

UOT 538.911

Y.İ. Aliyev
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
yusifafshar@gmail.com

Cu_{1.75}Te ƏSASINDA ALINMIŞ HALKOGENİDLƏRDƏ POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏR

Açar sözlər: halkogenidlər, kristal quruluş, fazakeçidləri

Yarımkəçirici xassələrə malik olan Cu_{1.75}Te və onun əsasında Cu_{1.70}Zn_{0.05}Te və Cu_{1.70}Cd_{0.05}Te halkogenid birləşmələrində Cu atomlarının qismən Zn və Cd atomları ilə əvəz edilməsi zamanı kristal quruluşda yaranmış dəyişikliklər analiz edilmişdir. Yüksək temperaturlar oblastında bu tərkiblərdə baş verən müxtəlif quruluş çevrilmələri araşdırılmışdır. Tərkiblərdə müşahidə edilmiş hər bir faza üçün kristalloqrafik parametrlər: qəfəs parametrləri, fəza qrupu, sinqoniyası təyin edilmiş, yüksək temperaturlar oblastında istilikdən genişlənmə əmsalları verilmişdir.

Ю.И. Алыев

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ НА ОСНОВЕ Cu_{1.75}Te

Ключевые слова: халькогениды, кристаллическая структура, фазовые переходы

Проанализированы кристаллическая структура полупроводника Cu_{1.75}Te и изменения кристаллической структуры халькогенидных соединений Cu_{1.70}Zn_{0.05}Te и Cu_{1.70}Cd_{0.05}Te, полученных частичным замещением атомов Cu на атомы Zn и Cd. Изучены различные структурные превращения, происходящие в этих композициях в высокотемпературных областях. Определены кристаллографические параметры для каждой фазы, наблюдаемой в составах: параметры решетки, пространственная группа, симметрия, приведены коэффициенты теплового расширения в области высоких температур.

Y.I. Aliyev

POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS IN CHALCOGENIDES BASED ON Cu_{1.75}Te

Keywords: chalcogenides, crystal structure, phase transitions

The crystal structure of Cu_{1.75}Te semiconductor and the changes in the crystal structure of Cu_{1.70}Zn_{0.05}Te and Cu_{1.70}Cd_{0.05}Te chalcogenide compounds obtained by partial substitution of Cu atoms with Zn and Cd atoms were analyzed. Different structural transformation occurring in these compositions at high-temperature ranges

have been studied. Crystallographic parameters for each phase observed in the compositions: lattice parameters, space group, symmetry were determined, thermal expansion coefficients at high temperature ranges are given.

1. Giriş

Müasir bərk cisimlər fizikası və onun ən mühüm istiqamətlərindən hesab edilən kristalloqrafiya – kristallar fizikası, maddələrin müxtəlif xassələrində baş verən dəyişiklikləri, quruluş və fiziki-kimyəvi analizini öyrənir. Müasir texnikaya lazım olan funksional materialların yaradılması üçün normal şəraitdə və otaq temperaturunda mühüm fiziki xassələrə malik olan bərk cisimlərin xarici təsirlər altında, məsələn yüksək temperatur, təzyiq, şüalanma və s. özünü necə aparacağını bilmək vacibdir. Bu məlumatlar yalnız kristal quruluşa malik olan birləşmələrin müxtəlif sahələrdə tətbiq imkanlarını artırmır, həmçinin onların əsasında yeni kompozit materialların alınması üçün də mühüm rol oynayır. Məlumdur ki, xarici təsirlərdən asılı olaraq kristal quruluşa malik olan bərk cisimlərdə polimorf çevrilmələr, faza keçidləri, amorflaşma, yenidən kristallaşma, bərk məhlulun parçalanması, termik destruksiya, nizamlanma, nizamsızlaşma və bu kimi müxtəlif fiziki-kimyəvi proseslər baş verə bilər. Bu proseslər normal şəraitdə sabit kimyəvi tərkibə malik bərk cisimlərin fiziki və kimyəvi xassələrinin kökündən dəyişməsinə səbəb olur. Kristalloqrafiyanın və kristallar fizikasının problemləri içərisində polimorfizm xüsusi yer tutur, belə ki, bu proses zamanı bir kristalloqrafik quruluş pozulur və həmin kristalın yerində yeni modifikasiya kristalının, tamamilə yeni kristal quruluşa malik olan rüşeymi yaranır. Bu halda birləşmənin kimyəvi tərkibinin dəyişməsinə baxmayaraq, yeni yaranmış modifikasiyanın fiziki-mexaniki xassələri ana kristalın xassələrindən tamamilə fərqlənir. Bəzi hallarda isə bu proses daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Yeni alınmış kristal quruluş bir fazadan deyil, bir neçə fazadan ibarət ola bilər.

Xüsusi şəraitdə aparılan rentgenquruluş tədqiqatları xarici təsirlər (temperatur, təzyiq, elektrik və maqnit sahələrinin dəyişməsi, ionlaşdırıcı şüaların təsiri və s.) altında maddənin kristal quruluşu haqqında əsaslı məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Polimorf çevrilmələrin stexiometrik və qeyri-stexiometrik tərkibə malik kristallar üzərində tədqiq edilməsi daha çox elmi və praktik maraq kəsb edir. Kristalların yüksək temperatur modifikasiyalarının varlığı və faza keçidlərinin mexanizmi məsələlərinin tam öyrənilməsi yüksək temperatur rentgen metodu tətbiq edilmədən mümkün deyildir. Müxtəlif temperaturlarda rentgen difraksiyası spektrlərinin alınması, müxtəlif kristalloqrafik kəmiyyətlərin, istilikdən genişlənməni öyrənməyə imkan verir. Bu məqsədlə və kristalda quruluş dəyişikliyi aşkar etmək üçün otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi kristal qəfəsin parametrləri tədqiq edilmişdir.

Polimorf çevrilmə mexanizmini öyrənərkən quruluş haqqındakı məlumatlarla yanaşı, hər modifikasiya üçün termodinamik parametrlər haqqında məlumatların da alınması vacibdir. Qeyri-şəffaf kristallarda polimorf çevrilmə mexanizminin öyrənilməsi baxımından mis və gümüş halkogenidləri polimorf çevrilmələrlə zəngin olduqlarından, təqdim olunan dissertasiya işində tədqiqat obyektı olaraq məhz həmin sistemlər götürülmüşdür. Polimorf çevrilmələrin xarakterini müəyyən etmək üçün kristal qəfəs parametrlərinin, həcmi və atom sıxlığının, həmçinin mövcud modifikasiyaların istidən genişlənməsinin temperaturdan asılılığının dəqiq təyin edilməsi vacibdir. Bu parametrlərin dəqiq təyin edilməsi həmişə bərk cisim fizikasının aktual problemlərindən olmuşdur. Çünki bütün fiziki-mexaniki xassələr kristal strukturunun stabilliyindən çox asılıdır. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işləri polimorf çevrilmələrin mexanizmi və kristal qəfəsin dinamikası haqqında geniş məlumat əldə etməyə imkan verir.

Xüsusi şəraitdə aparılan rentgenstruktur tədqiqatlar xarici qüvvələr (temperatur, təzyiq, elektrik və maqnit sahələrinin dəyişməsi) sahəsində maddənin (təsirlər) haqqında əsaslı məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Məlumdur ki, tədqiq edilən maddədən hazırlanacaq hər hansı çeviricinin işçi oblastının əvvəlcədən planlaşdırmaq üçün həmin maddəni xarici təsirlər altında öyrənmək lazımdır. Bu məqsədlə aparılan tədqiqatlar zamanı quruluş tədqiqatlarından alınmış nəticələr ən etibarlı məlumatlar hesab edilir. Çünki, atom səviyyələrində alınmış quruluş məlumatları istənilən fiziki xassənin izah edilməsi zamanı baza xarakteri daşıyır.

Yarımkəçirici birləşmələr müasir elektronikanın bir çox sahələrində geniş tətbiq edilən materiallardır. Halkegenidlər yarımkəçirici xassələrə malik olan materiallar arasında xüsusi yer tuturlar. Son zamanlarda bu materiallarda topoloji izalyatorluğun aşkar edilməsi, onlara olan marağı daha da artırmışdır. Ona görə də birləşmələrin həm quruluş tədqiqatları, həm də müxtəlif fiziki xassələrinin tədqiqi yeni mərhələyə keçmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yalnız metal atomlarının deyil, halkogen atomlarının da qismən əvəz edilməsi zamanı yeni kristal quruluşa malik olan müxtəlif tərkiblər almaq mümkündür. Kation-kation əvəzləmələri zamanı alınmış yeni modifikasiyaların tədqiqi zamanı alınmış nəticələr, gələcəkdə bu maddələrdən istifadə edilərək yeni funksional materialların alınması üçün çox vacibdir.

2. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində polimorf çevrilmələr

Məlumdur ki, mis atomları ikivalentli halda tellur atomları ilə birləşərək CuTe birləşməsini əmələ gətirir. Bu birləşmənin kristal quruluşu Pmmn (59) fəza qruplu ortorombik simmetriyaya uyğun gəlir [1]. Mis atomları birvalentli halda tellur atomları ilə birləşməsi zamanı isə Cu_2Te birləşməsi əmələ gəlir. Bu

birləşmənin kristal quruluşu bir qədər yüksək simmetriyaya malik olur və P6/mmm (191) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlir [2]. Son zamanlarda mis atomlarının dəyişkən valentliyi ilə əmələ gətirdikləri kristallar daha çox tədqiq edilir. Bu baxımdan Cu_{1.75}Te birləşməsi halkogenid yarımkeçirici materiallar arasında kristallofizikada ən geniş tədqiq edilən birləşmələrdən birinə çevrilmişdir. Cu_{1.75}Te kristallarının belə böyük maraq doğurmasının səbəblərindən biri də kifayət qədər sadə birləşmə olmasına baxmayaraq, yüksək simmetriya göstəricilərinə malik olmasıdır. Mis atomlarının başqa metal atomları ilə qismən əvəz edilməsi ilə yeni tərkiblərin sintez etmək üçün Cu_{1.75}Te birləşməsinin baza kimi götürülməsi mümkündür. Ona görə də bu birləşmənin kristal quruluşunun əsaslı şəkildə tədqiq edilməsi, yüksək temperaturun kristal quruluşa təsirinin öyrənilməsi çox vacibdir. Bu birləşmədə mis atomlarının həm birvalentli həm də ikivalentli halda rabitələr əmələ gətirirlər. Məlumdur ki, valent dəyişkənliyi birləşmələrin kristal quruluşuna təsir göstərən əsas amillərdən biridir. Ona görə də Cu_{1.75}Te birləşməsinin kristal quruluşunun tədqiq edilməsi, kristalloqrafik parametrlərinin müəyyənləşdirilməsi, yüksək temperaturun təsiri ilə bu birləşmədə baş verən quruluş çevrilmələrinin öyrənilməsi bu istiqamətdə aparılan elmi-tədqiqat işlərinin sonrakı inkişafı üçün çox vacibdir.

Yüksək temperaturda Cu_{1.75}Te birləşməsinin kristal quruluşu rentgen difraksiyası metodu ilə həyata keçirilmişdir. Bricmen metodu ilə sintez edilmiş monokristal həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınmış, sonra isə rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Təcrübələr CuK α şüalanma, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni filter parametli DRON-3M rentgen difraktometrində URVT-2000 sistemi ilə 10^{-2} Pa vakuumda aparılmışdır. Rentgen difraksiyası spektrləri 0.1° addımı ilə $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$ xətası ilə alınmışdır. Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, Cu_{1.75}Te birləşməsinin kristal quruluşu bir fazadan ibarətdir və bu faza P-6m2 (187) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyalı kristal quruluşa uyğun gəlir. Otaq temperaturunda $0 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ intervalında 12 maksimum müşahidə edilir. Bu maksimumlar: (0 0 2), (0 0 3), (0 0 4), (0 0 6), (0 0 8), (0 0 9), (0 0 10), (0 0 12), (0 0 14), (0 0 16), (0 0 18) və (0 0 19) müstəvilərinə uyğun. Atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrinə nəzərən aşağıdakı düsturla elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmışdır:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \cdot \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (1)$$

(1) düsturuna nəzərən elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = b = 4.17 \text{ \AA}$ və $c = 21.65 \text{ \AA}$ təyin edilmişdir [6,7]. Kristal quruluşda elementar özəyin tirlərində mis atomları dayanırlar. Tellur atomları isə kristal qəfəsin həcmi boyunca mis atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirirlər. Məlumdur ki, CuTe və Cu₂Te birləşmələrində sabit valentlik göstərməyinə baxmayaraq, Cu_{1.75}Te

birləşməsinə daxil olan mis atomları həm birvalentli həm də ikivalentli halda daxil olurlar. Birvalentli halda daxil olan mis atomlarının sayı daha çox olduğuna görə, tellur atomları əsasən iki mis atomu ilə rəbitələr əmələ gətirirlər. Valent dəyişikliyi yalnız atomların əmələ gətirdikləri rəbitələrinin sayına deyil, həm də atomlararası rəbitələrin uzunluqlarına öz təsirini göstərir. Çünki birvalentli və ikivalentli halda mis atomlarının ion radiusları müxtəlif olurlar [8].

Otaq temperaturunda alınmış $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin rentgen difraksiyası spektrində müşahidə edilmiş 12 difraksiya refleksi yüksək temperaturda oblastında da mövcud olmuş və $T < 593$ K temperatürə qədər müşahidə edilmişdir. $T = 593$ K temperatürdə alınmış difraksiya mənzərəsində ciddi dəyişikliklər müşahidə edilmiş, 12 difraksiya refleksindən yalnız 7-i müşahidə edilmişdir. Bu reflekslər: (0 0 2), (0 0 4), (0 0 6), (0 0 8), (0 0 12), (0 0 16) və (0 0 18) müstəvilərinə uyğun gəlirlər. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış yeni fazanın kristal quruluşu da P-6m2 (187) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyaya uyğun gəlir. hkl atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrinə əsasən (2) düsturu ilə elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış: $a = b = 8.406$ Å, $c = 10.922$ Å qiymətləri təyin edilmişdir.

$T = 620$ K temperatürdə difraksiya mənzərəsində heksaqonal fazaya uyğun gələn reflekslərdən yalnız 3-ü müşahidə edilmişdir. Bu reflekslər: (0 0 6), (0 0 12) və (0 0 18) atom müstəvilərinə uyğun gəlir. Müəyyən edilmişdir ki, bu yeni fazanın kristal quruluşu da P-6m2 (187) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyaya uyğun gəlir. Bu müstəvilərə nəzərən (2) düsturu ilə elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış: $a = b = 4.2402$ Å, $c = 7.3440$ Å qiymətləri təyin edilmişdir. $T = 620$ K temperatürdə difraksiya mənzərəsində yeni bir refleks də müşahidə edilmişdir ki, bu refleks $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində mövcud olan yüksək simmetriyalı Fm-3m fəza qruplu kubik sinqoniyaya uyğun gələn (111) müstəvisidir. Bu müstəviyə nəzərən aşağıdakı düsturla elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmışdır:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

(2) düsturuna nəzərən elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = b = c = 6.091$ Å təyin edilmişdir. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin difraksiya mənzərəsindən görünür ki, $T \leq 698$ K oblastında yüksək temperaturda heksaqonal kristal quruluşa uyğun gələn faza tamamilə yox olmuş və yalnız yüksək simmetriyalı kubik faza müşahidə edilmişdir. Yüksək temperaturda oblastında $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin elementar özəyinin parametrlərinin qiymətləri: qəfəs parametrləri, simmetriyası, fəza qrupu və sıxlığının qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

$\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ kristalında temperaturun təsiri ilə baş verən dəyişiklikləri izah etmək və kristalloqrafik parametrlərin temperaturdan asılı olaraq dəyişmə

mexanizmini müəyyənləşdirmək məqsədilə qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları analiz edilmişdir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, temperaturun qiyməti artdıqca Cu_{1.75}Te birləşməsinin kristallarında istilikdən genişlənmə baş vermişdir. Buna uyğun olaraq qəfəs parametrlərinin qiymətlərində də artma müşahidə edilmişdir. Görüldüyü kimi 293 K ≤ T ≤ 863 K temperatur intervalında qəfəs parametrlərinin qiymətlərində əsaslı dərəcədə dəyişiklik müşahidə edilmişdir. 293 K ≤ T ≤ 673 K temperatur intervalında heksaqonal fazada qəfəs parametrlərində: Δa = 0.065 Å və Δc = 0.337 Å, 653 K ≤ T ≤ 863 K temperatur intervalında kubik fazada isə qəfəs parametrlərində: Δa = 0.021 Å qədər artma müşahidə edilmişdir. Qəfəs parametrlərində baş artmadan görünür ki, kubik simmetriyalı fazada qəfəs parametrlərinin qiymətlərində heksaqonal simmetriyalı fazada qəfəs parametrlərinə nəzərən daha azdəyişmə baş vermişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, hər bir sistem yüksək simmetriyalı kristal quruluşda daha dayanıqlı olur. Cu_{1.75}Te halkogenid yarımkəçiricisinin kristallarında istilikdən genişlənmə sıxlığın verilmiş qiymətlərində daha aydın şəkildə müşahidə edilmişdir. 293 K ≤ T ≤ 673 K temperatur intervalında sıxlığın qiyməti: ρ = 7.259 q/sm³-dan ρ = 7.017 q/sm³-dək azalmışdır (Δρ = 0.242 q/sm³). 723 K ≤ T ≤ 863 K temperatur intervalında sıxlığın qiyməti: ρ = 6.993 q/sm³-dan ρ = 6.945 q/sm³-dək azalmışdır (Δρ = 0.048 q/sm³) [7]. Sıxlığın qiymətində görüldüyü kimi heksaqonal simmetriyada anomaliya müşahidə edilmişdir. 293 K ≤ T ≤ 673 K temperatur intervalında qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqlarında görüldüyü kimi heksaqonal simmetriya daxilində bir neçə dəfə dəyişikliklər müşahidə edilmişdir. Kubik fazada isə anomaliya yox olmuşdur. İstilikdən genişlənmə baş verdikcə sıxlığın qiymətində də azalma müşahidə edilmişdir.

Cədvəl 1. Yüksək temperaturlar oblastında Cu_{1.75}Te birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri

Temperatur, K	Faza	Qəfəs parametrləri		z	Sıxlıq, q/sm ³
		a, Å	b, Å		
293	Heksaqonal, P-6m2	4.175	21.695	6	7.259
373	Heksaqonal, P-6m2	4.185	21.745	6	7.210
473	Heksaqonal, P-6m2	4.194	21.794	6	7.161
573	Heksaqonal, P-6m2	4.204	21.843	6	7.113
673	Heksaqonal, P-6m2	4.240	22.032	6	7.017
653	Kubik, Fm-3m	6.090	-	4	6.931
723	Kubik, Fm-3m	6.097	-	4	6.993
793	Kubik, Fm-3m	6.104	-	4	6.969
863	Kubik, Fm-3m	6.111	-	4	6.945

Kristalloqrafiyadan məlumdur ki, istidən genişlənmə əmsalı kristal quruluşa malik olan materiallarda baş verən dəyişikliyi xarakterizə etmək üçün ən uyğun fiziki kəmiyyətdir. Ona görə də $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin kristalları üçün də heksaqonal və kubik fazalar üçün istilikdən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır. İstidən genişlənmə əmsallarının hesablanması zamanı qəfəs parametrlərinin cədvəl 2-də verilmiş qiymətlərindən istifadə edilmişdir. Hesablamalar göstərmişdir ki, temperaturun qiyməti ΔT qədər artdığı zaman qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma baş verir və qəfəs parametrlərinin alınmış yeni qiymətləri: $a' = a(1 + \alpha_1 \cdot \Delta T)$, $b' = b(1 + \alpha_2 \cdot \Delta T)$ və $c' = c(1 + \alpha_3 \cdot \Delta T)$ kimi təyin edilir. Burada qəfəs parametrlərinin α istilikdən genişlənmə əmsalı (xətti genişlənmə əmsalı) adlanır və aşağıdakı şəkildə təyin olunur:

$$\alpha_1 = \frac{a' - a}{a \cdot (T_2 - T_1)}, \alpha_2 = \frac{b' - b}{b \cdot (T_2 - T_1)}, \alpha_3 = \frac{c' - c}{c \cdot (T_2 - T_1)} \quad (3)$$

Həcmi genişlənmə əmsalı isə bu parametrlərin cəmindən ibarət olur: $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$. İstidən genişlənmə əmsallarının xətası α üçün ± 0.003 (10^{-6} K^{-1}), β üçün isə ± 0.005 (10^{-6} K^{-1}) qiymətləri intervalında olur. $[100]$, $[010]$, $[001]$ müstəviləri ($\alpha_{[100]} = \alpha_{[010]}$) üzrə və həcmi genişlənmə əmsallarının qiymətləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Heksaqonal və kubik fazalarda $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin istilikdən genişlənmə əmsalları (10^{-6} K^{-1})

T, K	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha}$	β
293-373	28.44	28.40	28.43	84.78
293-473	25.28	25.27	25.27	75.83
293-573	24.29	24.30	24.30	79.88
293-673	40.84	40.85	40.85	122.53
653-723	16.42		16.42	49.26
653-793	16.42		16.42	49.26
653-863	16.42		16.42	49.26

İstidən genişlənmə əmsallarının cədvəl 2-də verilmiş qiymətlərindən görünür ki, heksaqonal simmetriyada $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin qəfəs parametrlərinin qiymətlərində və həcmində daha çox genişlənmə baş verir. Kubik simmetriyada isə heksaqonal simmetriya ilə müqaisədə kristallar özlərini daha dayanıqlı sistem kimi aparır. Bu effekt kristalloqrafik baxımdan da düzgün qəbul edilir. Çünki kubik sinqoniya heksaqonal sinqoniyaya nəzərən daha yüksək simmetriya hesab edilir. Ona görə də yüksək simmetriyada kristallar daha dayanıqlı quruluşa malik olmalıdırlar. Heksaqonal simmetriyaya malik

fazada müxtəlif temperatur intervalları seçilərkən istidən genişlənmə əmsallarının qiymətlərində fərqli qiymətlər alınmışdır. Kubik simmetriyaya malik fazada isə temperatur intervalının seçilməsindən asılı olmayaraq istənilən intervalda istidən genişlənmə əmsalları üçün eyni qiymət alınmışdır: $\alpha = 16.42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\beta = 49.26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bu fakt, yüksək simmetriyada kristal quruluşun daha dayanıqlı olmasını bir daha təsdiq etmişdir.

3. Yüksək temperaturlarda Cu_{1.7}Cd_{0.05}Te birləşməsində polimorf çevrilmələr

Cu_{1.75}Te halkogenid yarımkəçirici birləşməsinin yüksək temperaturlar oblastında aparılmış rentgen quruluş tədqiqatları göstərmişdir ki, bu birləşmə yüksək simmetriyaya malik heksaqonal quruluşda kristallaşır. Temperaturun qiyməti artdıqca heksaqonal-kubik quruluşfaza keçidi baş verir ki, yeni alınmış fazanın kristal quruluşu daha yüksək simmetriyaya malik olur. Simmetriyanın yüksəlməsi nəticəsində yeni alınmış faza daha dayanıqlı kristal quruluşa malik olur. Bu effekt, qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqlarında və istidən genişlənmə əmsallarının qiymətlərində də özünü göstərir. Bu birləşmənin kristal quruluşuna kation-kation əvəzləmələrinin təsirini öyrənmək məqsədi ilə Cu_{1.7}Cd_{0.05}Te birləşməsi sintez edilmiş, yüksək temperaturlar oblastında onun kristal quruluşu və faza keçidləri tədqiq edilmişdir.

Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, Cu_{1.7}Cd_{0.05}Te birləşməsinin kristal quruluşu üç fazadan ibarətdir. Bu fazalar Pnma (62) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı, P6/mmm (191) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyalı və Fm3m (225) fəza qruplu kubik sinqoniyalı kristal quruluşlara uyğun gəlir. Otaq temperaturunda $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ intervalında 12 maksimum müşahidə edilir. Bu maksimumlar ortorombik fazaya uyğun: (0 0 8), (2 1 2), (0 0 9), (0 0 10), (0 0 14), (3 2 6), (0 0 15), heksaqonal fazaya uyğun: (3 1 1), (0 0 12) və kubik fazaya uyğun: (3 0 0), (3 2 1) müstəvilərinə uyğun gəlir. Bu müstəvilərə nəzərən elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri təyin edilmişdir. Ortorombik fazanın qəfəs parametrləri aşağıdakı düsturla hesablanmışdır:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (4)$$

Heksaqonal fazanın qəfəs parametrləri (1), kubik fazanın parametrləri isə (2) düsturları ilə hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə ortorombik fazanın qəfəs parametrləri: $a = 7.329 \text{ \AA}$, $b = 22.238 \text{ \AA}$, $c = 36.342 \text{ \AA}$, heksaqonal fazanın qəfəs parametrləri: $a = b = 8.335 \text{ \AA}$, $c = 21.654 \text{ \AA}$, kubik fazanın qəfəs parametrləri: $a = b = c = 5.980 \text{ \AA}$ qiymətlərinə malikdir.

Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektrində müşahidə edilmiş hər üç faza $T \approx 850 \text{ K}$ temperatura qədər müşahidə edilmişdir. Lakin temperaturun qiyməti artdıqca bəzi difraksiya maksimumları müşahidə

edilməmişdir ki, bu da temperaturun təsiri ilə kristal quruluşda atomların rəqslərinin artması nəticəsində rentgen difraksiyasında alınmış xətlər ilə izah edilmişdir. $T = 573$ K temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində 7 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimumlar ortorombik fazaya uyğun: (0 0 3), (0 0 5), heksaqonal fazaya uyğun: (2 0 3), (0 0 4) və kubik fazaya uyğun: (3 0 0), (3 1 1), (3 2 1) müstəvilərinə uyğun gəlir. $T = 673$ K temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində 10 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimumlar ortorombik fazaya uyğun: (0 0 8), (0 0 9), (0 0 10), (0 0 14), (3 2 6), (0 0 15), heksaqonal fazaya uyğun: (3 1 1), (0 0 12) və kubik fazaya uyğun: (3 0 0), (3 1 1) müstəvilərinə uyğun gəlir. $T = 773$ K temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində 8 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimumlar ortorombik fazaya uyğun: (0 0 4), (0 0 5), (0 0 1), (3 2 3), heksaqonal fazaya uyğun: (3 1 0), (0 0 12) və kubik fazaya uyğun: (3 0 0), (3 1 1) müstəvilərinə uyğun gəlir. $T = 873$ K temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində 8 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimumlar ortorombik fazaya uyğun: (0 0 4), (0 0 5), (0 0 1), (3 2 3), heksaqonal fazaya uyğun: (3 1 0), (0 0 12) və kubik fazaya uyğun: (3 0 0), (3 1 1) müstəvilərinə uyğun gəlir. $T \approx 850$ K temperaturda quruluş faza keçidi baş vermişdir. $T = 873$ K temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində 2 maksimum müşahidə edilmişdir ki, bu maksimumlar: (3 0 0), (3 1 1) kubik fazaya uyğun gəlir. Heksaqonal və ortorombik fazalar isə tamamilə yox olurlar. Müəyyən edilmişdir ki, bu yeni fazanın kristal quruluşu da Fm-3m (225) fəza qruplu kubik sinqoniyaya uyğun gəlir. Atomlararası müstəvilərə nəzərən (2) düsturu ilə elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış: $a = b = c = 6.092$ Å qiymətləri təyin edilmişdir.

Yüksək temperaturlar oblastunda $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin elementar özəyinin parametrlərinin qiymətləri cədvəl 3-də verilmişdir. Qiymətlərdən görüldüyü kimi temperaturun qiyməti artdıqca ortorombik, heksaqonal və kubik sinqoniyalı fazalar müşahidə edilmişdir. Faza keçidindən sonra isə yalnız yüksək simmetriyaya malik olan kubik faza müşahidə edilmişdir. Kubik faza formalaşdıqca heksaqonal və ortorombik sinqoniyalı fazalar tamamilə yox olmuşdur.

$\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşunda yüksək temperaturun təsiri ilə baş verən prosesləri izah etmək məqsədilə $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində olduğu kimi qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları analiz edilmişdir. Termodinamikadan məlumdur ki, kristalların temperaturu artdıqca sistemin daxili enerjisinin artması hesabına atomlararası rabitələrdə genişlənmə baş verir. Temperaturun qiyməti artdıqca $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində istidən genişlənmə baş vermişdir. Qəfəs parametrlərinin qiymətlərində və bunun nəticəsində elementar özəyin həcmində artma müşahidə edilmişdir. Yüksək temperaturlar oblastunda qəfəs parametrlərinin və digər kristalloqrafik parametrlərin qiymətləri cədvəl 3-də verilmişdir. Görüldüyü kimi $293 \text{ K} \leq T \leq 873 \text{ K}$ temperatur intervalında qəfəs parametrlərinin

Cədvəl 3. Yüksək temperaturlar oblastında Cu_{1.7}Cd_{0.05}Te birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri

Temperatur, K	Faza	Qəfəs parametrləri			z	Sıxlıq, q/sm ³
		a, Å	b, Å	c, Å		
293	Ortorombik, Pnma	7.329	22.238	36.342	104	7.028
	Heksaqonal, P6/mmm	8.335		21.654	24	7.374
	Kubik, Fm-3m	5.980			4	7.434
373	Ortorombik, Pnma	7.342	22.217	36.420	104	7.003
	Heksaqonal, P6/mmm	8.347		21.691	24	7.341
	Kubik, Fm-3m	5.876			4	7.459
473	Ortorombik, Pnma	7.361	22.361	36.229	104	6.982
	Heksaqonal, P6/mmm	8.363		21.723	24	7.312
	Kubik, Fm-3m	5.999			4	7.418
573	Ortorombik, Pnma	7.364	22.361	36.495	104	6.927
	Heksaqonal, P6/mmm	8.269		21.756	24	7.121
	Kubik, Fm-3m	6.011			4	7.373
673	Ortorombik, Pnma	7.378	22.417	36.686	104	6.861
	Heksaqonal, P6/mmm	8.381		21.806	24	7.243
	Kubik, Fm-3m	6.029			4	7.306
773	Ortorombik, Pnma	7.388	22.530	36.986	104	6.762
	Heksaqonal, P6/mmm	8.404		10.947	24	6.213
	Kubik, Fm-3m	6.043			4	7.255
873	Kubik, Fm-3m	6.092			4	7.081

qiymətlərində əsaslı dərəcədə dəyişiklik müşahidə edilmişdir. $293 \text{ K} \leq T \leq 773 \text{ K}$ temperatur intervalında ortorombik fazada qəfəs parametrlərində: $\Delta a = 0.059 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0.292 \text{ \AA}$ və $\Delta c = 0.644 \text{ \AA}$, heksaqonal fazada qəfəs parametrlərində: $\Delta a = 0.069 \text{ \AA}$ və $\Delta c = 0.876 \text{ \AA}$, kubik fazada qəfəs parametrlərində isə: $\Delta a = 0.063 \text{ \AA}$ artma müşahidə edilmişdir. $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristallarında istidən genişlənmə sıxlığının verilmiş qiymətlərində daha aydın şəkildə müşahidə edilmişdir. $293 \text{ K} \leq T \leq 863 \text{ K}$ temperatur intervalında sıxlığın qiyməti ortorombik fazada: $\rho = 7.028 \text{ q/sm}^3$ -dan $\rho = 6.762 \text{ q/sm}^3$ -dək, heksaqonal fazada: $\rho = 7.374 \text{ q/sm}^3$ -dan $\rho = 6.213 \text{ q/sm}^3$ -dək, kubik fazada isə: $\rho = 7.434 \text{ q/sm}^3$ -dan $\rho = 7.275 \text{ q/sm}^3$ -dək azalmışdır.

Məlumdur ki, istidən genişlənmə əmsalı kristal quruluşa malik olan materiallarda baş verən dəyişikliyi xarakterizə etmək üçün ən uyğun fiziki kəmiyyətdir. Ona görə də $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristallarında müxtəlif fazalara istiliyin təsirinin öyrənilməsi məqsədilə ortorombik, heksaqonal və kubik fazalar üçün istilikdən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.

İstidən genişlənmə əmsallarının hesablanması zamanı qəfəs parametrlərinin cədvəl 3-də verilmiş qiymətlərindən istifadə edilmişdir. Əmsallarının hesablanması zamanı (3) düsturlarından istifadə edilmiş, α_1 , α_2 , α_3 və β əmsalları təyin edilmişdir. [100], [010], [001] müstəviləri üzrə və həcmi genişlənmə əmsallarının qiymətləri cədvəl 4-də verilmişdir.

İstidən genişlənmə əmsallarının cədvəl 4-də verilmiş qiymətlərindən görünür ki, ortorombik sinqoniyaya malik fazada $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin qəfəs parametrlərinin qiymətlərində və həcmində daha çox genişlənmə baş vermişdir. Heksaqonal fazada bu sistem ortorombik fazaya nəzərən daha dayanıqlı olmuşdur. Kubik simmetriyada isə kristallar özlərini daha dayanıqlı sistem kimi aparmışdır. Ona görə də kubik fazada istilikdən genişlənmə əmsallarında digər fazalara nisbətən az dəyişiklik müşahidə edilmişdir. Bu effekt həm kristalloqrafik həm də termodinamik baxımdan düzgün qəbul edilir. Çünki kubik sinqoniya heksaqonal simmetriyaya nəzərən daha yüksək simmetriya hesab edilir. $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində ən aşağı simmetriya isə ortorombik faza olmuşdur. Cədvəl 4-də verilmiş qiymətlərdən görünür ki, ortorombik, heksaqonal və kubik fazalarda müxtəlif temperatur intervalları seçilərkən istidən genişlənmə əmsallarının qiymətlərində fərqli qiymətlər alınır.

Cədvəl 4. Ortorombik, heksaqonal və kubik fazalarda $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin istilikdən genişlənmə əmsalları (10^{-6} K^{-1})

$T, \text{ K}$	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha}$	β
290-373	28.44	-11.65	25.92	14.24	42.71
290-473	23.34	30.10	-16.96	12.16	36.48
290-573	16.83	19.46	14.89	17.06	51.18
290-673	17.42	20.97	24.74	21.04	63.13

290-773	16.67	27.19	36.70	26.85	80.56
290-373	25.44		19.97	23.62	70.85
290-473	15.60		21.30	17.50	52.50
290-573	19.42		18.60	19.15	57.44
290-673	21.90		18.65	20.82	62.45
650-773	21.71		20.09	21.17	63.51
290-373	17.73			17.73	53.19
290-473	18.01			18.01	54.03
290-573	18.91			18.91	56.73
290-673	21.97			21.97	65.91
650-773	21.27			22.27	68.18

4. Yüksək temperaturlarda Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsində polimorf çevrilmələr

Cu_{1.75}Te və Cu_{1.7}Cd_{0.05}Te halkogenid yarımkəçiricilərinin rentgen difraksiyası tədqiqatları göstərmişdir ki, Cu atomlarının hətta kiçik konsentrasiyada Cd atomları ilə əvəz edilməsi zamanı kristal quruluşda ciddi dəyişikliklər müşahidə edilir. Kristal quruluşdakı bu fərq, Cu və Cd metal atomlarının ion radiusları arasındakı fərq ilə izah edilir. Cu və Cd atomları birləşmələrdə kovalent rabitələr əmələ gətirərkən həm birvalentli, həm də ikivalentli ola bilirlər. Cu atomları birvalentli olduğu halda ion radiusu $R_{Cu+1} = 0.95 \text{ \AA}$, ikivalentli halda $R_{Cu+2} = 0.75 \text{ \AA}$, Cd atomlarının isə birvalentli olduğu halda ion radiusu $R_{Cd+1} = 1.16 \text{ \AA}$, ikivalentli halda isə $R_{Cd+2} = 0.90 \text{ \AA}$ olur [8]. Göründüyü kimi Cu və Cd metallarının ion radiusları arasındakı fərq kifayət qədər böyük ($\Delta R \approx 2 \text{ \AA}$) olur. Bu fərq hətta kiçik konsentrasiyada əvəzləmələr zamanı da kristal quruluşda müxtəliflik yaratmışdır. Çünki, ion radiuslarında yaranmış fərq atomlararası rabitələrin uzunluqlarına ciddi təsir göpstərir.

İon radiusları fərqli olan metal atomları ilə kation-kation əvəzləmələri zamanı Cu_{1.75}Te halkogenid yarımkəçiricisində baş verən dəyişiklikləri dəqiqləşdirmək məqsədi ilə Cu → Zn qismən əvəzləmələri ilə Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te tərkibi sintez edilmiş, alınmış nümunənin Bricsmen metodu ilə monokristal yetişdirilmişdir. Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsinin kristal quruluşu və yüksək temperaturlar oblastında quruluş çevrilmələri rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Alınmış kristalloqrafik parametrlər analiz edilmiş, yüksək temperaturların təsiri ilə Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsinin qəfəs parametrlərinin dəyişmə mexanizmi müəyyənləndirilmişdir. Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsinin kristal quruluşunu tədqiq etmək, Cu_{1.75}Te birləşməsində kation-kation əvəzləmələrini dəqiqləşdirmək məqsədi ilə yüksək temperaturlar oblastında rentgen

difraksiyası metodu ilə quruluş tədqiqatları aparılmışdır. Cu atomlarının qismən Zn atomları ilə əvəzləmələri zamanı quruluşda baş verən dəyişikliklər araşdırılmışdır.

Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu iki müxtəlif fazadan ibarətdir. Bu fazalar Pnma (62) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı və P3m1 (156) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyalı kristal quruluşlara uyğun gəlir. Şəkil 2.6-da verilmiş rentgen difraksiyası spektrindən görüldüyü kimi, otaq temperaturunda $0 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ intervalında 14 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimumlar ortorombik fazaya uyğun: (2 5 4), (2 7 0), (0 10 4), (2 8 8), (1 10 10), (3 8 4), (4 7 5), (5 3 0), (4 8 10) və heksaqonal fazaya uyğun: (0 0 8), (0 0 9), (0 0 10), (0 12 20), (0 0 15) müstəvilərinə uyğun gəlir.

Atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrə nəzərən ortorombik və heksaqonal fazalar üçün elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri təyin edilmişdir. Heksaqonal fazanın qəfəs parametrləri (1), ortorombik fazanın qəfəs parametrləri isə (4) düsturları ilə hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə ortorombik fazanın qəfəs parametrləri: $a = 7.338 \text{ \AA}$, $b = 22.195 \text{ \AA}$, $c = 35.986 \text{ \AA}$, heksaqonal fazanın qəfəs parametrləri isə: $a = b = 4.156 \text{ \AA}$, $c = 21.593 \text{ \AA}$ qiymətlərinə malikdir.

Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektrində müşahidə edilmiş ortorombik və heksaqonal fazalar $T \approx 800 \text{ K}$ temperatürə qədər müşahidə edilmişdir. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə bəzi difraksiya maksimumları müşahidə edilməmişdir ki, bu da temperaturun təsiri ilə kristal quruluşda atomların rəqslərinin artması nəticəsində rentgen difraksiyasında alınmış xətlər ilə izah edilmişdir. $T > 800 \text{ K}$ temperaturaturlar oblastında isə daha yüksək simmetriyalı bir fazalı kristal quruluşa fəza keçidi baş vermişdir.

$T = 593 \text{ K}$ temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində də 14 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimumlar da otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektrlərində olduğu kimi ortorombik fazaya uyğun: (2 5 4), (2 7 0), (0 10 4), (2 8 8), (1 10 10), (3 8 4), (4 7 5), (5 3 0), (4 8 10) və heksaqonal fazaya uyğun: (0 0 8), (0 0 9), (0 0 10), (0 12 20), (0 0 15) müstəviləri kimi interpretasiya edilmişdir. $T = 723 \text{ K}$ temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində 9 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimumlar da otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektrlərində olduğu kimi ortorombik fazaya uyğun: (2 5 4), (0 10 4), (2 8 8), (1 10 10), (3 8 4), (4 7 5) və heksaqonal fazaya uyğun: (0 0 8), (0 0 10), (0 12 20) müstəviləri kimi interpretasiya edilmişdir. $T = 823 \text{ K}$ temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində 1 maksimum müşahidə edilmişdir. Bu maksimum (3 1 2) müstəvisinə uyğun gəlir. Heksaqonal və ortorombik fazalar isə tamamilə yox olurlar. Müəyyən edilmişdir ki, bu yeni fazanın kristal quruluşu da Fm-3m

(225) fəza qruplu kubik sinqoniyaya uyğun gəlir. Atomlararası müstəvilərə nəzərən (2) düsturu ilə elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış: $a = b = c = 6.066 \text{ \AA}$ qiymətləri təyin edilmişdir.

Yüksək temperaturalar oblastında $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin elementar özəyinin parametrləri cədvəl 5-də verilmişdir. Asılılıqlardan görüldüyü kimi temperaturun qiyməti artdıqca ortorombik və heksaqonal sinqoniyalı fazalar müşahidə edilmişdir. Faza keçidindən sonra isə yalnız yüksək simmetriyaya malik olan kubik faza müşahidə edilmişdir. Kubik faza formalaşdıqda heksaqonal və ortorombik sinqoniyalı fazalar tamamilə yox olmuşdur.

$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşunun rentgenoqrafik tədqiqatları göstərmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrinin kristal quruluşlarından fərqlənir. Bu onunla əlaqədardır ki, sink metalının birvalentli və ikivalentli olduğu hallarda ion radiusu mis və kadmium metallarından fərqlidir. Zn atomları birvalentli olduğu halda ion radiusu $R_{\text{Zn}^{+1}} = 0.97 \text{ \AA}$, ikivalentli halda $R_{\text{Zn}^{+2}} = 0.76 \text{ \AA}$ olur [8]. Görüldüyü kimi Cu və Zn metallarının ion radiusları arasındakı fərq çox yaxın olur ($\Delta R \approx 0.01 \text{ \AA}$). Ona görə də Cu atomlarının qismən (kiçik konsentrasiyalarda) Zn atomları ilə əvəzləmələr zamanı Cd atomları ilə əvəzləmələrə nəzərən daha az dəyişikliklər müşahidə edilmişdir. Normal şəraitdə $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu bir fazalı (heksaqonal) olduğu halda, $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsi iki fazalı (heksaqonal və ortorombik), $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsi isə üç fazalı (heksaqonal, ortorombik və kubik) olur. Görüldüyü kimi, kation-kation əvəzləmələri zamanı metal atomlarının ion radiusları arasındakı fərq böyüdükcə tərkibin kristal quruluşu daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Yüksək temperaturun təsiri ilə bu tərkiblərin hər biri yüksək simmetriyalı kubik fazaya keçir.

$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşuna yüksək temperaturun təsirini tədqiq etmək və bu birləşmədə baş verən termik prosesləri öyrənmək məqsədilə $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrində olduğu kimi qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları analiz edilmişdir. Kristal quruluşa malik olan bərk cisimlərin termodinamikasından məlumdur ki, kristalların temperaturu artdıqca sistemin daxili enerjisinin artması hesabına həcmi genişlənmə baş verir. Bu genişlənmə atomların rəqslərinin amplitudunun artması zamanı atomlararası rabitələrin uzunluqlarının artması hesabına baş verir. Cədvəl 5-dən görüldüyü kimi, temperaturun qiyməti artdıqca $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində qəfəs parametrlərinin istilikdən genişlənməsi baş vermişdir. Elementar özəyin parametrlərinin qiymətlərinin artması zamanı elementar özəyin həcmində də artma müşahidə edilmişdir. Cədvəl 5-dən görüldüyü kimi $293 \text{ K} \leq T \leq 1073 \text{ K}$ temperatur intervalında qəfəs parametrlərinin qiymətlərində əsaslı dərəcədə dəyişiklik müşahidə edilmişdir. $293 \text{ K} \leq T \leq 773 \text{ K}$ temperatur intervalında ortorombik fazada qəfəs parametrlərində: $\Delta a = 0.053$

\AA , $\Delta b = 0.219 \text{ \AA}$ və $\Delta c = 0.266 \text{ \AA}$, heksaqonal fazada qəfəs parametrlərində isə: $\Delta a = 0.030 \text{ \AA}$ və $\Delta c = 0.159 \text{ \AA}$ artma müşahidə edilmişdir. Bir fazalı kubik simmetriyaya quruluş faza keçidi başverdikdən sonra $783 \text{ K} \leq T \leq 1073 \text{ K}$ temperatur intervalında qəfəs parametrlərində: $\Delta a = 0.047 \text{ \AA}$ artma müşahidə edilmişdir.

Cədvəl 5. Yüksək temperaturlar oblastında $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri

Temperatur, K	Faza	Qəfəs parametrləri			z	Sıxlıq, q/sm ³
		a, \AA	b, \AA	c, \AA		
293	Ortorombik, Pnma	7.338	22.195	35.986	104	7.033
	Heksaqonal, P3m1	4.156		21.593	6	7.364
373	Ortorombik, Pnma	7.343	22.200	36.007	104	7.023
	Heksaqonal, P3m1	4.158		21.607	6	7.353
473	Ortorombik, Pnma	7.343	22.200	36.004	104	7.016
	Heksaqonal, P3m1	4.163		21.628	6	7.329
573	Ortorombik, Pnma	7.356	22.244	36.074	104	6.984
	Heksaqonal, P3m1	4.165		21.651	6	7.310
673	Ortorombik, Pnma	7.362	22.364	36.184	104	6.920
	Heksaqonal, P3m1	4.178		21.704	6	7.248
773	Ortorombik, Pnma	7.391	22.414	36.252	104	6.864
	Heksaqonal, P3m1	4.186		21.752	6	7.205
873	Kubik, Fm-3m	6.066			4	7.041
973	Kubik, Fm-3m	6.089			4	7.022
1073	Kubik, Fm-3m	6.113			4	6.940

$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristallarında istilikdən genişlənmə sıxlığının verilmiş qiymətlərində daha aydın şəkildə müşahidə edilmişdir. $293 \text{ K} \leq T \leq 773 \text{ K}$ temperatur intervalında sıxlığın qiyməti ortorombik fazada: $\rho = 7.033$

q/sm³-dan $\rho = 6.864$ q/sm³-dək, heksaqonal fazada isə: $\rho = 7.364$ q/sm³-dan $\rho = 7.205$ q/sm³-dək azalmışdır. Faza keçidindən sonra isə (kubik fazada):

$\rho = 7.041$ q/sm³-dan $\rho = 6.940$ q/sm³-dək azalmışdır.

Heksaqonal və ortorombik fazalardan ibarət olan iki fazalı sistemdə və kubik fazadan ibarət sistemdə Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsinin kristalloqrafik parametrlərinin temperaturdan asılı olaraq dəyişmə mexanizmlərinə baxsaq görürük ki, yüksək simmetriyalı fazada Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsinin kristal quruluşu daha dayanıqlı olur. İstər qəfəs parametrlərinin qiymətlərində, istərsə sıxlığın qiymətlərində yüksək simmetriyalı kubik fazada daha az dəyişmə müşahidə edilmişdir.

Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsində yüksək temperaturlarda baş verən dəyişiklikləri fiziki nöqtəyi nəzərdə daha yaxşı xarakterizə etmək məqsədilə cədvəl 5-də verilmiş qəfəs parametrlərinin qiymətlərindən istifadə edərək istilikdən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır. Əmsallarının hesablanması zamanı (3) düsturlarından istifadə edilmiş, α_1 , α_1 , α_1 və β əmsalları təyin edilmişdir. [100], [010], [001] müstəviləri üzrə xətti genişlənmə əmsallarının və həcmi genişlənmə əmsallarının qiymətləri cədvəl 6-da verilmişdir. Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te birləşməsi üçün istilikdən genişlənmə əmsallarının cədvəl 6-da verilmiş qiymətlərindən görünür ki, ortorombik sinqoniyaya malik fazada qəfəs parametrlərinin qiymətlərində və həcmində daha çox genişlənmə baş vermişdir. Heksaqonal fazada bu sistem ortorombik fazaya nəzərən daha dayanıqlı olmuşdur. Kubik simmetriyada isə kristallar özlərini daha dayanıqlı sistem kimi aparmışdır. Ona görə də kubik fazada qəfəspametrlərinin qiymətlərində digər fazalara nisbətən az dəyişiklik müşahidə edilmişdir. Bu effekt rentgenoqrafik quruluş tədqiqatları zamanı Cu_{1.75}Te və Cu_{1.7}Cd_{0.05}Te birləşmələri üçün alınmış nəticələr ilə uyğunluq təşkil edir. Çünki bu birləşmələrin hər birində simmetriya yüksəldikcə kristallar özlərini dahadayanıqlı termodinamik sistem kimi aparırlar. Cu atomlarının Cd və Zn atomları ilə qismən əvəzləmələri zamanı normal şəraitdə fərqlikristal quruluşlar müşahidə edilməsinə baxmayaraq, yüksəktemperaturlarda demək olar ki, eyni quruluş xassələri müşahidə edilmişdir. Hər bir birləşmədə kubik simmetriyalı fazaya keçid baş verərək daha dayanıqlı termodinamik sistem alınmışdır.

Cədvəl 6. Ortorombik, heksaqonal və kubik fazalarda Cu_{1.7}Cd_{0.05}Te birləşməsinin istilikdən genişlənmə əmsalları (10⁻⁶ K⁻¹)

<i>T, K</i>	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha}$	β
293-373	8.35	3.10	7.09	6.18	18.54
293-473	3.71	1.38	8.94	4.68	12.65
293-573	8.66	7.95	8.65	8.42	25.26
293-673	8.64	20.00	14.46	14.37	43.10

293-773	15.02	20.55	15.38	16.98	50.95
293-373	5.41		8.34	6.39	19.16
293-473	8.96		9.19	9.04	27.11
293-573	8.34		9.69	8.79	26.37
293-673	14.18		13.63	14.00	41.99
293-773	15.14		15.37	15.22	45.65
873-973	38.91			38.91	116.73
873-1073	39.15			39.15	117.45

5. Nəticələr

$\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ halkogenid yarımkəçirici birləşməsinin normal şəraitdə və otaq temperaturunda alınmış rentgenoqramının analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu P-6m2 (187) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlir. Cu atomlarının qismən Zn atomları ilə əvəz edilməsi nəticəsində $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsi sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu iki fazadan ibarət olur. Bu fazalardan biri Pnma (62) fəza qruplu ortorombik simmetriyaya digəri isə P3m1(156) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlmişdir. Göründüyü kimi kiçik konsentrasiyada əvəzləmələrə baxmayaraq Cu və Zn atomlarının ion radiuslarındakı fərq hesabına kristal quruluşda ciddi dəyişikliklər müşahidə edilmişdir. Məlumdur ki, $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinə daxil olan Cu və Zn atomları birləşmələrdə kovalent rabitələr əmələ gətirərkən həm birvalentli, həm də ikivalentli ola bilirlər. Cu atomları birvalentli olduğu halda ion radiusu $R_{\text{Cu}+1} = 0.95 \text{ \AA}$, ikivalentli halda $R_{\text{Cu}+2} = 0.75 \text{ \AA}$, Zn atomlarının isə birvalentli olduğu halda ion radiusu $R_{\text{Zn}+1} = 0.97 \text{ \AA}$, ikivalentli halda isə $R_{\text{Zn}+2} = 0.76 \text{ \AA}$ olur. Göründüyü kimi Cu və Zn metallarının ion radiusları arasındakı fərq çox yaxın olur ($\Delta R \approx 0.01 \text{ \AA}$). Lakin bu kiçik fərq də kristal quruluşda öz təsirini göstərir.

$\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu} \rightarrow \text{Cd}$ qismən əvəzləmələri $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}$ əvəzləmələrinə nisbətən kristal quruluşa daha çox təsir göstərir. $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin rentgenoqrafik tədqiqi göstərmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu üç fazadan ibarətdir. Bu fazalar Pnma (62) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı, P6/mmm (191) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyalı və Fm3m (225) fəza qruplu kubik sinqoniyalı kristal quruluşlara uyğun gəlir. Göründüyü kimi $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Bu onunla əlaqədardır ki, Cu və Cd atomlarının ion radiusları arasındakı fərq çoxdur. Birvalentli olduğu halda Cd atomlarının ion radiusu $R_{\text{Cd}+1} = 1.16 \text{ \AA}$, ikivalentli halda isə $R_{\text{Cd}+2} = 0.90 \text{ \AA}$ olur. Buradan görünür ki, Cu və Cd

metallarının ion radiusları arasındakı fərq kifayət qədər böyük ($\Delta R \approx 2 \text{ \AA}$) olur. Bu fərq hətta kiçik konsentrasiyada əvəzləmələr zamanı da kristal quruluşda müxtəliflik yaratmışdır. Çünki, ion radiuslarında yaranmış fərq yalnız atomların əmələ gətirdikləri rabitələrin sayına deyil, həm də atomlararası rabitələrin uzunluqlarına ciddi təsir göstərir.

Yüksək temperaturalar oblastında $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrinin kristal quruluşları və faza keçidləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperaturun təsiri ilə bu birləşmələrin hər birində kristal quruluşun simmetriyası yüksəlmişdir. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə ortorombik və heksaqonal fazalar yox olmuş və Fm-3m (225) fəza qruplu kubik sinqoniyalı faza formalaşmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, kristal quruluşdakı mürəkkəblik faza keçidi temperaturuna da öz təsirini göstərmişdir. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində kubik fazaya keçid $T_{\text{H} \rightarrow \text{K}} \approx 700 \text{ K}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində $T_{\text{O,H} \rightarrow \text{K}} \approx 800 \text{ K}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində isə $T_{\text{O,H,K} \rightarrow \text{K}} \approx 850 \text{ K}$ temperaturda baş vermişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində sistemə verilən istilik enerjisi kristal quruluşun simmetriyasının yüksəlməsinə sərf edilmişdir. $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində sistemə verilən istilik enerjisinin bir hissəsi kristal quruluşda vahid fazanın formalaşmasına, bir hissəsi isə simmetriyasının yüksəlməsinə sərf edilmişdir. $\text{Cu}_{1.7}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində isə sistemə verilən istilik enerji ortorombik və heksaqonal fazaların kristal quruluşlarının simmetriyasının yüksələrək vahid kubik simmetriyada kristallaşmaya sərf edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. *R.V. Baranova, Z.G. Pinsker.* Study of the copper-tellurium system in thin films Locality: synthetic, Soviet Physics Crystallography, 9, 1964, P.83-85.
2. *Y. Zhang, B. Sa, J. Zhou, Z. Sun.* First principles investigation of the structure and electronic properties of Cu_2Te , Computational Materials Science, 81, 2014, P.163-169.
3. *J.C. Lund, F. Olschner, A. Burger.* Lead Iodide Crystals and Detectors, Semiconductors and Semimetals, 43, 1995, P.443-464.
4. *R.D. Dobrott,* X-Ray. Diffraction Methods, Chapter 7, Springer, P.147-178.
5. *C.C. Горелук, Л.Н. Распорзюев, Ю.А. Скаков.* Рентгенографический и электроннооптический анализ, «Металлургия», Москва, 1970, 366 с.
6. *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 $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, Modern Physics Letters B, 33, 11, 2019, P.1850128.
7. *Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, L.B. Rustamova, A.O. Dashdemirov, N.A. Ismayilova, A.A. Ayubov, S.H. Jabarov.* Structural and thermal properties of $\text{Cu}_{1.75}$ -

xMxTe crystals, International Journal of Modern Physics B, 34, 19, 2020, P.2050180.

8. *Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко.* Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации, Вестник Московского Университета. Химия, том 49, 6, 2008, с.363-388.

Redaksiyaya daxil olub 12.03.2021