

Cu₃SeTe BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ QURULUŞ FAZA ÇEVRİLMƏSİNİN TƏDQIQI

**N.A. ƏLİYEV, G.F. QƏNİZADƏ, Q.H. HÜSEYNOV, F.F. YƏHYAYEV,
T.R. MEHDİYEV**

AMEA Fizika İnstitutu, Bakı, H.Cavid pr.131, Az-1143

E-mail: nergiz_25@mail.ru

Qəfəs parametri $a=7,3059\text{Å}$, $V=389.961$ fəza qrupu $P-43m$ olan kubik quruluşlu Cu_3SeTe birləşməsi sintez edilmişdir. Yüksək temperaturu rentgendifraksiya üsulu ilə vakuum şəraitində aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturu kubik faza 420°C -də parametri $a=5.8439\text{Å}$, $V=199.576\text{Å}^3$, fəza qrupu $F43n$ olan yeni kubik fazaya çevrilir.

Açar sözləri: sintez, quruluş, faza keçidi, rentgen.

PACS: 537.322.32+548.4

GİRİŞ.

Uzun illərdir ki, Mis-xalkogen ($\text{Se}, \text{S}, \text{Te}$) sistemləri maraqlı tədqiqat obyektləri kimi müxtəlif elmi mərkəzlərdə diqqətlə öyrənilir. Bu materiallara olan maraq isə ilk növbədə onlarda təzahür edən əhəmiyyətli fiziki-kimyəvi xassələrdir. Belə ki, mis xalkogenidləri çox aşağı temperaturalarda ($5,6\text{K}$ -dən aşağı) ifrat keçirici, aralıq temperaturalarda yarımkeçirici, metal keçiriciliyi, 350K -dən yuxarıda isə ion keçiriciliyinə malikdirlər [1-2]. Göstərilən sistem birləşmələrinin digər maraqlı xüsusiyyətlərindən biri də onlarda temperaturdan asılı olaraq baş verən bir neçə quruluş faza keçidlərinin olmasıdır. Qeyd etdiyimiz kimi indiyə qədər mis-xalkogen sistemləri dəfələrlə müxtəlif müəlliflər tərəfindən ətraflı tətbiq edilmişdir [3-6]. Aparılan bu tədqiqatlar sırasında $\text{Cu}-\text{Te}$ sisteminə həsr olunmuş işlər diqqəti daha çox cəlb edir. Qeyd etdiyimiz tədqiqat işlərində əsas etibarilə bu sistemlərin hal diaqramının qurulmasına, sistemdə formalaşan birləşmə və bərk məhlul kristallarının fiziki-kimyəvi, termodinamiki xüsusiyyətlərinin tədqiqinə, eləcə də sistemdə fazaəmələgəlmə prosesinə xalkogen- Cu nisbətlərinin təsirinə həsr edilmişdir.

Bunları nəzərə alaraq, bu işdə məqsəd Cu_3SeTe tərkibli birləşmə kristallarının alınması, onun rentgenfaza analizinin aparılması və temperaturdan asılı olaraq, nümunədə baş verən quruluş dəyişikliklərinin yüksək temperaturu difraksiya üsulu ilə təyin etməkdən ibarət olmuşdur.

NÜMUNƏNİN SİNTEZİ.

Cu_3SeTe birləşməsinin sintezi adi qaydada, bir zonalı sobada, stexiometrik tərkibə uyğun çəkilmiş elementlər (Cu , Se , Te) kvarts ampulaya yığılmış, havası 10^{-4} civə sütunu tərtibində sorulmuş, ampulanın ağzı qapanmış və temperaturu əvvəlcədən 300°C -də stabiləşdirilmiş, sobaya tədricən daxil edilmişdir. Secilən ilkin rejimdə proses 1saat müddətində saxlanıldıqdan sonra sobanın temperaturu tədricən artırılmış və $700-1050^\circ\text{C}$ arasında 800 , 900 , 1000°C nöqtələrində yarım saat dayandırılmış və sintez ampulası soba ilə birlikdə silkələnmişdir. Bundan sonra temperatur 50°C də artırılmışdır və $1,5$ saat müddətində saxlanılmışdır. Sonra isə temperatur tədricən 600°C kimi

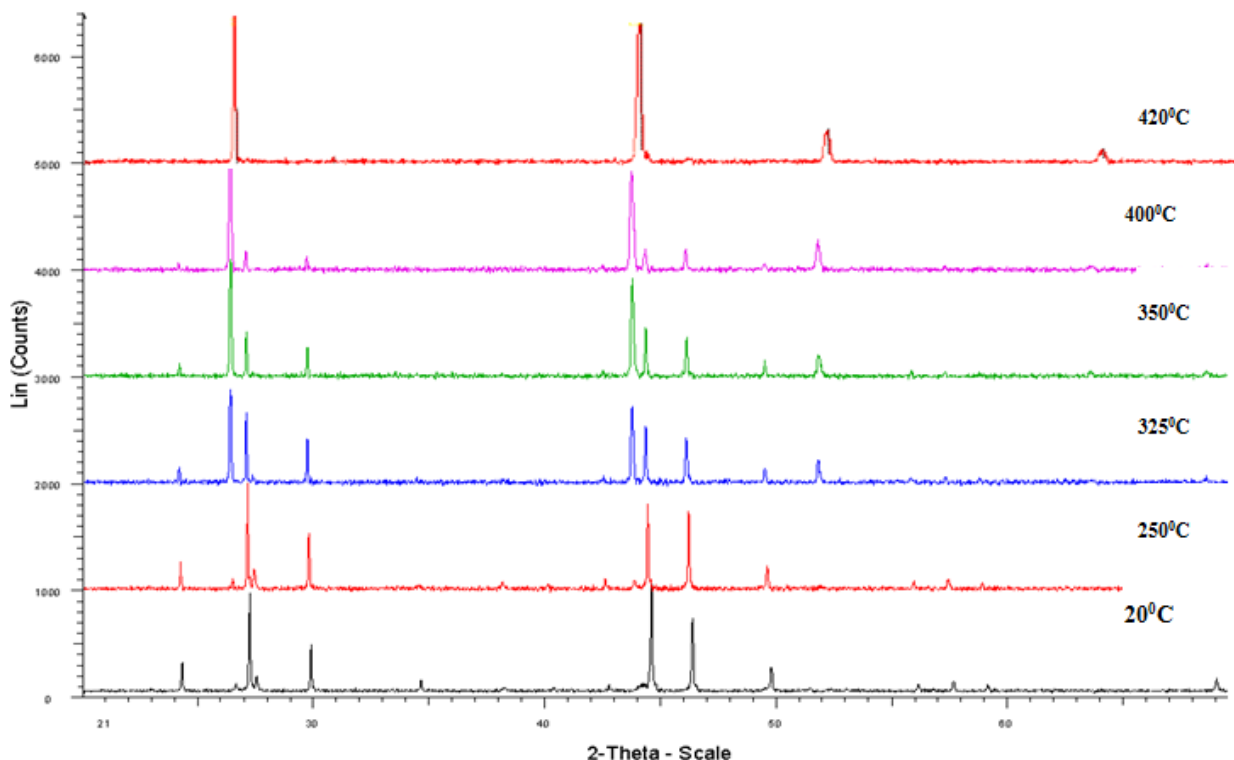
endirilib və 3 gün ərzində homogenləşmə temperaturunda saxlandıqdan sonra proses dayandırılmışdır.

Cu₃SeTe-un RENTGENFAZA ANALİZİ.

Sintez edilmiş nümunənin faza tərkibini və onun qəfəs parametrlərini təyin etmək üçün olduqca narın ovuntu hazırlanmış və ADVANCE D8 difraktometrində (Bruker firması, Almaniya) ondan otaq temperaturunda difraksiya mənzərəsi alınmışdır. Həmin difraktoqram şəkil 1-də qara rəngli difraktoqramla və onun əsasında hesablanmış rentgendifraksiya məlumatları isə (2θ , atom müstəviləri arasındakı məsafələr (d), əks olmaların nisbi intensivlikləri I/I_0 , əksolma spektrlərinin indeksləri (hkl) cədvəl 1-də verilmişdir.

Rentgenfaza analizi üçün hazırlanmış TOPAS proqramı ilə rentgen difraksiya məlumatları aparılan hesablar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan Cu_3SeTe birləşməsi kubik qəfəsdə kristallaşır və onun qəfəs parametrləri: molekül çəkisi: $M=397.198$, $a=7.3062\text{Å}$, $V=402.02\text{Å}^3$, fəza qrupu $P-43m$, qəfəsə düşən molekulların sayı $Z=2$ və onun hesablanmış rentgen sıxlığı $\rho_x=6.5999\text{q/sm}^3$, anionların sayına düşən həcm $48,76\text{Å}^3$ təşkil edir. Cu_3SeTe birləşməsi üçün təyin edilən qəfəs parametrlərini və sinqoniyasını Cu_3Se_2 və Cu_3Te_2 birləşmələri üçün verilən ədəbiyyat parametrləri ilə müqayisə etdikdə belə qənaətə gəlmək olur ki, bunlar arasında o qədər də uyğunluq yoxdur. Çoxsaylı ədəbiyyat məlumatlarında [8-12] Cu_3Se_2 və Cu_3Te_2 birləşmələri üçün otaq temperaturunda ya tetraqonal ya rombik, ya kubik, ya da monoklinik sinqoniyalar göstərir. Maraqlı odur ki, onlar üçün verilən qəfəs parametrləri rikardit- $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ -nin təkrarıdır. $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ -də tetraqonaldır və onun parametrləri $a=3.98\text{Å}$, $c=6.12\text{Å}$, fəza qrupu $P4/nmm$ tərtibindədir. Cu_3Se_2 və Cu_3Te_2 üçün bütün verilən sinqoniyalarda: $a=b=6.403\text{Å}$, $c=4.278\text{Å}$, fəza qrupu $P42m$ tetraqonal; $a=3.991\text{Å}$, $b=3.965\text{Å}$, $c=6.108\text{Å}$ rombik; $a=b=c=6.032\text{Å}$ kubik kimidir. Əlbəttə, bu məlumatların mötəbərlik dərəcəsi bizim səlahiyyətimizə aid deyil. Bəlkə də, bizim Cu_3SeTe birləşməsi üçün təyin etdiyimiz yeni otaq temperaturu kubik faza, bu sistemlərdə yeni bir fazanın da mövcudluğudur. Bu faza 420°C -də yaranan nizamsız kubik fazanın nizamlanmış variantıdır və onlar arasında olan münasibət $2/\sqrt{3}$ əmsali ilə bağlıdır.

Cu₃SeTe BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ QURULUS FAZA ÇEVİLMƏSİNİN TƏDQIQI



Şəkil 1. Cu₃SeTe kristalının müxtəlif temperaturalarda alınmış difraktoqramı.

Cədvəl 1.

Cu₂SeTe birləşməsinin otaq temperaturunda rentgen difraksiya məlumatları

№	2θ	d _{eks}	I/I ₀	hkl
1	24.350	3.66459	40	200
2	26.683	3.34700	10	210
3	27.558	3.24387	25	211
4	27.276	3.27686	90	220
5	29.938	2.99008	60	310
6	34.707	2.58925	20	222
7	38.337	2.35221	7	320
8	42.830	2.11233	15	321
9	44.685	2.02958	100	400
10	46.475	1.95539	70	420
11	49.891	1.82885	40	421
12	56.243	1.63535	15	332
13	57.769	1.59614	12	510
14	59.368	1.55915	15	520
15	69.192	1.35784	8	521
16	70.567	1.33488	5	440
17	73.171	1.29249	3	531
18	78.445	1.21833	4	600

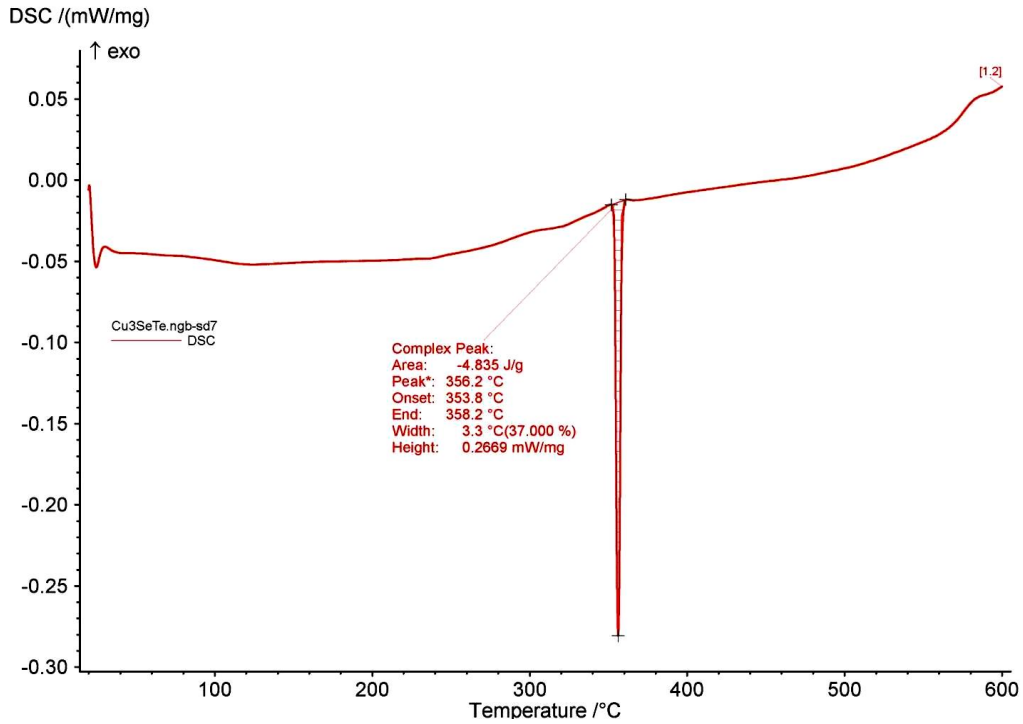
Cu₃SeTe-un temperaturdan asılı quruluş çevrilməsinin tədqiqi: Cu₃SeTe birləşməsində temperaturdan asılı quruluş çevrilməsi yüksək temperaturlu rentgendifraksiya üsulu ilə aparılmışdır.

Yüksək temperaturlu rentgen difraksiya eksperimentləri, havası 8x10⁻³ torr. tərtibdə sorulmuş kamerada, ADVANCE D8 difraktometrində aparılmışdır. İlk öncə Cu₃SeTe birləşməsinin temperaturdan asılı dəyişikliyi izləmək üçün ADVANCE D8 difraktometri kamerasında olan və termoparanın üstündə oturan yuvacağı nümunə-

dən hazırlanan ovuntu ilə doldurub, kameranın qapağı bağlandıqdan və havası sorulduqdan sonra hər 50°C-dən bir 20°<T<450°C intervalında 40kV, 40mA; CuK_α –şüalanma, λ=1.540 Å rejimində (10°<2θ<80° intervalında) difraksiya mənzərələri alındı. Alınan difraksiya mənzərələrini müqayisə edərkən müəyyən oldu ki, 20°C-300°C qədər nümunənin difraksiya mənzərəsində elə bir ciddi dəyişiklik müşahidə olunmur. Növbəti 350°C isə difraksiya mənzərəsində ciddi dəyişiklik baş verir. Belə ki, 2θ≈27.8°, 43.7°, 51.9° və sairə olan nöqtələrdə yeni nor-

məl 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 300°C başlayaraq 10°C- dən bir difraksiya mənzərələri çəkildi və onların analizi göstərdi ki, müşahidə edilən difraksiya dəyişikliyinə başlanğıc temperaturu 320±3°C uyğundur. Bundan sonra nümunənin temperaturu əvvəlki qaydada artırıldı və məlum oldu ki, müşahidə olunan difraksiya dəyişikliyi yalnız $T=420^{\circ}\text{C}$ təmamlanır ki, bu da 320-420°C qədər faza keçidi prosesinin davam etməsini göstərir. Sonuncu difraksiya məlumatları əsasında aparılan hesablamalar göstərdi ki, 420°C-də təsadüf edilən çevrilmə, otaq temperaturu Cu_3SeTe -un kiçik həcmli kubik fazaya çevrilməsidir və onun kristalloqrafik parametrləri: $a=5.8439\text{\AA}$, $V=199.631\text{\AA}^3$, fəza qrupu Fm-3m, $Z=2$.

Tədqiq olunan nümunədə quruluş faza çevrilmə prosesinin əyani göstəricisi şəkil 1-də öz əksini tapmışdır. Tədqiq olunan Cu_3SeTe birləşmədə quruluş faza keçidi temperaturunu daha dəqiq təyin etmək üçün, rentgendifraksiya üsulu ilə paralel olaraq bu proses kolorimetrik üsulu ilə də tədqiq edilmişdir. Bunun üçün Cu_3SeTe birləşməsindən hazırlanmış narın ovuntudan 20-600°C intervalında temperatur asılılığı spektri alınmışdır. Eksperiment materialı differensial skan kalorimetrində alınmışdır. Həmin spektr şəkil 2-də verilmişdir. Verilən şəkildən aydın olur ki, tədqiqat prosesində 20-600°C intervalında yalnız bir ədəd endotermik effekt $T=356.2^{\circ}\text{C}$ -də müşahidə olunur. Bu da o deməkdir ki, həmin temperatur (356.2°C) tədqiq olunan nümunənin dəqiq quruluş çevrilmə temperaturudur. Düzdür, əgər hər iki üsulu ilə alınan keçid temperaturları müqayisə etsək, onların xeyli fərqli olduğu aydın olar.



Şəkil 2. Cu_3SeTe birləşməsi üçün 20-600°C alınmış ərimə termoqramı.

Bizə elə gəlir ki, bu fərqin izahı da var. Baxın, rentgen difraksiya üsulu prosesində difraksiya (quruluş) dəyişikliyi 320°C başlayır, 420°C yaxın isə tamamlanır. Kalorimetrik üsulda isə başlanğıc-tamamlanma etapları demək olar ki, yoxdur. Təkcə dəyişikliyin bitmə temperaturu qeyd alınır və maraqlıdır ki, qeyd edilən 356°C difraktometrik üsulda qeyd edilən başlanğıc və tamamlanma temperaturları cəminin təxminən yarısına bərabərdir. Əlbəttə, belə fakta görə güman etmək olar ki, tədqiq edilən Cu_3SeTe birləşməsinin 360°C-yə yaxın temperaturda 25 dəqiqə deyil, ≈ 2 saat saxlanmış olsaydıq, bəlkə də prosesin tam təkrarını müşahidə edərdik. Ola bilsin ki, bu məsələ tədqiqat üsullarının və tədqiqat mühitlərinin müxtəlifliyi ilə də bağlı olsun. Qeyd etdiyimiz keçid temperaturu müxtəlifliyinin çözülməsi üçün, maraqlı bir yanaşmaya da baxaq. Göründüyü kimi, (bax şəkil 1-ə) aparılan tempera-

tur difraktoqramlarında ciddi difraksiya dəyişiklikləri əsasən 350°C-də yaranır. Əgər bu mənzərəyə diqqətlə baxılırsa aydın olar ki, bu temperaturda yeni yaranan rentgen əksolmaları kiçik həcmli kubik fazaya aiddirlər və otaq temperaturu fazanın bir çox əksolma spektrləri dəyişməz olaraq qalırlar. Onların tam sönməsi üçün zaman və istilik enerjisi tələb olunur. Bir sözlə 350°C-dəki mənzərə yeni yaranan kubik faza ilə ilkin fazanın mexaniki qarışığı kimi baxıla bilər. Onu da qeyd edək ki, buna oxşar hadisə Cu_4SeTe və $\text{Cu}_4\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ [14-15] nümunələrinin quruluş çevrilmələri müşahidə edilmişdir. Deməli, rentgen difraksiya üsulunda qeyd etdiyimiz 350°C nümunənin çevrilmə temperaturunun başlanğıcı deyil, çevrilmənin özüdür. Bu halda burada tədqiqat üsullarından asılı olmayan 350°C və 356°C temperaturları müəyyən xəta ilə tədqiq etdiyimiz nümunənin keçid temperaturu olmasını qəbul etmək

olar. Belə diskussiya xarakterli məsələlərin həlli üçün yəqin ki, yeni tədqiqatlar aparılmalıdır.

Bir məsələyə də toxunmaq daha maraqlıdır. Məlumdur ki, Cu-X (X=Se,Te) sistemlərində Cu₃Se₂ və Cu₃Te₂ birləşmələrinin əmələ gəlməsi və onların tetraqonal quruluşda kristallaşması fiziki-kimyəvi üsullarla təsdiqlənib. Cu₃SeTe isə Cu₃Se₂ və Cu₃Te₂ birləşmələrində xalkogenlərin bir-biri ilə əvəzlənməsi yolu ilə alınmışdır. Gözlədiyimizin əksinə olaraq, otaq temperaturunda bunların quruluşları eyni olmadı [10-12]. Bu da sübut edir ki, bu sistemlərdə fazaəmələgəlmə prosesində yeni tədqiqatların aparılmasına ehtiyac var və müzakirə etdiyimiz tədqiqatların nəticələri də bunu göstərir.

Yekun olaraq onu demək olar ki, qəfəs parametrləri $a=7.3059 \text{ \AA}$, faza qrupu P-43m olan yeni kubik quruluşlu Cu₃SeTe birləşməsi sintez edilmişdir. Yüksək temperaturlu difraksiya və kalorimetrik üsullarla onun temperaturdan asılı quruluş faza keçidi tədqiq edilmiş və müəyyənləşdirilmişdir ki, Cu₃SeTe birləşməsi birinci üsulda 420°C, ikinci üsulda isə 356°C-də parametri $a=5.8439 \text{ \AA}$, fəza qrupu F43n olan kubik qəfəsə çevrilir.

Güman edilir ki, təyin edilən quruluş çevirmə temperaturlarının müxtəlifliyi aparılan eksperiment mühitinin müxtəlif olması (vakuum, azot buxarı) və temperatur artımı sürəti ilə də bağlı ola bilər.

-
- | | |
|---|---|
| [1] P. Perro and Y. Cleande. Rev. Chem. Miner., 1971, 8 (1), 87. | [7] A.S. Pashinkin and V.A. Fedorov. Inorganic Materials, 2003, vol.39, №6, p. 539. |
| [2] M. Kh. Balapanov, R. A. Yakshibaev, and U. Kh. Mukhamed'yanov. Phys. Solid State 45 (4), p. 634 (2003). | [8] H.X. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порсцкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чичеевская. Из. "Наука", 1975. |
| [3] X.X. Xiao, W.J. Xie, X.F.Tang, and Q.J. Zhang. Chin. Phys., 2011, B 20 (8), 087201-1. | [9] R.M. Murray and R.D. Heyding. Can.J.Chem, 1975, 53(6), p.878. |
| [4] S. Miyatani, Yu. Miura, and H. Ando. J. Phys. Soc. Jpn. 1979, 46, 1825. | [10] A.L.N. Stevels. Philips Res. Rep. S uppl., 1969, №9, p.124. |
| [5] R. A. Almukhametov. R. F. Yakshibayev and M.Kh. Balapanov. Solid State Ionics, 1989, 31, 247. | [11] A.L.N. Stevels, G.A. Wiegers. Recl. Copper telluride. Trav.Chim.Pays-Bas 90, 1971, 352. |
| [6] M. Glazov, A.S. Pashinkin and V.A. Fedorov. Inorganic Materials, 2000, vol.26, №7, p. 641. | [12] D. Grier, G.Mccarthy, p.Bayliss. Fargo ND.USK. 1CDD.Grant-in-Aid.1993 |

N.A. Aliyeva, G.F. Ganizade, G.G. Guseynov, F.F. Yachyayev, T.R. Mehdiyev

OBTAINING AND STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN Cu₃SeTe

By substitution of half number of the Se atoms by Te ones in Cu₃Se₂ compound the composition Cu₃SeTe is synthesized. It is established that Cu₃SeTe crystallizes in a cubic structure with parameters $a = 7.3062 \text{ \AA}$, sp.gr. P-43m. Using the High-temperature, X-ray diffraction and calorimetric methods it is established, that one can transform the room-temperature phase of Cu₃SeTe into a cubic structure with a period of $a = 5.8439 \text{ \AA}$, sp. gr. F- 43m at temperature of $356 \pm 3 \text{ }^\circ \text{C}$.

Н.А. Алиева, Г.Ф. Ганизаде, Г.Г. Гусейнов, Ф.Ф. Яхьяев, Т.Р. Мехтиев

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Cu₃SeTe

Путем замещения половины атомов Se теллуrom в соединении Cu₃Se₂ синтезирован состав Cu₃SeTe. Установлено, что Cu₃SeTe кристаллизуется в кубической структуре с параметрами $a=7.3062 \text{ \AA}$, пр. гр. P-43m. Высокотемпературным, рентгенодифракционным и калориметрическим методами установлено, что комнатно-температурная фаза Cu₃SeTe при температуре $356 \pm 3 \text{ }^\circ \text{C}$ превращается в кубическую структуру с периодом $a=5.8439 \text{ \AA}$, пр.гр. F43m.

Qəbul olunma tarixi: 19.09.2017