

AgCuS BİRLƏŞMƏSİNİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİNƏ QAMMA ŞÜALARIN TƏSİRİ

Y.İ. ALIYEV

¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,
Bakı AZ-1143, H. Cavid pr. 131, Azərbaycan

²Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti, Bakı AZ-1000, Azərbaycan
yusifafshar@gmail.com

AgCuS birləşməsinin termik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar Diferensial Termik Analiz metodu ilə yüksək temperaturlar ($T = 600 \div 1250$ K) intervalında aparılmışdır. $D = 50$ kGy, $D = 100$ kGy və $D = 200$ kGy dozalarında şüalandırılmış nümunələrinin DTA spektrləri analiz edilmiş, faza keçidinin termodinamik parametrləri müəyyən edilmişdir. Qamma şüalarının təsiri ilə zəif kimyəvi rabitələrin qırılması və kristal quruluşda qismən amorflaşmanın əmələ gəlməsi müşahidə edilmişdir.

Açar sözlər: DTA, AgCuS, termodinamik parametrlər, qamma şüalanma.
PACS: 544.223.

1. GİRİŞ

Məlumdur ki, yarımkeçirici xassələrə malik olan qeyri-üzvi birləşmələrdə maraqlı fiziki xassələr (optik, seqnetoelektrik, termik və s.) müşahidə edilir [1]. Gümüş və mis halkogenidləri yarımkeçirici xassələrə malik olan birləşmələr arasında xüsusi yer tuturlar. Bunun əsas səbəbi, sadə kristal quruluşa malik olmaları və standart metodla sintez edilmələrinin mümkünlüyüdür. Bricmen metodu ilə bu birləşmələrin monokristallarını yetisdirmək mümkün olduğuna görə, bu kristalların tədqiqatı uzun müddət ərzində davam etdirilir [2-3].

Müəyyən edilmişdir ki, gümüş və mis halkogenidlərində anion-anion, kation-kation əvəzləmələri zamanı müxtəlif kristal quruluşa malik olan fazalar müşahidə edilir. Bu fazalar əvəzləmələr zamanı istifadə edilən atomların ion radiuslarından asılı olaraq fərqlənirlər. İon radiusları yaxın olan element atomları ilə əvəzləmələr zamanı kristal quruluşda qəfəs parametrlərində dəyişikliklər baş verir. İon radiuslarında ciddi fərqlər olan element atomları ilə əvəzləmələr zamanı isə kristal quruluşun simmetriyası dəyişir [4-5].

AgCuSe və AgCuS halkogenidləri son zamanlarda ən çox tədqiq edilən yarımkeçirici birləşmələrdir. Bu birləşmələrin böyük maraq doğurmasının əsas səbəbi, temperaturun təsiri ilə kristalda müxtəlif faza keçidlərinin müşahidə edilməsidir [6-7]. AgCuS birləşməsinin monokristallarının yüksək temperaturda oblastında rentgenoqrafik tədqiqi zamanı ortorombik-heksaqonal-kubik fazalar müşahidə edilmişdir. AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu və termik xassələri geniş tədqiq edildiyinə baxmayaraq, bu xassələrə ionlaşdırıcı şüaların təsiri tədqiq edilməmişdir. Məlumdur ki, şüalanmanın təsirindən asılı olaraq, kristal quruluşa malik bərk cisimlərin müxtəlif fiziki xassələrində dəyişikliklər baş verə bilər. Bu zaman zəif rabitələrin qırılması hesabına kristal quruluşun dağılması və amorflaşma baş verir. Ona görə də, sistemin termodinamik parametrlərində dəyişikliklər müşahidə edilir.

Bu işdə AgCuS birləşməsi sintez edilmiş, $D = 50$, 100 və 200 kGy dozalarda qamma şüaları ilə şüalan-

dırılmış, yüksək temperaturda oblastında şüalandırılmış və şüalandırılmamış nümunələrin Diferensial Termik Analiz təcrübələri aparılmışdır.

2. TƏCRÜBƏLƏR

AgCuS birləşməsinin sintezi yüksək temperaturda sobasında standart metodla həyata keçirilmişdir. Qamma şüalarla şüalandırılma doza gücü $D/t=0.40$ Gy/san olan Co^{60} radioizotopu ilə $D = 50$, 100 və 200 kGy udulma dozasında aparılmışdır. Şüalandırılma zamanı nümunələr vakuum şəraitində xüsusi ampulalarda yerləşdirilmişdir. AgCuS birləşməsinin istilik xassələri Diferensial Termik Analiz metodu ilə $T = 600 \div 250$ K temperatur intervalında Perkin Elmer STA 6000 cihazında yerinə yetirilmişdir. Ölçmələr 5 K/dəq sürəti ilə aparılmışdır. Təcrübələr zamanı oksidləşməni minimuma endirmək məqsədilə nümunə argon təsirsiz qaz mühitində tədqiq edilmişdir.

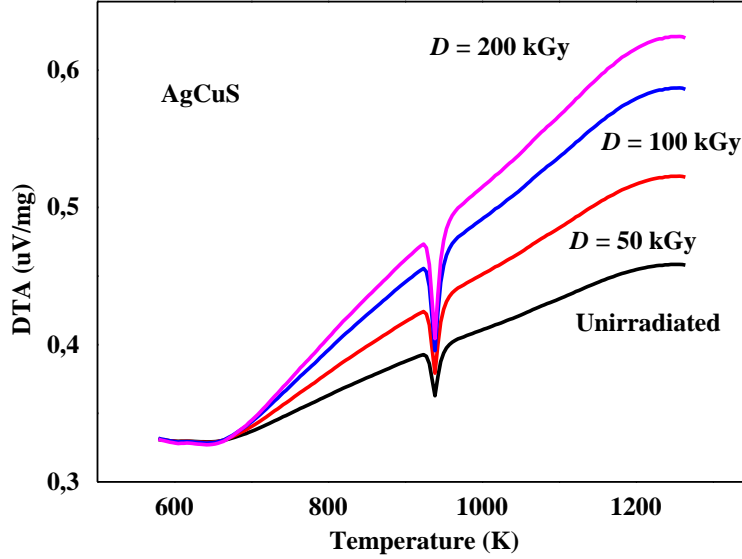
3. MÜZAKİRƏLƏR

Şəkil 1-də $E = 1.17$ MeV və $E = 1.33$ MeV enerji xəttinə malik Co^{60} radioaktiv mənbə vasitəsi ilə $D/t=0.40$ Gy/sec doza sürəti ilə $D=50$ kGy, $D=100$ kGy və $D = 200$ kGy şüalandırılmış AgCuS birləşməsi üçün $600 \leq T \leq 1250$ K temperatur intervalında istilik selinin temperaturdan asılılığı verilmişdir. Temperaturdan asılı olaraq istilik selinin qiyməti maksimum $\Phi_{Max}=0.625$ mW-a qədər artmışdır. İstilik selinin $\Phi=0.47$ mW-dən $\Phi=0.49$ mW-dək intervalında AgCuS birləşməsində xarakterik faza keçidi baş vermişdir. $T=917-967$ K temperatur intervalında AgCuS birləşməsində baş verən faza keçidi həmin birləşmədə baş verən quruluş faza keçidi ilə xarakterizə olunur və əvvəlki tədqiqat nəticələri ilə uyğunluq təşkil edir. Şüalanma dozasının artması ilə baş verən faza keçidində sahə kinetikasının dəyişməsi aydın müşahidə olunur. Uyğun olaraq şüalanmamış nümunə üçün effektiv sahəsinin qiyməti $S_{Eff0} = 0.38$ mJ, $D_1 = 50$ kGy udulma dozasında $S_{Eff1} = 0.54$ mJ, $D_2 = 100$ kGy udulma dozasında $S_{Eff2} = 0.72$ mJ və $D_3 = 200$ kGy udulma dozasında isə

$S_{eff\beta} = 0.95$ mJ bərabərdir. Müxtəlif şüalanma dozalarında effektiv sahənin qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Bütün udulma dozalarında effektlərin mərkəzi piki $T = 938$ K temperaturunda baş verir. Mərkəzi pikin bütün şüalanma dozalarında eyni qiymətdə baş verməsi birləşmədə birinci növ faza keçidinin olması ilə xarak-

terizə olunur. Birinci növ faza keçidləri kristallarda quruluşla əlaqədar olduğu üçün, AgCuS birləşməsində baş verən bu faza keçidinin də quruluş faza keçidi olması öz təsdiqini tapmışdır. Sahə kinetikasi ilə yanaşı temperaturdan asılı olaraq sistemin termodinamik halını xarakterizə edən parametrlərin (istilik tutumu və entalpiya) təyin olunması ümumi mexanizmin verilməsinə aydınlıq gətirmiş olacaqdır.



Şəkil 1. $600 \leq T \leq 1250$ K temperatur intervalında müxtəlif udulma dozalarında qamma kvantlarla şüalandırılmış AgCuS birləşməsinin istilik selinin temperaturdan asılılığı.

Cədvəl 1. AgCuS birləşməsində qamma şüalanmanın dozasından asılı olaraq termodinamik parametrlərin dəyişməsi.

Doza	Effektin sahəsi (mC)	Xüsusi istilik tutumu (C/q·K)	Entalpiya (C/q)
0	0.38	0.076	0.19
50	0.54	0.108	0.27
100	0.72	0.144	0.36
200	0.95	0.19	0.47

Məlum termik parametrlərə əsasən birləşmənin istilik hal durumunu xarakterizə edən xüsusi istilik tutumunu təyin etmək mümkündür. Xüsusi istilik tutumunun kalorimetrik metodu ilə təyini və istilik selinin ortalama qiymətinin təyin olunması haqqında çoxlu tədqiqat məqalələri mövcuddur. İstilik tutumunun təcrübi

qiymətinin daha dəqiq qeyd olunması üçün, istilik selinin qiymətinin bir sıra faktorlardan asılılığı nəzərə alınmalıdır. Dəqiq təyin olunmuş istilik selinin qiyməti istilik tutumunun və termodinamik funksiyaların qiymətlərinin dəqiq təyin olunmasına təsir edir [8].

$$C_p = K_\phi(T) \cdot \frac{\Phi_S - (\Phi_{emp} + \Phi_{sum})}{\Phi_R - (\Phi_{emp} + \Phi_{sum})} \cdot \frac{m_R}{m_S} \cdot C_R + \frac{m_R - m_S}{m_S} \cdot C_{Cr}$$

Burada, C_p – sabit təzyiqdə istilik tutumu, K_ϕ – kalibr-ləmə əmsalı, Φ_S – nümunənin istilik sel qiyməti, Φ_{emp} – boş pənin malik olduğu istilik seli, Φ_{sum} – nümunə ilə birlikdə pənin istilik tutumu, Φ_R – refrens nümunənin istilik sel qiyməti, m_R – refrens nümunənin kütləsi, m_S – tədqiq olunan nümunənin kütləsi, C_R – refrens nümunənin istilik tutumu, C_{Cr} – pənin xüsusi istilik tutumudur.

Müəyyən olunmuşdur ki, istilik selinin təyin olunmuş orta qiyməti istilik tutumunun dəqiq qiyməti-

nin təyin olunmasına keçid yaradır.

$$H(T) - H(T_0) = C_p \left(\frac{T^2}{2} - \frac{T_0^2}{2} \right)$$

Burada, $H(T)$ – nümunənin geniş temperatur intervalında entalpiyası, $H(T_0)$ – otaq temperaturunda nümunənin entalpiyası, C_p – sabit təzyiqdə istilik tutumu, T – faza keçidinin başa çatdığı qiymət və T_0 – faza keçidinin başladığı temperaturdur.

Entalpiyanın qiyməti şüalanmamış və müxtəlif udulma dozalarında şüalandırılmış nümunələr üçün təyin olunmuşdur. Mərkəzi piki $T = 938$ K-də AgCuS birləşməsində olan faza keçidinin xüsusi istilik tutumu şüalanmamış nümunə üçün 0.19 J/g·K, $D_1 = 50$ kGy udulma dozasında şüalandırılmış birləşmə üçün 0.27 J/g·K, $D_2 = 100$ kGy udulma dozasında şüalandırılmış birləşmə üçün 0.36 J/g·K və $D_3 = 200$ kGy udulma dozasında şüalandırılmış birləşmə üçün 0.47 J/g·K bərabərdir. İstilik tutumunun məlum qiymətinə uyğun olaraq əsas termodinamik parametrlərdən biri olan entalpiyanın qiyməti şüalanma dozəsindən asılı olaraq cədvəl 1-də verilmişdir. Enerjinin ötürülmə mexanizminə və yeni defekt mərkəzlərinin formalaşma xarakterinə əsaslanaraq entalpiyanın artması kristal strukturda formalaşmış defekt qruplarının miqyası ilə bağlıdır. Yeni yaranan defekt mərkəzlərinin şüalan-

ma dozəsindən asılı olaraq xətti artması, qamma kvantları ilə ötürülən enerjisinin strukturda xaotiklik dərəcəsinin artmasına əsaslanır.

4. NƏTİCƏ

Doza gücü $D/t = 0.40$ Gy/san olan Co^{60} radioizotopu ilə $D = 50, 100$ və 200 kGy udulma dozasında şüalanmış AgCuS birləşməsinin termodinamik xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, şüalanmamış nümunədə $T = 938$ K temperaturda faza keçidi baş verir. Şüalanmanın dozası artdıqca faza keçidi temperaturunda heç bir dəyişiklik müşahidə edilməmiş, faza keçidinin enerjisi isə dəyişmişdir. Belə faza keçidləri birinci növ faza keçidləri hesab edilir. Bu faza keçidi AgCuS birləşməsində müşahidə edilmiş heksaqonal-kubik quruluş faza keçidinə uyğun gəlir.

- [1] *Y.I. Aliyev, T.M. Ilyasli, A.O. Dashdemirov, M.R.Allazov, A.V. Trukhanov, Y.G. Asadov, S.H.Jabarov, N.T. Dang.* Journal of Ovonic Research. 2018, vol.14, pp.165-169.
- [2] *Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, A.O. Dashdemirov, R.D.Aliyeva, T.G. Naghiyev, S.H. Jabarov.* International Journal of Modern Physics B. 2019, vol. 33, pp. 1950271.
- [3] *Yu.G. Asadov, Yu.I. Aliyev, A.G. Babaev, G.F.Ganizade, R.D. Aliyeva, S.G. Jabarov, A.V.Trukhanov.* Crystallography Reports. 2017, vol. 62, pp. 618-621.
- [4] *Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, L.B. Rustamova, A.O.Dashdemirov, N.A. Ismayilova, A.A. Ayubov, S.H. Jabarov.* International Journal of Modern Physics B. 2020, vol. 34, pp. 2050180.
- [5] *Yu.I. Aliyev, A.G.Babaev, Yu.G. Asadov, G.F. Ganizade, R.D. Aliyeva, S.G. Jabarov, A.V. Trukhanov.* Crystallography Reports. 2017, vol.62, pp. 610-617.
- [6] *D. Santamaria-Perez, A.Morales-Garcia, D.Martinez-Garcia, B.Garcia-Domene,C.Mühle, M. Jansen.* Inorganic Chemistry. 2013, vol. 52, pp. 355-361.
- [7] *K. Chrissafis, N. Vouroutzis, K.M. Paraskevopoulos, N. Frangis, C. Manolikas.* Journal of Alloys and Compounds. 2004, vol. 385, pp.169-172.
- [8] *M.N. Mirzayev, E. Popov, E. Demir, B.A. Abdurakhimov, D.M. Mirzayeva, V.A. Skuratov, A.K. Mutali, V.N. Tjep, S. Biira, M.Yu. Tashmetov, K.Olejniczak, O. Kristavchuk.* Journal of Alloys and Compounds. 2020, vol. 834, pp. 155119.

Y.I. Aliyev

INFLUENCE OF GAMMA RADIATION ON THE THERMODYNAMIC PROPERTIES Of AgCuS COMPOUNDS

The influence of gamma radiation on the thermodynamic parameters of the AgCuS compound is studied. The studies are carried out by Differential Thermal Analysis (DTA) in the high temperature interval ($T = 600-1250$ K). DTA spectra of irradiated samples are analyzed at doses $D = 50$ kGy, $D = 100$ kGy and $D = 200$ kGy, and the thermodynamic parameters of the phase transition are determined. The breaking of weak chemical bonds and the formation of partial amorphization in the crystal structure are observed under the influence of gamma rays.

Ю.И. Алыев

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ AgCuS

Изучено влияние гамма-облучения на термодинамические параметры соединения AgCuS. Исследования проводились методом Дифференциального термического анализа в интервале высоких температур ($T = 600-1250$ K). Проанализированы ДТА-спектры облученных образцов при дозах $D = 50$ кГр, $D = 100$ кГр и $D = 200$ кГр, определены термодинамические параметры фазового перехода. Под действием гамма-лучей наблюдался разрыв слабых химических связей и образование частичной аморфизации в кристаллической структуре.

Qəbul olunma tarixi: 14.12.2020