

UOT 53

*Y.İ.Aliyev*

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti*  
*yusifafshar@gmail.com*

### **Cu→Fe ƏVƏZLƏMƏLƏRİNİN AgCuS BİRLƏŞMƏSİNİN TERMİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ**

*Açar sözlər: kristal quruluş, DTA analiz, rentgen difraksiyası*

AgCuS kristalında qismən Cu→Fe əvəzləmələri aparılmışdır.  $300\text{ K} \leq T \leq 1300\text{ K}$  temperatur intervalında aparılmış diferensial termik analiz spektrində  $T = 938\text{ K}$  temperaturda AgCuS birləşməsində quruluş faza keçidinə uyğun gələn endoeffekt müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Cu atomlarının Fe atomları ilə qismən əvəz edilməsi ilə alınmış AgCu<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S birləşməsində də bu endoeffekt müşahidə edilmişdir. Lakin AgCu<sub>0.97</sub>Fe<sub>0.03</sub>S birləşməsində endoeffekt müşahidə edilməmişdir. AgCuS və AgCu<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S tərkibləri üçün faza keçidlərinin istilik tutumları hesablanmışdır.

*Ю.И.Алыев*

### **ВЛИЯНИЕ Cu → Fe ЗАМЕН НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ AgCuS**

*Ключевые слова: кристаллическая структура, ДТА анализ, рентгеновская дифракция*

Частичные замены Cu → Fe проводились в кристалле AgCuS. В спектре дифференциального термического анализа, проведенном в интервале температур  $300\text{ K} \leq T \leq 1300\text{ K}$ , наблюдался эндозффект, соответствующий фазовому переходу в AgCuS при  $T = 938\text{ K}$ . Было обнаружено, что этот эндозффект наблюдается и в комбинации AgCu<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S, полученной частичной заменой атомов Cu атомами Fe. Однако эндозффект не наблюдался в соединении AgCu<sub>0.97</sub>Fe<sub>0.03</sub>S. Были рассчитаны тепловые емкости фазовых переходов для компонентов AgCuS и AgCu<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S.

*Y.I.Aliyev*

### **THE EFFECT OF Cu → Fe SUBSTITUTIONS ON THE THERMAL PROPERTIES OF THE AgCuS COMPOUND**

*Keywords: krystal structure, DTA analisys, X ray diffraction*

Partial Cu → Fe substitutions were carried out in AgCuS crystal. In the differential thermal analysis spectrum carried out in the temperature range  $300\text{ K} \leq T \leq 1300\text{ K}$ , an endoeffekt corresponding to a phase transition in AgCuS was observed at  $T$

= 938 K. It was found that this endoeffect is also observed in the combination AgCu<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S obtained by partial replacement Cu atoms by Fe atoms. However, an endo effect was not observed in the compound AgCu<sub>0.97</sub>Fe<sub>0.03</sub>S. The thermal capacities of phase transitions for the AgCuS and AgCu<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S components were calculated

## 1. Giriş

Kondensə olunmuş mühitlərin quruluş və istilik xassələrinin tədqiq edilməsi müasir kristallofizikanın və materialşünaslığın əsas tədqiqat istiqamətlərindən biridir. Bu tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələr həm mövcud birləşmələrin müxtəlif fiziki xassələrinin izahı zamanı, həm də onların əsasında yeni kompozit materialların alınması zamanı mühüm rol oynayır.

Yarımkeçirici xassələrə malik olan qeyri-üzvi birləşmələr müasir elektronikada ən geniş tədqiq edilən obyektlərdəndir. Məlumdur ki, cihazqayırmada istifadə edilən materialların qarşısında olan ən əsas tələblərdən biri temperatura davamlı olmaları və buna uyğun olaraq geniş temperatur oblastında dayanıqlı fiziki xassələrə malik olmasıdır. Ona görə də yarımkeçirici birləşmələrin termik xassələrinin tədqiq edilməsi və bu xassələrin dəyişmə oblastında baş verən faza keçidlərinin xarakterinin müəyyən edilməsi çox vacibdir [1; 3]. Üçqat yarımkeçiricilər son zamanlarda geniş tədqiq edilən birləşmələrdən hesab edilirlər. TlGaSe<sub>2</sub>, TlFeSe<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2</sub> və s. yarımkeçirici birləşmələr həm quruluş, həm də müxtəlif fiziki xassələrinə görə çox maraqlı tədqiqat obyekti hesab edilirlər [4; 6]. Misli üçqat birləşmələr yarımkeçiricilər arasında xüsusi əhəmiyyət daşıyırlar. Bu birləşmələr arasında ən geniş tədqiq edilənlər AgCuS və AgCuSe birləşmələridirlər [7; 8]. Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları göstərmişdir ki, AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu Cmc<sub>2</sub> fəza qruplu ortorombik simmetriyaya, qəfəs parametrləri isə:  $a = 4.0597$ ,  $b = 6.6571$ ,  $c = 7.9862$  Å-ə uyğun gəlir. Ag<sup>+</sup> ionları qəfəsin düyünlərində dayandıqları üçün onların koordinatları:  $x = 0$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0$  olur. Birvalentli Cu<sup>+</sup> ionları isə ideal mövqedə yerləşirlər və atom koordinatları:  $x = 0$ ,  $y = 0.4587$ ,  $z = 0.25$  olur. İkivalentli S<sup>-2</sup> ionları isə:  $x = 0$ ,  $y = 0.8$ ,  $z = 0.25$  koordinatlarına uyğun gələn mövqeləri tuturlar [9].

Məlumdur ki, kristal quruluşa malik olan birləşmələrdə fərqli ion radiuslarına malik olan element atomları ilə əvəzləmələrin aparıldığı zaman atomlararası məsafələrin dəyişməsi hesabına qəfəs parametrlərində və kristal quruluşda əsaslı dəyişikliklər baş verir. Əgər daxil edilən element atomları maqnit xassələrə malik olurlarsa, o zaman bu dəyişikliklər daha mürəkkəb xarakter daşıyırlar. Həm ion radiuslardakı fərqi hesabına kristal quruluşda müəyyən dəyişikliklər baş verir, həm də uzaq maqnit nizamlılığının yaranma prosesi hesabına kristal quruluşda nizamlı quruluş formalaşmağa başlayır. Klassik seqnetoelektrik hesab edilən BaTiO<sub>3</sub> kristallarında diamaqnit Ti atomlarının maqnit xassələrə malik olan Mn atomları ilə əvəzləmələri zamanı antiferromaqnit fazanın formalaşması zamanı bu proses müşahidə edilmişdir

[10; 11]. Yarımkəçirici xassələrə malik olan birləşmələrdə də maqnit xassələrə malik ionlarla qismən əvəzləmələrin aparılması və müxtəlif fiziki xassələrə bu əvəzləmələrin təsirinin tədqiq edilməsi çox vacibdir.

Üçqat yarımkəçiricilərin kristal quruluşunun, optik və elektrik xassələrinin uzun illər kifayət qədər tədqiq edilməsinə baxmayaraq onların termik xassələrinin tədqiq edilməsinə yenə də ehtiyac vardır. Diferensial termik analiz metodu, müxtəlif funksional xassələrə malik olan materialların termik xassələrinin tədqiq edilməsi üçün unikal metod hesab edilir [12; 15]. Bu metod vasitəsilə yalnız birləşmələrin termik xassələrini deyil, həm də bu xassələrə xarici amillərin təsirini öyrənmək mümkündür [16; 18]. Təqdim edilən bu işdə AgCuS birləşməsi və Cu atomlarını qismən Fe atomları ilə əvəz etməklə alınmış  $\text{AgCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$  və  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birləşmələri sintez edilmişdir. Diferensial termik analiz metodu ilə bu birləşmələrin istilik xassələri təqdim edilmiş, yüksək temperaturlar oblastında hər bir sistem üçün termodinamik potensiallar təyin edilmişdir.

## 2. Təcrübə

Polikristal şəklində olan AgCuS,  $\text{AgCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$  və  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  tədqiqat nümunələri standart metodla vakuum şəraitində yüksək temperaturlar sobasında sintez edilmişdir [8]. Tərkiblərin faza analizləri rentgen difraksiyası metodu ilə “D8 ADVANCE” difraktometrində aparılmışdır.

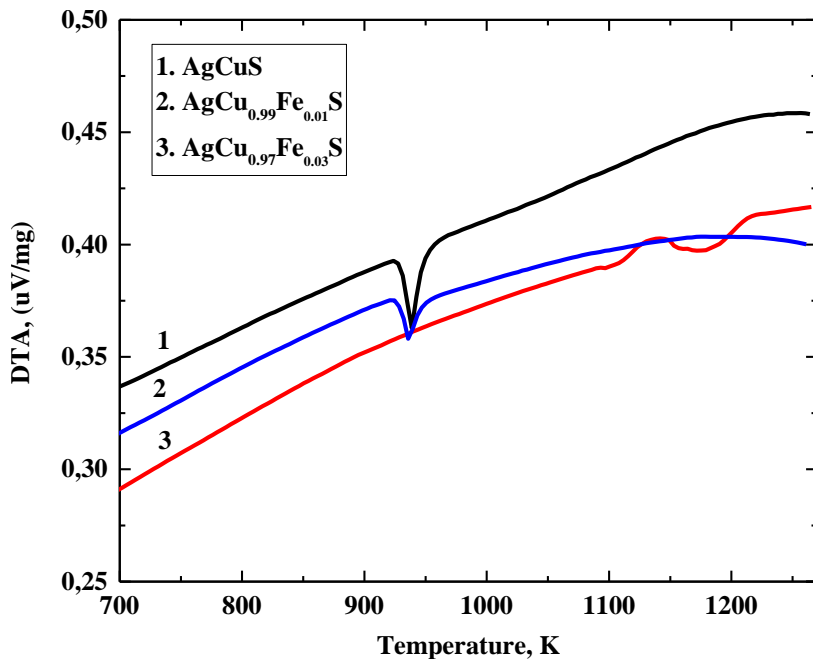
AgCuS,  $\text{AgCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$  və  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birləşmələrinin istilik xassələri Diferensial Termik Analiz metodu ilə  $T = 300 - 1300$  K temperatur intervalında “Perkin Elmer STA 6000” cihazında yerinə yetirilmişdir. Ölçmələr 5 K/dəq sürəti ilə aparılmışdır. Yüksək temperaturlar oblastında alınmış DTA spektrləri “Origin 9” proqramında analiz edilmişdir.

## 3. Nəticələrin müzakirəsi

Şəkil 1-də  $\text{AgCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.03$ ) birləşmələrində istilik selinin temperatur asılılığı göstərilmişdir.

İstilik sürətinin sabit (5 K/dəq) qiymətində baş verən kinetik asılılıqda  $T \leq 900$  K qədər olan yüksək temperatur intervalında hər hansı termofiziki keçid müşahidə olunmamışdır.  $922 \text{ K} \leq T \leq 962 \text{ K}$  temperatur intervalında AgCuS və  $\text{AgCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$  birləşmələrində mərkəzi piki  $T = 938 \text{ K}$  olan faza keçidi müşahidə olunmuşdur. Lakin kiçik konsentrasiyalarda müşahidə olunan keçidlər  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birləşməsində müşahidə olunmamışdır.  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  tərkibli birləşmə üçün istilik selinin qiymətinin artma dinamikası göstərmişdir ki,  $T = 1100 \text{ K}$  temperaturda sıçrayışlı keçid müşahidə olunur. AgCuS və  $\text{AgCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$  birləşmələrində baş verən müfəviq faza keçidi  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birləşməsi ilə müqayisədə daha aşağı temperaturda baş vermişdir. Daha dəqiq ifadə etsək  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birləşməsində faza keçidinin daha yüksək temperaturlar intervalına ( $1137 \text{ K} \leq T \leq 1218 \text{ K}$ ) doğru sürüşməsi,

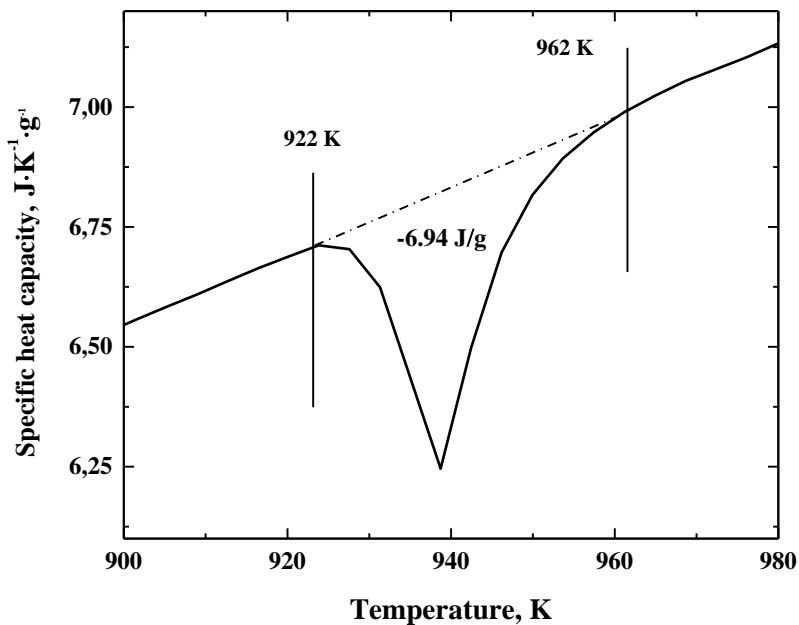
bu birləşmələrdə Fe atomlarının  $x = 0.03$  konsentrasiyasında alınmış tərkibin daha böyük daxili enerjiyə malik olmasını göstərir.



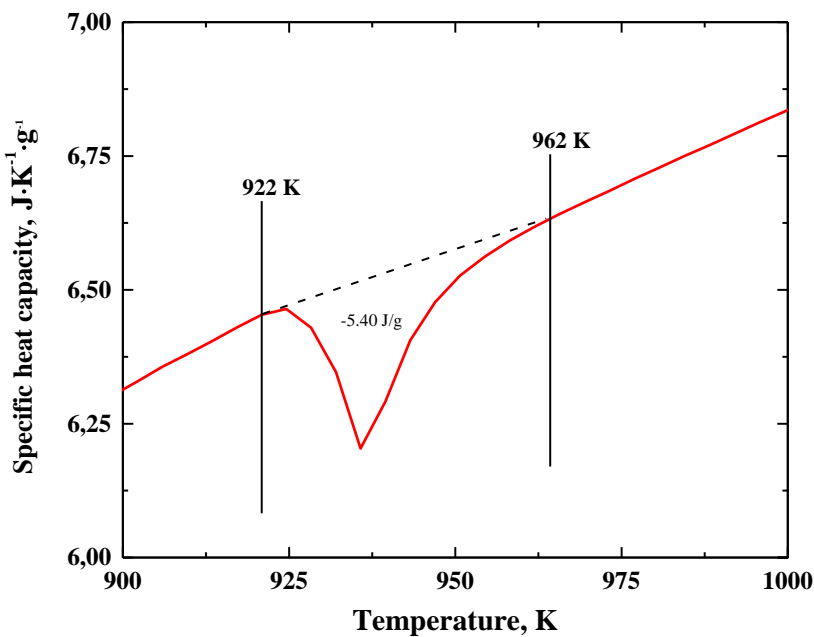
**Şəkil 1.**  $AgCu_{1-x}Fe_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.03$ ) birləşmələrinin diferensial termik analiz spektri.

Yüksək temperaturlar oblastında Fe atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarında ( $0 \leq x \leq 0.03$ )  $AgCu_{1-x}Fe_xS$  kristallarında baş verən faza keçidlərinin istilik tutumları hesablanmışdır (Şəkil 2, 3, 4). Şəkil 2-də  $AgCuS$  birləşməsinin istilik tutumunun temperatur asılılığından aydın görünür ki,  $T = 900 - 960$  K temperatur intervalında nümunənin istilik tutumu  $C = 6.54$  C/(K·q)-dan  $C = 7$  C/(K·q)-a qədər artır. Lakin  $922 \text{ K} \leq T \leq 962 \text{ K}$  temperatur intervalında  $AgCuS$  birləşməsində baş verən endoeffektin kinetikasi göstərir ki, həmin intervalda  $A \rightarrow B \pm \Delta H$  mexanizmi üzrə baş verən faza keçidinin entolpiyası  $\Delta H = -6.94$  C/q-a bərabərdir.  $AgCuS$  birləşməsi üçün entolpiyanın  $\Delta H \leq 0$  qiymətini alması, mərkəzi piki  $T = 938$  K olan birinci tərtib endo xarakterli quruluş faza keçidinin baş verməsini göstərir.

Şəkil 3-də  $AgCu_{0.99}Fe_{0.01}S$  birləşməsi üçün istilik tutumunun temperatur asılılığı verilmişdir. Şəkildən görünür ki, bu birləşmədə də  $AgCuS$  birləşməsində olduğu kimi, faza keçidi eynilə  $922 \text{ K} \leq T \leq 962 \text{ K}$  temperatur intervalında müşahidə olunur.  $T = 900-965$  K temperatur intervalında nümunənin istilik tutumu  $C = 6.31$  C/(K·q)-dan  $C = 6.83$  C/(K·q)-a qədər artır. Həmin temperatur intervalında baş verən faza keçidinin entolpiyası  $\Delta H = -5.40$  C/q-a bərabərdir.



Şəkil 2.  $AgCuS$  birləşməsində istilik tutumunun temperatur asılılığı.

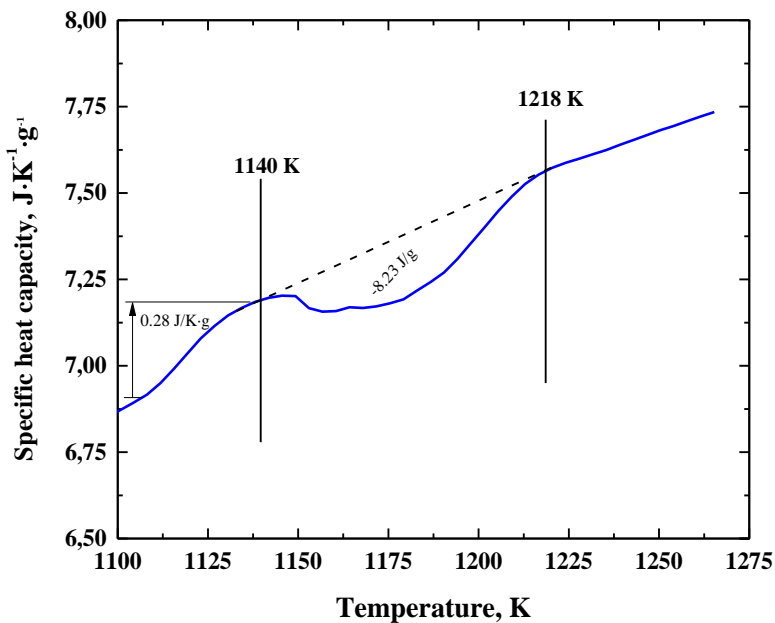


Şəkil 3.  $AgCu_{0.99}Fe_{0.01}S$  birləşməsində istilik tutumunun temperatur asılılığı.

Şəkil 4-də  $AgCu_{0.97}Fe_{0.03}S$  birləşməsi üçün istilik tutumunun temperatur asılılığı verilmişdir. Asılılıqdan görünür ki,  $922\text{ K} \leq T \leq 962\text{ K}$  temperatur

intervalında bu birləşmə üçün faza keçidi müşahidə olunmur.  $T \leq 1100$  K temperatura qədər istilik tutumunun xətti artmasının müşahidə olunmasına baxmayaraq  $1100 \text{ K} \leq T \leq 1140 \text{ K}$  intervalında istilik selinin qiymətində kvadratik keçid müşahidə olunur ki, bu zaman  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birləşməsinin istilik tutumu  $\Delta C = 0.28 \text{ C}/(\text{K}\cdot\text{q})$  artır. Verilmiş temperatur intervalında nümunənin istilik tutumu  $C = 6.31 \text{ C}/(\text{K}\cdot\text{q})$ -dan  $C = 6.83 \text{ C}/(\text{K}\cdot\text{q})$ -a qədər artır.  $1140 \leq T \leq 1218 \text{ K}$  temperatur intervalında yaranan yayılmış formalı faza keçidinin entolpiyası üçün  $\Delta H = -8.23 \text{ C}/\text{q}$  qiyməti müəyyən olunmuşdur.

Hər bir tərkib üçün istilik tutumunun temperaturdan asılı olaraq alınmış qiymətlərinin dəyişmə kinetikasi bir daha göstərir ki, Fe atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq birləşmənin daxili enerjisi artır və bu da həmin birləşmədə temperatur dayanıqlılığını artırır. Lakin Fe atomlarının  $x = 0.03$  konsentrasiyasında uyğun faza keçidi daha yüksək temperatur oblastına sürüşür. Bu onunla bağlıdır ki, Fe atomları uzaq maqnit nizamlılığı əmələ gətirməyə çalışırlar və buna görə də kristal quruluş dayanıqlı olmağa başlayır.



*Şəkil 4.  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birləşməsində istilik tutumunun temperatur asılılığı.*

#### 4. Nəticə

Fe atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarında ( $0 \leq x \leq 0.03$ )  $\text{AgCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  kristalları sintez edilmiş və  $300 \text{ K} \leq T \leq 1300 \text{ K}$  temperatur intervalında diferensial termik analiz metodu ilə onların termik xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $T \sim 940 \text{ K}$  temperaturda  $\text{AgCuS}$  və  $\text{AgCu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$

birdəşmələrində quruluş faza keçidi baş verir.  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birdəşməsində isə bu temperaturda faza keçidi müşahidə edilməmişdir.  $\text{AgCu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$  birdəşməsində quruluş faza keçidi  $T \sim 1100$  K temperaturda baş vermişdir. Hər bir faza keçidi üçün istilik tutumu və entolpiyanın qiymətləri hesablanmışdır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Aliyev Yu.I., Babaev A.G., Asadov Yu.G., Ganizade G.F., Aliyeva R.D., Jabarov S.G., Trukhanov A.V. Crystallography Reports, 2017, 62, pp.610-617
2. Asadov Yu.G., Aliyev Yu.I., Babaev A.G., Ganizade G.F., Aliyeva R.D., Jabarov S.G., Trukhanov A.V. Crystallography Reports, 2017, 62, pp.618-621
3. Aliyev Y.I., Asadov Y.G., Aliyeva R.D., Jabarov S.H. Semiconductors, 2017, 51, pp.732-739
4. Jabarov S.H., Mammadov T.G., Mammadov A.I., Kichanov S.E., Aliyeva V.B., Lukin E.V. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2015, 9, pp.35-40
5. Asgerov E.B., Ismailov D.I., Mehdiyeva R.N., Jabarov S.H., Mirzayev M.N., Kerimova E.M., Dang N.T. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2018, 12, pp.688-691
6. Aliyev Y.I., Ilyasli T.M., Dashdemirov A.O., Allazov M.R., Trukhanov A.V., Asadov Y.G., Jabarov S.H., Dang N.T. Journal of Ovonic Research, 2018, 14, pp.165-169
7. Asadov Yu.G., Alyev Yu.I., Babaev A.G. Inorganic Materials, 2008, 44, pp.337-344
8. Asadov Yu.G., Aliyev Yu.I., Babaev A.G. Physics of Particles and Nuclei, 2015, 46, pp.452-474
9. Aliyev Y.İ. AZTU, Elmi əsərlər, 2019, №3, s.55-59
10. Dang N.T., Kozlenko D.P., Phan T.L., Kichanov S.E., Dang N.V., Thanh T.D., Khiem L.H., Jabarov S.H., Tran T.A., Vo D.B., Savenko B.N. Journal of electronic materials, 2016, 45, pp.2477-2483
11. Kozlenko D.P., Dang N.T., Phan T.L., Kichanov S.E., Khiem L.H., Jabarov S.G., Tran T.A., Manh T.V., Le A.T., Nguyen T.K., Savenko B.N. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695, pp.2539-2548
12. Mirzayev M.N., Mehdiyeva R.N., Garibov R.G., Ismayilova N.A., Jabarov S.H. Mod. Phy. Lett. B., 2018, 32, p.1850151
13. Mirzayev M.N., Mammadov Kh.F., Garibov R.G., Asgerov E.B. High Temperature, 2018, 56, p.374
14. Alekperov A.S., Jabarov S.H., Mirzayev M.N., Asgerov E.B., Ismayilova N.A., Aliyev Y.I., Thabethe T.T., Dang N.T. Modern Physics Letters. B, 2019, 33, p.1950104
15. Mirzayev M.N., Jabarov S.H., Asgerov E.B., Mehdiyeva R.N., Thabethe T.T., Biiira S., Tiep N.V. Results in Physics. 2018, 10, p.541
16. M.N. Mirzayev, R.N. Mehdiyeva, Kh.F. Mammadov, S.H. Jabarov, E.B. Asgerov, Physics of Particles and Nuclei Letters, 15, P.673-677, 2018

17. *Mirzayev M., Demir E., Mammadov Kh., Mehdiyeva R., Jabarov S., Tugrul A.B., Biira S., Tjep N., Thabethe T.* International Journal of Modern Physics B, 2019, 33, p.1950073
18. *Mirzayev M.N. et al., J. Kor. Phys. Soc.* 2019, 74, N4, p.363
19. *Mirzayev M.N., Mehdiyeva R.N., Melikova S.Z., Jabarov S.H., Thabethe T.T., Biira S., Kurbanov M.A., Tjep N.V.* Journal of the Korean Physical Society, 2019, 74, pp.363-367