

ORTOROMBİK GaInS_3 KRİSTALLARININ ÜZVİ MOLEKULLARLA İNTERKALYASIYASININ SEÇİCİLİYİ

AYSEL B. RƏHİMLİ¹, İMAMƏDDİN R.ƏMİRASLANOV¹, ZİYA S.ƏLİYEV^{1,3}

¹ AMEA Fizika İnstitutu, AZ1143 Bakı, Azərbaycan, H.Cavid prosp. 131

² Bakı Dövlət Universiteti, AZ1148 Bakı, Azərbaycan, z.Xəlilov küç., 23

³ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, AZ1010 Bakı, Azərbaycan

GaInS_3 kovalent əlaqəli təbəqələri ayıran van der Waals aralıqlı laylı kristaldır. Bu məqalədə, ortorombik GaInS_3 fazasının 4-AP molekuluna bənzər başqa molekullarla - 2-AP, 3-AP, fenilendiamin, perazin və piperazin ilə interkalatlarının alınması haqqında araşdırmanın nəticələri təqdim olunmuşdur.

Açar sözlər: interkalyasiya, laylı quruluş, kristal, GaInS_3

PACS: 61.50.Ah, 68.49.Uv, 79.60.Bm, 78.70.En

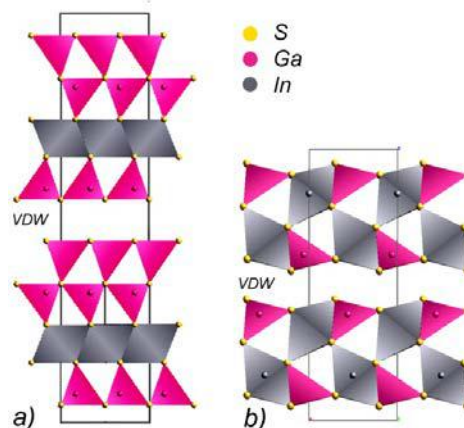
GİRİŞ

İnterkalyasiya hər hansı atom, ion və ya molekulların laylı quruluşlu kristalların laylararası van der Waals (vdV) boşluqlarına nüfuz etməsi prosesi olub, təbiət etibarilə dönər prosesdir. Yeni funksional birləşmə və ya materialların sintezinin tamamilə fərqli bir üsulu olan interkalyasiya həm də bioloji proseslərin idarə edilməsi, yüksək ion keçiriciliyinin yaradılması və s. sahələrdə geniş tətbiq imkanlarına malikdir [6]. İnterkalyasiya prosesinin ifrat həddi matris kristalın monolaylara qədər ayrılmasıdır. Adətən, aqressiv reagentlər, yaxud polyar həlledicilər tələb edən bu cür aşınma prosesi kristallik maddələrin eksfoliyasiyası adlanır və texnoloji olaraq yeni unikal imkanlar açır [1,4].

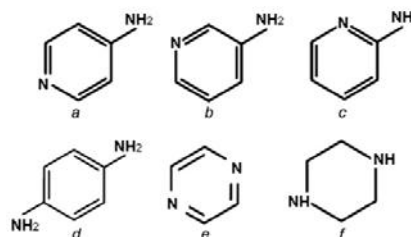
TƏCRÜBİ HİSSƏ

In-Ga-S sisteminin vdV tipli laylı quruluşa malik üçlü birləşmələrinin kristalları üçün polimorfizm hadisəsi çox xarakterik haldır [3]. Əsasən heksaqonal sinqoniyada kristallaşan bu fazaların yalnız biri ortorombik quruluşda kristallaşır [5]. Heksaqonal sinqoniyalı kristallardan fərqli olaraq bu kristallarda vdV boşluğu ziqzaq formalıdır. Qeyd edilən heksaqonal və ortorombik kristalların vdV aralıqlarının məxsusi fərqlərini şəkil 1-dən aydın görmək mümkündür. Əvvəllər aparılan araşdırmalar nəticəsində hər iki fazanın 4-aminopiridin (4-AP) molekulları ilə interkalatlarının alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir [2]. Qeyd etmək lazımdır ki, bu kristalların interkalatlarının alınması üçün çox fərqli üzvi molekullar istifadə olunmuşdur və uğurlu nəticə yalnız 4-AP molekulları ilə alınmışdır. Bu təcrübələr həm də InGaS_3 -ün heksaqonal fazasının kristalları ilə

müqayisədə ortorombik fazada prosesin daha asan baş verdiyini və son nəticədə daha keyfiyyətli interkalat kristallarının alındığını göstərmişdir.



Şəkil 1. Laylı InGaS_3 kristallarının heksaqonal (a) və ortorombik (b) sinqoniyalı fazalarının kristallik quruluşları.



Şəkil 2. Ortorombik InGaS_3 kristallarına interkalyasiya olunmaq üçün istifadə edilən bəzi üzvi maddələrin molekulyar quruluşları: a) 4-AP; b) 3-AP; c) 2-AP; d) fenilendiamin; e) perazin; f) piperazin

Cədvəl 1.

InGaS_3 kristallarının və interkalatlarının kristal quruluş parametrləri

Tərkib	Fəza qrupu	a , Å	b , Å	c , Å	β	V , Å ³
GaInS_3 (heksaqonal)	P3m1	3.813(1)	3.813(1)	30.656(10)	-	385.99
GaInS_3 (heks.)+ 4-AP	P3	7.62	7.62	43.4 (Δ 12.8)	-	2182.4
GaInS_3 (romb)	Ccm2 ₁	19.06(1)	3,811(1)	6.194(3)	-	449.92
GaInS_3 -(romb)+4AP	Pm	15.730(3)	3.788(1)	6.153(1)	100.48(1)	360.53

Beləliklə, 4-AP ilə interkalatların kifayət qədər asanlıqla alınması, molekulyar quruluşu 4-AP molekuluna yaxın digər üzvi maddələrlə də alına biləcəyinə ümid verir. Təqdim edilən iş, ortorombik GaInS₃ fazasının 4-AP molekuluna bənzər başqa maddələrlə - 2-AP, 3-AP, fenildiamin, perazin və piperazin ilə interkalatlarının alınmasına həsr edilmişdir. Bu maddələrin molekulyar quruluşları şəkil 2-də, bəzi fiziki və quruluş xüsusiyyətləri isə cədvəl 2-də verilir. Bu cədvəldən görüldüyü kimi, molekulların hamısı 160 °C-də maye və ya qaz halına keçir.

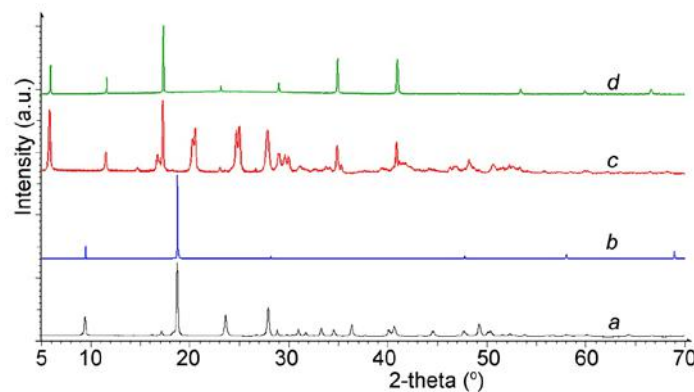
İnterkalatların sintezi məqsədilə ortorombik InGaS₃ monokristalları və şəkil 2-də göstərilmiş molekulların hər biri ilə ayrılıqda müvafiq nisbətlərdə diametri 10 mm olan kvarts ampulaya yerləşdirilmiş və havası çıxarıldıqdan sonra qapağı bağlanmışdır. Sonra, həmin ampulalar sobada 200°C-də 3-7 gün saxlanmışdır və sonra GaInS₃ kristalları ampuladan çıxarılmış və etil spirti ilə yuyularaq rentgenoqrafik analiz edilmişdir. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, istifadə olunan beş analogi üzvi molekuldan heç birinin InGaS₃ kristalları ilə qarşılıqlı təsiri mövcud deyil və onların heç

birində matris kristalların vdV boşluqlarına nüfuz etməsi müşahidə olunmur. Seçilmiş dörd molekulun hər biri 4-AP molekulunda olduğu kimi, -N və -NH₂ qruplarından birinə və ya hər ikisinə sahibdir. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, 2-AP və 3-AP molekulları 4-AP-nin izomerləridir, *p*-fenilendiamin və pirazin molekulları isə müvafiq olaraq -NH₂ qrupuna və azot atomuna sahibdirlər. Yəni, piperazin molekulunda iki ədəd -NH qrupu var ki, bu da 4-AP molekulunun koordinasiya üçün aktiv olan -N və -NH₂ arasında aralıq haldır. Digər tərəfdən bu molekulların hər biri altılıq halqaya malikdir və cədvəl 1-dən görüldüyü kimi molekul kütlələri arasında fərq o qədər də böyük deyil. Hər bir molekulun N-N əlaqələrinin uzunluğu isə iki dəfə fərqlənir. Belə ki, bu məsafə perazində 2.766 Å və *p*-fenilendiamində isə 5.627 Å təşkil edir. Amma qeyd olunan bənzərlik və fərqliliklərə baxmayaraq, bu molekulların heç biri ilə interkalatın alınmaması gözlənilməz haldır və interkalyasiya prosesinin kifayət qədər seçici olduğunu göstərir.

Cədvəl 2.

Ortorombik InGaS₃ kristallarının interkalyasiyası üçün istifadə olunmuş bəzi üzvi maddələrin fiziki və quruluş parametrləri

Üzvi maddə	Mol. küt.	sıxlıq, q/cm ³	T_{er} , °C	T_{qay} , °C	N-N məsafəsi, Å
4-aminopiridin C ₅ H ₆ N ₂	94.11	1.26	155-158	273	4.195
3-aminopiridin C ₅ H ₆ N ₂	94.11	1.155	60-63	248	3.670
2-aminopiridin C ₅ H ₆ N ₂	94.11	1.165	59	204-210	2.292
<i>p</i> -Fenilendiamin C ₆ H ₈ N ₂	108.14	1.135	138-143	267	5.627
Perazin C ₄ H ₄ N ₂	80.09	1.252	50-56	115-116	2.766
Piperazin C ₄ H ₁₀ N ₂	86.14	1.149	109-112	145-146	2.818



Şəkil 3. *a* - Ortorombik InGaS₃ kristallarının ovuntu və *b* - (001) müstəvisindən rentgen difraksiyaları; *c* - ortorombik fazanın 4-AP ilə interkalatının ovuntusundan və *d* - monokristalının (001) müstəvisindən rentgen difraksiyası.

NƏTİCƏ

Heksaqonal və ortorombik quruluşlu laylı InGaS₃ yarımkəçirici kristalların benzol amin törəmələri olan 2-AP, 3-AP, 4-AP, fenildiamin, perazin, piperazin molekulları ilə interkalyasiya prosesləri öyrənilmişdir. 4-AP molekulları ilə prosesin çox asanlıqla, digərləri ilə

isə reaksiyanın baş vermədiyini müşahidə olunmuşdur. Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, laylı kristalların üzvi molekullarla interkalyasiyası üzvi molekulun fiziki və kimyəvi parametrlərindən kəskin asılı olan və yüksək dərəcədə seçiciliyə malik həssas fiziki-kimyəvi prosesdir.

- [1] *M.L.Toh, K.J.Tan, F.X.Wei, K.K.Zhang, H.Jiang, C. Kloc* Intercalation of organic molecules into SnS₂ single crystals, *Journal of Solid State Chemistry* > 2013 > 198 > Complete > 224-230.
- [2] *Amiraslanov Imameddin*. Intercalation of the Layer Semiconductor InGaS₃ with 4-Aminopyridine. AIP Conference Proceeding, Antalya, Turkey, 2011, 492-496, doi:10.1063/1.3663169
- [3] *Jingyuan Zhou, Zhaoyang Lin, Huaying Ren, Xidong Duan, Imran Shakir, Yu Huang, Xiangfeng Duan*. Layered Intercalation Materials. 2021, *Advanced materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.202004557>
- [4] *Hao Hong, Can Liu, Ting Cao, Chenhao Jin, Shaoxin Wang, Feng Wang, Kaihui Liu*. Interfacial Engineering of Van der Waals Coupled 2D Layered Materials. 2017. <https://doi.org/10.1002/admi.201601054>
- [5] *M.L.Toh, K.J.Tan, F.X.Wei, K.K.Zhang, H.Jiang, C.K. loc*. Intercalation of organic molecules into SnS₂ single crystals. 2013 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.10.002> / *Journal of Solid State Chemistry*. **Volume 198**, February 2013, Pages 224-230
- [6] *Hyeon Jeong Lee, Jaeho Shin, Jang Wook Choi*. Intercalated Water and Organic Molecules for Electrode Materials of Rechargeable Batteries / *Advances Materials*. 2018, volume 30. <https://doi.org/10.1002/adma.201705851>

Aysel B. Rahimli, Imamaddin R. Amiraslanov, Ziya S. Aliev

SELECTIVITY OF INTERCALATION OF ORTHORHOMBIC GaInS₃ CRYSTALS BY ORGANIC MOLECULES

GaInS₃ is a layered crystal with a van der Waals gap separating the covalently bonded layers. In this study, intercalators of the GaInS₃ orthorhombic phase with other substances similar to the 4-AP molecule - 2-AP, 3-AP, phenylenediamine, perazine, and piperazine were studied.

Айсель Б. Рагимли, Имамаддин Р. Амирасланов, Зия С. Алиев

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ОРТОРОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ GaInS₃ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

GaInS₃ представляет собой слоистый кристалл с ван-дер-ваальсовой щелью, разделяющей ковалентно связанные слои. В данной работе изучены интеркаляторы орторомбической фазы GaInS₃ с другими веществами, подобными молекуле 4-АП - 2-АП, 3-АП, фенилдиамином, перазинном и пиперазином.