

UOT 546.65.817.548.736.335622

Cu₂LnSb₃S₇(Ln=La÷Lu) TIPLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ, MONOKRİSTALLARININ ALINMASI VƏ TƏDQIQI

R.M.Ağayeva*, Ö.M.Əliyev, V.Ə.Qasımov

AMEA-nın akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Javid Pr. 113, e-mail: itpcht@lan.ab.az

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
AZ 1001, Bakı, Ü.Hacıbəyov küç. 34, e-mail: kindteacher2010@mail.ru

Birbaşa sintez metodu ilə Cu₂LnSb₃S₇ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Yb, Lu) tipli birləşmələr sintez olunmuş, istiqamətlənmiş kristallaşma üsulu ilə onların monokristalları alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, Cu₂LnSb₃S₇ tipli birləşmələr rombik sinqoniyada kristallaşır (a=14.43÷14.26, b=21.42÷21.20, c=3.90÷3.80, z=4) və p-tipli yarımkeçiricilər olub, qadağan olunmuş zolaqlarının eni ΔE=0.53÷0.90eV intervalında dəyişir.

Açar sözlər: sintez, monokristal, birləşmə, sinqoniya.

Müasir elm və texnikanın sürətli inkişafı funksional xassəli mürəkkəb tərkibli birləşmələrin axtarışını stimullaşdırır. Bu mənada quruluşu məlum olan təbii mineralların quruluş analoqlarının alınub öyrənilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir, çünki məlum baza quruluşunda ümumi valent balansını saxlamaqla lazımı kation və anion dəyişmələri hesabına xassələri idarə oluna bilən materiallar almaq olar.

Məlumdur ki, mis, stibium və lantanoidlərin sulfidləri optiki-həssas material kimi diqqəti cəlb edir. Belə ki, Cu₂S(Cu₂O), Sb₂S₃ və Ln₂S₃ (Ln₂O₂S) əsasında hazırlanmış diod və triodlar artıq düzləndirici kimi tətbiq olunur və ya tətbiq üçün perspektiv materiallardır [1-7]. Bu nöqtəyi-nəzərdən göstərilən xalkogenidlər əsasında Cu₂LnSb₃S₇ tipli birləşmələrin alınması və tədqiqi aktual məsələdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

CuSbS₂ və LnSbS₃ tipli ilkin komponentlər xüsusi təmiz elementlərdən istifadə etməklə havası qovulmuş kvarts ampulda sintez olunmuşdur. Sintezin temperatur rejimi [8-11] işində göstəriləyi kimi olunmuşdur. CuSbS₂ və LnSbS₃ liqaturlarından istifadə etməklə LaSbS₃ – CuSbS₂, NdSbS₃ - CuSbS₂ və s. sistemlərin ərintiləri sintez olunmuşdur. Dördlü xəlifələr ya liqaturdan, ya da 2Cu₂S+3Sb₂S₃+2Ln+6S şıxtasından alınmışdır. Sintez kvarts ampulada əvvəlcə 675-700K-də, kükürd tamamilə reaksiyaya daxil olduqdan sonra isə 950-1300K-də aparılmışdır. Bu rejimdə ampula 1-1.5 saat saxlandıqdan sonra temperatur 650-675K-ə endirilmiş və 25-27 gün müddətində homogenləşdirilmişdir. Onu da

qeyd etmək lazımdır ki, Cu₂LnSb₃S₇ tipli birləşmələr və onların əsasında sintez olunan ərintilər mənfi həcmi genişlənmə əmsalına malikdirlər. Ona görə də sintez ya qrafitləşdirilmiş, ya da xüsusi ikiqat divarlı kvarts ampulada aparılmışdır.

Konkurent ərimə xarakterinə malik olan Cu₂LnSb₃S₇ tipli birləşmələrin monokristalı istiqamətlənmiş kristallaşma metodu ilə (Brikman-Stokbarger variantı) alınmışdır. Bu məqsədlə ikizonalı elektrik sobasından istifadə olunmuşdur. 1-ci zonada (T₁) temperatur birləşmənin ərimə temperaturundan 40-50⁰ yüksək, 2-ci zonada (T₂) isə 60-75⁰ aşağı olmuşdur. Ampula 5mm/saat sürətlə sobaya endirilmiş, T₁ zonasına daxil olduqda ərimiş, T₂

zonasında isə kristallaşmışdır. Proses iki gün tədqiqatlar üçün yararlı iynəvari kristallar davam etmiş, optiki və rentgenoqrafik alınmışdır.

ALINAN NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Rentgenoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ tipli birləşmələr izostruktur olub, ortorombik sinqoniyada kristallaşırlar və naffildit quruluş tipinə aiddirlər. Elementar qəfəsdə 4 molekul ($z=4$) yerləşir, fəza qrupu Pbnm və ya $\text{Pbn}2$ -dir. Sintez olunmuş birləşmələrin kristalloqrafik və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir.

$\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ tipli birləşmələrin kristalloqrafik və fiziki-kimyəvi xassələri

Birləşmə	Qəfəs parametrləri, Å			Elementar qəfəsin həcmi, V, Å ³	Sıxlıq, q/sm ³		Mikrobərklik, kq/mm ²
	a	b	c		pikn.	hesabl.	
$\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$	14.43	21.42	3.90	1205.45	4.38	4.72	115
$\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$	14.46	21.41	3.968	1228.44	4.46	4.64	200
$\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$	14.44	21.46	3.965	1225.59	4.516	4.65	207
$\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$	14.463	21.404	3.962	1226.50	4.64	4.67	210
$\text{Cu}_2\text{SmSb}_3\text{S}_7$	13.39	21.36	3.94	1211.04	4.82	4.76	220
$\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$	14.36	21.35	3.92	1201.82	4.78	4.84	237
$\text{Cu}_2\text{ErSb}_3\text{S}_7$	14.30	21.28	3.81	1174.61	4.90	5.08	235
$\text{Cu}_2\text{YbSb}_3\text{S}_7$	14.27	21.25	3.84	1164.44	4.96	5.10	240
$\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$	14.26	21.20	3.80	1148.78	5.36	5.16	245

Naffilditin quruluşunun əsasını on elementli mürəkkəb zəncir təşkil edir. Bu on elementli lent hər iki tərəfdən üçlü $[\text{PbBi}(\text{Pb},\text{Bi})\text{S}_5]_\infty$ lentləri ilə ümumi S atomu vasitəsilə birləşmiş dörd elementli aykinit $[\text{CuPb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6]_\infty$ lentindən ibarətdir. Burada tetraedrlərdə yerləşən Cu atomları elementləyici kation rolunu oynayırlar.

Şək. 1-də naffilditin $\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{28}$ quruluşunun lentvari və polinq poliedrləri vasitəsilə təsviri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi Pb atomlarından dördü səkkizlik (triqonal prizma + iki yarımoktaedr), dörd Pb və dörd Bi atomları yeddilik (yarımoktaedr + bir üzü müstəviyə



Beləliklə, naffilditin quruluşu bir neçə poliedrdən ibarət mürəkkəb konfigurasiyaya malikdir. Məhz bu mürəkkəblik naffilditdə kationları kristallokimyəvi baxımdan həndəsi

perpendikulyar triqonal prizma) kooordinasiyasında yerləşir.

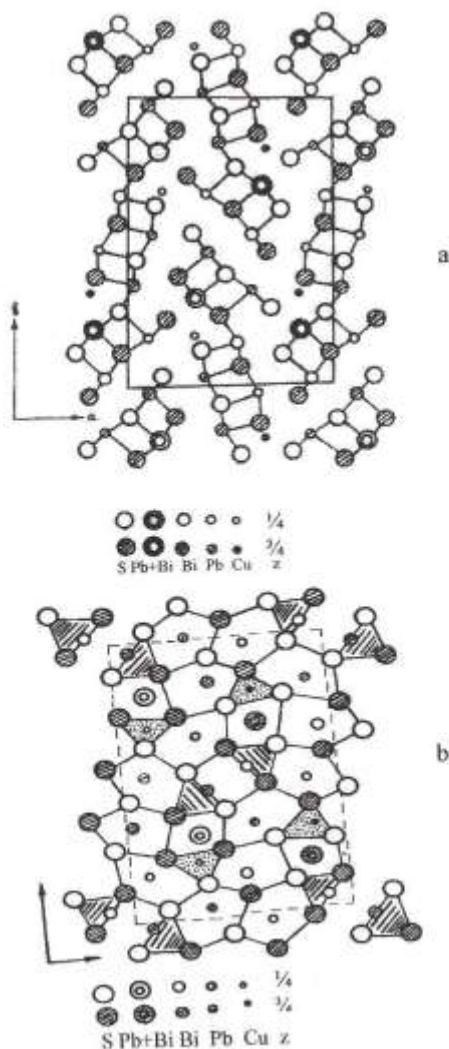
Dörd Bi atomu yarımoktaedrin kvadratik oturacağına təxminən mərkəzində yerləşərək beşlik koordinasiya ədədinə malikdirlər. İki Pb və iki Bi atomu isə yarımoktaedr və oturacağı şəkil müstəvisinə paralel triqonal prizmadan ibarət olan poliedrləri nizamsız olaraq doldururlar. Dörd Cu atomu isə tetraedrlərdə yerləşərək dördlük modifikasiyaya malikdir və sementləyici kation rolunu oynayır. Deyilənləri nəzərə alaraq naffilditin $\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{28}$ kristallokimyəvi formulunu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

yaxın kationlarla əvəz etmək və onun yeni analoqlarını almağa imkan verir.

Məlumdur ki, nadir torpaq elementlərinin mürəkkəb xalkogenidlərində

lantanoidlərin koordinasiya ədədləri 6-dan 9-a qədər dəyişir və koordinasiya çoxüzlüləri məhz naffilditdəki yeddi və səkkiz təpəlilər, həmçinin doqquz təpəli (triqonal prizma + üç yarımoktaedr) və oktaedrlərdən ibarətdir. Deməli, naffilditdəki yeddilik və səkkizlik koordinasiya yerləşən Pb kationların müvafiq

lantanoidlərlə (Er^{2+} , Yb^{2+}) əvəz etməklə, səkkiz təpəlilərdəki Pb kationunu uyğun lantanoidlərlə əvəz etmək və nizamsız paylanmış (Pb,Bi) – un yerində kompensasiyaedici kation yerləşdirməklə, yarımoktaedrdəki Bi^{3+} atomlarını isə Sb^{3+} atomları ilə əvəz etməklə və s. naffilditin yeni tip analoqlarının sintezinin mümkünlüyü haqqında fikir söyləmək olar.



Şəkil 1. Naffilditin $Pb_2Cu(Pb, Bi) Bi_2S_7$ quruluşu: a – lentvari təsvir, b – polinq poliedrləri ilə təsvir.

Bu baxımdan sintez olunmuş $Cu_2LnSb_3S_7$ tipli birləşmələri mümkün quruluş variantlarından birini naffilditin quruluşunda $4Pb$ və $4Bi$ yeddi təpəlilərini (koordinatları triqonal prizmanı qapayan yarımoktaedrin təpə nöqtəsinə doğru cüzi sürüşdürmək şərti ilə və Bi

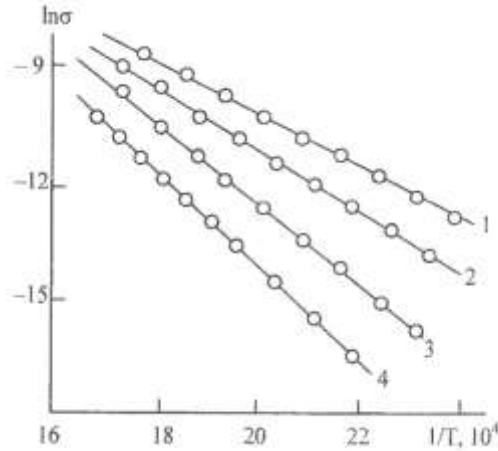
yarımoktaedrlərini $12Sb$ atomu ilə doldurmaqla) səkkizlik koordinasiyaadakı $4Pb$ kationlarını uyğun lantanoidlərlə əvəz etmək, nizamsız yerləşmiş ($4Pb, Bi$)–u $4Cu$ ilə (hündürlüyü dəyişməklə yarımoktaedrlərdən tetraedrə keçidin mümkünlüyünü nəzərə alaraq) və tetraedrdəki

Cu atomlarını saxlamaqla realizə etməyin mümkünlüyünü söyləmək olar.

Termiki analizin nəticələrinə görə $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ birləşmələri konqruent əriyir [12]. Onların ərimə

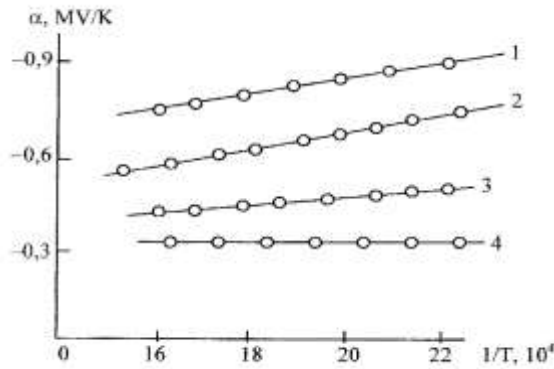
temperaturu $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ - $\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$ sırasında 930-1010K intervalında dəyişir.

Mikrobərkliyin və sıxlığın dəyişməsi də ərimə temperaturunda olduğu kimi lantanoid sırasında qanunauyğun dəyişir və bir-birlərini tamamlayır.



Şəkil 2. $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ tipli birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı:

1 - $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$, 2 - $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$, 3 - $\text{Cu}_2\text{SmSb}_3\text{S}_7$, 4 - $\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$



Şəkil 3. $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ tipli birləşmələrin termo-ehq-nin temperatur asılılığı:

1- $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$; 2 - $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$; 3 - $\text{Cu}_2\text{SmSb}_3\text{S}_7$; 4 - $\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$

$\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$ tipli birləşmələrin 300-600 K intervalında evtektik keçiriciliyinin (şək.2) və termo-ehq-nin (şək.3) temperatur asılıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, onlar p-tip keçiriciliyə malik yarımkəçiricilər olub,

qadağan olunmuş zolağın eni sıra daxilində 0.53-0.90 eV intervalında dəyişir.

Beləliklə, $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ tipli birləşmələr sintez olunmuş, onların monokristalı yetişdirilmiş, quruluş xüsusiyyətləri araşdırılmış və elektro fiziki xassələri tədqiq edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Двойные многокомпонентные системы на основе меди. Справочник под ред. Абрикосова Н.Х. М.: Наука. 1979. 248 с.
(*Dvojnye mnogokomponentnye sistemy na osnove medi. Spravochnik pod red. Abrikosova N.H. M.: Nauka. 1979. 248 s.*)
2. Самсонов З.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия. 1972. 304 с.
(*Samsonov Z.V., Drozdova S.V. Sul'fidy. M.: Metallurgiya. 1972. 304 s.*)
3. Копылев Н.Н., Тогузов М.З., Минкович С.М. Синтез и свойства соединения Cu₂S. // Изв. АН ССР. Неорган. материалы. 1976. Т.12. №3. С.226-228.
(*Kopylev N.N., Toguzov M.Z., Minkovich S.M. Sintez i svojstva soedinenija Cu₂S. // Izv. AN SSR. Neorgan. materialy. 1976. T.12. №3. S.226-228.*)
4. Bagues V., Charhans D., Sharma R. Growth of characterization of Cu_xS (x=1; 1.76) and thin films grown by solution growth technique (SGT). // *J.Phys. Chem. Solids. 2007. V.68. №9. P.1623-1689.*
5. Wang Ya-Jen, Yang Chung Sung. Synthesis of hierarchical self-supported micro patterns of Cu₂S crystals. // *Mater. Letter. 2009. V.63. №11. P.847-849.*
6. Yang Huakeing, Su Kiaohui, Tang Aidong. Microwave synthesis of nanocrystalline Sb₂Sb₃ and its electrochemical properties. // *Mater. Res. Bull. 2007. V.42. №7. P.1357-1363.*
7. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука. 1989. 284 с.
(*Rustamov P.G., Aliev O.M., Jejnullaev A.V., Aliev I.P. Hal'kolantanaty redkih jelementov. M.: Nauka. 1989. 284 s.*)
8. Байрамова С.Т. Система Cu₂S-EuS. // *Kimya Problemləri. 2010. №4. S.655-657.*
(*Bajramova S.T. Sistema Cu₂S-EuS. // Kimya Problemleri. 2010. №4. S.655-657.*)
9. Андреев О.В., Паршуков Н.Н. Синтез Cu₂S прямым методом. // *ЖНХ. 1991. Т.36. №8. С.2106-2108.*
(*Andreev O.V., Parshukov N.N. Sintez Cu₂S prjamym metodom. // ZhNH. 1991. T.36. №8. S.2106-2108.*)
10. Агаева Р.М., Касумова В.А., Алиев О.М. Синтез и рентгенографическое исследование соединений Cu₂LnSb₃S₇ (Ln=La, Nd). // *Неорган. материалы. 2002. Т.38. № 7. С.784-785.*
(*Agaeva R.M., Kasumova V.A., Aliev O.M. Sintez i rentgenograficheskoe issledovanie soedinenij Cu₂LnSb₃S₇ (Ln=La, Nd). // Neorgan. materialy. 2002. T.38. № 7. S.784-785.*)
11. Ağayeva R.M., Əliyev Ö.M., Qasımov V.Ə. CuSbS₂-LnSbS₃ (Ln-La, Nd) sistemində faza tarazlığının tədqiqi. // *Azərb. Kim. Journ. 2004. № 1. S.160-163.*
(*Agayeva R.M., Aliyev O.M., Qasimov V.A. CuSbS₂-LnSbS₃ (Ln-La, Nd) sistemində faza tarazlığının tedqiqi. // Azerb. Kim. Journ. 2004. № 1. S.160-163.*)
12. Ağayeva R.M. Cu₂LnSb₃S₇ və Cu₂BiSb₃S₇ tipli birləşmələrin sintezi və fiziki-kimyəvi tədqiqi. // *Kimya üzrə fəl. dok. diss.in avtoreferatı. Bakı, 2007.24 s.*
(*Agayeva R.M. Cu₂LnSb₃S₇ və Cu₂BiSb₃S₇ tipli birleshmelerin sintezi ve fiziki-kimyevi tedqiqi. // Kimya uzre fəl. dok. diss. Avtoreferatı. Bakı, 2007. 24 s.*)

**СИНТЕЗ, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $Cu_2LnSb_3S_7$ ($Ln=La\div Lu$)**

Р.М.Агаева, О.М.Алиев, В.А.Гасымов

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева НАНА
AZ 1143, Баку, Пр. Г.Джавида 113, e-mail: itpcht@lan.ab.az
Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
AZ 1001, Баку, ул. У.Гаджибекова 34, e-mail: kindteacher2010@mail.ru*

Прямым ампульным методом синтезированы и методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы соединений типа $Cu_2LnSb_3S_7$. Установлено, что соединения типа $Cu_2LnSb_3S_7$ кристаллизуются в орторомбической сингонии ($a=14.43\div 14.26$, $b=21.42\div 21.20$, $c=3.90\div 3.80$, $z=4$) и являются полупроводниками с p-типом проводимости. Их ширина запрещенной зоны изменяется в интервале $\Delta E=0.53\div 0.90$ eV.

Ключевые слова: синтез, монокристалл, соединение, сингония.

**SYNTHESIS, GROWTH OF SINGLE CRYSTALS AND RESEARCH INTO
COMPOUNDS $Cu_2LnSb_3S_7$ TYPE**

R.M.Agayeva, O.M.Aliyev, V.A.Gasimov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Using ampule and directed crystallization methods, single crystals $Cu_2LnSb_3S_7$ type compounds have been synthesized and grown. It found that $Cu_2LnSb_3S_7$ type compounds are crystallized at rhombic syngony ($a=14.43\div 14.26$, $b=21.42\div 21.20$, $c=3.90\div 3.80$, $z=4$) and are p-type semi-conductors. Their band gap varies at the range $\Delta E=0.53\div 0.90$ eV.

Keywords: synthesis, single crystal, compound, syngony.

Redaksiyaya daxil olub 14.09.2014.