

Cu₂In₄Se₇ BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ KRİSTAL QURULUŞU**S.İ. İBRAHİMOVA, S.H. CABAROV, G.M. AĞAMİRZƏYEV, X.M. QULİYEV***Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu**Baku, AZ-1143, Azərbaycan*seva-ahmed@mail.ru

Cu₂In₄Se₇ birləşməsi sintez edilmiş, kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar otaq temperaturunda və normal şəraitdə XRD metodları ilə aparılmışdır. Alınmış XRD spektrləri Ritveld metodu ilə analiz edilərək müxtəlif kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu P-42c (112) fəza qruplu tetraqonal simmetriyaya uyğun kristallaşır.

Açar sözləri: rentgenfaza, quruluş, xalkogen.**PACS:** 538.91+538.93**Giriş**

Cu tərkibli xalkogenid yarımqeçiricilərin kristal quruluşu və müxtəlif fiziki xassələri uzun müddətdir ki, müxtəlif metodlarla tədqiq edilir. Lakin bu istiqamətdə araşdırılmasına ehtiyac olan bir sıra məsələlər hələ də qalmaqdadır. Bu birləşmələrin quruluşunun, quruluş fəza keçidlərinin öyrənilməsi, onların digər fiziki xassələrinin izah edilməsi üçün vacibdir. Ona görə də son zamanlarda bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar aparılır [1-3].

Mis xalkogenidlərinin digər xalkogenidlərlə müqayisədə bir sıra üstün və çatışmayan cəhətləri vardır. Əsas üstünlük ondan ibarətdir ki, mis atomları dəyişkən valentli olduqları üçün müxtəlif konfigurasiyalı kristallar əmələ gətirə bilirlər. Bu kristallar həm elektron quruluşuna, həm də kristal quruluşuna görə fərqli olurlar. Çatışmayan cəhət ondan ibarətdir ki, bu tərkiblərdə çox zaman iki və üçfazlı sistemlər müşahidə olunur. Yüksək temperaturalarda fəza əmələgəlmə prosesi gedərək bir fazalı sistem formalaşır [4-6].

Xalkogenid yarımqeçiricilərdə kation-kation əvəzləmələrinin təsiri böyükdür. Ona görə ki, əvəzləmələr zamanı həm elektron quruluşunda həm də kristal quruluşunda mühüm dəyişikliklər yaranır. Ona görə də, bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar aparılır [7, 8]. Müəyyən edilmişdir ki, kation-kation əvəzləmələri ilə birfazlı sistemlərin alınması və öyrənilməsi, dayanıqlı xassələrə malik yarımqeçiricilərin alınmasına səbəb olur. Bu işdə, Cu-i qismən In ilə əvəz etməklə yeni Cu₂In₄Se₇ birləşməsi sintez edilmişdir. Alınmış birləşmənin quruluşu öyrənilmişdir.

Sintez

Tədqiqat üçün tələb olunan Cu₂In₄Se₇ birləşməsinin polikristal nümunəsi xalkogenid yarımqeçiricilər üçün xarakterik olan standart metodla sintezi edilmişdir [9,10]. Sintez prosesi zamanı təmizlik dərəcəsi 99.98%-dən az olmayan Cu, In metal və Se xalkogen elementlərindən istifadə edilmişdir. Bunun üçün nəzərdə tutulan nümunənin stexiometriyası əsasında elementlər yüksək dəqiqlikli elektron tərzidə çəkilmiş, sonra çəkisi 5q olan qarışıq kütlə sintez ampulasına doldurulmuş, ampulanın havası sorulmuşdur (~ 10⁻² Pa). Əvvəlcədən sobanın temperaturu 700 K-ə çatdırılmış-

dır. Sintez prosesi üçün hazır ampula maili sobaya yerləşdirilmişdir. Bir saat ərzində bu rejimdə (700 K) saxlanıldıqdan sonra sobanın temperaturu 50 dərəcə/saat sürətlə 1200 K-ə qədər artırılmışdır. Ampula vaxtaşırı silkələndirilərək yenidən 1.5 saat ərzində bu temperaturda saxlanılmışdır. Sonrakı mərhələdə sobanın temperaturu yenidən 750 K-ə qədər endirilmişdir. Nümunədə bircinsliyin əldə edilməsi məqsədi ilə uzun müddətli tablama aparılmışdır. On beş gün ərzində tablanma prosesində nümunə 750 K temperaturda saxlanılmışdır. Ampula açılarkən sintez edilmiş kütlənin əsasən tetraedrik formalı kiçik monokristal dənəciklərinə ibarət olması müşahidə edilmişdir.

Rentgenquruluş analizi

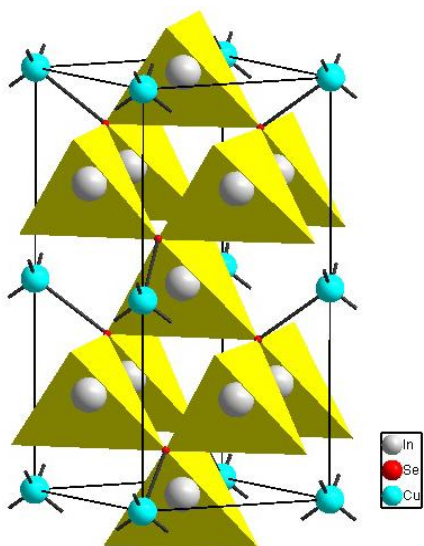
Cu₂In₄Se₇ xalkogenid birləşməsinin kristal quruluşu rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş nümunənin rentgen difraksiya təcrübələri müasir D8 ADVANCE difraktometrində aparılmışdır. Difraktometrin parametrləri: CuK_α-şüalanmada, λ=1.5406 Å, 40kV, 40mA-dir. Sintez edilmiş polikristal həvəngdəstədə əzilərək toz halına salınmış, sonra isə quruluş tədqiqatları aparılmışdır.

Cu₂In₄Se₇ birləşməsi üçün 10°≤2θ≤90° difraksiya bucağı intervalında alınmış difraksiya mənzərəsi Ritveld metodu ilə Mag2Pol proqramında analiz edilmişdir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu P-42c(112) fəza qruplu tetraqonal sinqoniyaya uyğun gəlir. Qəfəs parametrlərinin qiymətləri: a=b=5.7624 Å, c=11.5432 Å, V=382.870 Å³, ρ=4.9697 q/sm³, Z=2 təyin edilmişdir. Spektrin analizi nəticəsində müxtəlif kristalloqrafik mövqələrdə dayanan Cu, In və Se atomlarının koordinatları da təyin edilmişdir (Cədvəl 1).

Cədvəl 1.

Cu₂In₄Se₇ birləşməsinin atom koordinatları.

Atom	x	y	z	Occ
In1	0.00000	0.50000	0.25000	0.930
In2	0.50000	0.50000	0.00000	0.600
In3	0.50000	0.00000	0.25000	0.400
Se	0.25345	0.22727	0.12586	0.875
Cu	0.00000	0.00000	0.00000	1.000

Şəkil 1. $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ birləşməsinin kristal quruluşu.

Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ birləşməsinin kristal quruluşu qəfəsin düyünlərində dayanan Cu, qəfəsin həcmi boyu paylanan In və onlarla birləşərək tetraedrlər əmələ gətirən Se atomlarından ibarətdir. Diamond 3.2. proqramında alınmış tetraqonal simmetriyaya uyğun 3D kristal quruluş şəkil 1-də verilmişdir. Şəkkildən gördüyü kimi indium atomları selen atomları ilə birləşərək InSe_4 tetraedrləri əmələ gətirirlər. İndium

atomları üç müxtəlif mövqedə dayanmaqlarına baxmayaraq hamısı üç valentli halda olurlar və xalkogen atomları ilə əmələ gətirdikləri poliedrlərin hər biri tetraedrlər yaradırlar. Məlumdur ki, kristallarda mis atomları birvalentli və ikivalentli halda kovalent rabitələr əmələ gətirirlər. $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ birləşməsində mis atomları eyni kristalloqrafik mövqedə yerləşirlər və birvalentli halda birləşməyə daxil olurlar. Atomların koordinatlarından və ion radiuslarından asılı olaraq atomlar arası məsafələr təyin edilmişdir. Alınmış qiymətlər cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

$\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ birləşməsində atomlar arası məsafələr.

Atomlar	Atomlar arası məsafələr
In1 - Se	2.5800
In2 - Se	2.5689
In3 - Se	2.4056
Cu - Se	2.4411

Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ birləşməsi tetraqonal sinqoniyada kristallaşır və onun qəfəs parametrləri: $a=b=5.76 \text{ \AA}$, $c=11.54 \text{ \AA}$, $V=382.870 \text{ \AA}^3$, $\rho = 4.9697 \text{ q/sm}^3$, $Z = 2$ və P-42c(112) fəza qrupuna uyğundur

- [1] G.M. Agamirzayeva, G.G. Huseynov, Y.I. Aliyev, T.T. Abdullayeva, R.F. Novruzov. Crystal structure and magnetic properties of the compound $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$, *Advanced Physical Research*, 5, 1, pp.19-25, 2023.
- [2] S.H. Jabarov, S.I. Ibrahimova, F.V. Hajiyeva, E.M. Huseynov, Y.I. Aliyev. Structural, vibrational, and dielectric properties of CuInZnSe_3 chalcogenide compound, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47, 6, pp.7817-7823, 2022.
- [3] N.N. Mursakulov, N.N. Abdulzade, S.H. Jabarov, Ch.E. Sabzalieva. Investigation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films for solar cells obtained by the magnetron sputtering method from two magnetrons shifted to each other, *New Materials, Compounds and Applications*, 6, 2, pp.140-147, 2022.
- [4] Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, R.D. Aliyeva, T.G. Naghiyev, S.H. Jabarov. Influence of partial substitution of Cu atoms by Zn and Cd atoms on polymorphic transformation in the $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ crystal, *Modern Physics Letters B*, 33, 11, pp.1850128, 2019.
- [5] Kh.M. Guliyeva, N.N. Mursakulov, N.A. Aliyeva, Y.I. Aliyev. Synthesis, structure and thermal properties of the Cu_2NiSeTe , *Integrated Ferroelectrics*, 237, pp.67-72, 2023.
- [6] S.H. Jabarov, Y.I. Aliyev, T.M. Ilyasli, A.A. Baylarova, A.O. Dashdemirov, V.I. Nasirov, N.A. Ismayilova, G.M. Agamirzayeva, M.N. Mirzayev. AgCuS compound as a thermodynamic system under the influence of gamma rays, *Integrated Ferroelectrics*, 221, pp.180-185, 2021.
- [7] A.S. Alekperov, A.O. Dashdemirov, N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov. Fabrication of a Ge - GeS: Nd heterojunction and investigation of the spectral characteristics, *Semiconductors*, 54, pp.1406-1409, 2020.
- [8] N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov. First principles calculations of the magnetic properties of $\text{PbTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, *Canadian Journal of Physics*, 100, 9, pp.398-404, 2022.
- [9] A. Ridhova, V. Puspasari, M.I. Amal. 5-Synthesis methods for chalcogenides and chalcogenides-based nanomaterials for photocatalysis, *Micro and Nano Technologies*, pp.105-134, 2021.
- [10] S.H. Jabarov, N.A. Ismayilova, D.P. Kozlenko, T.G. Mammadov, N.T. Mamedov, H.S. Orudzhev, S.E. Kichanov, F.A. Mikailzade, E.K. Kasumova, N.T. Dang. Structural and elastic properties of TlInSe_2 at high pressure, *Solid State Sciences*, 111, pp.106343, 2021.

Cu₂In₄Se₇ BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI VƏ KRİSTAL QURULUSU

S.I. Ibrahimova, S.H. Jabarov, G.M. Agamirzayeva, Kh.M. Guliyeva

**STRUCTURAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF Cu₂In₄Se₇
BY ANALYTICAL METHODS**

The compound Cu₂In₄Se₇ was synthesized and its crystal structure was studied. Researches were carried out by XRD methods at room temperature and under normal conditions. The obtained XRD spectra were analyzed by the Ritveld method and various crystallographic parameters were determined. It was determined that the crystal structure of this compound crystallizes according to tetragonal symmetry with space group P-42c (112).