

V. İ. NƏSİROV, f. r. e. d.; G. B. İBRAHİMOV, f. r. e. d.;
A. G. RZAYEVA, fizika ü. f. d.

Heydər Əliyev adına AAHM, AMEA-nın Fizika İnstitutu,
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

Cu_{1,975}Ni_{0,025}S MONOKRİSTALINDA POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏRƏ RADİASİYANIN TƏSİRİ

Məqalədə Cu_{1,975}Ni_{0,025}S birləşməsinin monokristalının sinmezi, onun yüksək temperatur rentgendifraksiya və DTA üsulları ilə tədqiqi və alınmış nəticələr təqdim olunmuşdur.

Müxtəlif materialların quruluş sabitliyinin xarici təsirlərdən asılı olaraq öyrənilməsi müasir kristallar fizikasının mühüm problemlərindəndir. Xarici təsirlərə temperatur, təzyiq, radiasiya, elektromaqnit sahəsi və s. aiddir.

Sabit təzyiqdə temperaturun təsirlə baş verən quruluş çevrilmələrinin mexanizminin araşdırılması və bu maddələrin radiasiyaya davamlılıq həddinin müəyyən edilməsi həm elmi və həm də təcrübə baxımdan çox əhəmiyyətlidir. Yarımkəçirici materialların məişət və texnikada tətbiqinin gündən-günə genişlənməsi, onların bu istiqamətdə tədqiqatlarının aparılmasının əhəmiyyətini daha da artırır. Bu baxımdan, təqdim olunan iş Cu_{1,975}Ni_{0,025}S kristalında polimorf çevrilmələr və onlara radiasiyanın təsirinə həsr olunmuşdur.

Hər şeydən əvvəl qeyd edək ki, Cu-S sisteminin hal diaqramına görə müxtəlif qarşılıqlı kimyəvi təsir prosesləri nəticəsində bu sistemin müxtəlif birləşmələrində çoxsaylı fazalar və mürəkkəb kristal quruluşları reallaşdırıla bilər [1]. Kristal quruluşunun mürəkkəbliyi ilk növbədə bu fazalarda baş verən polimorf çevrilmələr, mis atomlarının öz valent halını asanlıqla dəyişə bilməsi və yüksək miqrasiya qabiliyyətinə malik olmaları ilə əlaqədardır.

Quruluş çevrilmələri nəticəsində bu birləşmələrin əsas fiziki-kimyəvi xassələri dəyişir. Cu₂S kristalında mis atomlarının müxtəlif nisbətlərdə metal atomları ilə əvəz olunması yüksək temperatur effektivliyinə malik materiallar almağa imkan verir. Bu metallar arasında yüksək ərimə temperaturuna və kiçik qadağan olunmuş zonaya malik Ni atomları xüsusi yer tutur. Belə birləşmədə quruluş-faza çevrilmələrinin tədqiqi bir daha qeyd edək ki, böyük elmi-texniki əhəmiyyətə malikdir. Onu da qeyd edək ki, təqdim olunan iş Cu₂S kristalında Cu atomlarının Ni atomları ilə qismən əvəz olunmasının və radiasiyanın polimorf çevrilmələrin mexanizminə və xarakterinə təsirinin araşdırmaq üçün planlaşdırılmış tədqiqat işlərinin davamıdır [2-4].

Tədqiq olunan nümunəni sintez etmək üçün stexiometrik tərkibdə götürülmüş ilkin elementlər, daxili 0,133 Pa təzyiq kimi havasızlaşdırılmış kvarts ampulaya yerləşdirilmiş və proses 800-1150°C temperatur intervalında aparılmışdır. Sintez zamanı aşağıdakı təmizlikli - Cu-99.998, Ni-99.996 və OCH növü kükürd elementləri götürülmüşdür. [5]-də verilən üsulla Cu_{1,975}Ni_{0,025}S monokristalları əldə olunmuşdur. Alınan kristaldan 1x4x6 mm (üç ölçülü) müstəvi lövhə şəkilli nümunələr alınmış və iki mərhələdə tədqiqatlar aparılmışdır.

Birinci mərhələdə rentgenoqrafik üsulla alınan nümunədə polimorf çevrilmə temperaturu təyin olunmuş və polimorf modifikasiya kristallarının qəfəs parametrləri hesablanmışdır. Təcrübələr ДРОН-3 rentgendifraktometrində CuKα(λ=1,5406 Å) şüalanmasında 0°≤2θ≤100° bucaq intervalında aparılmışdır.

T-300K temperaturda aparılan rentgendifraktometrik tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, tədqiq olunan Kristal həmin temperaturda parametrləri a=26.51 Å, b=15.46 Å, c=13.98 Å, fəza qrupu Abm2 olan romb şəkilli qəfəsdə kristallaşır. Sonra kristalın oriyentasiyasını dəyişmədən 300-380K temperatur intervalında hər 10K-dan bir 0°≤2θ ≤100° bucaq intervalında

çəkilişlər aparılmış və $T > 380\text{K}$ temperaturda polimorf çevrilmə müşahidə olunmuşdur. Başqa sözlə desək, romb qəfəsi parametrləri $a = 3.435 \text{ \AA}$, $c = 6.728 \text{ \AA}$ fəza qrupu P63/mmc olan heksaqonal qəfəyə çevrilmişdir.

Rentgendifraktometrik çəkilişlərin davamında $T > 780\text{K}$ temperaturda üçüncü polimorf modifikasiya, parametri $a = 5.882 \text{ \AA}$, fəza qrupu Fmm olan üzümərkəzləşmiş kub (ÜMK) qəfəyə olmuşdur. Təcrübələr kristalın ərimə temperaturuna kimi davam etdirilmiş və difraksiya əksolunmalarında dəyişiklik müşahidə edilməmişdir.

Kristal soyudularkən $T = 770\text{K}$ temperaturuna kimi ÜMK kristalından alınan difraksiya əksolunmalarının sayı dəyişmir və $T = 750\text{K}$ temperaturda nümunə iki fazalı olur: 60% kub, ~30% heksaqonal. Yalnız $T = 736\text{K}$ temperaturda ÜMK → heksaqonal çevrilməsi baş verir. Soyudulmanı davam etdirdikdə yenə $T = 450\text{K}$ temperatura kimi iki fazalı, olmuşdur: 80% heksaqonal, ~20% rombik. Yalnız $T = 351\text{K}$ temperaturda heksaqonal → rombik çevrilməsi baş verir.

Beləliklə, otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi $\text{Cu}_{1.975}\text{Ni}_{0.025}\text{S}$ kristalında aşağıdakı sxem üzrə iki polimorf çevrilmə baş verir: rombik → heksaqonal → ÜMK. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, $\text{Cu}_{1.975}\text{Ni}_{0.025}\text{S}$ -də quruluş çevrilmələri rekonsruktiv olmaqla yanaşı, enantiotropdur, yəni soyudulan zaman polimorf çevrilmə ÜMK → heksaqonal → rombik sxemi üzrə gedir. Lakin bu çevrilmələr zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında sət kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin saxlanılması müşahidə olunmur.

Təcrübələrin ikinci hissəsində $\text{Cu}_{1.975}\text{Ni}_{0.025}\text{S}$ kristalında radioaktiv şüalanmadan əvvəl və sonra diferensial termik analiz (DTA) aparılmışdır. Şüalanmadan əvvəl aparılan DTA tədqiqatlarının nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Endoeffektlərin temperaturu, °C	Entalpiyası, H, C/q
106.0	18.3
440.6	2.742
552.7	20.63
642.8	7.29

Cədvəl 1-dən alındığı kimi $\text{Cu}_{1.975}\text{Ni}_{0.025}\text{S}$ kristalının derivatoqramında dörd endotermik effekt müşahidə olunmuşdur. Həmin effektlər 106°C , 440.6°C , 552.7°C , 642.8°C temperaturlarda müşahidə olunmuş və bu endoeffektlərin entalpiyası üçün uyğun olaraq 18.3, 2.742, 20.63, 7.29 C/q alınmışdır.

Təcrübələrin sonrakı mərhələsində $\text{Cu}_{1.975}\text{Ni}_{0.025}\text{S}$ kristalı 25Mrad γ şüalanma təsirinə məruz qoyulduqdan sonra DTA tədqiqatları davam etdirilmişdir. Tədqiq olunan nümunə standart mənbəyi Co^{60} olan IYPX-1000 qurğusunda şüalanmışdır. Şüalanma dozasının gücü

$$\rho = \frac{2.8 \cdot 10^4 \cdot \Delta Dn}{t}$$

ifadəsilə təyin olunmuşdur.

Burada ΔDn - mühitin optik sıxlığı;
t - şüalanma müddətidir.

Bu üsuldən istifadə zamanı məhlulda udulan dozanın qiyməti müəyyən edilir. Udulan dozadan ekspozişiya dozasına keçmək üçün

$$D_{mühit} = D_{hava} \frac{87\gamma_{mühit}}{100\gamma_{hava}}$$

ifadəsindən istifadə olunur.

Burada $\gamma_{mühit}$, γ_{hava} uyğun olaraq γ -şüaların mühitdə və havada udulma əmsallarıdır. Co^{60} üçün γ -kvantların enerjisinin $E=1.25\text{Mev}$ olduğunu nəzərə alsaq, mühitlə hava arasındakı udulma dozaları arasındakı əlaqə üçün

$$D_{mühit}(\text{rad}) = 0.968D_{hava}(\text{rentgen}) \text{ alırıq.}$$

25 Mrad dozada şüalanmış $Cu_{1.975}Ni_{0.025}S$ kristalının derivatoqramında dörd endotermik effekt müşahidə olunmuşdur. Bu effektlər $111^{\circ}C$, $451.6^{\circ}C$, $536.7^{\circ}C$, $672.8^{\circ}C$ temperaturlarında müşahidə olunmuş və bu endoeffektlərin entalpiyası üçün uyğun olaraq 21.3, 3.685, 21.55, 5.21C/q alınmışdır. DTA-nın nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Endoeffektlərin temperaturu, $^{\circ}C$	Entalpiyası, H, C/q
111.0	21.3
451.6	3.685
536.7	21.55
672.8	5.21

Beləliklə, alınan nəticələr göstərir ki, tədqiq olunan nümunə 25Mrad radioaktiv şüalanmadan sonra da polimorf modifikasiyalara malik olur və müxtəlif temperaturlarda bu kristalda quruluş çevrilmələri baş verir. γ -şüalarla şüalanma həmin çevrilmələrin temperaturuna az da olsa təsir göstərir. Başqa sözlə desək, çevrilmə temperaturunu $\sim 4-30^{\circ}C$ artırır. Digər tərəfdən alınan mühüm nəticə kimi $Cu_{1.975}Ni_{0.025}S$ kristalının ən kiçik 25Mrad şüalanmaya davamlılığını göstərmək olar.

ƏDƏBİYYAT

- 1.Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Е.В., Скуднова Л.В. Полупроводниковые холькогениды и сплавы на их основы. Изд. "Наука", 1975. 220 с.
- 2.V.I.Nasirov, G.B.Ibrahimov, A.G.Rzayeva. Structural transformation $Cu_{1.95}Ni_{0.05}S$ crystals. // Crystallography report, 2016. vol.61, № 7, p.1-3.
- 3.V.I.Nasirov, G.B.Ibrahimov, A.G.Rzayeva. Structural phase transformation in $Cu_{1.80}Ni_{0.20}S$ crystals // АМЕА məruzələri, 2015. Cild XXI, №3, S. 28-31.
- 4.Изменение термодинамических параметров $Cu_{1.95}Ni_{0.05}S$ при фазовых переходах / Ф.Ф.Алиев, А.Г.Рзаева и др. // АМЕА-nın Xəbərləri, 2016. Cild XXXVI, №5, S. 91-101.
- 5.Рустамова Л.В., Гасымов Г.Б. Полиморфные превращения в $Cu_{1.80}Te$ // Докл.АН АЗССР, 1989. №7.С.22.