

PACS:64.60.-i

CuTlSe BİRLƏŞMƏSİNİN KRİSTAL QURULUŞU VƏ DİFERENSİAL TERMİK ANALİZİ

R.S.MƏDƏTOV*, Q.B.BƏYLƏROV**, R.M.MƏMIŞOVA*, M.N.MIRZƏYEV*,
Ü.F.FƏRƏCOVA***

*AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu**
AZ 1143, Bakı şəh., B.Vahabzadə, 9
*Gəncə Dövlət Universiteti***
AZ 2001, Gəncə şəh., H.Əliyev prospekti, 425
*Milli Aviasiya Akademiyası****
AZ1045, Bakı şəh., Mərdəkan pr., 30
rexsane@yandex.ru

Daxil olub: 17.07.2020
Çapa verilib: 28.09.2020

Açar sözlər: rentgen-faza analizi, diferensial termik analizi, istilik seli, aktivləşmə enerjisi

REFERAT

Bricmen-Stokbarqer üsulu ilə alınmış CuTlSe birləşməsinin rentgen-faza analizi(RFA) və differensial-termik analizləri (DTA) tədqiq edilmişdir. Tədqiqat nəticəsində CuTlSe birləşməsinin temperaturdan asılı olaraq enerji udulmalarının və kütlə itkilərinin qiymətləri hesablanmış və onların dəyişmə mexanizmləri verilmişdir.

GİRİŞ

Müasir materialşünaslığın mühüm məsələlərindən biri də inkişafda olan yeni-yeni elmi-texniki sahələrin yaranması ilə bağlı qarşıya çıxan tələblərə uyğun sintetik materialların alınması və onların tədqiq edilməsidir. Bu mənada xüsusi əhəmiyyət kəsb edən məsələlərdən biri də, alınan nümunələrin ətraflı rentgen-quruluş və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini təyin etmək üçün tədqiqatların aparılması, alınmış nəticələr əsasında onların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsidir. Üçqat və daha mürəkkəb qələvi birləşməli mis xalkogenidlər, qələvi-torpaq metallar və tallium metaldan yarımkeçiriciyə nisbətə yeni funksional materialların hazırlanması üçün daha yüksək fiziki xassələrə malik olduğundan uzun müddətdir əhəmiyyətli dərəcədə maraq kəsb edir[1,2]. Birləşmə arasında əlaqənin, bu fazaların kristal strukturu və fiziki xassələrinin tədqiqi onlar əsasında yüksək göstəriciyə malik materialların işlənilməsi üçün yeni yolların açılması praktiki baxımdan əhəmiyyət kəsb etdirir.

Cu-S(Se) sistemlərində əmələgələn stexiometrik və qeyri stexiometrik birləşmələri tətbiq

yönümlü xüsusiyyətlərinə görə uzun illərdir ki, əsas tədqiq edilən obyektlərdəndir. Bu maraq isə onlarda təzahür edən fiziki-kimyəvi xassələrlə bağlıdır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən sinif birləşmələr kristal quruluşu və quruluş faza keçidləri baxımından da maraqlı obyektlər sayılırlar. Elmi ədəbiyyatda üçqat birləşmələr (CuTlS və CuTlSe) haqqında məlumatlar vardır. Lakin, unikal əlverişli məlumatlar əsasən elementar qəfəs parametrləri haqqındadır [1-4]. Cu-Tl-X (x=S, Se) sistemləri ümumi $TlCu_{2n}X_{n+1}$ (x=S, Se) formulalı birləşmələr qrupuna daxildir [5]. Strukturlar sıxılmış tək Tl-müstəvilər arasında $n(CuX_4)$ tetraedrin yığıma qatları ilə təsvir oluna bilər. Onların hamısı vahid hüceyrəyə oxşar a parametriylə tetraqonalı, lakin c n-dən asılıdır. Ədəbiyyat araşdırmalarından məlumdur ki, mis xalkogenidləri çox aşağı temperaturlarda ifrat keçirici, aralıq temperaturlarda yarımkeçirici, metal keçiriciliyi, yuxarı temperaturlarda ($T>350K$) isə ion keçiriciliyinə malikdirlər [6-8].

Göstərilən sistem birləşmələrinin digər maraqlı xüsusiyyətlərindən biri də onlarda temperaturdan asılı olaraq baş verən bir neçə quruluş faza keçidlərinin olmasıdır. Deyilənləri nəzərə alaraq,

işdə CuTlSe tərkibli kristalların rentgenfaza analizinin nəticələri və temperaturdan asılı olaraq, nümunədə baş verən quruluş dəyişiklikləri haqqında məlumat verilib.

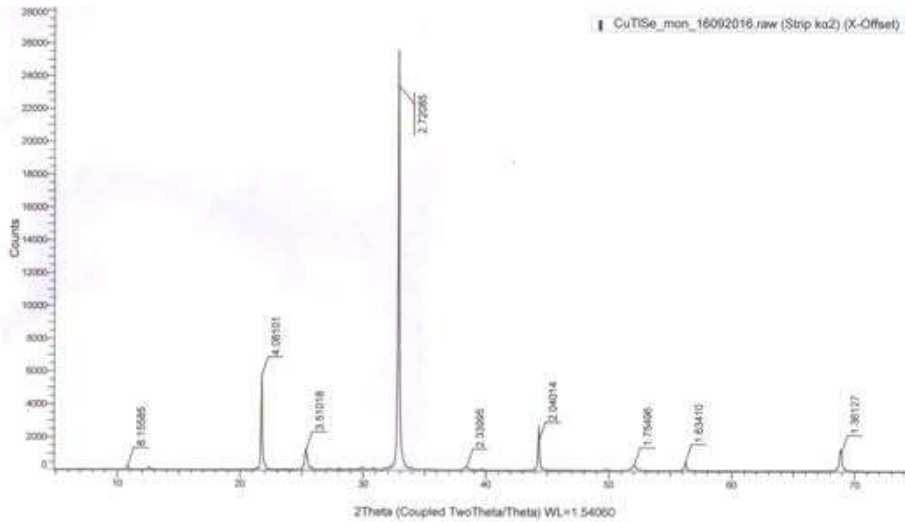
EKSPERİMENTİN METODİKASI

Alınmış nümunələrin kristal quruluşları rentgen difraksiyası metodu ilə öyrənilmişdir. Tədqiq edilən CuTlSe birləşməsi temperaturun yüksək gradientində Bragg-Stokbarger üsulu ilə böyüdülmüş və orta ölçüsü $12.2 \times 3.7 \times 1.7$ mm tərtibində olmuşdur. Əvvəlcə polikristal nümunələr 800K-də 5 saat ərzində evakuasiya edilmiş silisium ampulalarında yüksək təmizlik dərəcəsində tərkibdən birbaşa əridilərək sintez edilmişdir (Tl, 99,99%; Cu, 99,999%; S, 99,99%; Se, 99,999%). Sintezin əvvəlində yüksək temperaturlarda elementar kükürd və selenin yüksək buxar təzyiqi səbəbindən hər hansı bir partlamanın olma ehtimalının qarşısını almaq üçün sobanın temperaturu yavaş-yavaş artırılır. Homogenizasiyanın tamamlanması üçün ərimələr sobanı yelləməklə sintez temperaturunda qarışdırılır və daha sonra soba ilə

soyudulur. Bundan sonra nümunələr, 10^{-4} çox vakuum yaradılmış konusvari-alt kvars ampulada yerləşdirilmişdir.

Tədqiqat işləri ən müasir Alman texnologiyası ilə hazırlanmış D2 tipli ovuntu difraktometrində aparılmışdır. Bunun üçün sintez olunmuş nümunələrdən dənələrinin ölçüsü mümkün qədər çox kiçik olan dispers ovuntu hazırlanmışdır. Həmin hazırlanmış ovuntu difraktometrin qaniometrində yerləşdirilmiş və $10 < 2\theta < 80$ difraksiya bucağı aralığında nümunənin rentgen-difraksiya spektri çəkilmişdir (Şəkil 1).

Diferensial termik analizi (DTA) Perkin Elmer, Simultane Termal Analizator, STA 6000 cihazlarından istifadə edilərək həyata keçirilmişdir. İstilik proseslərində nümunədə temperaturun kinetik proseslərə təsiri eksperimental termik analizlə tədqiq edilmişdir. Termik analizdə, nümunə 5K/min istilik dərəcəsində və 20ml/dəq Ar qaz axını dərəcəsində 300K-dən 670K-ə qədər qızdırılmışdır. Nümunəni 13 dəqiqə qızdırdıqdan sonra PolyScience analizator soyuducu sistemində soyudulmuşdu [9,10].



Şəkil 1

CuTlSe birləşməsinin rentgen-difraksiya mənzərəsi.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

CuTlSe birləşməsi üçün çəkilmiş rentgen-difraksiya spektrləri əsasında atom müstəviləri arasındakı məsafə (d), alınan spektrlərin intensivlikləri, nümunənin aid olduğu sinqoniya, qəfəsin həc-

mi, sıxlığı, qəfəs sabitləri və fəza qrupu təyin edilmişdir (Şəkil 1). Qəfəs parametrləri isə kristalloqrafiyanın kvadratik formulaları əsasında hesablanmışdır [11]. Alınan hesablamaların nəticələri Cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Aparılan eksperimental hesablamalar rentgen quruluş analizinin ən vacib $n\lambda=2d\sin\theta$ formulası əsasında aparılmışdır. Tədqiqat nəticələrinə görə CuTlSe birləşməsi tetraqonal sinqoniyada kristallaşır və onun qəfəs sabitləri $a=4.08\text{Å}$, $c=8.16\text{Å}$, $d=7.91\text{q/sm}^{-3}$, fəza qrupu $P4/nmm$, -dir.

Cədvəl 1

CuTlSe nümunəsinin rentgen-difraksiya spektri əsasında təyin olunmuş qəfəs parametrləri.

No	2θ	D	Hkl	I/I ₀	α, Å	V
1	10°54'	4,07	001	0,1	4,07	67,4
2	22°36'	2,035	002	3	4,071	67,46
3	26°12'	1,51	220	0,5	4,0711	67,47
4	33°12'	1,35	003	12	4,0712	67,47
5	44°54'	1,01	004	2	4,0713	67,48
6	56°42'	0,81	005	0,5	4,0713	67,48
7	69°12'	0,67	006	1	4,0714	67,49

Şəkil 2-də CuTlSe birləşməsi üçün temperaturun xətti artma sürəti (göy xətt), kütlənin dəyişmə kinetikasi (TG-yaşıl xətt), refrens material ilə nümunə arasında yaranan temperatur qradienti Delta T (pink rəng) və DSC istilik selinin (sarı xətt) temperaturdan asılıqları verilmişdir.

CuTlSe birləşməsi üçün kütlə kinetikasının dəyişmə dinamikası beş hissədən ibarətdir.

- ❖ $30\leq T\leq 134^\circ\text{C}$ sabit oblast;

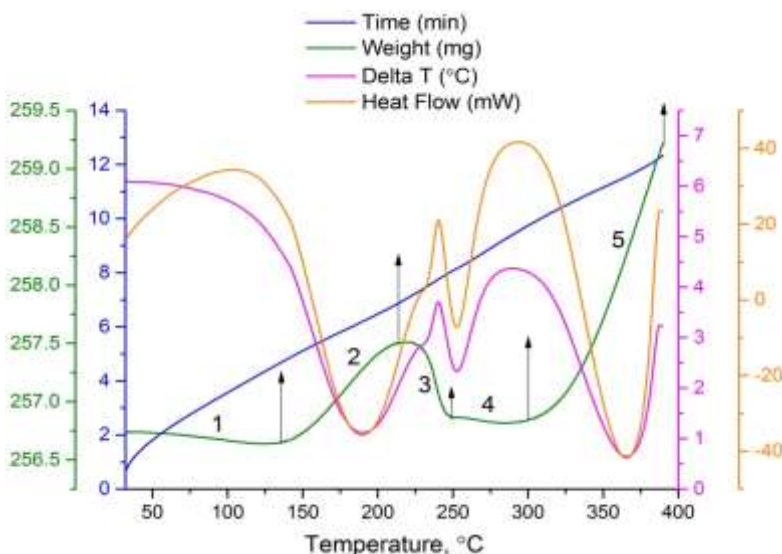
- ❖ $134\leq T\leq 214^\circ\text{C}$ xətti artan hissə (zəyif oksidləşmə reaksiyası);
- ❖ $214\leq T\leq 250^\circ\text{C}$ parçalanma oblastı;
- ❖ $250\leq T\leq 300^\circ\text{C}$ sabit oblast;
- ❖ $300\leq T\leq 390^\circ\text{C}$ sürətli oksidləşmə fazası.

Birinci temperatur oblastında $30\leq T\leq 107^\circ\text{C}$ intervalında kütlə kinetikasi və temperatur qradienti sabit, istilik selinin udulması 30mW dan 34mW -a qədər artmışdır.

İkinci temperatur oblastında $134\leq T\leq 214^\circ\text{C}$ kütlə kinetikasında artan hissə CuTlSe birləşməsində eyni mexanizi üzrə aktiv mərkəzlərin oksigen atomu ilə rəbitəyə daxil olaraq oksidləşmə reaksiyasının baş verməsidir. Oksidləşmə reaksiyasının sürəti 0.45mg/min və həmin hissədə oksidləşmiş oksigen atomlarının sayı $2.73\cdot 10^{23}$ bərabərdir. Oksidləşmə reaksiyası temperatur qradienti və DSC spektrində dərin effektlə müşahidə olunur ki, bu prosesin aktivləşmə enerjisi 0.022kJ/mol və həmin sahənin enerjisi 5140mJ bərabərdir.

Üçüncü temperatur oblastı $214\leq T\leq 250^\circ\text{C}$ intervalında parçalanma xarakterli endoeffektin mərkəzi 240°C olmaqla kütlə itkisi 0.86mg bərabərdir ki, SeO_2 şəkilində ayrılması ehtimal oluna bilər.

Dördüncü temperatur oblastında $250\leq T\leq 300^\circ\text{C}$ intervalında kütlə kinetikasi və temperatur qradienti sabit, istilik selinin udulması 6mW -dan 41mW -a qədər artmışdır.



Şəkil 2

CuTlSe birləşməsinin xətti artma sürəti, kütlənin dəyişmə kinetikasi, temperatur qradienti və differensial skanedici kalorimetriya (DSC) istilik selinin temperaturdan asılıqları

Beşinci $300 \leq T \leq 390^\circ\text{C}$ intervalında sürətli fazada gedən oksidləşmə reaksiyasıdır. TG spekt-rində oksidləşmə nəticəsində kütlə 2.4mg artaraq və temperatur qradientində və DSC spektrində geniş yayılmış effekt yaranmışdır. Bu prosesin aktivləşmə enerjisi 0.14kJ/mol və həmin sahənin enerjisi 7186 mJ bərabərdir.

Beləliklə, işdə $30-400^\circ\text{C}$ temperatur inter-vallında, CuTlSe birləşməsinin diferensial termik analizlərinə baxılmışdır. Enerji udulmalarının və kütlə itkilərinin qiymətləri hesablanmış və onların dəyişmə mexanizmləri verilmişdir.

1. Yu.Ya.Gurevich, Yu.I.Kharkats. *Superionnye provodniki (Superionic Conductors)*, Moscow, (1992) 288.
2. A.K.Ivanov Shits, I.V.Murin. *Ionika Tverdogo Tela (Solid State Ionics)*, Saint Petersburg: SPbGU, **1** (2000) 616 -620.
3. Z.Aliev, Yu.M.Koroteev, T.Breczewski, N.B.Babanly, IR.Amiraslanov, APolitano, GMadariaga, M.B.Babanly, E.V.Chulkov. *Insight on a novel layered semiconductors: CuTlS and CuTlSe*, *Journal of Solid State Chemistry*, **242** (2016) 1-7.
4. N. B.Babanly, Z.S.Aliev, Yu.A.Yusibov, M.B.Babanly. *A Thermodynamic Study of Cu-Tl-S System by EMF Method with Cu₄RbCl₃I₂ Solid Electrolyte*, *Russian Journal of Electrochemistry*, **46** (2010) 354-358.
5. M.B.Babanly, Li Tai Un, A.A.Kuliev, *Sistema Cu-Tl-S (Cu-Tl-S System)*, *Zh. Neorg. Khim.*, **32** (1986) 1837-1841.
6. B.B.Scholtens, W.V.Gool. *Solid Electrolytes*, New York, San Francisco, London: Acad. Press, (1978) 451.
7. Ж.Флао, П.Ларуэль, Р.Олитро. *Халькогениды, образованные трехвалентными редкоземельными элементами с d-элементами*, *Журнал все-союзного химического общества им. Д.И.Менделеева*, **26** (1981) 64-72.
8. Z.Vucic, O.Milat, V.Horvatic, Z.Ogorelec. *Composition induced phase-transition in cuprous selenide*, *Phys. Rev.*, **24** (1981) 5398-5401.
9. M.N.Mirzayev, R.N.Mehdiyeva, R.G.Garibov, N.A.Ismayilova, S.H.Jabarov. *Influence of gamma irradiation on the surface morphology, XRD and thermophysical properties of silicide hexaboride*, *Modern Physica Letters B*, **32** (2018) 1850151.
10. M.N.Mirzayev, S.H.Jabarov, E.B.Asgerov, R.N.Mehdiyeva, T.T.Thabethe, S.Biira, N.V.Tiep. *Crystal structure changes and weight kinetics of silicon-hexaboride under gamma irradiation dose*, *Results in Physics*, **10** (2018) 541-545
11. М.А.Порай-Кошиц, *Практический курс рентген-структурного анализа*. М.: Металлургия, (1977) 248.

CRYSTAL STRUCTURE AND DIFFERENTIAL-THERMAL ANALYSIS OF CuTlS COMPOUND

R.M.MADATOV, G.B.BAYLAROV, R.M.MAMISHOVA, M.N.MIRZOEV, U.F.FARJOVA

X-ray phase analysis (XRD) and differential thermal analysis (DTA) of CuTlSe compound obtained by the Bridgman-Stockbarger method have been investigated. As a result of the study, the estimates of energy absorption and mass loss of CuTlSe compound have been estimated depending on temperature and the mechanisms of their change have been given.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЯ CuTlSe

Р.М. МАДАТОВ, Г.Б. БАЙЛАРОВ, Р.М.МАМИШОВА, М.Н.МИРЗОЕВ, У.Ф. ФАРАДЖОВА

Исследованы рентгенофазовый анализ (РФА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) соединения CuTlSe, полученного методом Бриджмена-Стокбаргера. В результате исследования были оценены энергии поглощения и потери массы соединения CuTlSe в зависимости от температуры, приведены механизмы их изменения.