

## YÜKSƏK TEMPERATURLU KALORİMETRİK ÜSULLA $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ BİRLƏŞMƏSİNDƏ QURULUŞ FAZA KEÇİDLƏRİNİN TƏDQIQI

N.A. ƏLİYEVƏ

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,  
Bakı, Az 1143, H. Cavid, 131  
e-mail: [nergiz.25@mail.ru](mailto:nergiz.25@mail.ru)*

Yüksək temperaturlu Kalorimetr üsulu ilə  $\sim 320 < T < 870$  K intervalında  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsinin temperaturdan asılı quruluş faza çevrilməsi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, göstərilən temperatur intervalında otaq temperaturlu kristalda üç ədəd quruluş dəyişikliyi müşahidə edilir: 2 endoeffekt-  $T_1=467.1\text{K}$ ,  $T_2=801.8\text{K}$ ; bir ədəd isə ekzoeffekt –  $T=668.1\text{K}$ . Alınan istilik effektlərinin rentgendifraksiya üsulu ilə alınmış nəticələrlə uyğun olması müəyyən edilmişdir.

**Açar sözlər:** sintez, kristal, rentgendifraksiya, modifikasiya, faza, faza çevrilməsi, quruluş.

**PACS:** 548.4

### GİRİŞ.

Qeyd etmək lazımdır ki,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  və  $\text{Cu}_2\text{Te}$  birləşmələrinin kimyəvi qarşılıqlı təsiri prosesində  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsinin alınması ilk dəfə olaraq, Stevels [1] tərəfindən verilmişdir. Müəllifin təyin etdiyi tədqiqat nəticələrinə görə birləşmə monoklin quruluşda kristallaşır və onun qəfəs sabitləri:  $a=3.606\text{Å}$ ,  $b=4.166\text{Å}$ ,  $c=6.930\text{Å}$ ,  $\beta=95.18$ , fəza qrupu  $P$ ,  $Z=1$ -dir. Təyin olunmuş parametrləri  $\text{Cu-Se}$  [2] və  $\text{Cu-Te}$  [3] sistemlərində əmələ gələn fazaların parametrləri ilə müqayisə etdikdə aydın olur ki, onların heç birində belə parametrlə faza yoxdur.

Ona görə də,  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsinin qəfəs parametrlərini və temperaturdan asılı quruluş faza çevrilmələrini təyin etmək üçün, bu birləşməni sintez edib ətraflı tədqiq etməyi lazım bildik.

### $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ BİRLƏŞMƏSİNİN SİNTEZİ.

$\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsini sintez etmək üçün təmizlik dərəcələri 99.998 faizdən az olmayan  $\text{Cu}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$  elementlərindən stexiometriyaya ( $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ ) uyğun 5q miqdarında analitik tərzidə çəkilərək şəffaf kvars ampulaya doldurulmuş, havası  $-10^{-2}$  Pa həddində sorulmuş, ağzı bağlanmış və temperaturu əvvəlcədən 1200K-dən stabilləşdirilmiş bir-zonalı sobaya tədricən daxil edildikdən sonra sobanın ağzı örtülmüş və 1 saat müddətində maili halda saxlandıqdan sonra sobanın temperaturu 1300 K-ə qədər qaldırılıb vaxtaşırı silkələnərək 1.5 saat ərzində saxlanmışdır. Sonra sobanın temperaturu 750 K-ə qədər endirilib 5 gün ərzində homogenləşmə prosesində saxlandıqdan sonra soba söndürülmüş və 2 gündən sonra sintez edilmiş nümunə ampuladan çıxarılmışdır. Vizual baxış göstərmişdir ki, sintez edilmiş nümunə bozuntul, kompakt, ərintidən ibarətdir.

### $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ BİRLƏŞMƏSİNİN RENTGEN-FAZA ANALİZİ.

Qeyd edək ki, tədqiq edilən nümunənin qəfəs parametrləri və temperaturdan asılı quruluş dəyişiklikləri üçün lazım olan rentgendifraksiya eksperimentləri Bruker firmasının istehsalı olan D8 ADVANCE di-

fraktometrində, kalorimetrik spektrlər isə DSK cihazında (hər ikisi Almaniya istehsalıdır) aparılmışdır.

Sintez olunmuş və tablanmış  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsinin qəfəs parametrlərini təyin etmək üçün, nümunədən olduqca narın dispers ovuntu hazırlanmış və ondan D8 difraktometrində 40kV, 40mA,  $\text{CuK}_\alpha$ -şüalanması,  $\lambda=1.5406\text{Å}$  rejimində difraktoqram alınmışdır. Otaq temperaturunda  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsindən alınan rentgendifraksiya spektrlərində TOPAS və EVA proqramı ilə aparılan indeksləmə prosesi nəticəsində tədqiq edilən nümunənin heksaqonal quruluşda kristallaşması müəyyən edilmişdir:  $a=4.1880\text{Å}$ ,  $c=41.8531\text{Å}$ ,  $V=635.710\text{Å}^3$ , fəza qrupu  $P6_1$ ,  $Z=6$ ,  $\rho_{\text{hes}}=7.262\text{q/sm}^3$  [4]. Qeyd edək ki, təyin edilən qəfəs parametrləri müəyyən yaxınlaşma ilə triqonal sinqoniyada  $R$  qəfəs əsasında da indeksləyə bilər. Bizim verdiyimiz heksaqonal sinqoniya  $R$ -qəfəs (romboedrik) qəfəs üçün də doğrudur.

$\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsinin kristal quruluşunun [5] işin müəllifləri tərəfindən polikristal nümunədən alınmış rentgendifraksiya məlumatları əsasında təyin edilmişdir. Kristal quruluşun təhlilinə görə müəlliflər onun  $\text{NaCu}_6\text{Se}_4$  birləşməsinin quruluşu ilə izostruktur olması göstərmişdir [6]. Amma qeyd edilməlidir ki, qəfəs parametrlərinin eyniliyi quruluşun eyniliyi demək deyil. Birinci müəlliflər düzgün qeyd edirlər ki,  $\text{NaCu}_6\text{Se}_4$  tərkib düz deyil. Onun tərkibi ya  $\text{Na}_2\text{Cu}_6\text{Se}_4$  ya da  $\text{NaCu}^{2+}\text{Cu}_5^+\text{Se}_4$  kimi olmalıdır. İkinci isə  $\text{Cu}$  və  $\text{Na}$  atomlarının ion radiusları olsalar da, onların kristalokimyəvi xassələri tamamilə fərqlənir.  $\text{Na}$  atomları bütün birləşmələrdə ya oktaedrlərdə, ya da kubik poliedrlər və prizmatik koordinasiyada paylanırlar.

### $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ BİRLƏŞMƏSİNİN KALORİMETRİK ÜSUL İLƏ QURULUŞ FAZA ÇEVİRİLMƏSİNİN TƏYİNİ.

$\text{Cu}_4\text{SeTe}$ -un otaq temperaturunda qəfəs parametrlərini təyin etdikdən sonra, onun temperaturdan asılı quruluş dəyişikliklərini təyin etmək üçün kalorimetrik eksperimentlərə başladım.

Qeyd etmək lazımdır ki, tədqiq olunan nümunədə quruluş faza keçidi prosesini tədqiq etmək üçün rentgendifraksiya üsulu ilə yanaşı həm də kalorimetrik üsul ilə də tədqiq edilmişdir. Bunun üçün ilk növbədə

tədqiq edilən nümunədən hazırlanmış narın dispers ovuntudan 300-870 K intervalında temperatur asılılığı spektrləri alınmışdır. Onu da qeyd edək ki, tədqiq edilən  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  kristalında aparılan eksperiment işləri Almaniya istehsalı olan DSK cihazında, azot buxarı şəraitində reallaşdırılmışdır.  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  nümunəsindən alınan quruluş dəyişiklikləri spektrləri şəkil 1-də verilmişdir. Diferensial Skan Kalorimetriya üsulu ilə azot buxarı şəraitində aparılan tədqiqat nəticələrini digər üsullarla (RFA və DTA) aparılan tədqiqat nəticələri ilə müqayisə etməyin maraqlı olmasını nəzərə alaraq, belə bir müqayisənin aparılması qərarına gəldi. Elə bu səbəbdən də, kalorimetrik üsulu tətbiq etməklə,  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  tərkibli nümunədə faza keçidləri öyrənilir.

Məlumdur ki, termodinamik şəraitdən asılı olaraq, bütün növ materiallarda müxtəlif fiziki-kimyəvi hadisələr və quruluşun reallaşması baş verir. Yəni prosesin reallaşdığı sahədə stabil sistemlə yanaşı qeyri-stabil hallar da baş tutur. Uyğun olaraq, belə hadisələr monotrop və enantrop yaranışlar kimi qəbul edilir. Yəni, qeyd etdiyimiz termodinamik şəraitlərdən asılı olaraq, maddə quruluşunda dəyişikliklər baş verir. Odur ki, maddə quruluşunun dəyişilməsinə təsir edən temperatur, təzyiq, şüalanma, təsirsiz qazlar mühiti, vakuüm, azot buxarı mühiti və atmosfer şəraiti maddə quruluşuna təsir mexanizmi kimi amillər diqqət tələb edən məsələlərdir. Belə ki, xarici amillərin təsirini təhlil edərkən, həmin amillərin təsir mexanizminin optimal variantına yaxınlaşma tələb olunur. Məsələn, belə proseslərdə temperaturun artma sürətinin, vakuüm həddinin, şüalanma dozasının, azot buxarı və təsirsiz qazlar mühitindən fərqli olmasını nəzərə almaq və onlardan optimal varianta yaxınlaşmağa çalışmaq lazımdır.

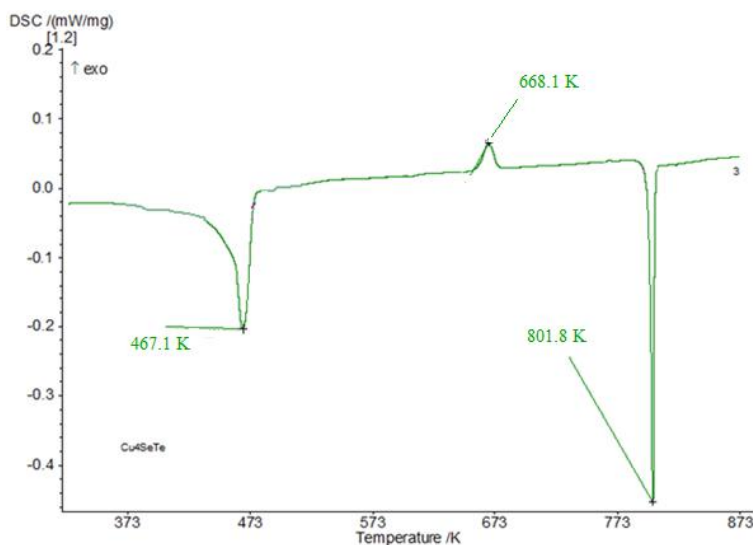
Yuxarıda qeyd etdiyimiz mülahizələrə uyğun olaraq nümunələrdə müşahidə edilən quruluş dəyişikliklərini rentgen difraksiya üsulu ilə alınan eksperiment nəticələri ilə müqayisəli təhlilinə baxaq. Əvvəlcədən qeyd etmək istərdik ki, rentgen difraksiya üsulu ilə vakuüm şəraitində aparılan eksperiment nəticələri ilə azot buxarı şəraitində DSK üsulu ilə alınan nəticə-

lərdə tam uyğunluq axtarmaq fikrindən uzağıq. Buna baxmayaraq, belə bir təhlilin aparılması tədqiqat işində əhəmiyyətli məsələ kimi maraqlıdır.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi,  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  kristalından alınan kalorimetrik spektr öz xarakterinə görə nümunədə baş verən quruluş dəyişikliklərindən asılı olaraq aşağıdakı qaydada paylanmışdır.

İlk öncə onu qeyd edək ki, müşahidə edilən 2 ədəd endotermik effektlərdən birincisi  $T_1=467.1$  K;  $T_2=801.8$  K, bir ədəd ekzoefekt isə  $T=668.1$  K təsadüf edir.  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsi üçün rentgen difraksiya üsulu ilə aparılan tədqiqatda isə quruluş dəyişiklikləri 450 K ətrafında və 801.8 K temperaturunda müşahidə edilir və bu temperaturlarda, uyğun olaraq, aparılan rentgenfaza analizi göstərmişdir ki, birinci temperatur ətrafında primitiv qəfəsə malik kubik qəfəs və heksaqonal  $\text{Cu}_2\text{Te}$  tip modifikasiyalar, ikinci temperaturda isə fəza qrupu Pa-3 olan kubik faza reallaşır. Alınan bu nəticələrə uyğun aparılan müqayisəli ədəbiyyat məlumatları [7, 8] və faktiki nəticələrin kristallokimyəvi təhlili göstərir ki, bizim işdə müşahidə edilən 668.1 K-də endoeffekt kubik Pa-3,  $T=801.8$  K-dəki pik isə kubik Fm-3m qəfəsə aiddir.

Əgər  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  kristalında DSK üsulu ilə azot buxarı şəraitində aparılan tədqiqatda müşahidə edilən spektrləri vakuüm şəraitində aparılan yüksək temperaturu rentgen-difraksiya üsulu ilə alınan nəticələrlə müqayisəli təhlil etsək, aşağıdakı nəticələrə gələrik. Rentgendifraksiya üsulu ilə vakuüm şəraitində və kalorimetrik üsul ilə azot buxarı şəraitində aparılan tədqiqat nəticələrinin ilkin müqayisəsindən aydın olur ki, bu nəticələr arasında kifayət qədər oxşarlıq mövcuddur. Bu oxşarlıq ilk növbədə nümunədə mövcud olan quruluş dəyişiklikləri temperaturlarının yaxınlığı və onlara uyğun olan polimorf modifikasiyalı qəfəs parametrlərinin biri-birilə uzlaşmasıdır. Alınan nəticələrin bir-birindən fərqi isə nümunədə baş verən quruluş dəyişikliklərinin, az da olsa, mövcudluğu və temperatur müxtəliflikləridir. Əlbəttə, aparılan tədqiqat işlərinin müxtəlifliyi gözlənilən haldır və belə tədqiqatların aparılması lazım sayılan işlərdəndir.



Şəkil 1.  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  birləşməsinin DSK-dən alınmış spektrləri.

**N.A. ƏLİYEVƏ**

- [1] *Stevens. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 2448.
- [2] *V.M. Glazov, A.S. Pashinkin, V.A. Fedorov. Inorganic Materials*, 2000. Vol.36, №7, pp.641-652.
- [3] *A.S. Pashinkin and V.A. Fedorov*. 2003, v.39, №6, pp.539-554.
- [4] *Н.А. Алиева, Г.Г. Гусейнов. В.А. Гасымов, Ю.И. Алыев, Т.Р. Мехтиев. Неорганические материалы*, 2015, том 51, №7, с. 1-4.
- [5] *İ.R. Amiraslanov, K.K. Azizova, Y. R. Aliyeva*. 2017, vol. 62, №2, pp. 215–218.
- [6] *M.Sturza, F.Han, D.P. Shoemaker, C.D. Malliakas, D.Y. Chung, H. Jin, A.J. Freman and M.G. Kanatzides. Inorg.* 2013, Chem. 52.7210.
- [7] *S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori, D. Yoshimura. Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 2003, 2357-2363.
- [8] *J.B. Massalski. Cu-Te (Copper-Tellurium) Alloys Phase Diagrams, Th.B., Ed., Materials Park: American Society for Metals, 1990, vol.2, pp.1490-1492.*

**N.A. ALIEVA**

**STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS OF  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  BY METHOD OF HIGH-TEMPERATURE CALORIMETRY**

The method of high- temperature Calorimetry in the temperature range  $320 < T < 870$  K was used to study the structural phase transformation of the  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  compound. It has been established that three structural changes are observed in a room temperature crystal: 2 endoeffects at  $T_1=467.1$  K and  $T_2=801.8$  K, and one ekzoeffect at  $T=668.1$  K. It was established that the resulting heat effects fully correspond to the effects obtained by X-ray diffraction.

**Н.А. АЛИЕВА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ**

Методом высокотемпературной Калориметрии в температурном интервале  $320 < T < 870$  К исследовано структурное фазовое превращение соединения  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ . Установлено, что при комнатной температуре в кристалле наблюдаются три структурных изменения: 2 эндоэффекта при  $T_1=467.1$  К и  $T_2=801.8$  К, и один экзоэффект при  $T=668.1$  К. Установлено, что полученные теплоэффекты полностью соответствуют эффектам, полученным рентгенодифракционным методом.

*Qəbul olunma tarixi: 08.07.2019*