

Təbiət elmləri

UOT 538.911

Y.İ. Aliyev

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
yusifafshar@gmail.com*

AgCuS BİRLƏŞMƏSİNİN QURULUŞ VƏ İSTİLİK XASSƏLƏRİ

Açar sözlər: kristal quruluş, DTA analiz, rentgen difraksiyası

Yüksək temperaturalar oblastında AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu və termik xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə və otaq temperaturunda bu birləşmənin kristal quruluşu Cmcn fəza qruplu ortorombik simmetriyaya uyğun gəlir. Temperaturun təsiri ilə $T = 930$ K-də Fm3m fəza qruplu kubik simmetriyaya quruluş faza keçidi müşahidə edilmişdir. AgCuS birləşməsi üçün istilik tutumunun temperatur asılılığı alınmışdır. Faza keçidi temperaturuna uyğun olaraq entalpiyanın qiyməti hesablanmışdır.

Ю.И. Алыев

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ AgCuS

Ключевые слова: кристаллическая структура, ДТА анализ, рентгеновская дифракция

Кристаллическая структура и термические свойства соединения AgCuS были исследованы при высоких температурах. Было установлено, что это соединение имеет орторомбическую симметрию, с пространственной группой Cmcn при нормальных условиях. При температуре $T = 930$ K в структуре кристалла наблюдается фазовый переход в кубическую структуру с пространственной группой Fm3m. Получено температурная зависимость теплоемкости для соединения AgCuS. Следовательно, по температуре фазового перехода было рассчитано значение энтальпии.

Y.I. Aliyev

STRUCTURAL AND THERMAL PROPERTIES OF THE AgCuS COMPOUND

Keywords: crystal structure, DTA analysis, X ray diffraction

The crystal structure and thermal properties of the AgCuS compound were studied at high temperatures. It was established that this compound has orthorhombic symmetry, with the space group Cmcn at ambient conditions. A phase transition to a cubic structure with the space group Fm3m is observed at temperature $T = 930$ K. The

temperature dependence of heat capacity for the compound AgCuS was obtained. According to the phase transition temperature, the value of enthalpy was calculated.

1. Giriş

Bərk cisimlər fizikasında, o cümlədən yarımkeçiricilər fizikasında quruluş və fiziki-kimyəvi analiz istiqamətində aparılan nəzəri və təcrübi tədqiqatlar əsas tədqiqat istiqamətlərindən hesab olunur. Məlumdur ki, xarici təsirlərdən asılı olaraq kristallarda polimorf çevrilmələr, yenidənkrystallaşma, termik destruksiya kimi müxtəlif proseslər baş verə bilər. Bu proseslər sabit kimyəvi tərkibə malik bərk cisimlərin fiziki və kimyəvi xassələrinin kökündən dəyişməsinə səbəb olur. Ona görə də yeni quruluş fazalarının da quruluş parametrlərini təyin etmək, atom səviyyələrində quruluş xassələrinin tədqiq edilməsi bu materialların digər fiziki xassələrinin izah edilməsi üçün çox vacibdir. Digər birləşmələrdə olduğu kimi, yarımkeçirici birləşmələrin də quruluş və istilik xassələri son zamanlarda geniş tədqiq edilir [1; 2]. Bu onunla bağlıdır ki, atom səviyyələrində alınmış quruluş məlumatları, bu birləşmələrin quruluş xassələri ilə yanaşı həm də müxtəlif fiziki xassələrinin interpretasiyası zamanı və onların əsasında yeni birləşmələrin sintez edilməsi üçün çox vacibdir. Müəyyən edilmişdir ki, həm ikiqat ($\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, GeS və s.), həm də üçqat (TlGaSe_2 , TlFeSe_2 və s.) yarımkeçirici birləşmələrdə temperatur və təzyiq kimi xarici amillərin təsiri ilə müxtəlif quruluş faza keçidləri baş verir [3-6]. Mis halkogenidlərinin digər birləşmələrdən üstün cəhətlərindən biri də ondan ibarətdir ki, kristal quruluşları yüksək simmetriyaya malik olduqları üçün yarımkeçirici birləşmələrdə baş verən bir çox fiziki proseslərin izah edilməsi zamanı model obyekt kimi istifadə edilirlər.

Quruluş tədqiqatları istiqamətində aparılan əvvəlki tədqiqatlardan məlumdur ki, kristal quruluşda dəyişikliklər baş verdiyi zaman sistemin halı dəyişdiyi üçün enerji səviyyələri ilə bağlı olan bütün parametrlər: istilik tutumu, sistemin sərbəst enerjisi, entalpiyası, entropiyası və s. dəyişir [7-9]. Müəyyən edilmişdir ki, yalnız quruluş faza keçidi baş verdiyi zaman deyil, hətta radiasiyanın təsiri ilə sistemdə amorflaşmanın baş verdiyi halda da sistemin termik parametrlərində güclü dəyişikliklər müşahidə edilir. Ona görə də diferensial termik analiz (DTA) və termoqramimetrik analiz (TG) metodları ilə birləşmələrin istilik xassələrinin tədqiqi mühüm tədqiqat istiqamətlərindən istifadə edilir. Son dövrlərdə müxtəlif proqram təminatlarının inkişafı nəticəsində DTA və TG spektrlərindən daha çox məlumat əldə etmək imkanları yaranmışdır.

Yarımkeçirici xassələrə malik olan AgCuS birləşməsinin kristal quruluşunun və müxtəlif fiziki xassələrinin uzun müddət tədqiq edilməsinə baxmayaraq müasir tədqiqat metodları ilə bu istiqamətdə yeni tədqiqatların

aparılmasına ehtiyac vardır. Digər fiziki xassələri ilə müqayisə etdikdə, termik xassələri daha az öyrənilmişdir. İstilikdən genişlənmə əmsallarının təyin edilməsinə baxmayaraq istilik tutumu, sistemin sərbəst enerjisi, entalpiyası təyin edilməmişdir [10]. Bu işdə yüksək temperaturlar oblastında rentgen difraksiyası metodu ilə AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu və diferensial termik analiz metodu ilə termik xassələri tədqiq edilmişdir. Müxtəlif quruluş fazaları üçün termik və kristalloqrafik parametrlər təyin edilmişdir.

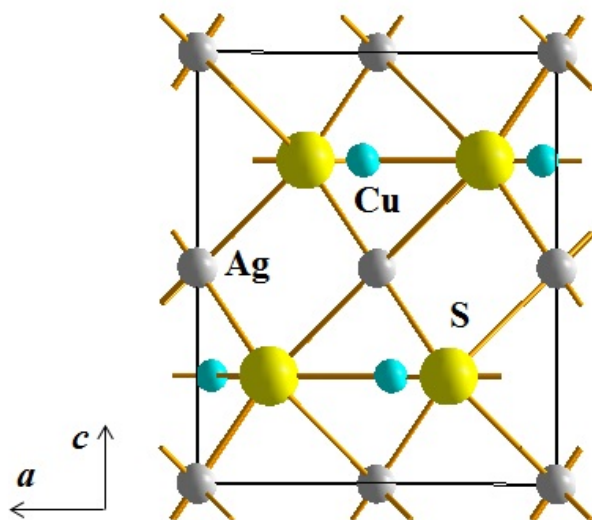
2. Təcrübə

Polikristal şəklində olan AgCuS tədqiqat nümunələri standart metodla vakuum şəraitində yüksək temperaturlar sobasında sintez edilmişdir [10]. Alınmış polikristallar həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınmışdır. AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu rentgen difraksiyası metodu ilə $T = 300 - 1000$ K temperatur intervalında D8 ADVANCE difraktometrində tədqiq edilmişdir. Alınmış rentgen difraksiyası spektrləri Ritveld metodu ilə Fullprof proqramında analiz edilmişdir.

AgCuS birləşməsinin 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 [11-13].

3. Nəticələrin müzakirəsi

Quruluş xassələri. AgCuS birləşməsinin normal şəraitdə və otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektrlərində 15 difraksiya maksimumu müşahidə edilmişdir ki, bunlar da $d_{hkl} = 3.46, 3.33, 3.07, 2.61, 2.55, 2.03, 1.99, 1.89, 1.73, 1.42, 1.25, 1.23, 1.11, 1.09$ və 1.07 Å qiymətlərinə uyğun gəlir. Spektrin analizi göstərmişdir ki, AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu Cmcm fəza qruplu ortorombik simmetriyaya, qəfəs parametrləri isə: $a = 4.0597, b = 6.6571, c = 7.9862$ Å-ə uyğun gəlir. Ag^{+1} ionları qəfəsin düyünlərində dayandıqları üçün onların koordinatları: $x = 0, y = 0, z = 0$ olur. Birvalentli Cu^{+1} ionları isə ideal mövqedə yerləşmirlər və atom koordinatları: $x = 0, y = 0.4587, z = 0.25$ olur. İkivalentli S^{-2} ionları isə: $x = 0, y = 0.8, z = 0.25$ koordinatlarına uyğun gələn mövqeləri tuturlar. AgCuS birləşməsinin ikiölçülü halda $\vec{a}\vec{c}$ müstəvisi üzrə kristal quruluşu şəkil 1-də verilmişdir.

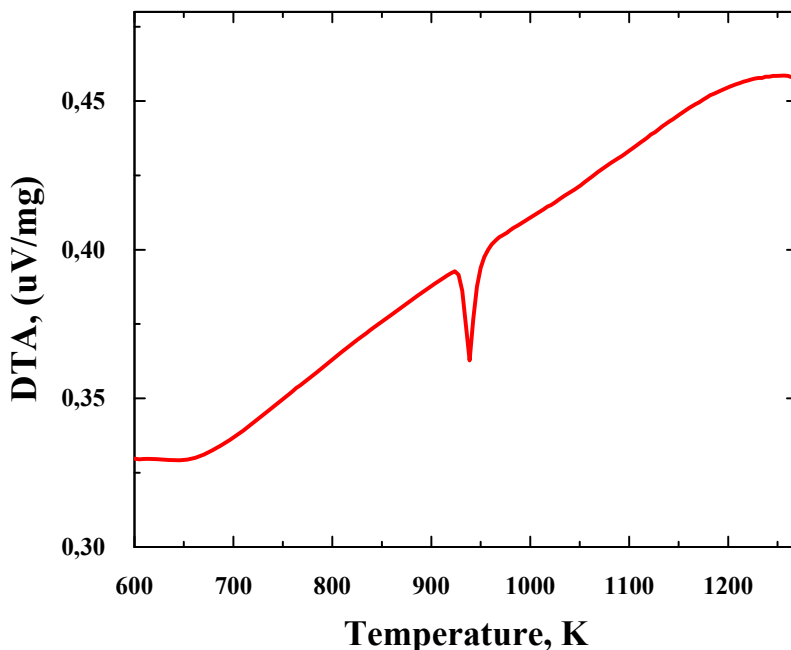


Şəkil 1. AgCuS birləşməsinin \vec{ac} müstəvisi üzrə kristal quruluşu

Şəkil 1-dən görünür ki, Ag, Cu və S atomları müxtəlif uzunluqlu rabitələr əmələ gətirirlər. Müəyyən edilmişdir ki, eyni atomlar (Ag-Ag, Cu-Cu və S-S) bir-birlərindən ən uzaq məsafələrdə yerləşirlər - $d = 3.9 \text{ \AA}$. Müxtəlif atomlar isə öz aralarında $d = 2.4009-3.6573 \text{ \AA}$ intervalında müxtəlif rabitələr əmələ gətirirlər.

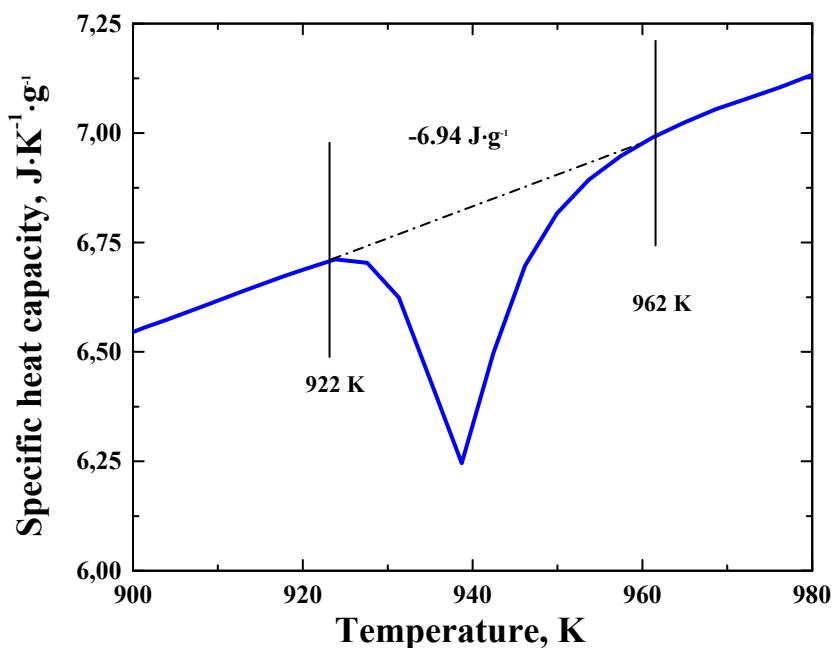
AgCuS birləşməsinin $300 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$ yüksək temperaturlar oblastında alınmış rentgen difraksiyası spektrlərində ciddi dəyişikliklər müşahidə edilməmişdir. Yalnız difraksiya maksimumlarının \vec{x} oxu istiqamətində müəyyən sürüşmələri müşahidə edilmişdir ki, bu da temperaturun təsiri ilə maddələrin istilikdən genişlənməsinə uyğun olaraq qəfəs parametrlərinin qiymətlərinin artmasının göstəricisidir. $T > 900 \text{ K}$ temperaturlarda alınmış difraksiya spektrlərində əsaslı dəyişikliklər baş vermişdir. Normal şəraitdə mövcud olan 15 difraksiya maksimumundan 6-sı müşahidə edilmişdir ki, bunlar da $d_{hkl} = 3.31, 2.86, 2.02, 1.72, 1.65$ və 1.43 \AA qiymətlərinə uyğun gəlir. Spektrin Ritveld metodu ilə analizi göstərmişdir ki, AgCuS birləşməsinin yüksək temperatur fazasındakı kristal quruluşu Fm-3m fəza qruplu kubik simmetriyaya, qəfəs parametrləri isə: $a = 7.7194 \text{ \AA}$ -ə uyğun gəlir.

Termik xassələri. Yüksək temperaturlar oblastında AgCuS birləşməsində baş verən quruluş faza keçidini dəqiqləşdirmək və bu birləşmənin termik xassələrini öyrənmək üçün diferensial termik analiz tədqiqatları aparılmışdır. Şəkil 2-də $300 \text{ K} \leq T \leq 1300 \text{ K}$ temperatur intervalında AgCuS birləşməsində istilik selinin temperatur asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 1. *AgCuS birləşməsinin diferensial termik analiz (DTA) spektri*

Şəkil 2-dən görünür ki, $T < 900$ K temperatur intervalında istilik sürətinin sabit (5 K/dəq) qiymətində baş verən kinetik asılılıqda hər hansı termofiziki keçid müşahidə olunmamışdır. $922 \leq T \leq 962$ K temperatur intervalında mərkəzi piki $T = 938$ K olan faza keçidi müşahidə olunmuşdur ki, bu da rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı müşahidə edilmiş ortorombik-kubik quruluş faza keçidinə uyğun gəlir. Diferensial termik analiz spektrinə uyğun olaraq AgCuS birləşməsində istilik tutumunun temperatur asılılığı alınmışdır. Faza keçidi ətrafında istilik tutumunun qrafik təsviri şəkil 3-də verilmişdir. AgCuS birləşməsində istilik tutumunun temperatur asılılığından aydın görünür ki, $T = 900$ - 960 K temperatur intervalında nümunənin istilik tutumu 6.54 C/K·q-dan 7 C/K·q-a qədər artır. $922 \leq T \leq 962$ K temperatur intervalında AgCuS birləşməsində baş verən ekzoefektin kinetikasi göstərir ki, həmin intervalda $A \rightarrow B \pm \Delta H$ mexanizmi üzrə baş verən faza keçidinin entolpiyası $\Delta H = -6.94$ C/q bərabərdir. AgCuS birləşməsi üçün $\Delta H \leq 0$ qiymətinin alınması, mərkəzi piki $T = 938$ K olan birinci tərtib ekzo xarakterli quruluş faza keçidinin baş verməsini göstərir.



Şəkil 3. AgCuS birləşməsində istilik tutumunun temperatur asılılığı

4. Nəticə

AgCuS birləşməsinin kristal quruluş və istilik xassələrinin tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $T = 930$ K-də ortorombik quruluş fazasından kubik fazaya keçid baş verir. Hər bir fazanın simmetriyası, fəza qrupu və qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. Diferensial termik analiz metodu ilə faza keçidinin xarakteri müəyyən edilmişdir. Faza keçidi nöqtəsi ətrafında entalpiyanın və istilik tutumunun dəyişmə mexanizmi müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Y.I. Aliyev, T.M. Ilyasli, A.O. Dashdemirov, M.R. Allazov, A.V. Trukhanov, Y.G. Asadov, S.H. Jabarov, N.T. Dang*, The structural and vibrational properties of Ni-doped chalcopyrite CuFeS₂, *Journal of Ovonic Research*, 14, pp.165-169, 2018
2. *Yu.I. Aliyev, A.G. Babaev, Yu.G. Asadov, G.F. Ganizade, R.D. Aliyeva, S.G. Jabarov, A.V. Trukhanov*, Temperature-Induced structural phase transformations in Cu_{1.50}Zn_{0.30}Te and Cu_{1.75}Cd_{0.05}Te single crystals, *Crystallography Reports*, 62, pp.610-617, 2017
3. *Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, R.D. Aliyeva, T.G. Naghiyev, S.H. Jabarov*, Influence of partial substitution of Cu atoms by Zn and Cd atoms on polymorphic

- transformation in the $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ crystal, *Modern Physics Letters B*, 33, pp.1850128, 2019
4. *A.S. Alekperov, S.H. Jabarov, M.N. Mirzayev, E.B. Asgerov, N.A. Ismayilova, Y.I. Alyev, T.T. Thabethe, N.T. Dang*, Effect of gamma irradiation on microstructure of the layered $\text{Ge}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{S}$, *Modern Physics Letters B*, 33, P.1950104, 2019
 5. *S.H. Jabarov, T.G. Mammadov, A.I. Mammadov, S.E. Kichanov, V.B. Aliyeva, E.V. Lukin*, Structural phase transition in TlGaSe_2 under high pressure, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 9, pp.35-40, 2015
 6. *N.A. Ismayilova, H.S. Orudjev, S.H. Jabarov*, Ab initio calculations of the electron spectrum and density of states of TlFeS_2 and TlFeSe_2 crystals, *Semiconductors*, 51, P.473-476, 2017
 7. *M.N. Mirzayev, R.N. Mehdiyeva, R.G. Garibov, N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov*, *Mod. Phy. Lett. B*, 32, 1850151, 2018
 8. *M.N. Mirzayev, Kh.F. Mammadov, R.G. Garibov, E.B. Askerov*, Thermophysical properties of boron carbide irradiated by ionizing radiation, *High Temperature*, 56, 374, 2018
 9. *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, 541, 2018
 10. *Yu.G. Asadov, Yu.I. Alyev, A.G. Babaev*, Effect of selenium or tellurium substitution for half of the sulfur atoms in AgCuS on its structure and the temperatures of its polymorphic transformations, *Inorganic Materials*, 44, pp.337-344, 2008
 11. *M.N. Mirzayev, M.N. Mirzayev, R.N. Mehdiyeva, K.F. Mammadov, S.H. Jabarov, E.B. Asgerov*, Calculation of the thermal parameters of boron silicide by differential scanning calorimetry, *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 15, p.673, 2018
 12. *M. Mirzayev, E. Demir, K. Mammadov, R. Mehdiyeva, S. Jabarov, A. Tugrul, S. Biira, N. Tiep, T. Thabethe*, Thermodynamics kinetics of boron carbide under gamma irradiation dose, *International Journal of Modern Physics B*, 33, p.1950073, 2019
 13. *M.N. Mirzayev, R.N. Mehdiyeva, S.Z. Melikova, S.H. Jabarov, T.T. Thabethe, S. Biira, M.A. Kurbanov, N.V. Tiep*, Formation of color centers and concentration of defects in boron carbide irradiated at low gamma radiation doses, *Journal of Korean Physical Society*, 74, p.363, 2019

Redaksiyaya daxil olub 17.05.2020