

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

LANTANOİDLƏRİN QARIŞIQ KATIÖNLÜ OKSİSULFİDLƏRİ ƏSASINDA LÜMINESSENT FAZALARIN ALINMASI, ONLARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ TERMODİNAMİKİ XASSƏLƏRİ

İxtisas: 2303.01 – “Qeyri-üzvi kimya”

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Vilayət Sabir oğlu Məmmədov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyasının

A V T O R E F E R A T I

Bakı-2021

Dissertasiya işi AMEA-nın akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutuna "Keçid elementlərinin kimyası laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: kimya üzrə elmlər doktoru, professor
İxtiyar Bəhram oğlu Bəxtiyarlı

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Asif Nəsim oğlu Məmmədov

Rəsmi apponentlər: kimya üzrə elmlər doktoru, professor
İmir İlyas oğlu Əliyev

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Teymur Məmməd oğlu İlyaslı

kimya üzrə elmlər doktoru, dosenti
Dünya Məhəmməd qızı Babanlı

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

Dissertasiya şurasının sədri: k.ü.e.d., akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının katibi: k.ü.f.d., dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri: k.ü.e.d., professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMÜMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Hazırda ensiz spektr maksimumlu parlaq işıqlanma almaq və şüalanmanın texnoloji parametrlərini optimallaşdırmaq optoelektronika sənayesinin əsas tələblərindəndir. Bu baxımdan lantanoidlərin qarışıq kationlu oksisulfidləri həyəcanlanmanın növündən və şüalanmanın dalğa uzunluğundan asılı olaraq müxtəlif funksional elektronika qurğularında perspektivli lüminoforlar hesab olunur və lantanoid oksisulfidləri əsasında bərk məhlullar ənənəvi lüminoforları müvəffəqiyyətlə əvəz edir. Belə ki, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} - 4 f^i$ yarım səviyyəsi boş, yarım dolu və dolu olan: $i=0,7,14$) sistemində əmələ gələn bərk məhlullar rentgen, katod həyəcanlandırması zamanı yüksək işıqlanma çıxımına, texnoloji və spektral xüsusiyyətləri ilə unikal xassəyə malikdir və rentgen ekranlarının, rentgen nazik təbəqələrin, elektron şüa borularının və elektron optiki çeviricilərin hazırlanmasında istifadə oluna bilər. Bu materiallar sulfid lüminoforlara nisbətən termiki və kimyəvi cəhətdən davamlıdır və susbenziya hazırlanarkən heç bir stabilizator tələb etmir.

Lakin bu materialların tətbiq sahələrini genişləndirmək, spektral xarakteristikalarını yüksəltmək üçün vacib olan bir neçə elmi və texnoloji məsələlər hələ də ətraflı öyrənilməmişdir. Belə ki, həyəcanlandırma zamanı işıqlanmanı təmin edən mürəkkəb quruluş vahidinin yaranması və enerjinin aktivatora ötürülməsi mexanizmləri, aktivatorun matrisada paylanması, aktivatorla matris arasında əlaqə və s. geniş tədqiq edilməmişdir.

Bundan başqa Ln^{3+} ionları ilə aktivləşdirilmiş bu tip lüminoforların optimal tərkibləri əksər hallarda empirik yolla çoxsaylı təcrübələrlə təyin edildiyindən texnoloji cəhətdən onların sintezində, termiki işlənməsində, işləmə intervalının seçilməsində müəyyən çətinliklər yaranır.

Deyilənlərə nəzərən $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}-\text{La}, \text{Y}; \text{Ln}'-\text{Eu}, \text{Er}, \text{Tb}$) kvaziüçlü sistemində faza tarazlığının tədqiq edilməsi alınan yeni fazaların fiziki-kimyəvi və lüminessensiya

xassələrinin öyrənilməsi elmi və praktiki baxımdan olduqca aktualdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, tərkibə Ga_2S_3 daxil edilməsi aktivator məqsədi ilə istifadə edilən Eu^{3+} , Er^{3+} və Tb^{3+} ($\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$) ionlarının matrisanın tərkibində bərabər paylanmasını asanlaşdırmaq məqsədi güdür. Çünki, Ga^{3+} ionları güclü Lyuis turşusudur. O tərkibdə əlavə (dördüncü) rabitə yaratmaq hesabına aktivator ionunun matrisada bərabər paylanmasını təmin edərək işıqlanma mərkəzi olan mürəkkəb quruluş vahidi formalaşdırır.

Tədqiqi nəzərdə tutulan sistemlərin qatılıq müstəvilərinin böyük hissəsi yüksək temperaturlu ($T > 1700\text{K}$) sahəyə düşdüyündən və likvidus səthlərinin proyeksiyalarının ehtibarlılığını artırmaq üçün alınan yeni fazaların-birləşmələrin, maye və bərk məhlulların termodinamiki parametrlərinin temperatur-qatılıq asılıqlarının paralel öyrənilməsi məqsədə uyğundur.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}/_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}-\text{La}$, Y ; $\text{Ln}'-\text{Eu}$, Er , Tb) kvaziüçlü sistemlərində geniş qatılıq və temperatur intervalında faza tarazlığının tam mənzərəsini aşkar etmək, fərdi şəkildə ayrılmış yeni fazaların fiziki-kimyəvi və lüminessent xassələrinə öyrənməklə onların tətbiq sahələrini müəyyənləşdirməkdən ibarətdir.

Tədqiqat işinin məqsədinə nail olmaq üçün aşağıdakı vəzifələr planlaşdırılmışdır:

- $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}/_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}-\text{La}$, Y ; $\text{Ln}'-\text{Eu}$, Er , Tb) kvaziüçlü sistemində faza tarazlığının öyrənilməsi, kvazibinar və qeyri-kvazibinar politermik kəsiklərin faza diaqramlarının ($T-x$) və likvidus səthlərinin proyeksiyalarının ($T-x-y$) qurulması;
- sistemlərdə baş verən non-, monovariant tarazlıqların, izotermaların koordinatlarının və mövcud fazaların kristallaşma sahələrinin sərhədlərinin müəyyən edilməsi;
- yeni fazaların sistemdən fərdi şəkildə ayrılması, elementar qəfəs sabitlərinin təyini, bərk məhlul sahəsində qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığının araşdırılması və

onların tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsi üçün fiziki-kimyəvi, lüminessent xassələrinin öyrənilməsi;

- tədqiq olunan sistemlərdə lantanoid sulfid və oksisulfidlərinin standart termodinamiki funksiyaları eksperimental ədəbiyyat nəticələrindən, entropiyanın inkrementlərindən və Debay funksiyalarından istifadə etməklə qiymətləndirilməsi;
- likvidus səthinin yüksək temperaturu ($T > 1700\text{K}$) sahəsinin analitik ifadələrinin hesablanması və 3D modelləşdirilməsi.

Tədqiqat metodları. Stexiometrik tərkibdə sintez edilmiş nümunələr homogenləşdirmə məqsədi ilə termiki emal edildikdən sonra fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodları - DTA, RFA, MQA, mikrobərkliyin, sıxlığın və katodolüminessensiya xassələrinin ölçülməsi ilə tədqiq edilmişdir.

Müdəfiyə çıxarılan əsas müddəalar:

- $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}-\text{La}, \text{Y}; \text{Ln}'-\text{Eu}, \text{Er}, \text{Tb}$) kvaziüçlü sistemlərində kimyəvi qarşılıqlı təsirin tam mənzərəsini əks etdirən politermik kəsiklərin faza diaqramları və likvidus səthlərinin proyeksiyaları kimi ümumiləşdirilən eksperimental nəticələr;

- yeni fazaların əmələgəlmə şəraiti, onların sistemdən fərdi şəkildə ayrılmasının texnoloji şərtləri;
- $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli bərk məhlulların katodalüminossensiya xassələrinin öyrənilməsindən alınan eksperimental nəticələr və işıqlanmanın mexanizminə dair mülahizələr toplusu;
- Lantanoid oksisulfidlərinin standart termodinamiki funksiyalarının qiymətləndirilməsindən, likvidus səthinin yüksək temperaturu sahəsinin hesablanmasından və 3D modelləşməsindən alınan nəticələr toplusu.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}-\text{La}, \text{Y}; \text{Ln}'-\text{Eu}, \text{Er}, \text{Tb}$) kvaziüçlü sistemləri geniş qatılıq-temperatur intervalında kvazibinar və qeyri kvazibinar politermik kəsiklər üzrə tədqiq olunaraq faza tarazlığının tam mənzərəsi aşkar edilmiş, kəsiklərin faza diaqramları, kvaziüçlü sistemlərin likvidus

səthlərinin proyeksiyaları qurulmuşdur. Sistemlərdə fazaların ilkin kristallaşma sahələri, nonvariant, monovariant tarazlıqların koordinatları müəyyən edilmişdir. Əmələ gələn yeni fazalar sistemdən fərdi şəkildə ayrılmış, birləşmələrin qəfəs sabitləri təyin edilmişdir. Bərk məhlul sahəsində nümunələrin qəfəs sabitlərinin tərkibdən asılılığı araşdırılmışdır. Tətbiq sahələrini təyin etmək üçün onların fiziki-kimyəvi və lüminessent xassələri öyrənilmişdir. Belə ki, praktiki cəhətdən daha əhəmiyyətli olan $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ $(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ $(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ nümunələrdə 300K-də katodalüminossensiya xassələri öyrənilmiş, işıqlanmanın nümunənin termiki işləmə temperaturundan asılılığı araşdırılaraq tətbiq sahələri müəyyənləşdirilmişdir.

Tədqiq olunan sistemlərdə əmələ gələn yeni fazaların standart termodinamiki funksiyaları eksperimental ədəbiyyat nəticələrindən, entropiyanın inkrementlərindən və Debay funksiyalarından istifadə etməklə qiymətləndirilmişdir. Likvidus səthlərinin yüksək temperaturu ($T > 1700\text{K}$) sahəsinin analitik ifadələri hesablanmış və 3D modelləşdirilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Ln}/_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln -La, Y; Ln' -Eu, Er, Tb) kvaziüçlü sistemlərində faza tarazlığına dair T-x faza diaqramları, T-x-y likvidus səthinin proyeksiyaları, termodinamiki funksiyalar, analitik ifadələr və 3D modellər aralıq fazaların məqsədli sintezi üçün elmi əsas olub, monokristalların alınmasında müəyyən texnoloji məsələlərin həllində istifadəsi zəruridir və onlar yeni elmi nəticə kimi sorğu kitablarına, məlumat banklarına, beynəlxalq elmi informasiya sistemlərinə daxil edilə bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi.

Dissertasiya işinin elmi nəticələri aşağıdakı elmi toplantılarda məruzə olunaraq müzakirə edilmişdir:

1. Azərbaycan MEA-nın müxbir üzvü H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfransda, Bakı: 2007;

2. Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, Bakı: 2009;
3. Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş Elmi Konfransda, Bakı: 2013;
4. 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists, Bakı: 2014;
5. Международной Научной Конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии”, Томск: 2015;
6. Ümumimilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönmünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” 9-cu Respublika Elmi Konfransı, Bakı: 2015;
7. “Akademik Elm Həftəliyi-2015” Multidissiplinar Form. Azərbaycan Bakı: 2015;
8. XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Воронеж: 2016;
9. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun 80 illiyinə həsr olunmuş Konfrans, Bakı: 2016.
10. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург: 2019.
11. Ümumimilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın Aktual Problemləri" XIII-Beynəlxalq Elm; konfrans, Bakı, 2019.

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli bərk məhlullar yaşıl və qırmızı rəng verən katodoluminosent matreial kimi ossilloqraf, televizor ekranlarının, elektron mikroskoplarının və digər şüa cihazlarının hazırlanmasında istifadə olunur.

Tədqiqatın dərc olunma dərəcəsi. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 21 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 10 məqalə, 11 məruzə tezisləridir. Məqalələrdən ikisi tək müəllif, ikisi isə

beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.

Dissertasiya işi AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunda elmi-tədqiqat planının “Qarışıq kationlu xalkogenidlər və oksixalkogenidlər əsasında funksional xassəli materialların alınmasının fiziki-kimyəvi və termodinamiki əsasları” (E-işi Dövlət qeydiyyatı № 0106 Az 00420 2006-2009-cu illər) və “Lantanoid birləşmələri əsasında funksional xassəli materialların alınmasının fiziki-kimyəvi və termodinamiki əsasları” (Dövlət qeydiyyatı № 0111 Az 2111 2011-2016-cı illər) mövzularına uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya giriş, 4 fəsil, nəticələr və istifadə edilmiş 315 ədəbiyyat siyahısından (33 s.) ibarətdir. 65 şəkil və 29 cədvəl də daxil olmaqla işin ümumi həcmi 205 kompyuter çap vərəqi, 208644 işarədən ibarətdir.

Dissertasiya işinin məqsədinin formulə edilməsi, onun həlli üçün metodoloji yanaşmanın işlənməsi, təcrübə tədqiqatların böyük hissəsinin yerinə yetirilməsi və onların ümumiləşdirilməsi müəllifə məxsusdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU.

Dissertasiya işinin **girişində** (8 s.) mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar və ayrı-ayrı fəsillərin qısa məzmunu öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsil ədəbiyyat icmalındır (37 s.). Burada lantanid oksisulfidlərinin sintezi, fiziki-kimyəvi xassələri, quruluş-kimyəvi xüsusiyyətləri və tətbiq perspektivləri təhlil edilmiş və həll olunacaq məsələlər müəyyənləşdirilmişdir.

İkinci fəsildə (14 s.) $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}^{1/2}\text{O}_2\text{S}$ (Ln-La, Y; Ln'-Eu, Er, Tb) kvaziüçlü sistemlərin tədqiqində ilkin komponent kimi istifadə olunan maddələrin sintezi, qısa xarakteristikası, ərintilərin sintezi, onların fiziki-kimyəvi termodinamiki və

lüminessent xassələrinin öyrənilməsi üçün seçilən metodların qısa xülasəsi verilmişdir.

İlkin komponent kimi istifadə olunan β -Ga₂S₃ elementlərindən, Ln₂O₂S (Ln-La, Y, Eu, Er, Tb) isə müvafiq seskvi oksidlərə (Ln₂O₃) sulfidləşdirici qaz qarışığı (CS₂+H₂S+S bux.) ilə təsir etməklə alınmışdır.

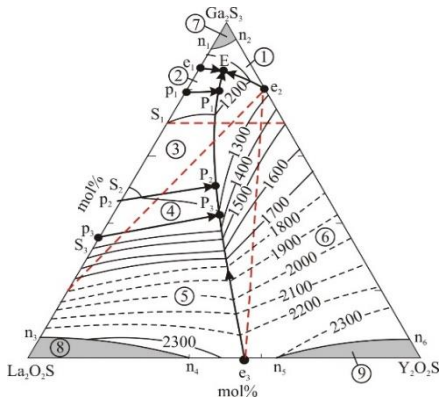
Stexiometrik miqdarda ilkin komponentlərdən çəkilmış nümunələrin sintezi isə keramik metodla 1000÷1400K temperaturda 6 saat müddətinə sintez edilmişdir.

Tədqiqat işində istifadə olunan differensial termiki analiz (DTA) STA449F3 Jupiter (NETZSCH, Almaniya) sinxron termiki analiz sistemində, rentgen faza analizi (RFA) D2 Phaser (Bruker, Almaniya) avtomatik difraktometrində, mikroquruluş analiz METAM-PB (Sankt-Peterburq, Rusiya) və MC-5000 (Mikros, Avstriya) mikroskopunda cilalanmış səthdə aparılmışdır. Mikrobərklik PMT-3 cihazında, sıxlıq isə piknometrik üsulla (doldurucu kimi toluol) təyin edilmişdir.

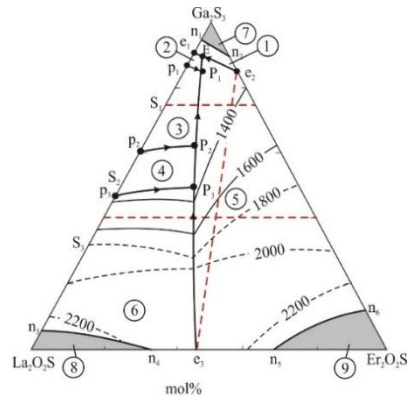
Katodalüminossensiya xassəsi uyğun tərkibli polikristal ovuntudan hazırlanmış nümunələrin oksid katodlu elektron optiki sistemə (EOS) qoyulmuş elektron şüa borusu vasitəsi ilə həyacanlandırılaraq sxematik quruluşu dissertasiyada (s.64) göstərilən qurğuda ölçülmüşdür.

Üçüncü fəsilə (89s.) Ln₂O₂S-Ga₂S₃-Ln'₂O₂S (Ln-La, Y; Ln'-Eu, Er, Tb) kvaziüçlü sistemlərdə kvazibinar və qeyri-kvazibinar politermik kəsiklərin, likvidus səthinin proyeksiyalarının tədqiqindən alınan nəticələr öz əksini tapmışdır. Burada politermik kəsiklərin T-x faza diaqramları, likvidus səthlərinin isə (T-x-y) proyeksiyaları qurulmuşdur. Sistemdə ilkin kristallaşma sahələrinin, nonvariant və monovariant tarazlıqların koordinatları təyin edilmişdir[8].

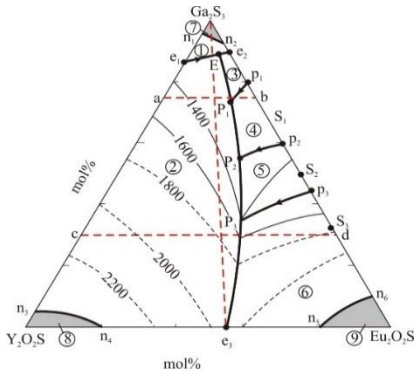
Tədqiq olunan kvaziüçlü sistemlərin likvidus səthinin proyeksiyasının (şək.1) müqayisəli təhlili göstərir ki, La₂O₂S-Ga₂S₃-Y₂O₂S, La₂O₂S-Ga₂S₃-Er₂O₂S, Y₂O₂S-Ga₂S₃-Eu₂O₂S kvazüçlü sistemlərində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri oxşar, Y₂O₂S-Ga₂S₃-Tb₂O₂S kvazüçlü sistemində isə fərqlidir.



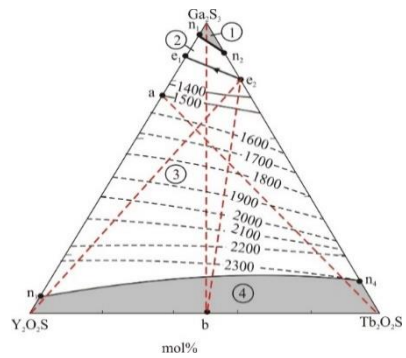
a



b



d



c

Şəkil 1. Kvaziüçlü sistemlərin likvidus səthlərinin proyeksiyaları.

a) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$

b) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$

c) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$

d) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$

Avtoreferatın həcmi nəzərə alıb, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ və $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sistemləri haqqından bir qədər ətraflı qalan sistemlərə dair qısa xülasə verməyə lazım bildik.

La₂O₂S - Ga₂S₃-Y₂O₂S kvazüçlü sistemi Ga₂S₃ - La₂O₂S, Ga₂S₃-Y₂O₂S, La₂O₂S-Y₂O₂S kvazibinar, LaOGa₃ S₅ (S₁) – (Ga₂S₃)_{0,75} (Y₂O₂S)_{0,25}, LaO GaS₂ (S₂)- (Ga₂S₃)_{0,50} (Y₂O₂S)_{0,50}, (LaO)₄ Ga₂S₅ (S₃)- (Ga₂S₃)_{0,86} (Y₂O₂S)_{0,14} (e₂) və (La₂O₂ S)_{0,48} (Y₂O₂S)_{0,52}(e₃)- (Ga₂S₃)_{0,86} (Y₂O₂S)_{0,14} (e₂) qeyri kvazibinar kəsiklər üzrə tədqiq olunmuşdur.

Ga₂S₃ - La₂O₂S sistemi kvazibinardır ^(1,2). Orada uyğun olaraq 1130, 1320 və 1360K temperaturda peritektik reaksiyalarla inkonqruent əriyən üç birləşmə (LaOGa₃S₅(S₁), LaOGa₂S₂(S₂) (LaO)₄ Ga₂S₅ (S₃) əmələ gəlir.

LaOGa₃S₅ birləşməsinin kristal quruluşu və qəfəs sabitləri təyin edilməmişdir. LaOGa₂S₂ rombik, (LaO)₄Ga₂S₅ isə tetraqonal sinqoniyada kristallaşır.

Sistemdə müşahidə olunan yeganə evtetik tarazılığın (e₁) kordinatları: 10 mol La₂O₂S və 1100K- dır. 300K temperaturda hər iki komponent əsasında 5 mol % həll olma sahəsi vardır.

Ga₂S₃-Y₂O₂S sisteminin tədqiqindən alınan nəticələr [6] işdə ətraflı verilmişdir. Sistemin likvidusunun Y₂O₂S- in (eləcə də təqdim olunan başqa sistemlərdə Ln₂O₂S-in) ilkin kristallaşmasını xarakterizə edən budağı, yüksək temperaturlu (T^{er} ≥1745K) sahəyə düşür. Ona görə də monovariant əyrilərin, nonvariant nöqtələrin kordinatlarını müəyyənləşdirmək (dəqiqləşdirmək) üçün tədqiqat zamanı fiziki-kimyəvi metodlarla yanaşı termodinamiki hesablamalardan da istifadə etmişik.

Likvidus əyrisinin Y₂O₂S hissəsinin opproksimasiya etmək üçün üstlü funksiya əsaslı (1) formulasından istifadə edilmişdir. ⁽³⁾

¹ Бахтияров, И.Б. Система La₂S₃-La₂O₃-Ga₂S₃ /И.Б. Бахтияров. П.Г.Рустамов // Журнал неорганической химии, – 1987.т. 32. №4, – с.1016-1021.

² Guittard, M. Sur la systeme La₂O₂S-Ga₂S₃ /M,Guittard, M.P.Pardo, A.M.Loireau-Lorach //Comptes rendus de l'Académie des Sciences – Paris: –1977. 284 С. №1, – р.37-39.

³Mamedov, A.N. Direct and inverse problems of thermodynamics phase equilibria in inorganic systems /A.N.Mamedov, E.R.Tagiev //Azərbaycan Kimya Jurnalı, – 2016. №3, –с.39-43.

$$T = T^{ar} - a(1-x_2)^n \dots \dots \dots (1)$$

Burada T^{ar} – Y_2O_2S ərimə temperaturu (2400K), x_2 - Y_2O_2S mol hissəsi.

$X_2 = 0,15 \div 0,40$ eksperiment qiymətlərinə əsasən müəyyən edilmişdir ki,

$$T = T^{ar} - 1300 (1 - x_2)^{1,3} \dots \dots \dots (2)$$

Bu formula likvidus əyrisinin Y_2O_2S budağının bütün qatılıq intervalında ödənilir.

Sisteminin likvidus əyrisinin γ - Ga_2S_3 budağının və uyğun solidus əyrisinin termodinamiki analizi üçün isə qeyrimolekulyar yarımkeçici birləşmələrin kvazibinar sistemləri üçün ⁽³⁾ işində təklif edilən tənlikdən istifadə olunmuşdur:

$$T = \frac{\Delta G_1^{al}(m) - \Delta G_1^{al}(b) + \Delta H_1^{al}}{\Delta S_1^{ar} - R \ln \left(\frac{x_1^m}{x_1^b} \right)} \dots \dots \dots (3)$$

Burada T – maye və bərk məhlulun tarazlıq temperaturu X_1^m və X_1^b – Ga_2S_3 maye və bərk məhlulda mol hissəsi; $\Delta G_1^{al}(m) = RT \ln \gamma_1^m$ və $\Delta G_1^{al}(b) = RT \ln \gamma_1^b$ Ga_2S_3 maye və bərk məhlul tarazlığında parsial mol. əlavə sərbəst enerjisi γ_1^m və γ_1^b Ga_2S_3 maye və bərk məhlulda ideal haldan kənara çıxmanın ölçüsü olan aktivlik əmsalı Ga_2S_3 – üçün molyar ərimə istiliyinin ΔH_1^{ar} = 45100 ç/mol və entropiyası $\Delta S_1^{ar} = 32,33$ c/mol · K γ qiymətləri ⁽⁴⁾ sorğu kitabından götürülmüşdür.

Sistemdə $\geq 0,9$ olduğundan və (3) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar.

⁴ Заргарова, М.И. Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. /М.И.Заргарова, А.Н.Мамедов, Д.С.Аждарова [и др.]. Справочник. Баку: –Элм,–2004.–462 с.

$$T = \frac{\Delta G_1^{al}(m) + \Delta H_1^{or}}{\Delta S_1^{or} - R \ln \left(\frac{X_1^m}{X_1^b} \right)^5} \dots\dots\dots(4)$$

Sonra

$$\Delta G_1^{al}(m) = T [\Delta S_1^{or} - R \ln(X_1^m/X_1^b)^5] - \Delta H_1^{or} \dots\dots\dots(5)$$

$$-(\Delta G)_1(1)^{al}(m) = T [32.33 - 95.75 \lg(X_{11}^m/X_{11}^b) - 45100] \dots\dots\dots(6)$$

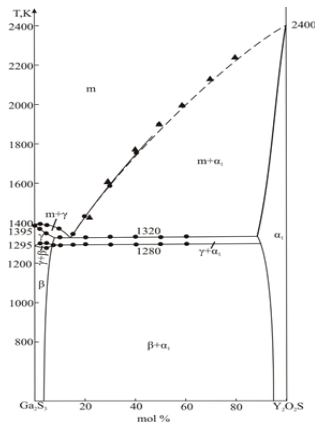
(6) tənliyi həll edərək müəyyən edirik ki,

$$\Delta G_1^{al}(m) = 2400 X_1^m, \text{ (c/mol)} \dots\dots\dots(7)$$

(7) ifadəni (6) tənlikdə yerinə yazdıqda likvidusda bərk məhlulun tərkibini dəqiqliklə hesablamaq olar.

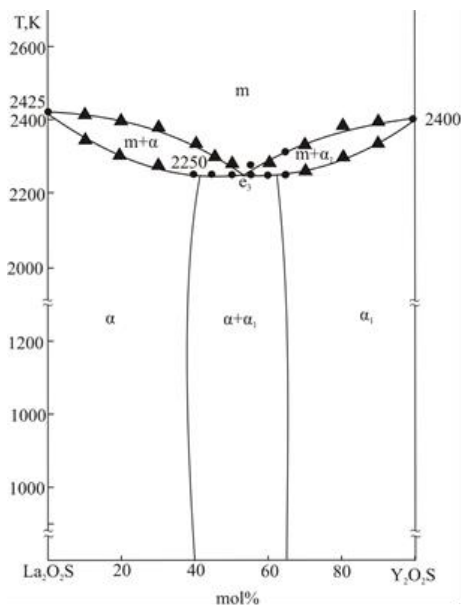
$$\lg X_1^b = [471 + 25,06 X_1^m] + \lg X_1^m - 0,3376 \dots\dots\dots(8)$$

Termodinamiki hesablamaları fiziki-kimyəvi analizi metodlarından alınan nəticələr təsdiq edir. Bütün qatılıq intervalında ideal haldan müsbət kənara çıxma müşahidə olunur ki, bu da sistemdə birləşmə əmələ gəlmədiyini bir daha sübut edir.



Şəkil 2. Ga₂S₃ – Y₂O₂S sisteminin faza diaqramı.

Beləliklə, DTA, RFA, MQA mikrobərkliyin ölçülməsindən və termodinamiki analizdən alınan nəticələrə əsasən $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək.2). Faza diaqramı kvazibinardır və evtektik tiptədir. Evtektika nöqtəsinin koordinatları: 14 mol% $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ və 1320K-dir. Ga_2S_3 əsasında həll olma 295K-də 3 mol %, 1280K-də isə 7 mol % qədər artır. RFA – ilə $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ əsasında da 6 mol% həll olma sahəsinin olduğu müəyyən edilmişdir. Ga_2S_3 əsasında bərk məhlul sahəsində $\gamma(\text{Ga}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \beta(\text{Ga}_2\text{S}_3)$ evtektoid xarakterlidir. Belə ki, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ təsirindən faza keçidinin temperaturu 1295K-də 1280K-ə qədər enir.



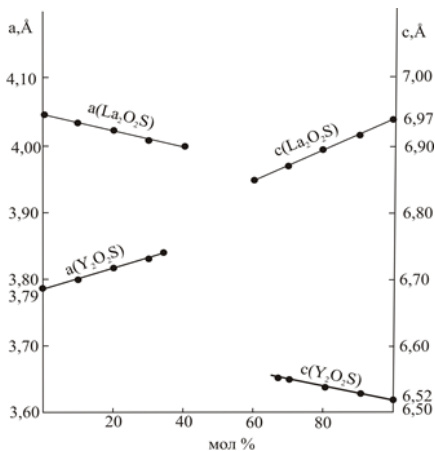
Şəkil 3. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sistemin faza diaqramı.

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (eləcə də $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{La}'_2\text{O}_2\text{S}$) sisteminin solidusu Helsinni Texnoloji Universitetinin əməkdaşları tərəfindən

öyrənilmişdir (⁵). Biz məhdud DTA nəticələrinə (40÷ 70 mol % Y_2O_2S), RFA və termodinamiki hesablamalar ilə La_2O_2S - Y_2O_2S kvazibinar sisteminin yenidən tədqiq edib, evtektika nöqtəsinin koordinatlarını, hər iki komponent əsasında həll olma sahəsinin sərhədlərini dəqiqləşdirmişik (şək.3) [15].

Şəkil 3-dən görünür ki, La_2O_2S - Y_2O_2S sistemi kvazibinardır, faza diaqramı evtetik tiptədir. Sistemin likvidusu əmələ gələn bərk məhlulların ilkin kristallaşma ($\alpha(La_2O_2S)$ və $\alpha_1(Y_2O_2S)$) ayrılərindən ibarətdir. Evtektikanın tərkibi bu likvidus ayrılərinin analitik ifadələrinin qiymətlərinin kəsişməsi və Tamman üçbucağına görə müəyyən edilmişdir. 52 mol % Y_2O_2S -də evtetika temperaturu 2250 K- dir. La_2O_2S əsasında həll olma 40 mol %, Y_2O_2S əsasında isə 30 mol% La_2O_2S - dir.

Hər iki komponent əsasında geniş qatılıq intervalında bərk məhlul sahəsi müşahidə olunduğundan həll olma sahələrində elementar qəfəs sabitlərinin tərkibdən asıllığı hesablanmışdır (şək.4).



Şəkil 4. La_2O_2S - Y_2O_2S sistemində bərk məhlul sahələrində elementar qəfəs parametrlərinin tərkibdən asıllığı.

⁵ Laud, K. R. Subsolidus Phase Relations in the Systems Y_2O_2S - La_2O_2S , Gd_2O_2S - La_2O_2S and Y_2O_2S - Gd_2O_2S /K.R.Laud, T.Y.Tien, H.L.Stadler //Journal of the American Ceramic Society, -1971. v.54. №10. - 530 p.

Şəkil 4-dən göründüyü kimi $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ kvazibinar sistemində $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ və $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ əsasında bərk məhlul sahəsində elementar qəfəs parametrlərinin qiyməti monoton dəyişir və Veqard qanuna tabedir. Belə ki, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ əsasında bərk məhlul sahəsində heksaqonal elementar qəfəsin parametrləri ($a=4,049 \div 4,000 \text{ \AA}$; $c=6,939 \div 6,850 \text{ \AA}$) azalır.

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ əsasında bərk məhlul sahəsində isə elementar qəfəs parametrləri ($a=3,788 \div 3,840 \text{ \AA}$; $c=6,516 \div 6,550 \text{ \AA}$) artır. [4]

Sistemdə müşahidə edilən bərk məhlul sahələrinin stabilliyini müəyyən etmək üçün onların inteqral əmələgəlmə termodinamiki funksiyaları bu birləşmələrin standart entalpiyası, entropiyası və Gibbs enerjisindən istifadə etməklə aşağıdakı kimi oppoksimasiya olunmuşdur.

$$S_{298}^0 = x_1 S_{298}^0(\text{La}_2\text{O}_2\text{S}) + x_2 \Delta S_{298}^0(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}) - 2R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

$$\Delta S_{298}^0 = x_1 \Delta S_{298}^0(\text{La}_2\text{O}_2\text{S}) + x_2 \Delta S_{298}^0(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}) - R[x_1 \ln f(x_1) + x_2 \ln f(x_2)]$$

$$\Delta G_{298}^0 = x_1 \Delta G_{298}^0(\text{La}_2\text{O}_2\text{S}) + x_2 \Delta G_{298}^0(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}) - 298R[x_1 \ln f(x_1) + x_2 \ln f(x_2)]$$

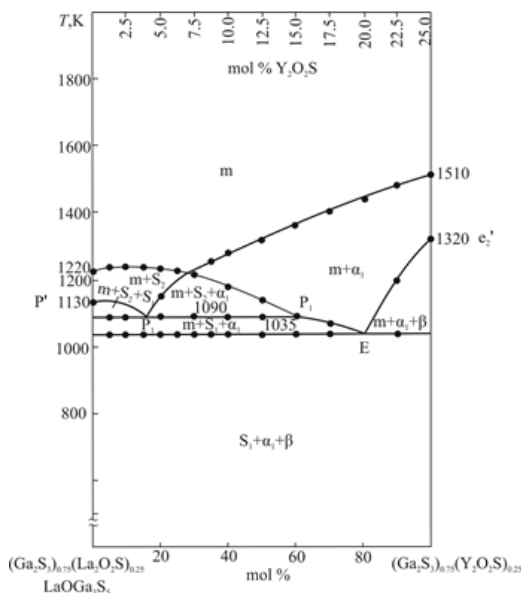
$$\Delta H_{298}^0 = x_1 \Delta H_{298}^0(\text{La}_2\text{O}_2\text{S}) + x_2 \Delta H_{298}^0(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})$$

Bu tənlikdən görünür ki, tədqiq olunan temperatur və qatılıq intervalında bərk məhlulların əmələ gəlmə enerjisi mənfidir. Bu da bərk məhlulların termodinamiki sabitliyinə dəlalət edir.

Bundan başqa professor A.Məmmədovun kvazibinar və üçlü sistemlər üçün təklif etdiyi tənliklərdən bir operator kimi istifadə edərək məhdud DTA nəticələrinə əsasən $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ kvazibinar sisteminin likvidus və solidur əyrilərinin analitik ifadələri hesablanmışdır. (bax IV fəsil).

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyasında üçlü nonvariant nöqtələrin, monovariant əyrilərin, izotermaların və ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədlərinin koordinatlarını müəyyən etmək üçün bir sıra qeyri-kvazibinar kəsiklər tədqiq edilmişdir. Onlardan bir neçəsinin üzərində ətraflı dayanaq.

LaOGa₃S₅ (S₁)-(Ga₂S₃)_{0,75} (Y₂O₂S)_{0,25} kəsiyi La₂O₂S-Ga₂S₃-Y₂O₂S kvaziüçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsiyidir (şək.5). O iki (S₂(LaOGa₂S₂) və α₁(Y₂O₂S)) ilkin kristallaşma sahəsindən keçir. Likvidusun (S₂(LaOGa₂S₂) və α₁(Y₂O₂S)) fazalarının ilkin kristallaşmasını xarakterizə edən budaqları kəsiyin bu sahələri sərhədləndirən P₂ P₁ monovariant əyrisinin kəsdiyi nöqtədə- 28mol % (Ga₂S₃)_{0,75} (Y₂O₂S)_{0,25} (və ya 7mol % (Y₂O₂S)) qatılıqda kəşifir.



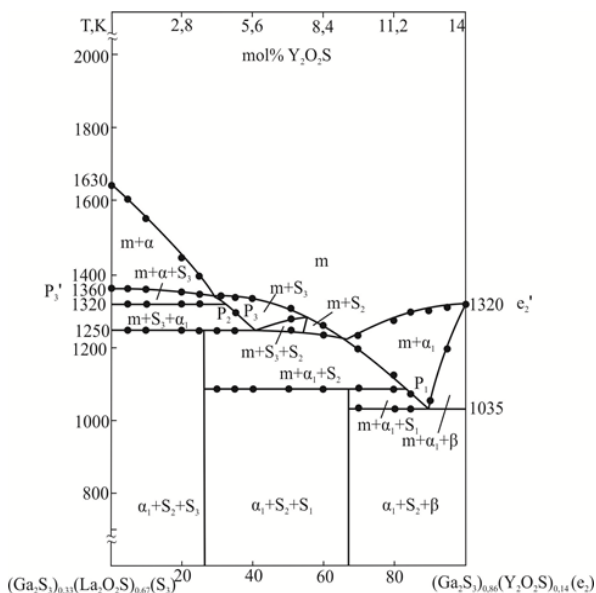
Şəkil 5. LaOGa₃S₅(S₁)-(Ga₂S₃)_{0,75}(Y₂O₂S)_{0,25} kəsiyinin faza diaqramı

Kəsikdə 1320 K-də üç fazalı ikili periterik reaksiya ($p_1 m + S_2 (LaOGa_2S_2) \leftrightarrow S_1 (LaOGa_3S_5)$) ilə başlayan $S_1(LaOGa_3S_5)$ əmələ gəlməsi 1090K izoterması üzrə dörd fazalı peritektik reaksiya ($P_1 m + S_2(LaOGa_2S_2) \leftrightarrow S_1(LaOGa_3S_5) + \alpha_1(Y_2O_2S)$) ilə qurtarır.

Qalan aralıq temperaturalar isə sublikvidusda ikili kristallaşma əyrilərini xarakterizə edir. Halbu ki, bu əyrilər üzrə ikili kristallaşma sahələri ($m+S_2+S_1$; $m+S_2+\alpha_1$, $m+S_1+\alpha_1$ və $m+\alpha_1+\beta$) bir birindən ayrılır.

Kəsikdə tədqiq olunan bütün qatılıq intervalında kristallaşma 1035K temperatara uyğun gələn izoterma üzrə dörd fazalı üçlü evtektik tarazılıqla ($E m \leftrightarrow S_1(\text{LaOGa}_3\text{S}_5) + \alpha_1(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}) + \beta(\text{Ga}_2\text{S}_3)$) başa çatır, subsolidusda üç fazanın qarışığı çökür.

$(\text{LaO})_4 \text{Ga}_2\text{S}_5 (\text{S}_3) - (\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,86} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,14} (e_2)$ alınan eksprement nəticələrinə əsasən qurulan faza diaqramından (şək.6) məlum olur ki, o $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sistemin qeyri-kvazibinar kəsidir. Kəsik dörd ilkin kristallaşma ($\alpha(\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{S}_3(\text{LaO})_4 \text{Ga}_2\text{S}_5$), $\text{S}_2(\text{LaOGaS}_2)$, $\alpha_1(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})$) sahəsindən keçir və üç monovariant əyrini kəsir. Ona görə də kəsiyin likvidusu dörd ilkin kristallaşma budağından ibarətdir ki, onlar da kəsiyin monovariant əyriləri kəsdiyi nöqtədə kəsişirlər.



Şəkil 6. $(\text{LaO})_4 \text{Ga}_2\text{S}_5(\text{S}_3) - (\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,86}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,14} (e_2)$ kəsiyinin faza diaqramı.

Həmin kəsişmə nöqtələrindən qatılıqdan asılı olaraq $\leftrightarrow \alpha(\text{La}_2\text{O}_2\text{S}) + \text{S}_3((\text{LaO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5)$, $\text{S}_3((\text{LaO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5) + \text{S}_2(\text{LaOGaS}_2)$ və $\text{S}_2(\text{LaOGaS}_2) + \alpha_1(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})$ fazalarının ikili kristallaşması başlayır.

Qatılıqdan asılı olaraq kəsikdə kistalaşma prosesi üçlü nonvariant (P_2 P_1 və E) tarazlıqlar üzrə başa çatır.

P_3 üçlü non variant tarazlıq üzrə $(m + \alpha((\text{La}_2\text{O}_2\text{S}) \leftrightarrow \text{S}_3((\text{LaO})_4 \text{Ga}_2\text{S}_5) + \alpha_1(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}))$ 1320K-də baş verən kristallaşma prosesi $\alpha(\text{La}_2\text{O}_2\text{S})$ miqdarı qurtardığı üçün subsolidusa çatmır. Ona görə də kristallaşma 27 mol% $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,86} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,14}$ -ə qədər qatılıq intervalında 1250K-də P_2 üçlü nonvariant tarazlıqda $(m + \text{S}_3 ((\text{LaO})_4 \text{Ga}_2\text{S}_5 \leftrightarrow \text{S}_2(\text{LaOGaS}_2) + \alpha_1(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}))$ başa çatır.

27-67mol% $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,86} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,14}$ qatılıq intervalında isə kristallaşma P_1 nonvariant tarazlığı $(m + \text{S}_2(\text{LaOGa}_3\text{S}_5) \leftrightarrow \alpha_1(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}))$ 1090K izotermo üzrə qurtarır. Sonda 67% $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,86} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,14}$ tərkibli qatılıqdan yuxarı kristallaşma 1035K izoterması üzrə dörd fazalı üçlü evtektik (E $m \leftrightarrow \text{S}_1 (\text{LaOGa}_3\text{S}_5) + \alpha_1(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}) + \beta(\text{Ga}_2\text{S}_3)$) tarazlıqla başa çatır və subsolidusda üç fazanın qarışığı çökür.

Bundan başqa tədqiq olunan **$\text{LaOGaS}_2(\text{S}_2)$ - $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,50} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,50}$** [3,7,14] və **$(\text{La}_2\text{O}_2\text{S})_{0,48} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,52}(\text{e}_3) - (\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,86} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,14} (\text{e}_2)$** [13] qeyri-kvazibinar kəsiklərdə baş verən kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri və müşahidə edilən nonvariant tarazlıqların koordinatları yuxarıda qeyd olunan nəticələrlə tam uzlaşır. Bu da onların doğruluğunu bir daha təsdiq edir.

Politermik kəsiklərin, bu qatılıq müstəvisinə düşməyən bir neçə nümunələrin tədqiqindən alınan nəticələrə və ədəbiyyat materiallarına əsasən $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. (şək.1(a))

Şəkildən görünür ki, likvidus səthinin proyeksiyasında ilkin komponentləri və əmələ gələn yeni birləşmələri xarakterizə edən 6 kristallaşma sahəsi mövcuddur. Ştrixlənmiş daha üç sahə isə ilkin komponentlər əsasında əmələ gələn üçlü $((\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x} (\text{La}_2\text{O}_2\text{S})_{x-y} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_y, (\text{La}_2\text{O}_2\text{S})_{1-x} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{x-y} (\text{Ga}_2\text{S}_3)_y$ və $(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{1-x} (\text{La}_2\text{O}_2\text{S})_{x-y} (\text{Ga}_2\text{S}_3)_y$), məhlulların kristallaşma sahələridir. Qeyd olunan

9(6+3) kristallaşma sahələri bir-birindən 12 monovariant əyrilərlə ayrılmışdır.

Likvidus səthinin proyeksiyasından izotermalar 100K-dən bir interpolyasiya yolu ilə çəkilmişdir. Yüksək temperaturlu sahədə qırıq xətlərlə verilən izotermalar termodinamiki hesablamalarla müəyyən edilmişdir. Monovariant tarazlıq əyriləri uyğun kəsiklərdə ilkin kristallaşma əyrilərinin kəsişmə nöqtələrinə görə qurulmuşdur. Onun istiqaməti isə monovariant tarazlıq nöqtələrinə və qatılıq üçbucağının yan tərəfinə çəkilən monovariant tarazlıq əyrilərinin proyeksiyasına görə ekstropolyasiya edilmişdir.

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyasında 10 nonvariant tarazlıq müşahidə edilmişdir. Onlardan 3 üçfazlı ikili peritektik (p_1, p_2, p_3), 3 üçfazlı ikili evtetik (e_1, e_2, e_3), 3 dördfazlı üçlü peritektik (P_1, P_2, P_3), və biri isə dördfazlı üçlü evtetik (E) tarazlıqları ifadə edir.

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ [5,19,21] və $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ [12,16] kvaziüçlü sistemləri də uyğun politermik kəsiklər üzrə tədqiq edilmiş və likvidus səthlərinin proyeksiyası qurulmuşdur. (şək.1(b.c)). Hər iki proyeksiyalarda 9(6+3) ilkin kristallaşma sahəsi, 12 monovariant əyri və 10 monovariant tarazlıq müşahidə edilmişdir və faza tarazlıqlarının xarakteri $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sistemlərində olduğu kimidir.

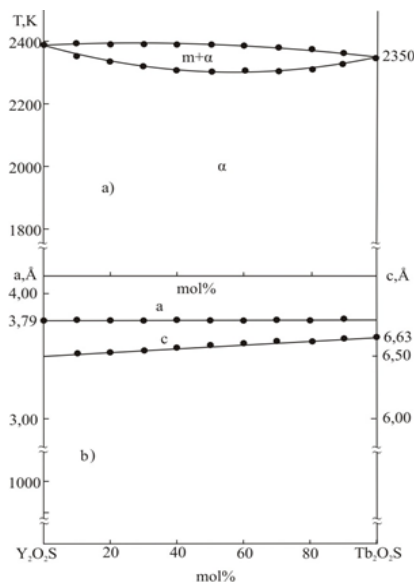
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sistemində [20] kimyəvi qarşılıqlı təsir üç kvazibinar Ga_2S_3 - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, Ga_2S_3 - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ sistemləri və dörd qeyri-kvazibinar Ga_2S_3 - $(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,50}$ ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,50}(\text{b})$, $(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,50}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0,50}(\text{b})$ - $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,80}$ ($\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0,20}$ (e_2), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ - $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,80}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0,20}(e_2)$ və $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ - $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,75}$ ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,25}(\text{a})$ kəsikləri üzrə tədqiq edilmişdir.

Ga_2S_3 - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sistemi [6] birinci kvaziüçlü sistemdə qeyd etmişəm ki, kvazibinardır və faza diaqram evtetik tiptədir. Evtetika nöqtəsinin koordinatları: 14mol% $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, 1320K-dır. 225K-də Ga_2S_3 əsasında 3mol%, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ əsasında 6mol% həll olma sahəsi vardır.

Ga_2S_3 - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ sistemi kvazibinardır, faza diaqram evtetik tiptədir. Evtetika nöqtəsi 20mol % $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ və 1330 K

koordinatda yerləşir. 300 K-də Ga_2S_3 əsasında 6mol%, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ əsasında isə 10mol% həll olma aşkar edilmişdir. Faza diaqramında müşahidə olunan 1260K ikinci komponentin təsirində 1290K-dən enən $\alpha (\text{Ga}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \beta (\text{Ga}_2\text{S}_3)$ faza keçidini ifadə edir.

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ sistemi kvazibinardır və ilkin komponentlər əsasında fasiləsiz bərk məhlul sahəsi mövcuddur ⁽⁶⁾. Bizim apardığımız termodinamiki hesablaşmalarla sistemin likvidus və solidus əyrilərinin həndəsi parametrləri dəqiqləşdirilmiş və geniş qatılıq intervalında elementar qəfəs parametrlərinin qatılığında, asılığ öyrənilmişdir (şək.7).



Şəkil 7. a) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ sisteminin faza diaqramı.

b) Bərk məhlul sahəsində elementar qəfəs sabitlərinin qatılıqdan asılılığı.

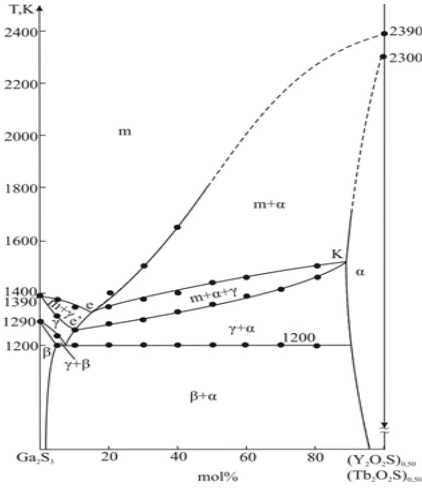
⁶ Markku, L. Department of Chemistry, Helsinki University of Tehnology, otaniemi, SF-02150 Espoo 15, Finland. And Herve Dexpert, Yves Charreire ER 210 and 211 C.N.R.S. 1 Place A., Briand, F-92190 Meudon, France. Binary systems of rare earth oxysulfides /L.Markku, N.Lauri // Materials Research Bulletin, -1979. v.14.№4. - p. 455-461.

Şəkildən aydın olur ki, tərkibdən asılı olaraq “a” parametrinin qiyməti demək olar ki, dəyişmir. “c” parametrinin qiyməti isə cüzi olaraq monoton dəyişir. Bu da $Y_2O_2S - Tb_2O_2S$ sisteminin komponentləri arasında fasiləsiz bərk məhlul olduğunu bir daha təsdiq edir.

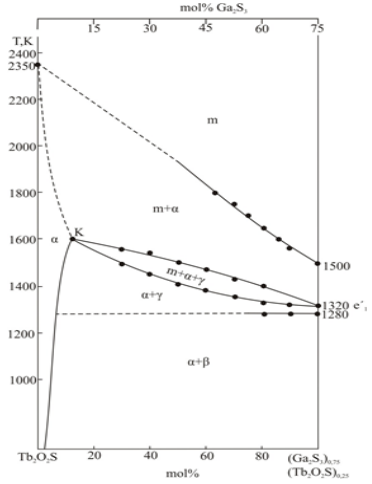
Beləliklə, məlum olur ki, $Y_2O_2S - Ga_2S_3 - Tb_2O_2S$ kvaziüçlü sisteminin iki tərəfi: $Ga_2S_3 - Y_2O_2S$ və $Ga_2S_3 - Tb_2O_2S$ -də hər iki komponentlər əsasında məhdud qatılıqda həllolma olan evtektik sistemdir. $Tb_2O_2S - Y_2O_2S$ sistemində isə komponentlər arasında fasiləsiz bərk məhlul sahəsi müşahidə olunur.

$Y_2O_2S - Ga_2S_3 - Tb_2O_2S$ kvaziüçlü sistemində alınan yeni fazaların (bərk məhlulların) ilkin kristallaşma sahələrinin, izotermaların monovariant əyrilərin koordinatlarını təyin etmək üçün bir sıra qeyri-kvazibinar kəsiklər işlənmişdir. Onlardan bir-birinə kəsən ikisinin faza diaqramı şəkil 8(a,b) $Ga_2S_3 - (Y_2O_2S)_{0.50}(Tb_2O_2S)_{0.50}$ kəsiyinin faza diaqramında Ga_2S_3 ilə zəngin olan sahə (şək. 8(a)) müstəsna olmaqla tədqiq olunan qeyri-kvazibinar kəsiklərin faza diaqramlarının hamısının likvidusu $\alpha[(Y_2O_2S)_{1-x}(Tb_2O_2S)_x]$ bərk məhlulunun ilkin kristallaşmasını əks etdirən bir budaqdan ibarətdir (şək. 8(b)). Ga_2S_3 zəngin olan sahədə $Ga_2S_3 - (Y_2O_2S)_{0.50}(Tb_2O_2S)_{0.50}$ kəsiyi monovariant əyrini kəsdiyi üçün $\gamma(Ga_2S_3)$ ilkin kristallaşma sahəsi likvidusda öz əksini tapmışdır. Ga_2S_3 əsasında $\gamma(Ga_2S_3) \leftrightarrow \beta(Ga_2S_3)$ evtektoid xarakterli faza keçidi 1200K – də bərk fazada baş verir.

$m + \alpha + \gamma$ ikili kristallaşması qeyri – kvazibinar kəsiklərin faza diaqramlarında geniş qatılıq intervalını əhatə edir. Belə ki, proses kl (kl^1) üst əyriləri üzrə başlayır, kl alt əyrilər üzrə başa çatır. Qeyri-kvazibinar kəsiklərin subsolidusunda 300K-də $\alpha + \beta$ qarışığı çökür.



a)



b)

Şəkil 8. $Y_2O_2S-Ga_2S_3-Tb_2O_2S$ kvaziüçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsiklərinin faza diaqramları.

- $Ga_2S_3-(Y_2O_2S)_{0.50}(Tb_2O_2S)_{0.50}(b)$,
- $Y_2O_2S - (Ga_2S_3)_{0.80}(Tb_2O_2S)_{0.20}(e_2)$,

$Y_2O_2S-Ga_2S_3-Tb_2O_2S$ kvaziüçlü sistemlərdə kvazibinar (yan) və qeyri- kvazibinar politermik kəsiklərin tədqiqindən alınan nəticələr əsasən qurulan likvidus səthinin proyeksiyası (şək. 1(d)) göstərir ki, burada kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri nisbətən sadədir. Belə ki, kvaziüçlü sistemin $Ga_2S_3 - Y_2O_2S$ və $Ga_2S_3 - Tb_2O_2S$ tərəfləri hər iki komponent əsasında məhdud qatılıqda həllolma olan kvazibinar evtektik sistemdir. $Y_2O_2S - Tb_2O_2S$ tərəfində fasiləsiz bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir. Deməli $Y_2O_2S - Ga_2S_3 - Tb_2O_2S$ kvaziüçlü sistemində kristallaşma nonvariant üçlü nöqtədə yox, aşağı temperaturlu ikili nonvariant (burada ikili evtektika e_1) nöqtəsində qurtarır.

Likvidus səthinin proyeksiyasında n_1n_2 , e_1e_2 və n_3n_4 monovariant tarazlıq əyrilər: dörd ilkin kristallaşma sahəsini bir-birindən ayırır.

$\alpha[(Y_2O_2S)_{1-x} (Tb_2O_2S)_x]$ ilkin kristallaşma sahəsi (3) böyük sahə tutur. O qatılıq üçbucağının oturacağı tərəfdə n_3n_4 əyrisi boyunca $[(Y_2O_2S)_{1-x}(Tb_2O_2S)_x]_{1-y}(Ga_2S_3)_x$ üçlü bərk məhlulla monovariant tarazlıqdadır.

Qatılıq üçbucağının Ga_2S_3 tərəsi tərəfdə isə $\alpha(Y_2O_2S)_{1-x} (Tb_2O_2S)_x$ sahəsini $\gamma(Ga_2S_3)$ sahəsində e_1e_2 monovariant əyrisi ayırır. $\gamma(Ga_2S_3)$ isə yuxarıda $(Ga_2S_3)_{1-x}(Y_2O_2S)_{x-y}(Tb_2O_2S)_y$ üçlü bərk məhlul ilə n_1n_2 əyrisi üzrə monovariant tarazlıqdadır.

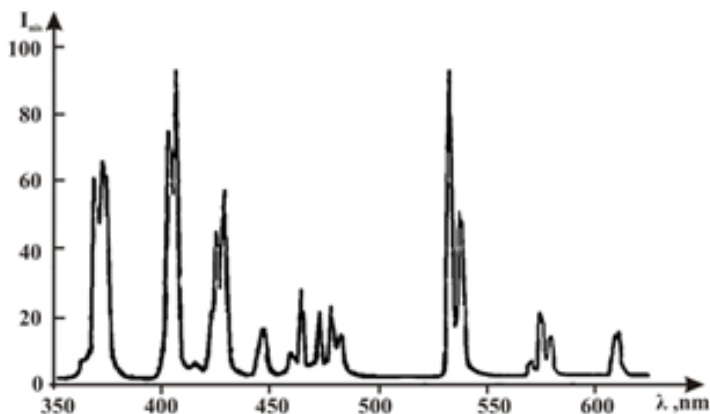
Y_2O_2S - Ga_2S_3 - Tb_2O_2S kvaziüçlü sistemində likvidus səthinin proyeksiyasında izotermalar 100K -dən bir qrafik interpolyasiya yolu ilə çəkilmişdir. Termodinamiki hesablamalarla müəyyənləşdirilən izotermalar isə qırıq xətlə verilmişdir.

Bundan başqa Y_2O_2S - Ga_2S_3 - Tb_2O_2S istisna olmaqla tədqiq olunan La_2O_2S - Ga_2S_3 - Ln'_2O_2S (Ln' -Y, Er) və Y_2O_2S - Ga_2S_3 - Eu_2O_2S kvazüçlü sistemlərində yan tərəf kimi iştirak edən Ga_2S_3 – Ln_2O_2S (Ln - La, Eu) kvazibinar sistemlərində əmələ gələn peritektik birləşmələrlə onların ilkin komponentləri arasında quruluş təhlili aparılmışdır[17,18]. Müəyyən olunmuşdur ki, peritektik birləşmələrin quruluşu ilə onları əmələ gətirən bərk fazaların quruluşu arasında asılılıq üçün təklif olunan kriteriyalar (7) burada da ödənilir. Başqa sözlə Ga_2S_3 - Ln_2O_2S kvazibinar sistemlərində uyğun peritektik reaksiyalarla əmələ gələn $LaOGa_2S_2$, $(LaO)_4Ga_2S_5$, $EuOGa_2S_2$ və $(EuO)_4Ga_2S_5$ ($LaOGa_3S_5$ və $(EuO)_2Ga_4S_7$ -nin quruluşları açılmamışdır) birləşmələrinin quruluşu Ga_2S_3 –ün quruluşundan gələn tetroqanol laylarla Ln_2O_2S -in quruluşundan gələn La_4O - tetraedirlərinin əmələ gətirdiyi layların (fraqmentlərdə ola bilər) növbələşməsindən ibarətdir. Peritektik reaksiya zamanı atomların kollektik cüzi sürüşməsi nəticəsində peritektik birləşmənin quruluşundan onu əmələ gətirən bərk fazanın quruluşu alınır və yaxud əksinə.

Tədqiqat işində tətbiq sahələrini müəyyən etmək üçün $(Ga_2S_3)_{1-x}(Y_2O_2S)_{x-y}(Tb_2O_2S)_y$ və $(Ga_2S_3)_{1-x}(Y_2O_2S)_{x-y} (Eu_2O_2S)_x$

⁷ Мамедов,Х.С. Структурные аспекты перитектических реакций. Препринт №2 /Х.С.Мамедов, И.Б.Бахтияров, –Баку: ИФАН, –1988. –57 с

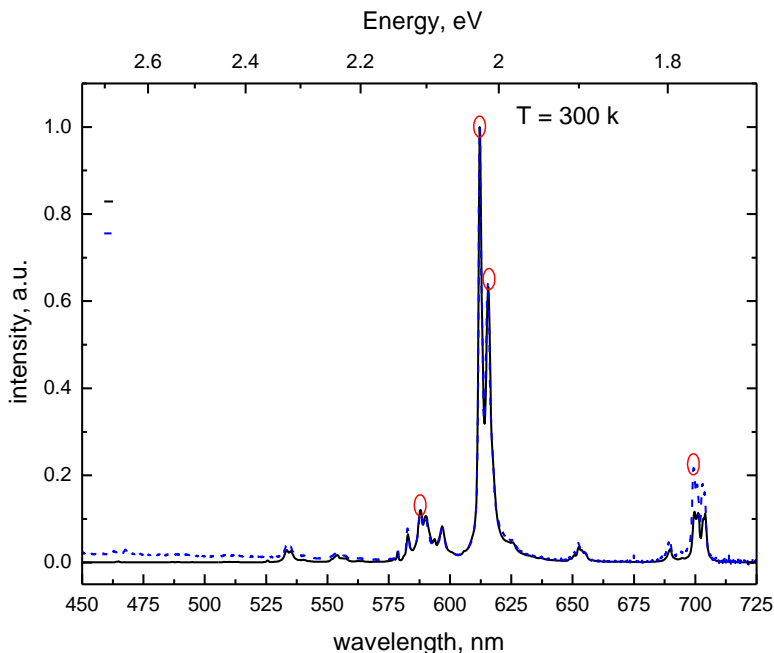
tərkibli bir neçə nümunələrdə katodolüminossensiya xassəsi ölçülmüşdür. Onlardan praktiki cəhətdən daha əhəmiyyətli $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli nümunələrdə 300K-də katodalüminossensiya xassəsinin ölçülməsindən alınan nəticələr disertasiya işində öz əksini tapmışdır. Şəkil 9-da $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ tərkibli bəkr məhlulun 300K temperaturda katodolüminossensiya spektri verilmişdir.



Şəkil. 9. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ tərkibli nümunənin 300K katodolüminossensiya spektri.

Şəkildən görüldüyü kimi 350÷ 620 nm dalğa uzunluq sahəsində bir neçə qrup- $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (385 nm), $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (420 nm), $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (440 nm), $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (462 nm), $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (470 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (500 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (583 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (625 nm), uyğun dar zolaqlı şüalanma müşahidə olunmuşdur. Bu da müvafiq olaraq $^5\text{D}_3$ və $^5\text{D}_4$ səviyyəsindən Tb^{3+} ionununun daxili $^7\text{F}_j$ ştark səviyyəsinə keçidlə əlaqədardır.

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli nümunənin katodalüminossensiya spektrində (şək.3.37) müşahidə olunan ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (535 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (583 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (613 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (655 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (705 nm) dar zolaqlar analoji olaraq Eu^{3+} ionunun daxili keçidlərinə uyğundu.



Şəkil.10. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli nümunənin 300K-də katodalüminisessiya spektri.

Bu nümunələrdə işıqlanmanın termiki işləmə temperaturundan asıllığı göstərir ki, 675K-nə qədər temperatur işıqlanmaya təsir etmir. Termik işləmə 1025K temperaturda aparıldıqda işıqlanma yavaş-yavaş azalır, 1275K temperaturda termik işləmə aparıldıqda isə işıqlanma, ilkin işıqlandırmaya nisbətən 35-% azalır. Aparılan termiki işləmələrdən aydın olur ki, işıqlanma həyəcanlanmanın

növündən və gücündən asılı olduğu kimi, termiki işləmə temperaturundan asılıdır.

Beləliklə, müəyyən olunmuşdur ki, $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90} (\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05} (\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli bərk məhlullar yaşıl və qırmızı rəng verən katodolüminisent material kimi ossilloqraf və televizor ekranlarının, elektron mikroskoplarının və digər elektron şüa cihazlarının hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

Dördüncü fəsilə (22s.) tədqiq olunan kvaziüçlü sistemlərin termodinamiki analizi ümumiləşdirilmişdir. Burada ədəbiyyat materiallarının analizinə-nəzəri və poliemprik termodinamiki hesablamalarla $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln-La, Y, Eu, Er, Tb) tərkibli oksisulfidlərin əmələgəlmə entalpiyası, entropiya və Gibbs enerjisinin qiymətləri müəyyən edilmişdir.[1,2]

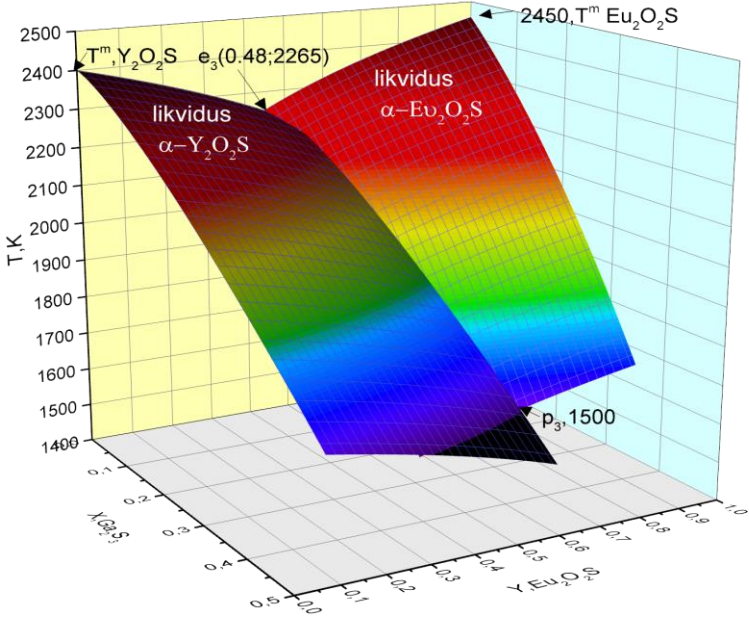
Bir-birindən asılı olmayan üsullarla hesablanmış kəmiyyətlərin ədəbiyyatda verilmiş təcrübi qiymətlərlə uyğunluğu $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ birləşməsinin standart entropiya qiymətlərinin etibarlılığını göstərir.

Sonra $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln-La, Y; Ln'-Eu, Er, Tb) kvaziüçlü sistemlərində likvidus, bərk və maye məhlul sahələrinin termodinamikası araşdırılmışdır.

Bu kvaziüçlü sistemlərinin tədqiq olunan qatılıq müstəvilərinin böyük hissəsi yüksək temperaturu ($T > 1775\text{K}$) sahəyə düşdüyündən faza diaqramlarının və likvidus səthinin proyeksiyalarının etibarlılığını artırmaq üçün alınan yeni fazaların-birləşmələrin, maye və bərk məhlulların termodinamiki parametrlərinin temperatur, qatılıq asılılıqları paralel öyrənilmişdir.

Faza diaqramlarının və likvidus səthinin proyeksiyalarının yüksək ərimə temperaturu sahələrini termodinamiki üsulla hesabladıqdan sonra onların analitik ifadələri alınmışdır və Origin Lab komputer proqramının "Analysis" operatoru ilə $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthi 3D modelləşdirilmişdir.

Şəkil 11 və 12 də Y_2O_2S - Ga_2S_3 - Eu_2O_2S kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin müxtəlif variantlarında 3D modelləri və analitik ifadələri verilmişdir.[9,10,11]



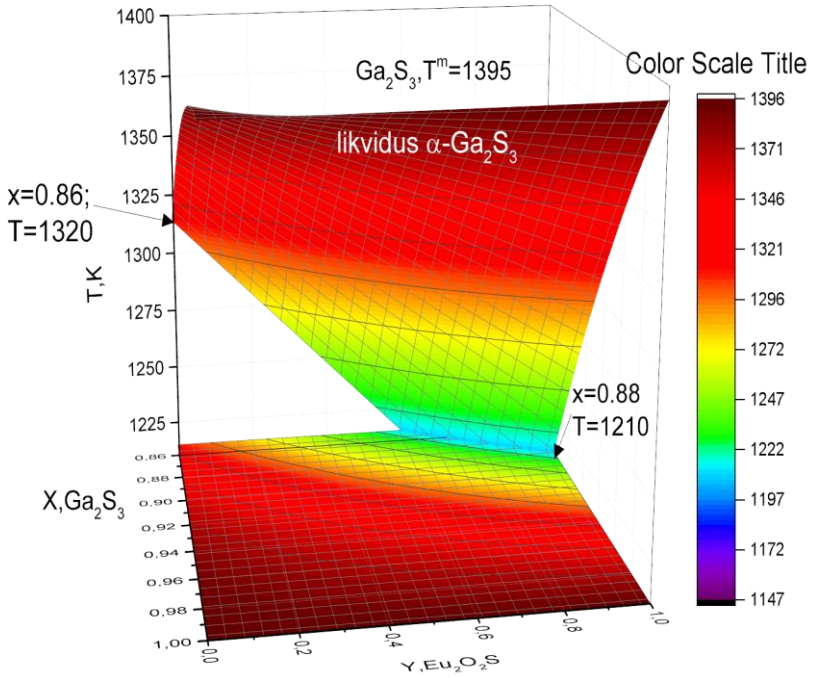
Şəkil 11. $Y_2O_2S(1)$ - $Eu_2O_2S(2)$ - $Ga_2S_3(3)$ sistemində Y_2O_2S və Eu_2O_2S -in likvidus səthlərinin 3D modeli:

$$T(\text{likv. } Y_2O_2S) = (2400 - 1300 * x^{1,3}) * (1 - y)^{0.109};$$

$$X = x_3 = 0 - 0.565; \quad Y = y = x_2 / (x_2 + x_1) = 0 - 0.5$$

$$T(\text{likv. } Eu_2O_2S) = (4528 - 5704.2857 * x - 2071.4286 * (1 - x)^2) * y^{0.11};$$

$$X = x_3 = 0 - 0.35, \quad Y = y = x_2 / (x_2 + x_1) = 0.45 - 1$$



Şəkil 12. $Y_2O_2S(1) - Eu_2O_2S(2) - Ga_2S_3(3)$ sistemində Ga_2S_3 əsasında bərk məhlulların kristallaşma səthiniün 3D modeli və proyeksiyası:

$$X = x_3 = 0.86 \div 1, Y = y = x_2 / (x_2 + x_1) = 0 \div 1. T(\text{likv. } Ga_2S_3) = (-2392 + 7586 * x - 3800 * x^2) * (1 - y) + (263 + 1132,14 * x - 3452,38 * (1 - y)^2) * y$$

Bu analitik modelləşmə istənilən tərkib üçün likvidus temperaturunu və maye fazadan kristallaşma temperaturunu təyin etməyə imkan verir.

ƏSAS NƏTİCƏ

1. Differensial termiki-, rentgenfaza-, mikroquruluş analizləri və mikrobərkliyin, sıxlığın ölçülməsi ilə $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}/_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln-La, Y; Ln'-Eu, Er, Tb) kvaziüçlü sistemləri 9 kvazibinar, 14 qeyri-kvazibinar politermik kəsiklər üzrə faza tarazlığı tədqiq edilmiş, politermik kəsiklərin T-x faza diaqramları və kvaziüçlü sistemlərin likvidus səthinin T-x-y proyeksiyaları qurulmuşdur.

2. Tədqiq olunmuş likvidus səthinin proyeksiyalarında ilkin kristallaşma sahələri, non-, monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir.

- $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln-Y, Er) və $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sistemlərinin hər birində 9 (6+3 üçlü bərk məhlul ilkin kristallaşma sahəsi, 10 nonvariant nöqtə (3 ikili ertektika (e_1-e_3), 3 ikili peritektika (p_1-p_3), 1 üçlü ertektika (E), 3 üçlü peritektika (P_1-P_3)), 12 monovariant əyri vardır;

- $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sisteminin bir tərəfində isə fasiləsiz bərk məhlul əmələ gəlmiş üçün kristallaşma ikili nonvariant tarazlıqda (e_1) başa çatır. Müşahidə olunan üç monovariant əyri ($e_2e_1(1330-1320\text{K})$, n_1n_2 , n_3n_4) dörd (β [$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{x-y}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_y$], $\gamma(\text{Ga}_2\text{S}_3)$, $\alpha[(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_x]$, $\alpha[(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_x]_{1-y}[\text{Ga}_2\text{S}_3]_y$) ilkin kristallaşma sahəsinin sərhədləndirir.

3. $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Ln}-\text{La},\text{Eu})$ sistemlərində əmələ gələn peritektik birləşmələr (LnOGaS_2 və $(\text{LnO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$) fərdi şəkildə ayrılaraq onlarda müstəvilər arası məsafə, intensivlik, hkl və qəfəs sabitləri təyin edilmişdir. Bərk məhlul sahələrində qəfəs sabitlərinin tərkibdən asıllığı öyrənilərək onların Veqard qanunu ilə uzlaşdığı göstərilmişdir.

4. LnOGaS_2 və $(\text{LnO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5(\text{Ln}-\text{La},\text{Eu})$ birləşmələrinin quruluşları $\beta(\text{Ga}_2\text{S}_3)$ quruluşunda "a" oxuna perpendikulyar kəsilişdən əmələ gələn $(\text{Ga}_4\text{S}_8)^{4+}$ tərkibli tetraqonal laylarla $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ quruluşundan gələn Ln_4O tetraedrlərinin əmələ gətirdiyi layların - $(\text{Ln}_4\text{O}_4)^{4+}$ növbələşməsindən ibarətdir. Quruluşunda $(\text{Me}_4\text{S}_8)^{4+}$ tipli laylar olan vyurtsit tipli başqa birləşmələr də $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ilə bu tip birləşmələr əmələ gətirməsi nəzəri cəhətdən mümkündür.

5. Bir-birindən asılı olmayan üsullarla aparılan nəzəri termodinamiki hesablamaların təcrübi nəticələrə uyğunluğu $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Ln-La, Y, Eu, Er, Tb})$ birləşmələrinin standart entropiya qiymətlərinin doğruluğunu təsdiq edir. Gibbs enerjisinin $(\delta\Delta G^0/\delta x)pT < 0$ və $(\delta^2\Delta G^0/\delta x^2)pT > 0$ şərtlərinin analitik ifadələri üçün $0,88 \geq x \geq 1$ qatılıq intervalında $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S})_x$ bərk məhlullarının termodinamiki stabilliyini göstərir.

Lantanoidlərin oksisulfidlərinin əmələgəlmə termodinamiki funksiyaları onların $1200 \div 2450\text{K}$ intervalında likvidus temperaturalarını hesablamaq üçün istifadə olunmuşdur. Faza diaqramlarının yüksək ərimə temperaturu sahələri termodinamiki üsulla hesablandıqdan sonra Origin Lab kompüter proqramının “Analysis” operatoru vasitəsi ilə 3D modelləşdirilmişdir.

6. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli şüşələrin 300K temperaturda katodalüminossensiya spektrlərində uyğun olaraq $350 \square 620$ və $535 \square 705$ nm – dalğa uzunluğunda bir neçə qrup dar zolaqlı işıqlanma müşahidə olunmuşdur. Bu zolaqlar $^5\text{D}_i$ səviyyəsindən $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_3$ və $^5\text{D}_4)$ və $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0$ və $^5\text{D}_1)$ ionlarının $^4\text{F}_j$ ştark səviyyəsinə keçidlə əlaqədardır. Nümunələrdə işıqlanma termiki işləmə temperaturundan asılıdır. $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.93}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}(\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S})_{0.02}$ və $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0.05}$ tərkibli nümunə yaşıl və qırmızı rəng verən katodalüminessent material kimi ossilloqraf və televizor ekranlarının, elektron mikroskoplarının və digər elektron şüa cihazlarının hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə nəşr olunmuşdur:

1. Мамедов, А.Н. Расчетные методы определения стандартных термодинамических функций соединений /А.Н.Мамедов, З.Б.Багиров, В.С.Мамедов [и др.]. //Kimya Problemləri Jurnalı, –2005. №.1.–s.93-96.

2. Мəммədov, А.Н. Lantanoid kationları və xalkogenid anionlarının standart entropiya inkrementləri. /А.Н.Мəммədov, V.S.Мəммədov, Z.В.Бағиров //Kimya Problemləri Jurnalı, – 2005.№2,– s.102-105.

3. Мəммədov, V.S. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ Üçlü sistemində $\text{LaOGaS}_2-(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.50}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0.50}$ Politermik kəsiyin tədqiqi. /V.S.Мəммədov, İ.В.Бəхтиярлы, А.Н.Мəммədov //Kimya Problemləri, – 2007.№4.– s.691-694.

4. Мəммədov, V.S., Бəхтиярлы, İ.В.. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sistemində faza tarazlığı. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü Н.Х.Əфəндиєєvin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialı, Bakı: –2007. – s.67.

5. Бахтиярлы,И.Б., Мамедов, В.С., Асадлы, Л.Ш., Мирзоева, А.А., Алиева, С.Н./ Физико-химические свойства стекла в системе $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{La}_2\text{S}_3)_x(\text{Er}_2\text{S}_3)_{x-y}$ // Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri. Bakı, –2008.

6. Бахтиярлы, И.Б. Взаимодействие в системе $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. /И.Б.Бахтиярлы, В.С.Мамедов, А.Н. Мамедов //Неорганическая химия, –2009. № 9. –с.1550-1552.

7. Мəммədov, V.S., Əsədli, L.Ş., Kərimli, O.Ş., Бəхтиярлы, İ.В.. $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3$ ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, La_2O_3) sistemlərində şüşələrin spektiral analizi. Bakı Dövlət Unversitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respubilka Elmi Konfransının Materialları: – Bakı 22-23 may 2009. – s.87-88.

8. Бəхтиярлы,İ.В., Мəммədov, V.S., Мəммədov, F.M., Neymətova, A.V., İsmayılova, E.N..Oksisulfid lüminoforlarda

lantanoid ionları aktivator kimi. Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. Bakı: –2013. –I cild, –s.168-170.

9. Мамедов, А.Н. 3d моделирование поверхности кристаллизации Y_2O_2S в квазитройной системе Y_2O_2S - Eu_2O_2S - Ga_2S_3 /А.Н.Мамедов,И.Б.Бахтиярлы, В.С.Мамедов [и др.]. //Azərbaycan Kimya Jurnalı,– 2014. №2.– s.38-40.

10. Məmmədov, V.S. PbS - Sb_2S_3 - SnS kvaziüçlü sistemində əmələgələn birləşmələrin/ V.S.Məmmədov, İ.B. Bəxtiyarlı, Ş.H.Məmmədov // Azərbaycan kimya jurnalı,–2014. № 2, –s.46-48.

11. Mamedov, A.N., Bakhtiyarli, I.B., Mammadov, V.S. /3D modeling of crystallization surface compound in pseudoternary system // The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical) Baku, –2014, –p.446-447.

12. Məmmədov, V.S. $(Y_2O_2S)_{0.92} (Eu_2O_2S)_{0.08}$ tərkibli bərk məhlulda lüminessensiya. Akademik Elm Həftəliyi-2015 Beynəlxalq Multidissiplinar Form. Azərbaycan. Bakı: –2015. –s.81-82.

13. Мамедов, А.Н., Бахтиярлы, И.Б., Асадов, М.М., Мамедов, В.С., Гулиева, С.А., Алиева, С.Н. Характер химического взаимодействия и термодинамический анализ системы Ga_2S_3 - Eu_2O_2S - Y_2O_2S .. Полифункциональные химические материалы и технологии Материалы Международной научной конференции. Томск: – 21 – 22 мая 2015.– с.148-151.

14. Məmmədov, V.S., Bəxtiyarlı, İ.B., Məmmədov, A.N./ La_2O_2S - Ga_2S_3 - Y_2O_2S sistemində $(La_2O_2S)_{0.48} (Y_2O_2S)_{0.52} (Ga_2S_3)_{0.86} (Y_2O_2S)_{0.14}$ kəsiyinin tədqiqi // Akademik Toğrul Şahtaxtinskini 90 illik yubleyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. Bakı: –2015. –s.100.

15. Бахтиярлы, И.Б., Мамедов, А.Н., Мамедов, В.С.. Диаграмма состояния и термодинамические функции образования твердых растворов системы La_2O_2S - Y_2O_2S /XI

Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Тезисы Конференции. – 27 июня–1 июля. Воронеж:– 2016. –с.66-67.

16. Мамедов, В.С., Бахтиярлы, И.Б./ Разрез $-(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})_{0,25}-(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,75}-(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})_{0,25}$ // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Kimya Elmləri Bölməsi.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu 80 illik Konfrans Materialları.Bakı: – 2016.–s.68-69.

17. Мамедов, В.С. Стандартные термодинамические функции образования соединений $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ и их твердых растворов. /В.С.Мамедов, А.Н.Мамедов, И.Б.Бахтиярлы [и др.]. //ADNSU.Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərin Xəbərləri. (İSSN 1609-1620) Bakı: –2018. №6. (116). cild.20.–s.51-58

18. Мəммədov, V.S. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sisteminin də faza tarazlığı. /V.S.Məmmədov //AMEA Gəncə Bölməsinin Xəbərlər məcmüəsi,–2019. №3.(77).–с.132-138.

19. Мəммədov,V.S., Bəxtiyarlı, İ.B., Kurbanova, R.C., Məmmədova, F.M., Muxtarova, Z.M. / $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant,magistr və gənc tədqiqatçıların”Kimyanın Aktual Problemləri” XIII Beynəlxalq Elmi Konfransının Materilları. 15-16 may.Bakı, –2019, – s.192-193.

20. Мамедов, В.С. Бахтиярлы, И.Б., Мухтарова, З.М. / Поверхность ликвидуса квазитройной системы $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т.Т. 2а: тез. докл.ISBN - 978-5-6043248-4-4 Т. 2а. Химия и технология материалов – Санкт-Петербург, – 2019, – 293 с.

21. Mammadov, V.S. Structural - chemical aspects of new phases formation in the $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln-La, Nd) system //V.S.Mammadov. //Chemical Problems,–2019 no. 2 (17) .–p.246-252. ISSN 2221-8688.

Dissertasiyanın müdafiəsi “18” “noyabr” “2021” il tarixində saat “13⁰⁰”-da AMEA-nın akademik 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 AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat “16” “oktyabr” “2021” il tarixdə zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 15.10.2021
Kağızın formatı: A5
Həcm: 35561
Tiraj: 100 nüsxə