

UOT 546:65.817;548.736.22

**Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> TIPLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI****R.M.Ağayeva***Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti  
AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.34; e-mail: agayeva.reyhan@mail.ru*

*Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> (Ln=La÷Lu) tipli birləşmələr sintez olunmuş və onların monokristalları alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələr rombik sinqoniyada (a=14.72-14.50, b=21.86-21.56, c=4.14-3.76, z=4) kristallaşır və p-tipli yarımkeçiricilərdir.*

*Açar sözlər: Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələr, monokristal, quruluş, yarımkeçirici.*

**GİRİŞ**

Məlumdur ki, mis, arsen yarımqrupu elementləri və nadir torpaq elementlərinin xalkogenidləri funksional xassələrə malik olub, elektron texnikasında tətbiq olunurlar [1-5]. Ona görə də göstərilən elementlərin sulfidləri əsasında mürəkkəb yarımkeçiricilərin alınması və tədqiqi aktual məsələdir.

Təqdim olunan işin məqsədi Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələrin sintezi və onların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqindən ibarətdir.

Əvvəllər bizim tərəfimizdən [6] Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələrin CuBiS<sub>2</sub>-LaBiS<sub>3</sub> və CuBiS<sub>2</sub>-NdBiS<sub>3</sub> sistemləri misalında əmələgəlmə xarakteri öyrənilmişdir. Müəyyən

edilmişdir ki, göstərilən tip birləşmələr parçalanmaqla (inkonqruent) əriyirlər.

Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələr birbaşa üsulla havası qovulmuş kvarts ampulada ya elementlərdən, ya da Cu<sub>2</sub>S+Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+Ln+S şixtasından istifadə etməklə sintez edilmişdir. Sintezin maksimal temperaturu 1498-1523K olmuşdur. Sonuncu variantda kükürd tam reaksiyaya daxil olduqdan sonra temperatur 750-850 K-nə endirilmiş və bu rejimdə iki həftə homogenləşdirilmişdir. Qarşılıqlı təsir nəticəsində tünd boz rəngli, kompakt və xarici görünüşünə görə bircinsli kütlə alınmışdır. Alınmış ərintilər fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

**ALINMIŞ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ**

Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələrin rentgenquruluş analizi məqsədilə Cu<sub>2</sub>NdBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> misalında monokristal yetişdirilmişdir. Monokristal sintez olunmuş və homogenləşdirilmiş nümunələrdən istifadə etməklə minerallaşdırma üsulu ilə alınmışdır. Bu məqsədə Cu<sub>2</sub>NdBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> polikristal 620K-də bir

həftə saxladıqdan sonra otaq temperaturuna kimi 20°/ saat sürətilə soyudulmuşdur. Nəticədə əsas kütlənin üzərində ölçüsü 2.5-3 mm<sup>2</sup> olan metal parlaqlığına malik iynələr alınmışdır. Onun tərkibi kimyəvi analiz vasitəsilə yoxlanılmışdır.

Cu <sub>2</sub> NdBi <sub>3</sub> S <sub>7</sub> : Nəzəri hesablanmış, at %					Təcrübi tapılmış, at %			
Cu	Nd	Bi	S		Cu	Nd	Bi	S
14.76	16.76	42.41	26.07		14.72	16.71	42.43	26.02

Sintez olunmuş birləşmələrin termiki analizinin nəticələri göstərir ki, Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> birləşmələri parçalanmaqla əriyirlər. Cu<sub>2</sub>LaBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub>-Cu<sub>2</sub>GdBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> sırasında onların inkonqruent ərimə temperaturu 815-935 K intervaynda dəyişir. Sıra boyu CuBiS<sub>2</sub>-LnBiS<sub>3</sub>

sistemlərin tədqiqi zamanı ərimə temperaturunun nadir torpaq elementinin sıra nömrəsindən asılı olaraq dəyişməsində hər hansı asılılığı izləmək çətindir. Lakin hər halda öyrənilən sıra daxilində müəyyən qanunauyğunluq müşahidə olunur. Belə ki,

lantanoidin nüvəsinin yükü artdıqca La-Gd sırasında inkonqruent ərimə temperaturu artır.

Mikrobərklik və sıxlığın dəyişməsi də ərimə temperaturunda olduğu kimi lantanoid sırasında qanunauyğun dəyişir və bir-birini təsdiqləyir (cəđ.1)

Rentgenoqrafik analizin nəticələri göstərir ki,  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$  tipli birləşmələr izostruktur olub, rombik sinqoniyada kristallaşır (cəđ.1,2).

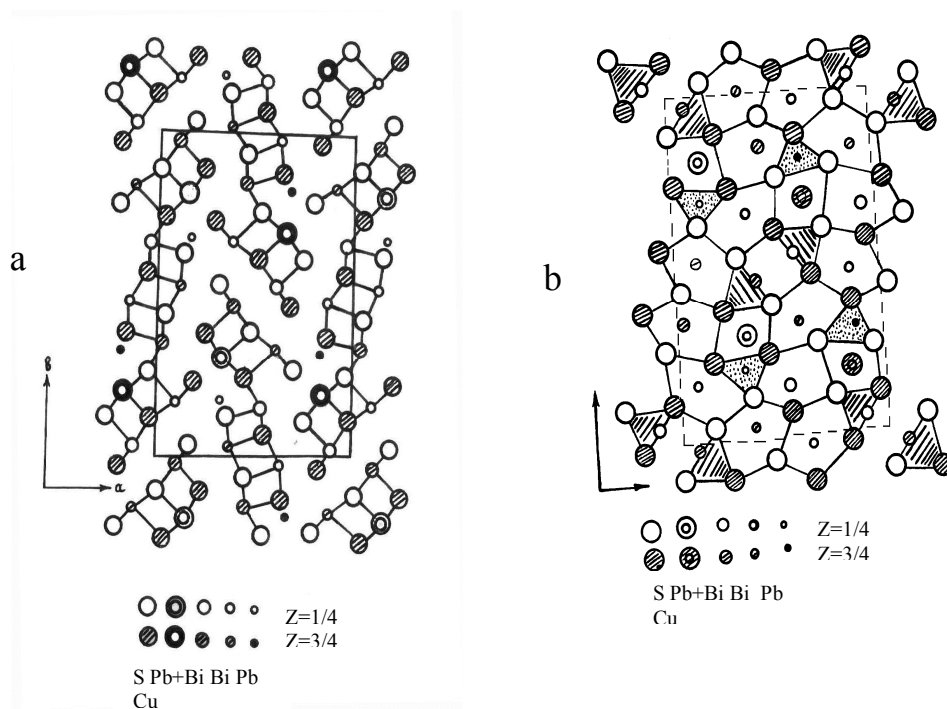
**Cədvəl 1.**  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$  tipli birləşmələrin kristalloqrafik və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

Birləşmə	Qəfəs sabitləri, Å			Elementar qəfəsin həcmi, V, Å <sup>3</sup>	Sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>		Mikrobərklik, kq/mm <sup>2</sup>
	a	b	c		təcr.	hesabl.	
$\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$	14.72	21.86	4.14	1332.16	5.57	5.70	195
$\text{Cu}_2\text{CeBi}_3\text{S}_7$	14.70	21.80	4.10	1313.88	5.66	5.92	190
$\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$	14.66	21.78	4.04	1289.95	5.78	6.16	194
$\text{Cu}_2\text{SmBi}_3\text{S}_7$	14.60	21.70	4.00	1267.28	5.92	6.32	208
$\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$	14.58	21.66	4.00	1263.21	5.97	6.54	215
$\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$	14.52	21.60	3.98	1248.25	6.10	6.70	220
$\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$	14.50	21.50	3.96	1237.97	6.19	6.83	236

$\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$  birləşmələrin rentgenoqramlarının təbiətdə rast gəlinən naffildit mineralının  $\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{28}$  rentgenoqramına oxşarlığı sintez olunmuş birləşmələrin kristal quruluşunda onun quruluş fraqmentlərinin saxlandığını güman etməyə əsas verir. Naffildit mineralının quruluşu J.Kohats və B.Vuens tərəfindən [7] tədqiq olunmuşdur. Belə ki,  $\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{28}$  rombik sinqoniyada kristallaşır və elementar qəfəsin sabitləri aşağıdakı kimidir:  $a=14.387$  (7),  $b=21.011(15)$ ,  $c=4.046$  (6) Å, fəza qrupu  $\text{Pbnm}$  və ya  $\text{Pbn}2$ ,  $z=4$ .

Naffilditin quruluşunun əsasını on elementli mürəkkəb zəncir təşkil edir (şək.1). Bu on elementli lent hər iki tərəfdən üçlü  $[\text{Pb}_2\text{Bi}(\text{Pb},\text{Bi})\text{S}_5]_\infty$  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 sementləyici kation rolunu oynayır. Şəkil 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 perpendikulyar triqonal prizma) koordinasiyasında yerləşirlər. 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 tetrlərdə yerləşərək dördlük koordinasiyaya malikdirlər və sementləyici kation rolunu oynayır.



Şəkil 1. Naffilditin Pb<sub>2</sub>Cu(Pb,Bi)Bi<sub>2</sub>S<sub>7</sub> quruluşu: a-lentvari təsvir; b-polinq poliedrləri ilə təsvir.

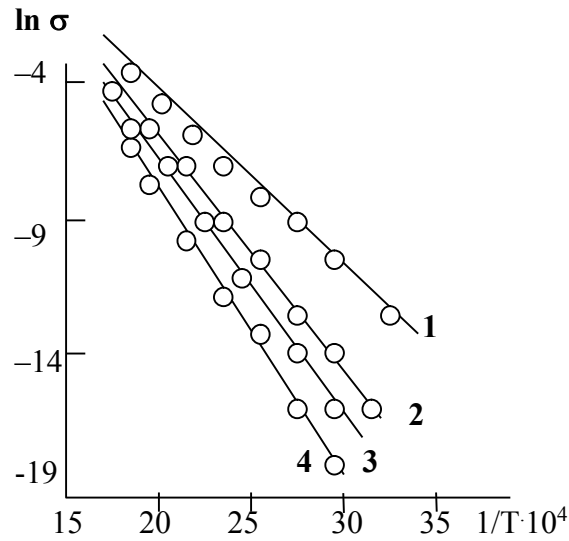
Qeyd etmək lazımdır ki, Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələr həm naffilditlə, həm də Cu<sub>2</sub>LnSb<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələr ilə izostrukturudur [8].

Cədvəl 2. Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələrin müstəvilərəarası məsafələri, hkl və intensivlikləri

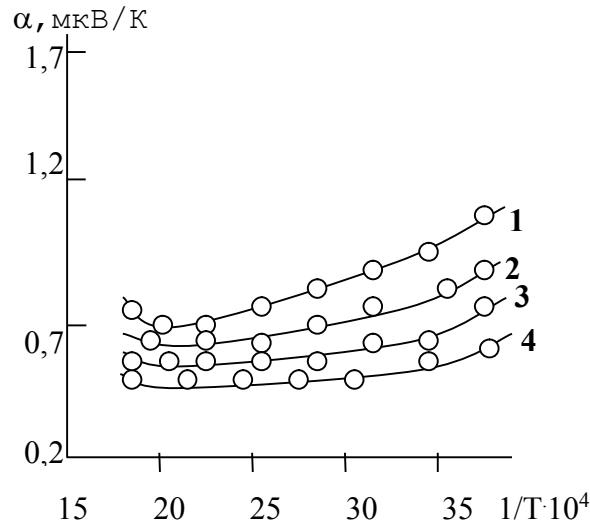
Cu <sub>2</sub> LaBi <sub>3</sub> S <sub>7</sub>			Cu <sub>2</sub> NdBi <sub>3</sub> S <sub>7</sub>			Cu <sub>2</sub> SmBi <sub>3</sub> S <sub>7</sub>		
d təcr	J/J <sub>0</sub>	hkl	d təcr.	J/J <sub>0</sub>	hkl	d təcr.	J/J <sub>0</sub>	hkl
7.376	10	200	7.306	18	200	7.301	15	200
5.158	10	230	5.123	18	230	6.486	6	130
4.150	14	150	4.136	10	150	5.143	30	230
4.062	10	330	4.030	10	330	4.751	6	310
3.687	15	400	3.654	15	400	4.163	15	150
3.602	12	060	3.598	15	060	4.042	10	330
3.478	8	131	3.460	10	131	3.651	24	400
3.285	30	430	3.255	34	430	3.621	35	060
3.206	100	141	3.184	10	141	3.407	5	131
3.048	80	440	3.023	75	440	3.339	10	221
2.807	30	450	2.787	30	450	3.145	100	141
2.370	15	190	2.365	20	190	3.030	15	440
2.340	50	271	2.334	40	271	2.715	10	450
2.281	20	560	2.267	25	560	2.729	25	251
2.160	8	1.10.0	2.134	10	1.10.0	2.640	5	161
2.136	8	650	2.120	5	650	2.572	5	540
2.110	10	601	2.093	8	601	2.545	16	280
2.100	20	611	2.083	20	611	2.451	10	170
2.060	14	002	2.050	15	602	2.375	10	620
2.006	20	122	1.995	10	122	2.324	5	271
1.895	34	312	1.388	30	312	2.217	5	521
1.870	60	711	1.852	75	711	2.273	5	560
1.786	30	830	1.770	25	830	2.221	5	640

1.740	8	352	1.720	8	352	2.127	10	570
1.586	10	691	1.576	8	691	2.066	30	091
1.421	6	970	1.435	5	970	1.949	5	122
1.420	5	2.14.1	1.414	16	2.14.1	1.942	10	641
1.340	30	223	1.335	26	223	1.953	5	481
1.335	5	11.1.0	1.325	8	11.1.0	1.843	6	312
1.319	15	692	1.312	10	692	1.824	10	322

$\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$  tipli birləşmələrin elektrik keçiriciliyi və termo-ehq-nin temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur (şək.2.və 3).



**Şəkil 2.**  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$  tipli birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları:  
1-  $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ , 2-  $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$ , 3-  $\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$ , 4-  $\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$ .



**Şəkil 3.**  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$  tipli birləşmələrin termo-ehq-nin temperatur asılılıqları:  
1-  $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ , 2-  $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$ , 3-  $\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$ , 4-  $\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$ .

Şəkil 2-dən göründüyü kimi, Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələr yarımkeçirici xassəli birləşmələrdir. Onların qadağan olunmuş zolağının eni  $\Delta E=0.41-0.45$  eV intervalında dəyişir. Termo-ehq-nin temperatur asılılığı diqqəti cəlb edir (şək.3). Belə ki, 320-475K temperatur intervalında termo-ehq-nin qiyməti dəyişir, aşağı temperaturda dəşik, daha yüksək temperaturda isə elektron keçiriciliyi

üstünlük təşkil edir.  $I\alpha \sim f(1/T)$  əyrisində sınıma müşahidə olunan hissədə  $\alpha$  maksimal qiymətinə çatdıqdan sonra onun qiyməti temperatur artdıqca azalır.

Beləliklə, Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli dördlü birləşmələr sintez olunmuş və bir sıra fiziki-kimyəvi və fiziki xassələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> tipli birləşmələr yarımkeçirici xassəyə malikdirlər.

### ƏDƏBİYYAT

1. Родо М. Полупроводниковые материалы. М: Металлургия, 1971, с.154-155.
2. Кост М.С., Шилов А.Л., Михеева В.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. М: Наука, 1983, 272с.
3. Bagues V., Charhans D., Sharma R. Growth characterization of Cu<sub>x</sub>S (x=1,0; 1,76 and 2,d thin films growth by solution growth technique // J. Phys.chem solids, 2007, v.68, №9, p.1623-1629.
4. Wang Ya-Jen, Yang Chung Sing. Synthesis of hierarchial seetsupported micropatterns of Cu<sub>2</sub>S crystals. // Mater.Letter., 2009, v.63, №11, p.847-849.
5. Коломиец Б.Т. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. // ЖТФ., 1969, т.29, №1, с.126-129.
6. Агаева Р.М., Алиев О.М. Диаграммы состояния систем Cu<sub>2</sub>BiS<sub>2</sub>-LnBiS<sub>3</sub> (Ln=La, Nd) // Изв. РАН. Неорган. Материалы, 2005, т. 41, №9, с.1051-1053.
7. Kohatsu J., Wuensch B.J. The crystal structure of nueffildite Cu<sub>4</sub>Pb<sub>10</sub>Bi<sub>10</sub>S<sub>28</sub>. // Z.Crystallogr., 1973, Bd.138, p.343-365.
8. Агаева Р.М., Гасымов В.А., Алиев О.М. Синтез и рентгенографическое исследование соединений Cu<sub>2</sub>LnSb<sub>3</sub>S<sub>7</sub> (Ln=La, Nd). // Изв. РАН. Неорган. материалы. 2002, т. 38, №7, с.784-785.

### REFERENCES

- 1.Rodo.M. *Poluprovodnikovye materialy* [Semiconductor materials]. Moscow: Metallurgija Publ. 1971, pp.154-155.
- 2.Kost M.S., Shilov A.L., Miheeva V.I. i dr . Compounds of rare earth metals. Moscow: Nauka publ., 1983, 272 p.
- 3.Bagues V., Charhans D., Sharma R. Growth characterization of Cu<sub>x</sub>S (x=1,0; 1,76 and 2,d thin films growth by solution growth technique. *J. Phys.chem solids*, 2007, v.68, no.9, pp.1623-1629.
- 4.Wang Ya-Jen, Yang Chung Sing. Synthesis of hierarchial seetsupported micropatterns of Cu<sub>2</sub>S crystals. *Mater.Letter.*, 2009, v.63, no.11, pp.847-849.
- 5.Kolomiec B.T. Optic and photoelectric properties of thin films Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Zhurnal tehnichej fiziki - Technical Physics*, 1969, vol.29, no.1, pp.126-129. (In Russian).
- 6.Agaeva R.M., Aliev O.M. Diagrams of system Cu<sub>2</sub>BiS<sub>2</sub>-LnBiS<sub>3</sub> (Ln=La, Nd). *Izv.AN RF. Ser.Him.- Russian Chemical Bulletin*, 2005, vol. 41, no.9, pp.1051-1053. ( In Russian).
- 7.Kohatsu J., Wuensch B.J. The crystal structure of nueffildite Cu<sub>4</sub>Pb<sub>10</sub>Bi<sub>10</sub>S<sub>28</sub>. *Z.Crystallogr.*, 1973, Bd.138, pp.343-365.
- 8.Agaeva R.M., Gasymov V.A., Aliev O.M. Synthesis and radiographic examination of compounds Cu<sub>2</sub>LnSb<sub>3</sub>S<sub>7</sub> (Ln=La, Nd). *Zh.Neorganicheskie materialy - Inorganic Materials*. 2002, vol. 38, no.7, pp.784-785. ( In Russian).

**SYNTHESIS AND RESEARCH INTO COMPOUNDS OF  $Cu_2LnBi_3S_7$  TYPE****R.M. Agayeva**

Azerbaijan State Pedagogical University  
34 Hajibeyov str., AZ 1001 Baku, Azerbaijan; e-mail-[agayeva.reyhan@mail.ru](mailto:agayeva.reyhan@mail.ru)

Monocrystals of  $Cu_2LnBi_3S_7$  ( $Ln = La \div Lu$ ) type have been synthesized and grown by means of physico-chemical analysis methods. It revealed that the compounds of  $Cu_2LnBi_3S_7$  type are crystallized in the rhombic syngony ( $a = 14,72 \div 14,50$ ,  $b = 21,86 \div 21,56$ ,  $c = 4,14 \div 3,96A$ ,  $z = 4$ ) and are semiconductors with p-type conductivity.

**Keywords:** compounds of  $Cu_2LnBi_3S_7$  type ( $Ln = La \div Lu$ ), monocrystal, syngony, crystal structure, semiconductor.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА  $Cu_2LnBi_3S_7$** **Р.М. Агаева**

Азербайджанский государственный педагогический университет  
AZ1001 Баку, ул. У. Гаджибекова, 34; e-mail: [agayeva.reyhan@mail.ru](mailto:agayeva.reyhan@mail.ru)

Методами физико-химического анализа синтезированы и выращены монокристаллы соединений типа  $Cu_2LnBi_3S_7$  ( $Ln=La\div Lu$ ). Установлено, что соединения типа  $Cu_2LnBi_3S_7$  кристаллизуются в ромбической сингонии ( $a=14.72\div 14.50$ ,  $b=21.86\div 21.56$ ,  $c=4.14\div 3.96A$ ,  $z=4$ ) и являются полупроводниками с p-типом проводимости.

**Ключевые слова:** соединения типа  $Cu_2LnBi_3S_7$  ( $Ln=La\div Lu$ ), монокристалл, сингония, кристаллическая структура, полупроводник.

Redaksiyaya daxil olub 18.04.2016.