə qabiliyyəti olan yarım kürə reaktordan istifadə edilmişdir. Şüşə nümunəsi güzgülün səthinə sıx yerləşdirilmişdir.

Spektr UB absorbsiya sahəsindən – 0.5 mkm-dən başlayaraq 8 mkm-ə kimi geniş bir sahəni əhatə edir. Orada $^4\text{H}_{92}$, $^4\text{F}_{52}$, yuxarı $^4\text{F}_{3/2}$ lazer səviyyələrinə və $^4\text{F}_{32} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ keçidlərinə müvafiq olan 0.815 və 0.890 mkm dalğa uzunluğunda absorbsiya zolaqları aydın görünür.

0.890 mkm-də kiçik absorbsiya əmsalı şüşənin termiki yüklənməsini azaltdığı üçün nümunədəki homogen titrəyişlər daha da, çoxalır. Belə ki, 0.815 mkm-də 88%, 0.890 mkm-də isə 50% absorbsiya müşahidə olunur. He/Ne infraqırmızı lazer şüalarının Ti:sapfir şüalarına qoşulması zamanı sulfidli şüşələrdə dn/dT temperatur indeksinin dəyişməsi və yüksək termiki genişlənmə baş verir ki, bu da, optiki xassəni artırır. Ti:sapfir lazerini neodimin absorbsiya tezliyinə uyğunlaşdırıldıqda təqdim olunan şüşə özünü He/Ne lazer dəstəsi üçün güclü linza kimi aparır.

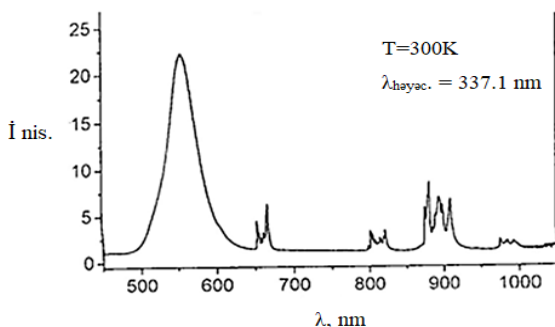
$^2\text{H}_{92}$ və $^4\text{F}_{52}$ səviyyələrinin absorbsiya əmsallarından (0.7 mm) $^4\text{F}_{32}$ səviyyəsinin absorbsiya əmsalı (2.0 mm) üç dəfə böyükdür. Nd^{3+} ionunun fotolüminessensiya xassəsi 0.815 μm -də Ti:sapfir lazerindən istifadə edilərək, $^2\text{H}_{92}$, $^4\text{F}_{52}$ səviyyələrini həyacanlandırmaqla ölçülmüşdür. Bu zaman Multifonon şüalanma 70 μsan ərzində $^2\text{H}_{92}$, $^4\text{F}_{52}$ səviyyələrindən $^4\text{F}_{32}$ səviyyəsinə keçidlə əlaqədardır. Lazer spektri şəkil 22 b-də ayrıca göstərilmişdir. Şəkildən aydın olur ki, lazer şüalanmasının maksimumu 1.08 mkm dalğa uzunluğuna uyğun gəlir və $^4\text{F}_{32} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ keçidi ilə əlaqədardır.

Beləliklə, biz $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ sistemindən $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşədə ilk dəfə olaraq lazer xassəsi müşahidə etmişik. Bu şüşəvari ərintilər telekommunikasiya üçün 1.3 mkm dalğa uzunluqlu gücləndiricilərin istehsalında istifadə oluna bilər. Lakin, Nd^{3+} ionunun bu şüşəvari ərintilərdə lazer xassəsi kristallik matrisalara nisbətən zəifdir. Bu da, şüşələrdə şüa itkisinin

nisbətən çox olması ilə əlaqədardır. Amma, aktivatorun optimal qatılığını dəyişməklə lazerin keyfiyyətini yüksəltmək olar.

Otaq temperaturunda (300 K) “Laser Photonics LN 1000” markalı azot lazeri ilə həyəcanlandırılmış ($\lambda=331.1$ nm) $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şəffaf şüşənin fotoluminessensiya spektri şəkil 23-də göstərilmişdir.

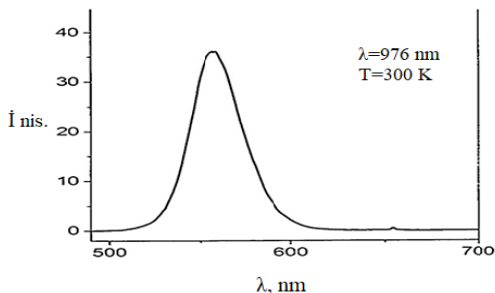
Şəkildə göstərilən maksimumu 550 nm-ə düşən geniş zolaq Eu^{2+} ionunda baş verən $4f \rightarrow 5d$ keçidinə uyğun gəlir.



Şəkil 23. Spektrin görünən və İQ-ya yaxın sahəsində ($\lambda_{\text{həyəc.}}=337.1$ nm, $T=300\text{K}$) $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin şüalanma spektri

Maksimumları $650 \div 700$, $800 \div 850$, $850 \div 950$ və $950 \div 1000$ nm-ə düşən zolaqlar isə Er^{3+} ionunda baş verən ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ keçidlərini xarakterizə edir.

Şəkil 24-də isə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ nümunənin $\lambda=976$ nm olan şüa ilə həyəcanlandırıqda müşahidə olunan FL spektri verilmişdir.



Şəkil 24. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşədə
antistoks lüminissensiya spektri

Spektrdən göründüyü kimi burada nümunə $500\div 600$ nm dalğa uzunluqlu sahəni əhatə edən geniş zolaqlı şüalanma verir. Başqa sözlə bu nümunədə antistoks lüminissensiya müşahidə olunur. Yəni şüalanmanın İQ sahədən görünən sahəyə çevrilməsi baş verir.

Beləliklə, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşədə həyəcanlanma ($\lambda=976$ nm) zamanı antistoks şüalanma müşahidə edilmişdir. Yəni şüalanmanın İQ sahədən görünən sahəyə çevrilməsi baş vermişdir. Bu hadisə həmin tərkibdən antistoks lüminifor kimi optiki lifli rabitə xətlərində və gecəgörmə cihazlarında istifadə olunmasına imkan verir.

ƏSAS NƏTİCƏ

1. Diferensial termiki (DTA), diferensial termiki qravimetrik (DTQA), rentgenfaza (RFA) analizi, skanedici elektron mikroskopik–SEM (mikrorentgenspektral (REM), enerji-dispersion rentgen (EDX)) analiz metodları və sıxlığın ölçülməsinə əsasən La_2S_3 – Ga_2S_3 – Ln_2S_3 ($\text{Ln}' = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}$) və Ln_2S_3 – Ga_2S_3 – EuS ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}$) kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahəsinin sərhədləri müəyyənləşdirilmişdir.
2. Alınan şüşələrin rəngi nümunənin qalınlıqdan və Ln^{3+} ionunun miqdarından asılı olaraq dəyişir. Belə ki, La_2S_3 – Ga_2S_3 – Ln_2S_3 kvaziüçlü sistemlərində şüşə əmələgəlmə sahəsinə malik olan Ga_2S_3 – La_2S_3 kvazibinar sisteminin qatılıq müstəvisindən başlayaraq şüşələrin rəngi Ln^{3+} ionunun miqdarından asılı olaraq, qızılı-sarı rəngdən tündləşməyə doğru dəyişir. Ga_2S_3 – Ln_2S_3 sistemlərində isə Ln^{3+} ionunun nüvəsinin yükünün artması (və ya ion radiusunun kiçilməsi) istiqamətində şüşə əmələgəlmə sahəsinin azalması isə yəqin ki, Ln_2S_3 -ün quruluş dəyişikliyi ilə əlaqədardır.
3. Alınan şüşələrin diferensial termiki qravimetrik (havada), sinxron termiki (He mühitində) termoqramlarının müqayisəli təhlili göstərir ki: - derivatoqrafik analizdə şüşələrin yumşalma temperaturu (T_g) (He mühitində) sinxron çəkilən termiki analizdə müəyyən edilən yumşalma temperaturundan aşağıdır (məsələn $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.15}$ tərkibli şüşə üçün derivatoqramda 880 K, STA-da 1003 K-dir). Derivatoqramda kristallaşma temperaturu (T_k) müəyyən oluna bilmir, bu da, şüşənin kristallaşma temperaturunun havada oksidləşmə temperaturuna yaxın olması ilə əlaqədardır.
4. Tədqiq olunan şəffaf şüşə əmələgəlmə sahələri hər iki tərəfdən qeyri-şəffaf şüşə sahələri ilə həddəndir. Şüşənin vizual qeyri-şəffaf olması tərkibdəki kristal mərkəzlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Həqiqətən də, bu şüşələrin şəffaf şüşələrə nisbətən

kristallaşma dərəcəsinin yüksək olması RFA ilə bir daha təsdiqlənmişdir.

5. Sulfid şüşələrin ilkin komponentlərlə müqayisədə uyğun İQ udma spektr zolaqlarının yüksək tezlikli sahəyə sürüşməsi şüşələrdə Me–S rabitəsində kovalentliyin artması ilə əlaqədardır.
6. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşənin 300 K-də görünən və yaxın İQ sahədə udulma spektri $0.5\div 8$ mkm dalğa uzunluğunu əhatə edir. Bu sahənin $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ səviyyələrinin uyğun şüalanma zolaqları 0.815 və 0.890 mkm dalğa uzunluğuna düşür. Maksimumu 1.08 mkm dalğa uzunluğuna uyğun gələn lazer şüalanmasına isə Nd^{3+} ionunun $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ keçidi səbəb olur. Nd^{3+} ionunun müvafiq kristallik matrisalarla müqayisədə $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli ərintidə lazer xassəsinin zəifliyi şüşələrdə şüa itkisinin nisbətən çox olması ilə əlaqədardır. Aktivatorun optimal qatılığını dəyişməklə lazerin keyfiyyətini yüksəltmək mümkündür.
7. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.80}(\text{EuS})_{0.15}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ tərkibli şüşədə həyəcənlanma ($\lambda=976$ nm) zamanı antistoks şüalanma müşahidə edilmişdir. Yəni, şüalanmanın İQ sahədən görünən sahəyə keçməsi baş vermişdir. Bu hadisə həmin tərkibdən antistoks lüminofor kimi optiki lifli rabitə xətlərində və gecə görmə cihazlarında istifadə olunmasına imkan verir.

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə nəşr olunmuşdur:

1. Бахтиярлы, И.Б. Физико-химические свойства стекол в системе $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Nd}_2\text{S}_3$ / И.Б.Бахтиярлы, А.С. Абдуллаева, А.М. Мирзоева [и др.] // Азерб. Хим. Журнал. – 2012, №3, –с.82-84.
2. Бахтиярлы, И.Б., Мирзоева, А.А., Абдуллаева, А.С., Алиев, А.Б., Физико-химические свойства стекол составов $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0,20}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0,20}$ и $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,55}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0,15}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0,30}$ / Ümummilli Lider Н.Əliyevin anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş 1-ci beynəlxalq Kimya və Kimya mühəndisliyi konfransı, Bakı, Azərbaycan:–2013.–s.345-351.
3. Bəxtiyarlı, İ.B., Qurbanova, R.C., Kərimov, R.İ., Hüseynova, Ş.B., Abdullayeva, A.S. $\text{EuNdGa}_3\text{S}_7$ birləşməsinin monokristallarında fotolümiessensiya / Akad. M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. Bakı: – 2013, cild-I, – s.128-130.
4. Абдуллаева, А.С., Керимли, О.Ш. Стеклообразование в тройной системе $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ / Gənc alim və mütəxəssislərin 1-ci beynəlxalq elmi konfransı, Bakı / Azərbaycan, – 2014. – s. 404-405.
5. Бахтиярлы, И.Б., Абдуллаева, А.С., Фатуллаева, Г.М., Керимли, О.Ш., Мирзоева А.А. Физико-химические свойства стеклообразующих расплавов $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ / Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» – Томск, Россия: –21-22 мая, – 2015. –с.20-22.
6. Бахтиярлы, И.Б., Курбанова, Р.Д., Керимов, Р.И. [и др.] Фазовая диаграмма разреза $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{EuS})_{0,25}\text{--}(\text{EuGa}_2\text{S}_4)_{0,86}(\text{EuNd}_2\text{S}_4)_{0,14}$ / XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», – Самара,–2015, –с.224.
7. Abdullayeva, A.S., Kərimli, O.Ş., Bəxtiyarlı, İ.B.,

- (Ga₂S₃)_{0.70}(La₂S₃)_{0.25}(Nd₂S₃)_{0.05} tərkibli şüşənin lazer xassəsi / Akad. Toğrul Şaxtaxtinskiyın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının məruzələrin tezisləri. – Bakı, Azərbaycan, –2015, – s.101.
8. Abdullayeva, A.S., Kərimli, O.Ş., La₂S₃-Ga₂S₃-EuS üçlü sistemində şüşə əmələgəlmə / “AMEA-70 Akademik Elm Həftəliyi-2015” Beynəlxalq Multidissiplinar Forumu, Bakı, Azərbaycan, 02-04 noyabr 2015, s. 60-61.
 9. Абдуллаева, А.С., Бахтиярлы, И.Б., Керимли, О.Ш., Мирзоева, А.А. Область стеклообразования в системе Sm₂S₃-Ga₂S₃-EuS и рентгенофазовый анализ полученных фаз / АМЕА-ның akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransı, – Bakı, Azərbaycan: –2016. – s. 109-110.
 10. Bakhtiyarly, I.B. The ternary system La₂S₃-Ga₂S₃-EuS and glass formation / Bakhtiyarly, I.B., Abdullayeva, A.S., Kurbanova, R.C. [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal – 2016. №3. –p. 113-120.
 11. Бахтиярлы, И.Б., Абдуллаева, А.С., Курбанова, Р.Д., Мамедова, Ф.М. Получение и исследования стекла состава (Ga₂S₃)_{0.60}(La₂S₃)_{0.35}(Er₂S₃)_{0.05} / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və tədqiqatçıların XII Beynəlxalq Elmi Konfransı, “Kimyanın aktual problemləri”, Bakı, Azərbaycan. –2018, s. 185-186.
 12. Bakhtiyarly, I.B. Glass-Forming Region in the Sm₂S₃-Ga₂S₃-EuS System / I.B.Bakhtiyarly, A.S.Abdullaeva, O.Sh.Kerimli [et al.] // Inorganic Materials, – 2019, v.55, №6, –p. 623-627.
 13. Bakhtiyarly, I.B. Phase Formation in the Ternary System Nd₂S₃-Ga₂S₃-EuS. / I.B.Bakhtiyarly, R.D.Kurbanova, A.S.Abdullaeva [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, – 2019, v. 64, №7, –p. 890-893.
 14. Абдуллаева, А.С., Бахтиярлы, И.Б., Мирзоева, А.А., Курбанова, Р.Д., Термическая стабильность и ИК-спектры стекла состава (Ga₂S₃)_{0.70}(Nd₂S₃)_{0.25}(EuS)_{0.05} /

- Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və tədqiqatçıların XIII Beynəlxalq Elmi Konfransı, “Kimyanın aktual problemləri”, Bakı, Azərbaycan. –2019; – s.150.
15. Бахтиярлы, И.Б., Абдуллаева, А.С., Мирзоева, А.А., Курбанова, Р.Д., Область стеклообразования в системе $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ / XXIX Российском молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов, «Проблема теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия. 2019; -с.166.
 16. Abdullayeva, A.S. Thermal stability and IR spectrum of glass compositions $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.20}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.20}$ and $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.55}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_{0.30}$ // Журнал «Молодой ученый», Рубрика «Химия», –окт.–2019, №40(278),– с.4-8.
 17. Abdullayeva, A.S., Laser property of glass $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.25}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0.05}$ // Azerbaijan Chemical Journal –2019. № 4. –pp.35-38.
 18. Abdullayeva, A.S., Bakhtiyarly, I.B., Kurbanova, R.D. Physical and Chemical Properties of Glass Composed of $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.35}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.05}$ and $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.60}(\text{La}_2\text{S}_3)_{0.27}(\text{Er}_2\text{S}_3)_{0.13}$ // Glass Physics and Chemistry, –2020, v.46, no. 4, –p.298-304.
 19. Bakhtiyarly, I.B., Abdullayeva, A.S., Physico-chemical properties of glasses in the system $\text{La}_3\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ / Proceedings of republican scientific-practical conference on “Problems of modern chemistry and development trends”, Baku, Azerbaijan: –2020; –p.73-74.
 20. Bəxtiyarlı, İ.B., Abdullayeva, A.S., Qurbanova, R.C., $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ kvaziüçlü sistemində şüşəvari ərintilərin fiziki-kimyəvi və fotoluminissensiya xassələri // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 99-cu ildönümünə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans, “Müasir təbiət və

iqtisad elmlərinin aktual problemləri”, Gəncə, Azərbaycan:–
2022, –s.98-99.

21. Abdullayeva, A.S. Study of synthesis and glass formation in the system $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{S}_3$ // Gənc tədqiqatçı, –2022, c.8, №.2. –s.34-40.



Dissertasiyanın müdafiəsi “11” “**Yanvar**” “2024” il tarixində saat “10⁰⁰” Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan Az 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti.113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat “08” “**Dekabr**” “2023” il tarixdə zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 16.11.2023

Kağızın formatı: A5

Həcm: 37655 işarə

Tiraj: 100 nüsxə

ARETN-nin mətbəəsində çap olunub