

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

Cu₄X_{2-m}Y_m TƏRKİBLİ BİRLƏŞMƏ VƏ BƏRK MƏHLULLARIN KRİSTAL QURULUŞU VƏ QURULUŞ FAZA KEÇİDLƏRİ (X, Y=S, Se, Te, m=0.0; 0.25; 0.50; 0.75)

İxtisas: **2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası**

Elm sahəsi: **Fizika**

İddiaçı: **Nərgiz Ağami qızı Əliyeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutu “Quruluş və quruluş çevrilmələri” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: Kimya elmləri namizədi, dosent
Qəhrəman Hüseyn oğlu Hüseynov
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, dosent
Tələt Rzaqulu oğlu Mehdiyev

Rəsmi opponentlər: AMEA-nın müxbir üzvü,
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Səlimə İbrahim qızı Mehdiyeva
AMEA-nın həqiqi üzvü,
Fizika elmləri doktoru, dosent
Ənvər Pirverdi oğlu Nəhmədov
Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi, dosent
Azər Sabir oğlu Əmirov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA Fizika İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:
AMEA-nın həqiqi üzvü,
fizika–riyaziyyat elmləri doktoru, professor
_____ **Nazim Timur oğlu Məmmədov**

Dissertasiya şurasının elmi katibi:
Fizika elmləri doktoru, dosent
_____ **Rəfiqə Zabil qızı Mehdiyeva**

Elmi seminarın sədri:
Fizika elmləri doktoru, professor
_____ **İmaməddin Rəcəbəli oğlu Əmiraslanov**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. İnkişafda olan yeni-yeni elmi-texniki sahələrin yaranması ilə bağlı qarşıya çıxan tələblərə uyğun sintetik materialların alınması, onların hərtərəfli tədqiq edilməsi müasir materialşünaslığın və fiziki-kimyayın perspektivli istiqamətlərindən biridir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin uğurlu həlli fizika, kimya, quruluş analizi, kristallokimya, materialşünaslıq və kibernetikanın ən yeni nailiyyətlərinin tətbiqi əsasında mümkün ola bilər. Bu mənada vacib məsələlərdən biri də, tədqiq edilən kimyəvi tərkibin sintezi, alınan nümunələrdən monokristalların göyördilməsi üçün istifadə olunan üsulların optimal rejimlərini seçmək, rentgen-quruluş və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini təyin etmək üçün tədqiqatlar əsasında onların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin başqa bir cəhəti də məqsədə nail olmaq üçün olduqca vacib olan əsaslandırılmış texnoloji kriteriyaların müəyyənləşdirilməsidir. Ona görə də bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin aktuallığını gündəmə gətirən amillərə də diqqət yetirmək lazım gəlir. Aydındır ki, yarımkeçirici materialların siyahısı olduqca genişdir. Tələbata uyğun olaraq ilk öncə klassik yarımkeçirici materiallar: elementar yarımkeçiricilər, intermetallik birləşmələr, binar və mürəkkəb oksidlər, xalkogenidlər tədqiq edilirdi. Daha sonra isə yeni xarakterli yarımkeçirici materiallar olan keçid elementləri əsasında (3d, 4f) alınan materiallar meydana çıxdı. Hazırda isə əsas diqqət kompozit və nanomateriallara, ifratkeçiricilərə yönəlmişdir. Cu-S, Cu-Se, Cu-Te sistemi birləşmələrində quruluş analizi və kristallokimyəvi qanunauyğunluqlar əsasında məqsədyönlü əvəzləmə üsulu ilə yeni xassəli materialların axtarışı və tədqiqi bu mənada olduqca aktual hesab edilir. Qeyd edilməlidir ki, göstərilən problem inkişafda olan texniki tələbləri ödəmək yolunda fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə malik yeni tərkibli materialların hazırlanması üçün olduqca böyük əhəmiyyətə malikdir.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, tədqiqat obyektləri kimi seçilən Cu_4SSe , Cu_4SeTe , $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_4\text{Te}_{2.3}$ və

$\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ tərkibli birləşmə və bərk məhlullar otaq temperaturunda müxtəlif quruluş xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Ona görə də mövcud polimorf fazalar əsasında məqsədyönlü əvəzlənmiş müxtəlif tərkib variantlarının alınması, onların kristal quruluşu və fiziki xassələrinə birbaşa təsir etməlidir. Belə məsələlərin təhlili olmadan yarımkeçiricilər üçün vacib olan korrelyasiyanı-yəni quruluşa həssas fiziki xassələri kristal quruluşu, həm də xassələri ilə uzlaşdırmaq və müqayisə etmək mümkün olmaz. Xüsusi olaraq onu da qeyd etmək lazımdır ki, mis elementi bir neçə valent ($\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{3+}$) halında mövcud olduğundan texnoloji proseslərdə dəyişkən valentli elementlərlə tədqiqat işləri aparılarkən temperatur seçiminə və əsasən də tablama prosesinə olduqca ehtiyatlı yanaşma olmalıdır.

Yuxarıda göstəriləyi kimi $\text{Cu}_{2-m}\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ ($m < 1$) tip materiallar öz tətbiq sahəsinə, fiziki-kimyəvi xassələri və quruluş xüsusiyyətlərinə görə əhəmiyyət kəsb etdiklərindən tədqiqat obyektlərinin alınma texnologiyası, quruluş xüsusiyyətləri və quruluş faza keçidləri proseslərinin tədqiqi dissertasiya işinin əsas elmi istiqaməti kimi götürülmüşdür. Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq demək olar ki, dissertasiya mövzusunun aktual olması şübhə doğurmur.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri:

Cu-X ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sistemlərində əmələ gələn $\text{Cu}_4\text{X}_{2-m}\text{Y}_m$ ($X, Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; m = 0.0; 0.25; 0.50; 0.75$) tərkibli birləşmə və bərk məhlul kristallarında xalkogen-xalkogen əvəzləməsinin təsiri ilə əmələ gələn polimorf modifikasiyaların quruluş xüsusiyyətləri və quruluş faza keçidləri qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsindən ibarətdir.

Dissertasiya işinin məqsədinə və tədqiqat istiqamətinə uyğun aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- Dissertasiya işinin mövzusu və məqsədinə uyğun ədəbiyyat materiallarının toplanması və təhlili əsasında seçilən mövzusunun aktuallığının əsaslandırılması.
- Cu_4SSe , Cu_4SeTe , $\text{Cu}_4\text{Te}_{2.3}$ birləşmələri və $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ bərk məhlul kristallarının alınması üçün texnologiyanın seçilməsi.

- Sintez edilmiş birləşmə və bərk məhlul kristallarında hərtərəfli rentgenfaza analizinin aparılması, alınan nəticələrin kristalokimyəvi təhlilinin aparılması və qəfəs parametrlərinin təyini.
- Alınan birləşmə və bərk məhlul kristallarının bəzilərində kristal quruluşların açılması və dəqiqləşdirilməsi;
- Geniş temperatur intervalında tədqiq edilən nümunələrdə baş verən quruluş faza keçidlərinin tədqiqi.

Tədqiqat metodları:

Dissertasiya işinin məqsədinə uyğun olaraq D8 ADVANCE tipli difraktometr və Diferensial Skan Kalorimetr və Diferensial Skan Kalorimetr cihazlarının imkanlarından istifadə edərək (hər bir cihaz Almaniya istehsalıdır) tədqiqat nümunələrinin qəfəs parametrləri, kristal quruluşları və temperaturdan asılı quruluş çevrilmələri tədqiq edilmişdir.

Müdafiyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. $Cu_4X_{2-m}Y_m$ ($X, Y=S, Se, Te; m=0.0, 0.5, 0.25, 0.75$) tip birləşmə və bərk məhlul kristallarında quruluş müxtəlifliyinin səbəbləri.
2. $Cu-X$ ($X=S, Se, Te$) sistemlərində xalkogen-xalkogen əvəzləməsi hesabına dəyişən metal-xalkogen atom faizləri nisbətinin fazaəmələgəlmə prosesinə təsiri.
3. $Cu_4X_{2-m}Y_m$ ($X, Y=S, Se, Te; m=0.0, 0.5, 0.25, 0.75$) tərkibli nümunələrdə $0 < T < 1250K$ intervalında eksperiment mühitindən və tədqiqat üsulundan asılı müşahidə edilən quruluş faza keçidləri prosesinin müxtəlifliyinin səbəbi.
4. $Cu_4X_{2-m}Y_m$ ($X, Y=S, Se, Te; m=0.0, 0.5, 0.25, 0.75$) tip quruluşlu kristallarda müxtəlif paketli politip fazaya bənzər karkas tip quruluşlara keçməsində kovalent əlaqəli $Cu-Cu$ qantellərinin rolu.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

1. Dissertasiya işinin mövzu və məqsədində irəli sürülən məsələləri tam əhatə etmək üçün tədqiqat obyektini kimi Cu_4SSe , Cu_4SeTe , $Cu_4Te_{2.3}$, $Cu_4(SeTe)_{1.33}$, $Cu_4Se_{1.5}Te_{0.5}$, $Cu_4Te_{1.5}Se_{0.5}$ tərkibli birləşmə və bərk məhlullar sintez edilmiş və geniş rentgen-faza analizi əsasında onların qəfəs sabitləri və quruluş tipləri müəyyən edilmişdir.

2. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən nümunələrdə xalkogen-xalkogen əvəzləməsində nisbətəin dəyişməsi quruluş dəyişikliklərinin yaranması ilə nəticələnir.
3. Cu_4SSe , $\text{Cu}_4\text{Te}_{2.3}$ tərkibli polikristalların ovuntu rentgen-difraksiya məlumatları əsasında kristal quruluşu açılmış, $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ kristalının quruluşu isə dəqiqləşdirilmişdir.
4. Yüksək temperaturlu rentgen-faza (RFA) və differensial skan kalorimetri (DSK) üsulu ilə $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$, Cu_4SeTe və $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ nümunələrində $300 < T < 1250\text{K}$ temperatur intervalında quruluş faza keçidləri tədqiq edilmiş və aşağıdakı nəticələr alınmışdır:
 - a) Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda heksaqonal aspektdə qəfəs parametrləri $a=4.162 \text{ \AA}$, $c=20.66 \text{ \AA}$ olan $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ romboedrik quruluşlu faza $T=573 \text{ K}$ -də birbaşa qəfəs parametrləri $a=5.899 \text{ \AA}$ olan antifröorit quruluşlu kubik fazaya çevrilir.
 - b) $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ -də aparılan eksperimentlərə uyğun qaydada $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ üçün aparılan eksperimental tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $300\text{-}1250\text{K}$ $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ tərkibli bərk məhlul kristalları $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ -dən fərqli olaraq qəfəs parametrləri otaq temperaturunda $a_h=8.2319 \text{ \AA}$, $c_h=21.4145 \text{ \AA}$, $V=1256.68 \text{ \AA}^3$, fə.qr. $P3m1$, $Z=12$, $\rho_x=7,33 \text{ q/sm}^3$ olan triqonal quruluşa malik fazadır. Yüksək rentgen difraksiya üsulu ilə $300\text{-}850 \text{ K}$ intervalında aparılan tədqiqatlarla müəyyən edilmişdir ki, $T=770\text{K}$ -də $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ qəfəs parametrləri: $a=4.231 \text{ \AA}$, $c=7.223 \text{ \AA}$; fə.qr. $P6_3/mmc$ olan heksaqonal quruluşlu və parametri $a=6.061 \text{ \AA}$ olan kubik quruluşlu Cu_2Te və $\text{Cu}_2(\text{SeTe})_{0.5}$ fazalardan ibarət qarışıq sistemə keçir. Temperaturun $T=850\text{K}$ ətrafında əmələ gələn ikifazlı sistem parametri $a=6.061 \text{ \AA}$ olan kubik fazaya çevrilir.
 - c) Cu_4SeTe tərkibli nümunədə aparılan yüksək temperaturlu rentgendifraksiya tədqiqatları əsasında müəyyən edilmişdir ki, $\sim 300 < T < 1250\text{K}$ intervalında nümunədə baş verən quruluş dəyişiklikləri xarakterinə görə əvvəlki iki nümunəyə bənzər olsa da müəyyən müxtəliflik də var. Belə ki, otaq temperaturunda parametrləri: $a=4.1880 \text{ \AA}$, $c=41.8531 \text{ \AA}$ olan

heksaqonal faza (fə.qr. P6₁) T=673K-də parametrləri a₁=6.050 Å və a₂=11.83 Å olan iki sub və ifrat kubik qəfəsdən ibarət qarışıq fazaya keçir. Sistemdə temperaturun sonrakı artımı yəni T=773K-də hər iki kubik faza (ifrat və sub) vahid kubik fazaya keçir ki, onunda qəfəs parametri a= 6.067 Å fə.qr. Pa-3 kimi təyin olunur.

5. Cu₄(SeTe)_{1.33} birləşməsi üçün aparılan yüksək temperaturlu tədqiqatlar göstərmişdir ki, otaq temperaturunda parametri a=7.3062 Å, fə.qr. P-43m olan nümunə 693 K-də parametri a=5.8439 Å, fə.qr. F-43n olan kubik fazaya çevrilir.
6. Qeyd olunmalıdır ki, yüksək temperaturlu rentgen difraksiya üsulu ilə yanaşı yuxarıda qeyd olunan maddələr üçün paralel olaraq 300-873 K intervalında arqon mühitində həm də differensial skan kalorimetrik tədqiqatlar aparılmış və alınan nəticələr müqayisəli təhlil edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

Dissertasiya işində əldə edilən eksperimental nəticələrin hərtərəfli təhlilinə əsasən Cu₄X_{2-m}Y_m (X, Y=S, Se, Te; m=0,0; 0.25; 0.50; 0.75) birləşmələr və bərk məhlul kristalları ion keçiriciliyinə malik materiallar olduqlarına görə onlardan termoelektrik çeviricilər üçün aktiv elementlər, kimyəvi cərəyan mənbəyi və elektrokimyəvi sensorlar kimi də müxtəlif optik-ion cihazlarında istifadə edilə bilər.

Dissertasiya işində əldə edilən tədqiqat nəticələri müxtəlif quruluş tipinə malik yeni materialların quruluş xüsusiyyətləri və fiziki-kimyəvi xassələri sahəsində aparılan tədqiqat işləri üçün mötəbər sorğu mənbəyi kimi faydalı ola bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi:

Dissertasiya işinin əsas nəticələri qeyd olunan beynəlxalq konfranslarda müzakirə edilmişdir:

- “Advances in applied physics & materials science congress” Beynəlxalq konfransı (Antalya-2011);
- “Фундаментальные и прикладные вопросы физики” Труды международной конференции посвященной 70-летию физико-технического института НПО, “Физика- Солнце” (Ташкент-2013);

- BDU-nun Fizika Problemləri İnstitutunun “Fizikanın müasir problemləri” mövzusunda VII Respublika konfransında (Bakı - 2013);
- BDU-nun Fizika Problemləri İnstitutunun “BDU-nun Fizikanın Problemləri İnstitutunun yaradılmasının 10 illiyinə həsr olunmuş” Beynəlxalq konfransında (Bakı-2015);

Dissertasiya işinin məzmununu əks etdirən əsas nəticələr 8 məqalə (onlardan 4 ədədi SCI siyahısına daxil olan impakt faktorlu) və 4 konfrans materialında dərc olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:

Dissertasiya işi, Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunun “Quruluş və quruluş çevrilmələri” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqatın strukturu və həcmi:

Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən, 17 cədvəl, 32 şəkil və 114 sayda istinad olunmuş ədəbiyyat daxil olmaqla, ümumilikdə 232881 işarədən ibarətdir.

İŞİN MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti şərh edilmişdir.

Birinci fəsil. Dissertasiya işinin birinci fəslində Cu-S(Se,Te) sistemlərində yaranan birləşmələrin kristal quruluşları haqqında olan ədəbiyyat məlumatları və temperaturdan asılı onlarda baş verən quruluş dəyişiklikləri kristallokimyəvi baxımdan təhlil edilmiş və mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmışdır. Bu fəsildə dissertasiya işinin mövzusunə uyğun olan ədəbiyyat məlumatlarının icmalı Cu xalkogenidlərin quruluş xüsusiyyətləri, onların fiziki-kimyəvi xassələrini özündə əks etdirən eksperimental nəticələrin təhlili əsas götürülmüşdür. Təhlilə cəlb olunan birləşmələrin quruluşlarında koordinasiya xüsusiyyətləri nəzərə alınmış, yalnız dördlük (teteraedrik), üçlük (üçbucaq) və altılıq (oktaedrik) koordinasiyalı fazaların ümumi xarakteristikaları, kristallokimyəvi mülahizələr əsasında təhlil edilmişdir. Bu fəsilin əsasını təşkil edən $Cu_{2-m}S(Se,$

Te) ($m < 1$) tip birləşmələrin quruluş və kristallokimyəvi xüsusiyyətləri analitik qaydada təhlil edilmişdir.

İkinci fəsil. Bu fəsildə əsasən tədqiqat obyektlərinin alınması üçün mövcud olan və texnoloji üsulların şərhilə yanaşı alınan nümunələr üzərində aparılan rentgen-faza və rentgen quruluş analizi, eləcə də yüksək temperaturlu rentgen difraksiya və kalorimetriya üsulu əsasında aparılan eksperimentlərin yerinə yetirilmə qaydaları verilmişdir.¹ Bu fəsildə həmçinin qəfəs parametrləri haqqında məlumatlar və onların hesablama üsulları geniş surətdə izah edilmişdir.

Üçüncü fəsil. Dissertasiya işinin bu fəslilə bütövlükdə tədqiqat obyektlərinin kristal quruluşlarının açılmasına, onlarda temperaturdan asılı baş verən quruluş faza çevrilmələrinin müxtəlif üsullarla: yüksək temperaturlu rentgendifraksiya və kalorimetriya üsulları ilə tədqiqinə və quruluş çevrilmə hadisəsinin prinsiplərinin məzmununa həsr edilmişdir.² Fəsildə ilk öncə tədqiqat üçün alınmış Cu_4SSe , $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ və $\text{Cu}_4\text{Te}_{2.3}$ birləşmələri Ritvald üsulu ilə kristal quruluşlarının açılmasına həsr edilmişdir.

Cu_4SSe birləşməsinin kristal quruluşunun təyini. Cu_4SSe birləşməsi triqonal sinqoniyada kristallaşır. Onun qəfəs parametrləri: Molekul çəkisi $M=365.204$, $a_h=4.0210(1)$ Å, $c_h=6.8381(1)$ Å, $V=95.75(4)$ Å³, $\rho_x=6.333(3)$ q/sm³, fə.qr. P-3m1, Z=1. Cu_4SSe -nin kristal quruluşu Ritvald üsulu ilə TOPAS-4.2 hesablama proqramı ilə difraksiya məlumatları əsasında təyin edilmişdir.

Cu_4SSe birləşməsi üçün müəyyən edilən kristal quruluşun modeli şəkil 1-də verilmişdir. Şəkil 2-də isə Cu_4SSe tetraedrləri və onların ikiözlü ləyaları verilmişdir. Quruluşda Cu_1 atomları 2d, Cu_2 atomları 2c, (S,Se) atomları isə 2a vəziyyətində paylanırlar. Onların koordinatları belədir:

S/Se 2d $x=2/3$, $y=1/3$, $z=0.242(3)$

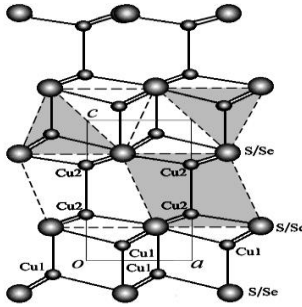
$\text{Cu}(1)$ 2d $x=1/3$, $y=2/3$, $z=0.091(3)$

$\text{Cu}(2)$ 2c $x=0$, $y=0$, $z=0.311(4)$

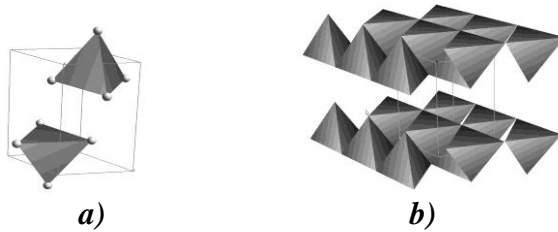
¹ Козлова, О.Г. Рост и морфология кристаллов /– М.: Изд.-ва. МГУ, 1980. - 368 с.

² Браут Р.Фазовые переходы /–М.: Мир, 1967.-288 с.

Quruluşda Cu_1 atomları xalkogen atomlardan yaranmış tetraedrik boşluqlarda, Cu_2 atomları isə $[\text{Cu-Cu}]^+$ qantel formada, bir qədər deformasiyaya uğramış oktaedrik poliedrin daxilində məskunlaşırlar. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, Cu_4SSe -nin quruluşuna anti kovalent CuS quruluş kimi də baxmaq olar. Fərq ondadır ki, CuS -də kükürd atomları kovalent rabitəli qantel kimi, Cu_4SSe -də isə mis atomları quruluşda qantel formasında iştirak edir. Cu_4SSe kristalının digər quruluş oxşarlığı isə Cu_2S -xalkozit və GaSe -nin quruluşudur. Hər üç quruluşda kristal qəfəsin “c” oxuna perpendikulyar yerləşən atomlarının düzülüşü –metal-metal-xalkogen-metal-metal-xalkogen-kimidir.



Şəkil 1. Cu_4SSe -nin kristal quruluşunun modeli



Şəkil 2. a) Cu_4SSe tetraedrləri və b) onların iki ölçülü layı

Quruluşdan təyin edilən atomlar arasındakı məsafələr belədir: Cu qantellərində $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2=2.77(2)$ Å; $\text{Cu}_2\text{-Cu}_2=2.58(6)$ Å; Cu -xalkogen məsafələri: $\text{Cu}_1\text{-(SSe)}=2.28(3)$ Å, $\text{Cu}_1\text{-(SSe)}_3=2.54(1)$ Å.

Cu₄Te_{2.3} birləşməsinin kristal quruluşunun təyini. Cu-X (X=S, Se, Te) sistemlərində əmələ gələn müxtəlif quruluşlarda kristallaşan fazaların quruluş xüsusiyyətlərinin təhlilinə görə həmin fazaların çox hissəsi Cu₂Te kristalının Novotnu tərəfindən açılmış quruluşdan çıxarılır. Amma həmin quruluşun özündə bir sıra müəmmalı faktlar var ki, onların aydınlaşması lazımdır. Belə məsələlərin dəqiqləşməsi üçün Cu₂Te sintez edildi, 770K-də tablanma prosesinə qoyuldu. Tablanmadan sonra nümunənin üst sahəsində çoxsaylı sapa bənzər monokristal kütlə müşahidə edildi. Kimyəvi analiz nəticəsində həmin monokristalların mis olduğu təyin edildi. Alınan mis tellərinin analitik tərəzidə çəkilişi həmin kütlənin təxminən 0.106 mq-a bərabər oldu. Cu₂Te birləşməsində mis atomlarına düşən kütlədən çəki miqdarının ayrılan misin miqdarını çıxdıqda qalan fazanın tərkibinin təxmini olaraq Cu_{1.75}Te-a uyğun olduğu müəyyən edildi. Dissertasiya mövzusunə uyğun olaraq, seçilən obyektlərin ümumi formulası Cu₄S_{2-x} (Se, Te) şəkildə seçildiyindən Cu_{1.75}Te-u da bu qaydaya uyğun Cu₄Te_{2.285}=Cu₄Te_{2.3} kimi verilməsi lazım bilinmişdir.

Cu₄Te_{2.3} üçün aparılan rentgen-faza analizi nəticəsində müəyyən edildi ki, tədqiq olunan nümunə triqonal sinqoniyada kristallaşır, onun qəfəs parametrləri: Molekul çəkisi M=547.664 a_h=8.328 (1)Å, c_h=7.196(1) Å, V=432,2(1) Å³, fə.qr. P-3m1, Z=4-dır.

Ona görə də Cu₄Te_{2.3}-ün kristal quruluşunu da yenidən təkrarlamayı vacib bildik. Cu₄Te_{2.3} tərkibli nümunənin kristal quruluşu yuxarıda göstərilən Cu₄SSe-də olduğu kimi Ritvald metodu ilə aparılmışdır (şəkil 3a,b). Cu₄Te_{2.3}-ün quruluş hesablarının, yəni sərbəst atomların koordinatları, atomlararası məsafələr uyğun olaraq təyin edilmişdir. Quruluşda məskunlaşan atomların koordinatları belədir:

Te(1) 6i x=0.337(5), y=0.169(2), z=0.275(2)

Te(2) 2d x=2/3, y=1/3, z=0.745(5)

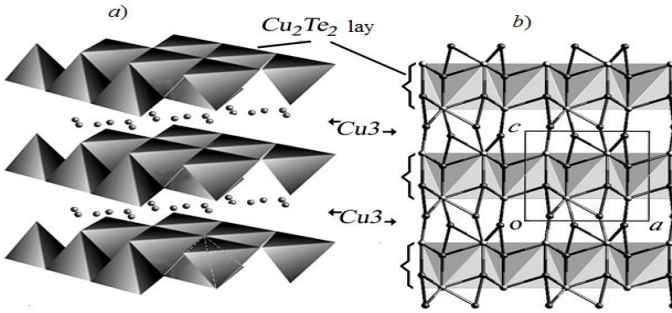
Cu(1) 2d x=2/3, y=1/3, z=0.390(3)

Cu(2) 6i x=0.340(10), y=0.170(5), z=0.610(3)

Cu(3) 6i x=0.400(4), y=0.200(2), z=0.947(5)

Quruluşda Cu atomlarının əmələ gətirdiyi koordinasiya poliedrlərinin müxtəlifliyinə əsasən üç növ mis atomlarının

mövcudluğu müəyyən edilir ki, onlarda Cu(1)-2d; Cu(2) və Cu(3) isə 6i vəziyyətlərdə məskunlaşırlar . Quruluşda Cu(1) atomları Te atomlarının yaratdıqları düzgün tetraedrlərin mərkəzində yerləşirlər. Cu(1)-Te=2.52(3) dördüncü Te ilə məsafə 2.55(4) Å təşkil edir. Quruluşda Cu(2) atomları beşlik koordinasiya məskunlaşmışlar (4Te+Cu). Atomlar arasındakı məsafələr belədir: Cu(2)-4Te=2.521(3)-2.55(4) Å; Cu(2)-Cu(3)=2.47(4) Å. Cu(3) atomlarının koordinasiya ədədi isə 3-dür. Cu(3) atomları 2Te təxminən 2.40(4) Å, Cu(2) ilə isə 2.47(4) Å məsafədədir. Şəkil 3 (a,b)-dən görüldüyü kimi quruluşun əsasında (Cu₂X₂)_n tərkibli sonsuz tetraedrik layları təşkil edir. Cu₄Te_{2,3}-ün kristalının quruluşunda tapılan (Cu₂X₂)_n tərkibli sonsuz tetraedrik laylar (a) və quruluşun (ac) müstəvisinə proyeksiyası (b) verilmişdir.



Şəkil 3. Cu₄Te_{2,3} kristalının quruluşunda tapılan (Cu₂X₂)_n tərkibli sonsuz tetraedrik laylar (a) və quruluşun (ac) müstəvisinə proyeksiyası (b).

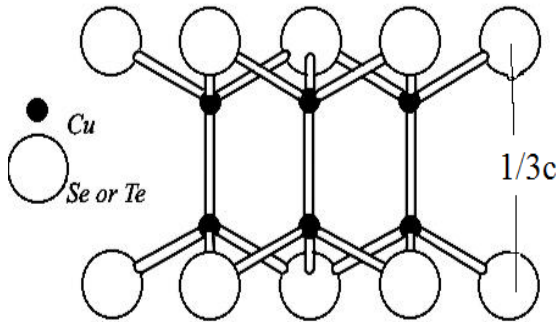
Bizə elə gəlir ki, yuxarıda təsvir edilən Cu₂SSe və Cu₄Te_{2,3}-ün kristal quruluşlarında müəyyən edilən (Cu₂X₂)_∞ layları müxtəlif tərkibli Cu_{2-x}X tip birləşmələr üçün quruluş əmələgətirən stabil quruluş fraqmentləri kimi qəbul edilə bilər. O da maraqlıdır ki, quruluşda biri-birindən izolə olunmuş tetraedrik laylar, laylararası fəzada yerləşən Cu atomları ilə kovalent əlaqə yaradırlar.

Cu₄Se_{1,5}Te_{0,5} tərkibli bərk məhlulun kristal quruluşu haqqında. Qeyd edək ki, Cu₄Se_{1,5}Te_{0,5} nümunəsindən alınan bütün rentgendifraksiya eksperimentləri “D8 ADVANCE” difraktometrində

aparılmışdır. Eksperiment rejimi: $10 < 2\theta < 80^\circ$, 40kb, 40mA, $\text{CuK}\alpha$ -şüalanma $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Yuxarıda qeyd edilən rentgendifraksiya məlumatları əsasında müasir hesablama proqramı olan “TOPAS” proqramının köməyi ilə aparılan hesabatların nəticələri əsasında müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ bərk məhlul kristalları romboedrik qəfəsdə kristallaşır və onun qəfəs sabitləri heksaqonal aspektdə- $M=436.424$, $a_h=4.162 \text{ \AA}$, $c_h=20.66 \text{ \AA}$, $V=309.9 \text{ \AA}^3$, fə.qr. $R-3m$, $\rho_x=7.0543 \text{ q/sm}^3$, $Z=3$ təşkil edir

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ üçün təyin edilmiş qəfəs parametrlərinin Cu_2Te üçün müəyyən edilmiş qəfəs parametrləri ilə müqayisə etdikdə məlum olur ki, hər iki maddənin quruluş tipi eynidir və tədqiqatını apardığımız $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ -in quruluşu Cu_2Te -n üç paketli politip formasıdır (şəkil 4).



Şəkil 4. $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ –in kristal quruluşunun modeli.

Kristal quruluşları təyin edilən nümunələrdən alınan nəticələrdən məlum olur ki, mis-xalkogen sistemlərində əmələ gələn quruluşların əsasını nizamlı-nizamsız quruluş prinsipləridir və burada otaq temperaturu fazaların quruluş modelləri çox hallarda sabitliyini saxlayır və xarici amillərin təsiri ilə asanlıqla müxtəlif variantlı quruluşlar yaranır.

İndi isə mövzuya aid tədqiqat obyektlərini quruluş faza çevrilmələri proseslərinin temperaturdan asılı xüsusiyyətlərinə baxaq.

Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} kristalında quruluş faza çevrilmələrinin təyini. Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5}-də temperaturdan asılı quruluş dəyişikliklərini izləmək üçün nümunədən hazırlanmış narın ovuntu difraktometrin yüksək temperatur kamerasında olan və termocütlər üzərində yerləşən lövhə üzərinə spirtlə qarışdırılaraq yayılmış, kamera bağlanmış və $\sim 10^{-3}$ torr. həddində vakuum alındıqdan sonra hər 100 K-dən bir 680 K-ə qədər qızdırılmış və fiksə edilən temperaturalarda rentgen difraksiya mənzərələri alınmışdır (Şəkil 5).

Müxtəlif temperaturalara aid difraksiya mənzərələri təhlili göstəmişdir ki, 273-400 K temperatur intervalına qədər kristalın difraksiya mənzərəsində yalnız $2\theta \approx 12.9^\circ$ uyğun atom müstəvisindən səpilmə pikinin intensivliyinin yarıya qədər azalmasından başqa ciddi dəyişiklik baş vermir. 473 K-də isə göstərilən $2\theta \approx 12.9^\circ$ pikinin intensivliyi daha da azalmaqla yanaşı, $2\theta \approx 23-28^\circ$ intervalında ciddi dəyişiklik baş verir və yeni intensiv pik yaranır ki, bu da həmin temperaturda romboedrik (heksaqonal) və kubik fazaların qarışığına uyğun gəlir. 573 K temperaturda isə difraksiya mənzərəsi sadələşir, quruluş-faza keçidi baş verir. "TOPAS" proqramı ilə aparılan avtoindeksləmə prosesi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu faza kubikdir, onun parametri: $a=5.899 \text{ \AA}$, fə.qr. Fm-3m, Z=4-dür və quruluş CaF₂ tipidir.

Beləliklə də, müəyyən edilmişdir ki, romboedrik (heksaqonal) quruluşa malik Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} bərk məhlul kristalları $\sim 573 \text{ K}$ temperaturda kubik fazaya keçir ki, bu da binar təşkilədicilərlə müqayisədə quruluş faza keçidi temperaturunun xeyli sürüşməsinə səbəb olur.

Cu₄SeTe birləşməsində quruluş faza çevrilmələrinin təyini. Cu₄SeTe nümunəsində temperaturdan asılı baş verən quruluş çevrilmələrinin nədən ibarət olmasını müəyyən etməzdən öncə otaq temperaturu fazanın qəfəs parametrlərini təyin etmək vacib idi. Bunun üçün 300K temperaturda Cu₄SeTe birləşməsindən alınmış rentgen difraksiya məlumatlarından istifadə edilmişdir. TOPAS hesablanma proqramı ilə aparılan ətraflı tədqiqatlar göstərmişdir ki, Cu₄SeTe heksoqonal quruluşda kristallaşır və β -Cu₂Te oxşar quruluş əsasında yaranan laylı nizamlı politip fazadır. Müəyyən edilmişdir ki, onun otaq temperaturu fazası heksoqonal quruluşa malikdir və qəfəs

parametrləri: Moekula çəkisi $M=460.744$, $a=4.1880 \text{ \AA}$, $c=41.8531 \text{ \AA}$, $V=636.71 \text{ \AA}^3$, fə.qr. $P6_1$, $\rho_x=7.2622 \text{ q/sm}^3$, $Z=6$.

$\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ üçün edilən qaydaya uyğun olaraq 300-1150K arasında alınmış rentgen difraksiya məlumatları əsasında aparılan təhlildən (şəkil 6) müəyyən edilmişdir ki, nümunədə ciddi difraksiya dəyişikliyi 573K, 673K, 723K və 773K-də müşahidə edilir. Yəni nümunənin quruluşunda 300-573 K arasında heç bir dəyişiklik müşahidə edilmir. Göstərilən şəkildə verilmiş difraksiya mənzərələrinə diqqətlə baxdıqda aydın olur ki, 573K temperaturdan çəkilən difraktoqramda $2\theta=412,714^\circ$ və $2\theta=25.959^\circ$ dərəcəyə uyğun olan səpilmələrdə intensivliklər nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir və bununla yanaşı difraktoqramda $2\theta=25.5870^\circ$ və $2\theta=26.750^\circ$ -də yeni piklər yaranır, bəzi zəif intensivlikli səpilmələr yox olur.

Şəkil 6-a görə 673 K-də çəkilən difraksiya mənzərəsində fərqi olduqca böyükdür. Çünki bu temperaturunda otaq temperaturu fazaya aid bütün səpilən əksolmaların hamısı sönür və sistem tamamilə yeni xarakterli rentgen difraksiya mənzərəsinə çevrilir. Göstərilən bu temperaturalara uyğun difraksiya məlumatları üzərində aparılan indekslənmə prosesi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu temperatur zonasında sistem qəfəs parametrləri $a \approx 11.83 \text{ \AA}$ və $a \approx 6.05 \text{ \AA}$ olan iki: ifrat və sub qəfəsli kubik fazanın mexaniki qarışığına uyğundur. Bunun da sübutu $T=773\text{K}$ -də çəkilən difraktoqrammada özünü göstərir. Aparılan yekun təhlil və indekslənmə prosesi nəticəsində müəyyən edildi ki, bu temperaturda quruluş çevrilmə prosesi tamamlanır və aşağı temperaturu Cu_4SeTe fazası bu temperaturda parametrləri: $a=6.067 \text{ \AA}$, $V=223,339 \text{ \AA}^3$, fə.qr. Pa-3 , $\rho_x=6.949 \text{ q/sm}^3$ $Z=4$ olan fazaya keçir.

$\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ bərk məhlul kristalında quruluş faza çevrilmələrinin təyini. $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ kristalları otaq temperaturunda triqonal sinqoniyada kristallaşır və onun qəfəs parametrləri: $M=485.064$, $a_h=8.2319 \text{ \AA}$, $c_h=21.4145 \text{ \AA}$, $V=1256.68 \text{ \AA}^3$, fə.qr. $P3m1$, $Z=12$, $\rho_x=7.33 \text{ q/sm}^3$ təşkil edir.

Alınan qəfəs parametrlərinin əvvəlki iki nümunə üçün alınan qiymətlərlə müqayisəsi göstərdi ki, onlar müxtəlif quruluşlu maddələrdir. Bundan sonra $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ ovuntusundan müxtəlif temperaturalarda difraksiya mənzərələri alındı. Həmin rentgen

difraksiya mənzərələri bir-birilə müqayisə edilərək təhlil edildi və nəticədə müəyyən edildi ki, $300 < T < 850\text{K}$ intervalında $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ -də rentgen difraksiya dəyişikliyi $\sim 770\text{K}$ və 800K ətrafında müşahidə edilir. $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ nümunəsi üçün alınan difraksiya mənzərəsini $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ və Cu_4SeTe -a aid rentgen difraksiya mənzərələri ilə müqayisə etdikdə aydın oldu ki, təhlil etdiyimiz vəziyyətdə dəyişikliyin temperatur qiymətini nəzərə almasaq, Cu_4SeTe üçün alınan nəticələrlə uyğunluq təşkil edir. Aparılan quruluş hesabları nəticəsində müəyyən edildi ki, $\sim 770\text{K}$ -də $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ müşahidə edilən difraksiya dəyişikliyi həmin temperaturda nümunənin iki müxtəlif fazaya parçalanmasına uyğundur. Bu fazalar kubik Cu_2Te + heksoqanal $\text{Cu}_2(\text{SeTe})_{0.5}$ fazalardan ibarətdir. Bu fazaların qəfəs parametrləri uyğun olaraq, $a=6.061\text{Å}$, fə.qr. Pa-3 və $a=4.231\text{Å}$, $c=7.223\text{Å}$, fəza qrupu $P6_3/mmc$ -dir (Şəkil 7).

Yuxarıda qeyd edilən sonuncu ($T \sim 850\text{K}$) quruluş dəyişikliyi isə heç bir çətinlik olmadan kubik qəfəs quruluşlu olması təsdiqlənmişdir. Həmin fazanın qəfəs parametrləri: $M=485.064$, $a=6.061\text{Å}$, fə.qr. Pa-3, $V=223.653\text{Å}^3$, $Z=4$, $\rho_x=7.2801\text{ q/sm}^3$ olan kubik fazadır.

$\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ birləşməsində quruluş faza çevrilməsinin tədqiqi. Tədqiq edilən $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ birləşməsi otaq temperaturda kubik qəfəsdə kristallaşır və onun qəfəs parametrləri: molekul çəkisi $M=397.198$, $a=7.3062\text{Å}$, $V=402.02\text{Å}^3$, fə.qr. P-43m, $\rho_x=6.5999\text{ q/sm}^3$, $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ tərkibi üçün $Z=4$ anionların sayına düşən həcm 50.25Å^3 təşkil edir.

Şəkil 8-də $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ -ün birləşməsində quruluş faza çevrilmə prosesini əks etdirən temperatur difraktoqramları verilmişdir. Şəkildə verilən rentgenoqramları təhlil edərkən aydın olur ki, $T=293-620\text{K}$ intervalında quruluş dəyişikliyi müşahidə edilmir. Beləki, $2\theta \approx 27.8^\circ$, 43.7° , 51.9° və sairə olan nöqtələrdə yeni normal intensivlikli əksolmalar yaranır, bəzi piklər sönür və bir sıra piklərin intensivlikləri azalır. Müşahidə edilən bu dəyişiklik temperaturunun hansı qiymətə uyğun olmasına yaxınlaşmaq üçün nümunənin temperaturunu 570K -dən başlayaraq 10^0 -dən bir difraksiya mənzərələri çəkildi və onların analizi göstərdi ki, müşahidə edilən difraksiya dəyişikliyinə başlanğıc temperaturu

590±3K uyğundur. Bundan sonra nümunənin temperaturu əvvəlki qaydada artırıldı və məlum oldu ki, müşahidə olunan difraksiya dəyişikliyi yalnız T=690K-də tamamlanır ki, buda 590-690K qədər faza keçidi prosesinin davam etməsini göstərir. Əldə edilən difraksiya məlumatları əsasında aparılan hesablamalar göstərdi ki, 693K-də qeyd edilən quruluş dəyişikliyi otaq temperaturu $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ -un kiçik həcmli kubik fazaya çevrilməsidir və onun kristalloqrafik parametrləri: $a=5.8439 \text{ \AA}$, $V=199.631 \text{ \AA}^3$, fə.qr. F-43n, Z=4.

DSK üsulu ilə $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$, $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ və Cu_4SeTe kristallarında quruluş faza çevrilmələrinin təyini.

Qeyd etmək lazımdır ki, xarici amillərin təsirindən (əsasən də temperatur, təzyiq, şüalanma, vakuum, dartılma və s.) kristal quruluşun, eləcə də fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrin ciddi sürətdə dəyişməsi olduqca maraqlı hadisə və əhəmiyyətli məsələ olduğundan müxtəlif elmi mərkəzlərdə geniş tədqiq olunurlar. Məlumdur ki, xarici faktorların (şəraitlərin) təsiri ilə kimyəvi maddələrin kristal quruluşlarında, eləcə də onunla bağlı fiziki-kimyəvi xassələrində baş verən dəyişikliklərin tədqiqatı DTA, RFA, STA və müxtəlif fiziki tədqiqat cihazları ilə öyrənilir. Bu üsullardan isə yüksək temperaturu difraksiya üsulu ən əlverişli üsul sayılır ki, bu metodla aparılan tədqiqatlar əsasında quruluş dəyişikliyinə kəmiyyət məzmunu, yəni hansı quruluşun hansı quruluşa çevrilmə faktı tam şəkildə öyrənilir.

Bununla əlaqədar qeyd edilməlidir ki, tədqiq edilən nümunələrdə faza keçidi temperaturunu izləmək üçün rentgendifraksiya üsulu ilə yanaşı, həm də bu proses kolorometrik üsulu ilə də tədqiq edilmişdir. Bunun üçün tədqiq edilən nümunələrdən hazırlanmış narın ovuntular 300-870K intervalında temperatur asılılığı spektri alınmışdır. Şəkil 9-da $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ –dən alınmış DSK spektri verilmişdir. Şəkildən aydın olur ki, 300-873K intervalında yalnız bir ədəd endotermik effekt, (T=629K) müşahidə olunur. Bu da o deməkdir ki, həmin temperatur tədqiq olunan $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ –un dəqiq quruluş çevrilmə temperaturudur və bu temperaturda otaq temperaturda primitiv parametrlə faza üzə mərkəzləşmiş quruluşa çevrilir.

Yuxarıda göstərilən digər tərkibli nümunələrdə kalorimetrik üsul ilə baş verən quruluş çevrilmələr Şəkil 10-da verilmişdir.

Yekunda qeyd etmək lazımdır ki, hər iki üsulla (RFA, DSK) aparılan tədqiqatların müqayisəli təhlili ilə müşahidə edilən uyğunluq təcrübələrin müxtəlif şəraitlərdə (vakuum və arqon mühiti şəraitində) aparılması ilə bağlı olmasıdır.

1. $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ nümunədə iki ədəd endoeffekt – $T_1=413.5$ K, $T_2=801.3$ K, bir ədəd ekzoeffekt – $T=725.2$ K.

2. $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ nümunədə üç ədəd endoeffekt – $T_1=410.0$ K, $T_2=465.0$ K, $T_3=800.5$ K.

3. Cu_4SeTe nümunədə iki ədəd endoeffekt – $T_1=467.1$ K, $T_2=801.8$ K, bir ədəd ekzoeffekt – $T=668.1$ K müşahidə olunur ki, bu da çox güman ki, həmin temperaturda kristal qəfəsdə nizamlanma prosesi ilə bağlı ola bilər.

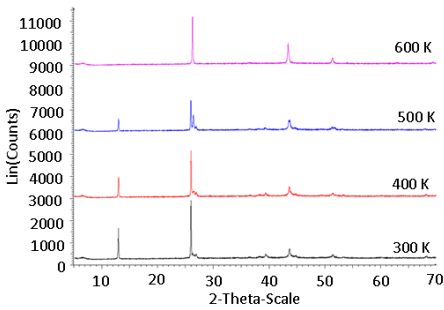
Dördüncü fəsil. Dissertasiya işinin dördüncü fəslə demək olar ki, həm işin məqsədinə və həm də tədqiqat işinin istiqamətinə uyğun olan geniş tədqiqat nəticələrin hərtərəfli təhlilinə həsr edilmişdir. Bu məsələlərdən biri də eyni ölçülü şərtlərin (atomların) yaratdığı quruluş analizi üçün çox maraqlı olması kip (sıx) yerləşmə qaydasıdır.³ Aydın olan məsələdir ki, müxtəlif fazaəmələgəlmə prosesləri üçün konkret olaraq götürülən Cu-S, Cu-Se, Cu-Te sistemlərində müxtəlif nəticələr əldə edilmişdir. Qeyd edilməlidir ki, göstərilən sistemlərdə baş verən quruluş dəyişiklikləri və bu dəyişikliklərin yaranma səbəbləri, temperaturdan, təzyiqdən və digər xarici amillərin təsirindən aslıdır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, belə proseslərdə kristal qəfəsdə baş verən bir sıra xüsusiyyətlər və onların araşdırılması o qədər də asan məsələ olmadığından müşahidə edilən maraqlı hadisələrin və onlarla bağlı sualların mahiyyətini anlamadan hər hansı bir yeni nəticəyə nail olmaq mümkünsüzdür. Elə bu xarakterli məsələlərlə bağlı dissertasiya işinin bu fəsilində əldə edilən bütün tədqiqat nəticələrinin hər biri müasir baxımda geniş müzakirə edilmiş və əsaslandırılmışdır. Dissertasiya işinin bu fəsilində müzakirə edilən əsas məsələlər aşağıdakılardan ibarətdir:

³Белов, Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз / М.:Л.Изд-во АН СССР, 1947, 238с.

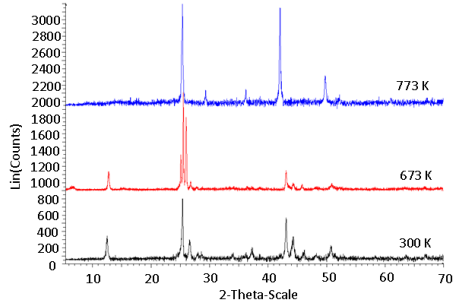
1. Metal və qeyri-metal atomlarının (Cu, S, Se, Te) iştirakı ilə quruluşməhləgəlmə prosesinin gedışində tənizmləyici faktorun rolu haqqında məlumatların müəyyən edilməsi. Bu məsələ ümumiyyətlə materialşünaslığın əsas mövzusu kimi həmişə nəzarətdə olmalıdır. Aydındır ki, quruluşməhləgəlmə prosesində Cu atomlarının qarşılıqlı kimyəvi təsirdə asanlıqla valentliyinin dəyişməsi (Cu^+ , Cu^{2+}) sintez prosesində əhəmiyyətli şəkildə özünü göstərir. Yəni bu cəhətdən sistemlərdə çoxlu sayda stexiometrik və qeyri-stexiometrik fazaların reallaşmasına imkan yaradır.

2. S, Se, Te müxtəlif elektron quruluşlarında fazaəhləgəlmə prosesində iştirak etməsi kimyəvi reaksiyanın istiqamətini dəyişə bilər, yeni fazaların formalaşmasında quruluş müxtəlifliyinin əhləgəlməsinə səbəb olur.

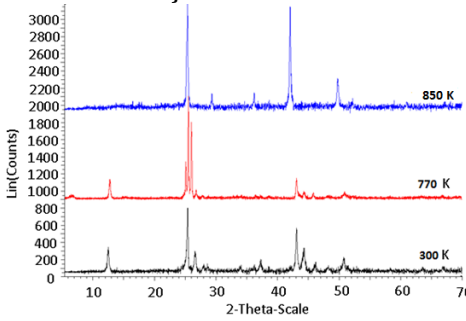
3. Göstərilən məsələlər sırasında olduqca əhəmiyyət kəsb edənlərdən biri də quruluşməhləgəlmə prosesində mis və xalkogen atomlarının, eləcə də digər elementlərə xas olan xüsusiyyətlərə mənsub olan bir sıra elementlər (Cu, Ga, In, Ag, S, Se, Te) quruluş əhləgəlmə prosesində bir-birilə hibrid əlaqəsi yaradaraq yeni sinif quruluşlar yaratmasıdır ki, bu da kristallokimyəvi cəhətdən maraqlı məsələlərdən biri kimi dissertasiya işinin bu fəslində geniş şəkildə şərh olunmuşdur.



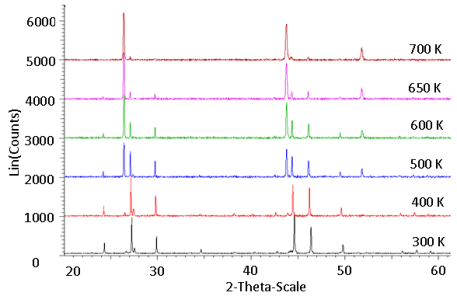
Şakil 5.



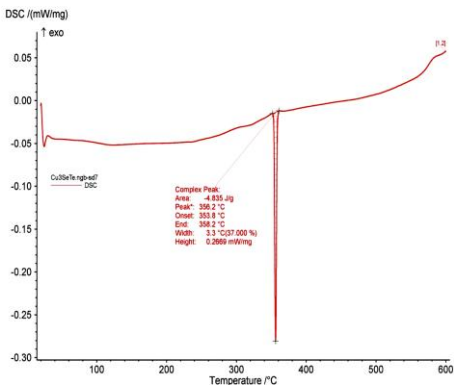
Şakil 6.



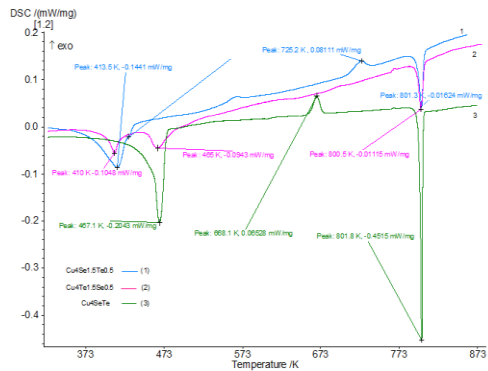
Şakil 7.



Şakil 8.



Şakil 9.



Şakil 10.

Aparılan tədqiqat işinin əsas nəticələri

1. Dissertasiya işinin mövzu və məqsədində irəli sürülən məsələləri tam əhatə etmək üçün tədqiqat obyektini kimi Cu_4SSe , Cu_4SeTe , $\text{Cu}_4\text{Te}_{2.3}$, $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$, $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ tərkibli birləşmə və bərk məhlullar sintez edilmiş və geniş rentgen-faza analizi əsasında onların qəfəs sabitləri və quruluş tipləri müəyyən edilmişdir.

2. Ritvaldın polikristal nümunələrdən alınan rentgendifraktometrik məlumatlar əsasında kristal quruluşların təyini üsulundan istifadə edərək, Cu_4SSe , $\text{Cu}_4\text{Te}_{2.3}$ birləşmələrinin kristal quruluşları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu kristal quruluşların əsasını $/\text{Cu}_2\text{X}_2/\infty$ kovalent əlaqəli Cu-Cu atomlarından ibarət stabil quruluş fraqmenti təşkil edir.

3. Yüksək temperaturlu rentgendifraksiya üsulu ilə vakuüm şəraitində və diferensial skan kalorimetrim (DSK) köməyi ilə arqon mühitində $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$, Cu_4SeTe , $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ —də temperaturdan asılı olaraq tədqiq edilən kristallarda baş verən quruluş dəyişiklikləri öyrənilmişdir. Nəticələrin təhlili göstərmişdir ki, tədqiqat üsulundan asılı olaraq kristallarda baş verən quruluş dəyişmələri müxtəlif mexanizmə malik olur.

4. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperaturlu rentgendifraksiya üsulu ilə aparılan eksperimentlərdə otaq temperaturlu $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ qəfəs parametrləri heksaqonal aspektdə $a_h=4.162 \text{ \AA}$, $c_h=20.66 \text{ \AA}$ olan faza 573 K-də parametri: $a=5.899 \text{ \AA}$, fə.qr. Fm-3m olan kubik fazaya çevrilir və burada keçid dönəndir.

5. Müəyyən edilmişdir ki, eyni üsulla vakuüm şəraitində aparılan eksperimental tədqiqatlarda $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ və Cu_4SeTe tərkibli kristallarda əmələ gələn aralıq fazaların keçid mexanizmləri oxşar olsalar da, onların faza tərkibləri müxtəlifdir. Belə ki, birincidə 770 K-də heksaqonal $\text{Cu}_2(\text{SeTe})_{0.5}$ ($a=4.231 \text{ \AA}$, $c=7.223 \text{ \AA}$) və kubik Cu_2Te ($a=6.061 \text{ \AA}$), ikincidə isə 673 K temperaturda keçidin faza tərkibi ifrat kubik ($a=11.83 \text{ \AA}$) faza ilə sub kubik $\gamma\text{-Cu}_2\text{Te}$ tip quruluşu ($a=6.05 \text{ \AA}$) fazadan ibarətdir. Sonrakı temperatur artımında birincidə $\sim 850 \text{ K}$ -də $a=6.061 \text{ \AA}$, ikincidə 773 K-də hər iki faza vahid kubik quruluşa çevrilir ki, onun parametri $a=6.067 \text{ \AA}$ olur.

6. RFA və DSK üsulları ilə $\text{Cu}_4(\text{SeTe})_{1.33}$ kristallarında quruluş faza çevrilmələri təyin edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən və otaq temperaturunda qəfəs parametri: $M=397.198$, $a=7.3062 \text{ \AA}$, $V=389.961 \text{ \AA}^3$, fə.qr.P-43m, $Z=4$, $\rho=6.599 \text{ q/sm}^3$ olan birləşmə birinci üsul ilə 693 K –də, ikinci üsul ilə isə 629 K qəfəs parametri: $a=5.8439 \text{ \AA}$, $V=199.631 \text{ \AA}^3$, fə.qr. F-4 3n olan kubik fazaya çevrilir.

DISSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI MƏQALƏ VƏ TEZİSLƏRDƏ DƏRC EDİLMİŞDİR.

1. Gasimova, N.A. Structure and Phase Transitions of $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ / N.A. Gasimova, I.R. Amiraslanov, Y.I. Aliyev [et al.] // American Journal of Physics, AJP Conf. Proc., - 2011. Vol. 1400, №1,- p.476-479.
2. Gasimova, N.A., Amiraslanov, I.R., Aliyev, Y.I., Guseinov G.G. Structure and phase transitions of $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ // “Advances in applied physics & materials science congress”, - Antalya- 12-15 May, - 2011, Vol.II, - p.209.
3. Əliyeva, N.A., Hüseynov, Q.H., Cəfərov, Q.M. Cu_4SeTe kristalında quruluş faza keçidləri // VII Respublika konfransı «Fizikanın müasir problemləri», -Bakı: - 2013, - s.131-132.
4. Алиева, Н.А., Алыев, Ю.И., Гусейнов, Г.Г., Магеррамов, А.Б. Структурные фазовые превращения и электрофизические свойства кристаллов твердого раствора $\text{Cu}_2\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ // Труды международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики», -Ташкент: - 14-15 ноября, - 2013, - с .75-76.
5. Алиева, Н.А. Структурные фазовые переходы в поликристаллах Cu_4SeTe / Н.А. Алиева, Г.Г. Гусейнов, В.А. Гасымов [и др.] // Неорганические материалы, - 2015. Том 51, №7, - с. 1-4.
6. Əliyeva, N.A. Cu_{2-x}Te ($x \approx 0.25$) birləşməsinin otaq temperatur fazasının kristal quruluşu // VI Respublika konfransı «Fizikanın müasir problemləri»,- Bakı: - 2015, - s.173-175.

7. Aliyeva, N.A. Investigation of phase transition in $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ solid solution by high-temperature rentgenography method / N.A. Aliyeva, G.G. Guseinov, G.M. Agamirzoyeva // AJP Fizika, - 2016. Vol. XXII, №1, - p.19-22.
8. Amiraslanov, I.R. Crystalline Structure of Cu_4SSe / I.R. Amiraslanov, N.A. Alieva, G.G. Guseinov // Crystallography Reports, - 2016. Vol. 61, №1, - p. 1–4.
9. Amiraslanov, I.R. Crystal Structure of Cu_{2-m}Te ($m=0.25$) / I.R. Amiraslanov, N.A. Alieva, G.G. Guseinov [et al.] // Crystallography Reports, - 2017. Vol. 62, №. 2, - p. 210–214.
10. Əliyeva, N.A. Cu_3SeTe birləşməsinin alınması və quruluş faza çevrilməsinin tədqiqi // N.A. Əliyeva, G.F. Qənizadə, Q.H. Hüseynov [et al.] // AJP Fizika, - 2017. Vol. XXIII, №3, - p.24-27.
11. Əliyeva, N.A. Yüksək temperaturlu kalorimetrik üsulla Cu_4SeTe birləşməsində quruluş faza keçidlərinin tədqiqi // - Bakı: AJP Fizika, -2019, Vol. XXV, №3, - s. 13-16.
12. Əliyeva, N.A. Yüksək temperaturlu differensial skan kalorimetrik üsul ilə $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ bərk məhlul kristallarında quruluş faza çevrilmələrinin təyini // - Bakı: Elmi Əsərlər Fundamental elmlər, AZTU, -2019, №3, -s. 71-73.

Dissertasiyanın müdafiəsi _____ il tarixində saat _____ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəh., H. Cavid pr. 131,
e-mail: *director@physics.science.az*

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat _____ il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 26.02.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 37232

Tiraj: 100