

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

Ag, Cu ƏSASLI HALKOGENİD SİSTEMLƏRİNDƏ FAZAƏMƏLƏGƏLMƏ VƏ QURULUŞ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİ

İxtisas: 2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Yusif İmrayıl oğlu Ahyev**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2022

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun "Kristalloqrafiya" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçi: fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Yusif Qəzənfər oğlu Əsədov

Rəsmi opponentlər: AMEA-nın müxbir üzvü, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Səlimə İbrahim qızı Mehdiyeva

AMEA-nın müxbir üzvü, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Oqtay Əbil oğlu Səmədov

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Məhəmmədali Məzahir oğlu Zərbəliyev

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Həmzə Səməd oğlu Seyidli

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın həqiqi üzvü,

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Nazim Timur oğlu Məmmədov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

Fizika elmləri doktoru, dosent

Rəfiqə Zabil qızı Mehdiyeva

Elmi rəyünarın sədri:

Fizika elmləri doktoru, professor

İmaməddin Rəcəbəli oğlu Əmiraslanov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Müasir bərk cisimlər fizikası, kristalloqrafiya, mineralogiya, kristallokimya çoxlu sayda xarici faktorlardan (temperatur, təzyiq) asılı olaraq maddələrin xassələrini öyrənir.

Müasir texnikaya lazım olan funksional materialların yaradılması üçün normal şəraitdə və otaq temperaturunda mühüm fiziki xassələrə malik olan bərk cisimlərin xarici təsirlər altında, məsələn yüksək temperatur, təzyiq, şüalanma və s. özünü necə aparacağını bilmək vacibdir. Bu məlumatlar kristal quruluşu birləşmələrin müxtəlif sahələrdə tətbiq imkanlarını artırmır, həmçinin onlar əsasında yeni kompozit materialların alınmasında mühüm rol oynayır.

Məlumdur ki, xarici təsirlərdən asılı olaraq kristal quruluşlu bərk cisimlərdə polimorf çevrilmələr, faza keçidləri, amorflaşma, yenidən kristallaşma, bərk məhlulun parçalanması, termik destruksiya, nizamlanma, nizamsızlaşma və bu kimi müxtəlif fiziki-kimyəvi proseslər baş verə bilər. Bu proseslər normal şəraitdə sabit kimyəvi tərkibə malik bərk cisimlərin fiziki və kimyəvi xassələrinin kökündən dəyişməsinə səbəb olur. Kristalloqrafiyanın və kristallar fizikasının problemləri içərisində polimorfizm xüsusi yer tutur, belə ki, bu proses zamanı bir kristalloqrafik quruluş pozulur və həmin kristalın yerində yeni modifikasiyalı kristalın, tamamilə yeni kristal quruluşa malik olan rüşeymi yaranır. Bu halda birləşmənin kimyəvi tərkibinin dəyişməməsinə baxmayaraq, yeni yaranmış modifikasiyanın fiziki-mexaniki xassələri ana kristalın xassələrindən tamamilə fərqlənir. Bəzi hallarda isə bu proses daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Yeni alınmış kristal quruluş bir fazadan deyil, bir neçə fazadan da ibarət ola bilər.

Xüsusi şəraitdə aparılan rentgenquruluş tədqiqatları xarici təsirlər (temperatur, təzyiq, elektrik və maqnit sahələri, ionlaşdırıcı şüaların təsiri və s.) altında maddənin kristal quruluşu haqqında əsaslı məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Polimorf çevrilmələrin stexiometrik və qeyri-stexiometrik tərkibli kristallar üzərində tədqiqi daha çox elmi və praktiki maraq kəsb edir. Kristalların yüksək

temperatur modifikasiyalarının varlığı və faza keçidlərinin mexanizmi məsələlərinin tam öyrənilməsi yüksəktemperaturlu rentgen metodu tətbiq edilmədən mümkün deyildir. Müxtəlif temperaturalarda rentgendifraksiya spektrlərinin alınması, müxtəlif kristalloqrafik kəmiyyətləri, xətti genişlənməni öyrənməyə imkan verir. Bu məqsədlə və kristalda quruluş dəyişikliyi aşkar etmək üçün otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi kristal qəfəsin parametrləri tədqiq edilmişdir.

Polimorf çevrilmə mexanizmini öyrənərkən quruluş məlumatları ilə yanaşı, hər bir modifikasiya üçün termodinamik parametrlər haqqında məlumatların da alınması vacibdir. Mis və gümüş halkogenidləri qeyri-şəffaf kristallarda polimorf çevrilmə mexanizminin öyrənilməsi baxımından mükəmməl obyektlərdir. Ona görə də təqdim olunan dissertasiya işində tədqiqat obyekti olaraq məhz Cu və Ag halkogenid sistemlər götürülmüşdür. Polimorf çevrilmələrin xarakterini müəyyən etmək üçün kristal qəfəs parametrlərinin, həcmi və sıxlığın, həmçinin elementar özəyin parametrlərinin temperatur asılılığının dəqiq təyin edilməsi vacibdir. Bu parametrlərin dəqiq təyin edilməsi həmişə bərk cisim fizikasının aktual problemlərindən olmuşdur. Çünki kristalın strukturunun stabilliyi onun fiziki-mexaniki xassələrinin mükəmməlliyi üçün çox önəmlidir.

Xüsusi şəraitdə aparılan rentgenstruktur tədqiqatları xarici qüvvələrin (temperatur, təzyiq, elektrik və maqnit sahələri) təsiri ilə maddə haqqında əsaslı məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Məlumdur ki, tədqiq edilən maddədən hazırlanacaq hər hansı çeviricinin işçi oblastını əvvəlcədən planlaşdırmaq üçün həmin materialı xarici təsirlər altında öyrənmək lazımdır. Bu məqsədlə aparılan tədqiqatlar zamanı quruluş tədqiqatlarından alınmış nəticələr ən etibarlı məlumatlar hesab edilir. Çünki atom səviyyələrində alınmış məlumatlar bir çox fiziki xassələrin quruluş aspektlərinin izah edilməsi üçün çox vacibdir.

Müasir dövrümüzdə yarımkeçirici birləşmələr elektronikanın bir çox sahələrində geniş tətbiq edilir. Halkogenidlər isə yarımkeçirici xassələrə malik olan materiallar arasında xüsusi yer tutduğundan bu materialların tətbiq edilməsi daha məqsədəuyğun hesab edilir. Son zamanlar nüfuzlu beynəlxalq elmi-tədqiqat mərkəzlərində aparılan

tədqiqatlar nəticəsində yeni sinif perspektivli yarımkeçiricilərdə topoloji izalyator xüsusiyyətləri¹ aşkar edilmişdir ki, bu da həmin birləşmələrə olan marağı daha da artırmışdır. Ona görə də bu birləşmələrin həm quruluş, həm də müxtəlif fiziki xassələrinin tədqiqi yeni mərhələyə keçmişdir.

Təqdim edilən dissertasiya işi, həm gümüş və misin məlum halkogenid yarımkeçiricilərinin, həm də bu elementlərin sink, kadmium kimi metal atomları ilə müxtəlif əvəzləmələri nəticəsində alınmış yeni tərkiblərin quruluş tədqiqatlarına həsr edilərək Ag, Cu əsaslı halkogenid sistemlərində fazaəmələgəlmə və quruluş faza çevrilmələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yalnız metal atomlarının deyil, həmçinin halkogen atomlarının da qismən əvəz edilməsi zamanı yeni kristal quruluşa malik olan müxtəlif tərkiblər almaq mümkündür. Anion-anion və kation-kation əvəzləmələri zamanı alınmış yeni modifikasiyaların tədqiqi zamanı alınmış nəticələr, gələcəkdə bu maddələr əsasında yeni funksional materialların alınması üçün çox əhəmiyyətlidir.

Elmi və praktik maraqlılıq baxımından polimorf çevrilmələrin stexiometrik və qeyri-stexiometrik tərkibə malik kristallar üzərində tədqiq edilməsi daha çox aktuallıq kəsb edir. Kristalların yüksək temperatur modifikasiyalarının varlığı və faza keçidləri mexanizminin tam öyrənilməsi yüksəktemperaturlu rentgen metodu tətbiq edilmədən mümkün deyildir.

Optik şəffaf olmayan kristallarda polimorf çevrilmələrin mexanizmini öyrənmək baxımından isə mis halkogenidləri daha əlverişlidir². Mis və gümüş halkogenidlərinin əsas fiziki parametrlərinin uyğun olması onlardan bir sıra yeni nəsil çeviricilər yaratmaq üçün istifadə etməyə imkan verir. Bir sözlə mis, gümüş, ikiqat, üçqat və qeyri-stexiometrik halkogenid birləşmələri də

¹ Ereemeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. et al. Atom- specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators // Nature Commun.2012, v.3, p.635- 644.

² Sahib H., Puja A., Khagendra B., Wai-Yim C. Conspicuous interatomic bonding in chalcogenide crystals and implications on electronic, optical, and elastic properties // AIP Advances V. 10, 2020, p.075216-(1-17).

yarımkeçirici materiallar kimi müasir elektronikada geniş tətbiq imkanları olan materiallardır.

Cu-S, Cu-Se və Cu-Te sistemli birləşmələrin kristal quruluşlarında mis atomları iki müxtəlif valentlilik göstərirlər. Mis atomlarının göstərilən sistemli birləşmələrin kristal quruluşuna Cu^{1+} və Cu^{2+} kationlarının daxil olması stexiometrik birləşmələr arasında bir sıra qeyri-stexiometrik birləşmələrin mövcud olmasının əsas səbəblərindəndir. Cu-S, Cu-Se, Cu-Te sisteminin qeyri-stexiometrik birləşmələrinin fiziki-kimyəvi xassələrinin əsas qanunauyğunluqlarının tədqiqi və mis atomlarının izomorf əvəz edilməsi şərtini ödəyən, digər elementlərin atomları ilə qismən izomorf əvəz edildikdə quruluşa real təsirinin öyrənilməsi maraqlı kəsb edir. Həmçinin quruluş çevrilmələrinin qanunauyğunluqlarının, ayrı-ayrı quruluşların stabilləşməsinin, bu proseslərin kristalloqrafik aspektlərinin aydınlaşdırılması da elmi və praktiki cəhətdən aktualdır.

Ag^{+1} və Cu^{1+} kationlarının eləcə də S^{2-} , Se^{2-} və Te^{2-} anionlarının quruluş çevrilmələrinin fazaəmələgəlməsinə, həmçinin ayrı-ayrı modifikasiyaların (fazaların) stabilləşməsi, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, $\text{AgCuS}(\text{Se}, \text{Te})$ və onların qeyri-stexiometrik tərkiblərdə qarşılıqlı izomorf əvəz etmənin təsirinin tədqiqi böyük maraqlı kəsb edir³.

Göstərilən məsələlərin həlli polimorf çevrilmələrə malik yarımkeçiricilərin sintez texnologiyasının təkmilləşdirilməsi problemlərinə, kristal quruluşunun idarə olunmasına və mühüm fiziki xassələrinin tədqiqinə imkanlar yaradır. Bunlar da bərk cisimlər fizikasının və yarımkeçirici materialların texnologiyasının aktual elmi problemlərindəndir.

Dissertasiya işi, Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun “Kristalloqrafiya” laboratoriyasının elmi tədqiqat planına əsasən yerinə yetirilmişdir.

³ Stijn O. M., Anne C. B., Mert K., Marc-Etienne M. et al. Tailoring Cu^+ for Ga^{3+} Cation Exchange in Cu_{2-x}S and CuInS_2 Nanocrystals by Controlling the Ga Precursor Chemistry // ACS Nano 2019, 13, 11, 12880–12893

Tədqiqat obyektı və predmeti:

Tədqiqat obyektləri olaraq yüksək temperaturlar oblastında müxtəlif faza keçidləri müşahidə edilən Ag və Cu əsaslı binar və üçqat halkogenid birləşmələri seçilmişdir:

$\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, AgCuS , $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, CuFeS_2 , $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}$ ($x=1.07$; 0.8 ; 0.45), AgCuSe , $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$, $\text{AgCuS}_{0.5}(\text{Se}, \text{Te})_{0.5}$, $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$, $\text{AgCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ birləşmələri.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri:

Təqdim olunan dissertasiya işinin əsas məqsədi gümüş və mis əsaslı halkogenid sistemlərdə fazaəmələgəlmə prosesinin qanunauyğunluqlarının, bu halkogenidlərdə anion-anion və kation-kation əvəzləmələri yolu ilə yeni tərkiblərin alınması, yüksək temperaturlarda quruluş faza çevrilmələrinin tədqiqi və hər bir faza üçün kristalloqrafik parametrlərin rolunun müəyyənləşdirilməsidir.

– Gümüş və mis əsaslı yeni halkogenid tərkiblərin sintezi və monokristallarının yetişdirilməsi.

– $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, CuFeS_2 , AgCuS , $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}$ ($x=1.07$; 0.8 ; 0.45), $\text{AgCuS}_{0.5}(\text{Se}, \text{Te})_{0.5}$, AgCuSe , $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$, $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$, $\text{AgCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ birləşmələrinin quruluşu və rentgenfaza analizi.

– Yüksək temperaturlarda rentgendifraktometrik metodla gümüş və mis tərkibli yeni halkogenidlərdə mümkün olan polimorf çevrilmələrin qeyd edilməsi, polimorf fazalar arasında tarazlıq temperaturunun müəyyən edilməsi, müxtəlif modifikasiyalar üçün kristalloqrafik parametrlərin, birləşmələrin sıxlıqlarının və hər bir faza üçün istidən genişlənmə əmsallarının temperatur asılılığının hesablanması.

– $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ və onun əsasında alınmış halkogenidlərdə Cu atomlarının qismən Cd və Zn atomları ilə əvəzləmələri zamanı kristal quruluşda baş verən dəyişikliklərin tədqiqi. Yüksək temperaturlar oblastında bu birləşmələrdə baş verən quruluş faza keçidləri.

– Qəfəs parametrlərinin temperatur asılılığına əsasən $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ kristallarında istidən genişlənmə əmsalının

hesablanması.

- Yüksək temperaturlarda AgCuX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) halkogenid yarımkəçiricilərində quruluş faza keçidləri. Anion-anion əvəzləmələri zamanı AgCuX tərkiblərində quruluş xüsusiyyətlərinin tədqiqi.
- Yüksək temperaturlarda $\text{AgCuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ birləşməsində quruluş faza keçidləri və müxtəlif fazaların kristalloqrafik parametrlərinin təyini.
- Yüksək temperaturlarda $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşməsində quruluş faza keçidləri və müxtəlif fazaların kristalloqrafik parametrlərinin təyini.
- $\text{AgCuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ və $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşmələri üçün istidən genişlənmə əmsallarının hesablanması.
- Ag və Cu atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}(\text{Se})$ birləşmələrinin kristal quruluşuna və faza keçidlərinə kation-kation əvəzləmələrinin təsiri.
- $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ birləşməsində $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}$ əvəzləmələri ilə $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin sintezi. Yüksək temperaturlarda $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsində faza keçidləri.
- $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ birləşməsində $\text{Cu} \rightarrow \text{Cd}$ əvəzləmələri ilə $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin sintez edilməsi. Yüksək temperaturlarda $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin faza keçidləri.

Tədqiqat metodları:

Ag, Cu əsaslı halkogenid sistemlərində fazaəmələgəlmə və quruluş faza çevrilmələrinin tədqiqi zamanı müasir metodlardan, son nəsil cihazlardan istifadə edilmiş, alınmış nəticələr müasir analiz üsulları və proqram təminatları ilə araşdırılmışdır.

Tədqiqat obyektləri yüksək temperaturlu sobalarda yüksək vakuum şəraitində sintez edilmiş, alınmış birləşmələrdən Bricmen metodu ilə monokristallar yetişdirilmişdir.

Alınmış müxtəlif tərkiblərin nümunələrinin kristal quruluşları və faza keçidləri rentgendifraksiya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar Bruker Advance D8 və DRON-3M rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu difraktometrlər kristalların faza quruluş analizlərinin aparılmasına geniş imkan verir. Alınmış rentgen difraksiyası spektrlərinin analizi ilə tərkiblərin kristal quruluşlarını,

qəfəs parametrlərini, kristal quruluşun simmetriyasını və fəza qruplarını təyin etmək mümkündür. Əgər sintez edilmiş tərkib bir neçə fazadan ibarət olursa, o zaman hər bir fazaya uyğun gələn difraksiya maksimumlarını müəyyən edərək analiz nəticəsində fazaların kristalloqrafik parametrlərini müəyyənləşdirmək mümkündür. DRON-3M rentgendifraktometrlərində quruluş tədqiqatları apararkən yüksək temperaturların alınması üçün URVT-2000 qurğusundan istifadə edilmişdir.

Otaq temperaturunda və yüksək temperaturlar oblastında rentgen difraksiyası metodu ilə alınmış difraksiya spektrlərinin analizi zamanı müasir metodlardan, “FullProf”, “DIAMOND 3.2” və “Origin 9” proqramlarından istifadə edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ halkogenid yarımkəçirici birləşməsində Cu atomlarının ($x = 0.05$ konsentrasiyası) Zn və Cd atomları ilə əvəzləmələri nəticəsində alınmış yeni tərkiblərin kristal quruluşu.
2. Yüksək temperaturlarda $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrində quruluş faza keçidləri.
3. Yüksək temperatur oblastında AgCuS üçqat yarımkəçirici birləşməsində quruluş çevrilmələri.
4. AgCuS kriyalllarında S atomlarının Se atomları ilə anion-anion əvəzləmələri zamanı yeni quruluşların alınması və yüksək temperaturlarda faza keçidlərinin tədqiqi.
5. Kation-kation əvəzləmələri ilə sintez edilmiş $\text{Ag}_{1.55}\text{Cu}_{0.45}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu, yüksək temperaturlar oblastında baş vermiş tetraqonal-kubik quruluş faza keçidi.
6. Yüksək temperaturlar oblastında $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{S}$ tərkibinin kristal quruluşu və quruluş çevrilmələri.
7. Yüksək temperaturlar oblastında $\text{Ag}_{0.93}\text{Cu}_{1.07}\text{S}$ birləşməsində ortorombik-heksaqonal və heksaqonal-kubik quruluş faza keçidləri.
8. $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ birləşməsinin kristal quruluşu və yüksək temperaturlarda ortorombik-kubik faza keçidi.
9. Kation-kation əvəzləmələri ilə sintez edilmiş $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$

tərkibinin kristal quruluşuna $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ əvəzləmələrinin təsiri, yüksək temperaturda oblastında ortorombik-kubik faza keçidi.

10. Gümüş və mis əsaslı halkogenid yarımqeçiricilərdə fazaəmələgəlmə və faza çevrilmələrinin quruluş aspektləri.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

1. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ halkogenid yarımqeçirici birləşməsinin otaq temperaturunda kristal quruluşu P-6m2 (187) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya aiddir. Cu atomlarının ($x = 0.05$) Zn atomları ilə əvəzlənməsi zamanı iki fazalı, Cd atomları ilə əvəzləmələri zamanı üç fazalı sistem alınmışdır. Birləşmələrin hər biri üçün yüksək temperaturda faza keçidi temperaturları təyin edilmişdir.
2. 750 K-dən yüksək temperaturda $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrinin hər birində Fm-3m simmetriyalı kubik kristal quruluş müəyyən edilmişdir. Müxtəlif fazalar üçün kristalloqrafik parametrlər təyin edilmiş və qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları alınmışdır. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ tərkibləri üçün istidən (xətti) genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.
3. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu Cmc m fəza qruplu ortorombik simmetriyaya aiddir. Yüksək temperaturun təsiri ilə $T \approx 400$ K temperaturda ortorombik-heksaqonal, $T \approx 770$ K temperaturda isə heksaqonal-kubik faza keçidi aşkar edilmişdir. Ortorombik, heksaqonal və kubik fazalar üçün kristalloqrafik parametrlər təyin edilmişdir.
4. AgCuS kriotallarında S atomlarının Se atomları ilə bərabər konsentrasiyada əvəz edilməsi ($\text{AgCuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$) zamanı $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ və AgCuSe birləşmələrindən ibarət iki fazalı sistem müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperaturun təsiri ilə $T \approx 700$ K-də bir fazalı yüksək simmetriyalı quruluş alınmışdır. Müxtəlif fazaların quruluş xüsusiyyətləri öyrənilmişdir.
5. $\text{Ag}_{1.55}\text{Cu}_{0.45}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşuna yüksək temperaturun təsiri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, 400 K temperaturda tetraqonal-kubik faza keçidi baş vermişdir. Teraqonal və kubik

- fazalar üçün kristalloqrafik parametrlər təyin edilmiş, bu parametrlərə nəzərən istidən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.
6. Quruluş tədqiqatları nəticəsində aşkar edilmişdir ki, $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ tərkibinin kristal quruluşu iki müxtəlif monoklin fazadan ibarət olur. Yüksək temperaturlar oblastında bu tərkibdə yüksək simmetriyalı bir fazalı kristal quruluşu formalaşmış və 420 K temperaturunda quruluş faza keçidi baş vermişdir.
 7. Yüksək temperaturlar oblastında $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ birləşməsində quruluş faza keçidləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun qiyməti artdıqca kristal quruluşun simmetriyası yüksəlir. 370 K temperaturda ortorombik-heksaqonal, 450 K temperaturda isə heksaqonal-kubik faza keçidləri müşahidə edilmişdir.
 8. $Ag_{1.5}Cu_{0.5}Se$ birləşməsinin quruluş tədqiqatları göstərmişdir ki, otaq temperaturunda bu tərkibin kristal quruluşu iki fazadan: ortorombik Ag_2Se və ortorombik $AgCuSe$ fazalarından ibarət olur. 520 K temperaturda ortorombik-kubik faza keçidi baş vermiş və $Ag_{1.5}Cu_{0.5}Se$ tərkibdən ibarət birfazalı yüksək simmetriyalı kubik kristal quruluşu alınmışdır.
 9. $Ag_{0.4}Cu_{1.6}Se$ birləşmənin quruluş tədqiqatları göstərmişdir ki, otaq temperaturunda bu birləşmənin kristal quruluşu ortorombik Cu_2Se və $AgCuSe$ birləşmələrindən ibarət iki fazalı sistem müşahidə edilmişdir. 500 K temperaturda ortorombik-kubik faza keçidi baş vermiş və $Ag_{0.4}Cu_{1.6}Se$ tərkibdən ibarət bir fazalı yüksək simmetriyalı kubik kristal quruluşu alınmışdır.
 10. Ag, Cu əsaslı halkogenid sistemlərində fazaəmələgəlmə və quruluş faza çevrilmələrinin tədqiqi nəticəsində məlum olmuşdur ki, bu birləşmələrdə yüksək temperaturun təsiri ilə $Fm-3m$ fəza qruplu yüksək simmetriyalı kubik kristal quruluşu formalaşır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

Aparılan tədqiqatların nəticələri mis, gümüş halkogenidlərinin stexiometrik və qeyri-stexiometrik və digər yarımkeçirici maddələrin birləşmələrində sintez texnologiyasında və monokristalların göyərdilməsində geniş şəkildə istifadə oluna bilər. Eləcə də quruluş çevrilmələrinin mexanizminin dərk olunması üçün qiymətli təcrübi

nəticələrə malikdir və onların fiziki xassələrinin daha dərinəndən izahında, praktiki problemlərin həlli üçün böyük əhəmiyyətə malikdir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq demək mümkündür ki, Ag və Cu əsaslı halkogenid sistemlərində fazaəmələgəlmə və quruluş faza çevrilmələrinin tədqiq edilməsi mühüm elmi və praktik əhəmiyyətə malikdir. Əldə edilmiş nəticələr, həm nəzəri tədqiqatlar zamanı model obyekt kimi istifadə üçün, həm də elektronikada bu materiallar əsasında çevirici qurğuların alınması üçün əhəmiyyətli xarakter daşıyır.

Aprobasiyası və tətbiqi:

Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı əldə edilmiş əsas nəticələr aşağıda göstərilmiş respublika və beynəlxalq səviyyəli elmi tədbirlərdə məruzə edilmişdir:

- ✓ XIV Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2010), Москва, Курчатовский Институт, 6-10 декабря 2010 г.,
- ✓ 3rd International Conference on Superconductivity and Magnetism – ICSM-2012, 29 April – 4 May 2012, Istanbul, Turkey,
- ✓ XLVII Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния “ФКС – 2013”, 11–16 марта 2013 г., С.-Петербург,
- ✓ Международной конференции посвященной 70-летию физико-технического институт НПО «Физика-Солнце», 14-15 ноября 2013г., Ташкент, Узбекистан,
- ✓ Международная молодежная научная школа “Современная нейтронография”, 28 октября – 1 ноября 2013 г., Дубна, Россия.
- ✓ XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2015), 16-21 марта 2015 г., Санкт-Петербург, Россия,
- ✓ Seminar, Halkogenidlərdə quruluş faza keçidləri, Bakı Ali Neft Məktəbi, 16 oktyabr, Bakı, Azərbaycan,
- ✓ 50-я Школа ФГБУ «ПИЯФ» По физике конденсированного состояния ФКС–2016, 14–19 марта 2016 г., Санкт-Петербург, Россия,
- ✓ LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), 11-16 марта 2017 г., Санкт-Петербург, Россия,

- ✓ XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 16-23 ноября 2017 г., Екатеринбург, Россия,
- ✓ Akademik M.K. Kərimovun anadan olmasının 70 illiyinə həsr olunmuş “Radiasiya prosesləri və onların tətbiqi” Beynəlxalq Konfransı, 13–14 noyabr 2018-ci il, Bakı, Azərbaycan.
- ✓ 7th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics” (THERMAM 2018) Institute of Technical Thermodynamics University of Rostock, 26–27 July, 2018, Rostock, Germany,
- ✓ LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2019, 11–16 марта 2019 г., Санкт-Петербург, Россия,
- ✓ 54-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния ФКС-2020, 16 – 21 марта 2020, Санкт-Петербург, Россия,
- ✓ 9th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics” (THERMAM 2020) Institute of Technical Thermodynamics University of Rostock, 15 October 2020, Rostock, Germany,
- ✓ Seminar, Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin Fizika fakültəsinin elmi seminarı, 4 may 2021-ci il, Bakı, Azərbaycan.
- ✓ 10th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics” (THERMAM 2021) Institute of Technical Thermodynamics University of Rostock, 9 September 2021, Rostock, Germany,
- ✓ Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», 12 – 17 сентября 2021, Махачкала, Россия.

Dissertasiyanın əsas materialları 48 elmi işdə dərc edilmişdir. Bu materiallardan 32-i məqalə (o cümlədən 18-i “Web of Sciences” platformasına daxil olan impakt faktorlu xarici jurnal, 14-ü isə Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının tövsiyə etdiyi dövrü elmi jurnal) və 16-ı beynəlxalq və respublika səviyyəli konfrans materiallarıdır. Alınmış nəticələr Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun elmi-tədqiqatlarının 5 hesabatında dərc olunmuşdur.

Müəllifin iştirak dərəcəsi:

Dissertasiya işinin mövzusu, elmi ideyası və tədqiqatın əsas istiqaməti müəllif tərəfindən müəyyənləşdirilmişdir. Tədqiqatların yerinə yetirilməsi zamanı qarşıya qoyulmuş əsas məqsəd və həll edilməsi vacib olan məsələlər müəllif tərəfindən müəyən edilmişdir. Tədqiqat obyektlərinin seçilməsində, nümunələrin sintezində, monokristalların yetişdirilməsində və quruluş tədqiqatlarında birbaşa iştirak etmişdir. Məqalələrin və tezislərin yazılmasında, dərc edilməsində, konfranslara məruzələrin hazırlanmasında əsas rol oynamışdır. Quruluş tədqiqatlarından əldə edilmiş nəticələri beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə bazalarına daxil olan yüksək reytingli jurnallarda nəşr etdirmiş, beynəlxalq və respublika səviyyəli elmi tədbirlərdə məruzə etmişdir.

Dissertasiyada **alınmış əsas nəticələrin etibarlılığı**, müasir kristalloqrafiyada aktual olan mövzunun seçilməsi, bu sahədə mühüm elmi və təcrübi əhəmiyyət daşıyan tərkiblərin sintez edilməsi, müasir tədqiqat metodlarından istifadə edilməsi, tədqiqatlar zamanı alınmış rentgen difraksiyası spektrlərinin analizi edilməsində müasir proqramların istifadəsi ilə müəyyənləşdirilmişdir. Əsas əticələr “Web of Sciences”, “Scopus” kimi nüfuzlu beynəlxalq bazalara daxil olan resenziyalı jurnallar tərəfindən qəbul edilmiş, beynəlxalq elmi tədbirlərdə müzakirə edilmişdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun “Kristalloqrafiya” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi, quruluşu və əsas məzmunu:

Təqdim edilən dissertasiya işi girişdən, altı fəsildən, əsas nəticələrdən və 268 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işi ümumilikdə 444500 işarədən, 55 cədvəl, 34 şəkildən ibarətdir.

İŞİN MƏZMUNU

Girişdə, dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi, dissertasiya işinin əsas məqsədi, alınmış elmi yeniliklər, işin elmi və praktiki əhəmiyyəti, qarşıya qoyulmuş məqsəd və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar əsaslandırılmışdır.

Dissertasiya işinin **birinci fəsl**i Ag - S, Ag - Se, Ag - Te, Cu - S, Cu - Se, Cu-Te binar sistemlərinin, mis və gümüş tərkibli üçqat halkogenid birləşmələrinin öncəki quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələrin ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. Nəticələrin analizi zamanı göstərilmişdir ki, bu birləşmələrin uzun illər tədqiq edilməsinə baxmayaraq, bir çox xassələri kifayət qədər öyrənilməmişdir. Xüsusilə də bu birləşmələrdə baş verən faza keçidləri haqqında ədəbiyyat məlumatları azlıq təşkil edir. Ona görə də, müasir tədqiqat metodları ilə bu sistemlərin daha geniş şəkildə öyrənilməsinə ehtiyac vardır. Xüsusilə də anion-anion, kation-kation əvəzləmələri zamanı elementlərin ion radiusları arasındakı fərq hesabına birləşmələrin fiziki xassələrində ciddi dəyişikliklər yaranır.

Tədqiqat obyektləri haqqında verilmiş ədəbiyyat icmalından görünür ki, tədqiqatlar zamanı müxtəlif tip birləşmələrin seçilməsi ilə fərqli kristalloqrafik simmetriyaya malik olan birləşmələr götürülmüşdür. Monoklin, ortorombik, tetraqonal, heksaqonal və kubik sinqoniyaya malik olan birləşmələrin kristal quruluşları və bu quruluşlarda müşahidə edilən faza keçidləri haqqında geniş məlumatlar verilmişdir.

Rentgen, neytron və elektron difraksiyası metodları ilə gümüş və mis tərkibli halkogenid birləşmələrin tədqiqatlarından alınmış kristalloqrafik məlumatlar verilmiş, müxtəlif quruluşlar üçün kristalloqrafik parametrlərin qiymətləri təqdim edilmişdir. Əldə edilən kristal quruluşların "DIAMOND 3.2" proqramında alınmış 3D şəkilləri təqdim edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bu birləşmələrin kristal quruluşlarında müxtəlif kation ionları eyni kristalloqrafik mövqələrdə dayana bilirlər. Mis və gümüş ionları eyni valentliyə malik olduqlarına görə biri-birlərini daha asanlıqla əvəz edə bilirlər.

Fəslin sonunda kristal quruluşun tədqiqi metodları, əsasən də rentgenoqrafiya metodu haqqında geniş məlumat verilmişdir.

Göstərilmişdir ki, kristal quruluşa malik olan birləşmələrin tədqiqi üçün ən əlverişli metod rentgen difraksiyası metodudur. (Rentgen şüalarının kristallardan səpilmə mexanizmi verilmiş, Vulf-Breqq düsturu təqdim edilmişdir). Rentgen difraksiyası spektrləri analiz edilərək kristalloqrafik parametrlərin təyini üsulları göstərilmişdir. Polikristallardan alınmış rentgenoqrammaların analizi üçün Ritveld metodu haqqında məlumat təqdim edilmişdir. Kristalloqrafik məlumatlar əsasında termodinamik parametrlərin, əsasən istidən genişlənmə əmsallarının hesablanma metodikası təklif edilmişdir.

Göstərilən birləşmələr üçün əvvəlki tədqiqatlarda alınmış kristalloqrafik məlumatlar toplanaraq təsnifatlandırılmış, bu birləşmələrdə anion-anion və kation-kation əvəzləmələri ilə yeni quruluşların alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir. Ədəbiyyat nəticələrinə əsaslanaraq dissertasiya işinin aparılmasının vacibliyi, elmi və təcrübi əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır. Mis və gümüş tərkibli halkogenidlərdə valent dəyişkənliyi hesabına yeni tərkiblərin alınması zamanı kristal quruluşda gözlənilən yeni xüsusiyyətlərin vacibliyi haqqında məlumatlar təqdim edilmişdir.

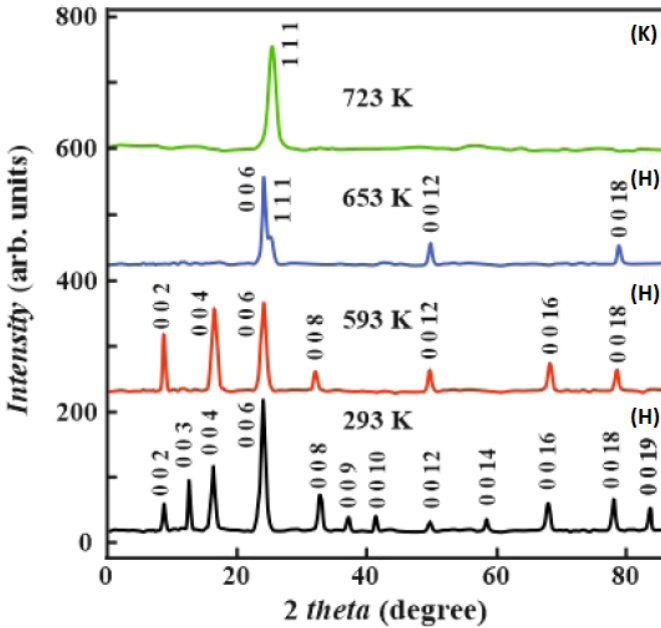
Ədəbiyyat icmalının yekununda dissertasiya işinin məqsədi, aktuallığı və aparılmış tədqiqat işlərinin vacibliyi əsaslandırılmışdır. Alınmış nəticələrin bu materiallar üzərində gələcəkdə aparılacaq elmi tədqiqatlar zamanı baza məlumatları rolunu oynayacağı göstərilmişdir.

İkinci fəsil $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsi və onun əsasında alınmış halkogenidlərdə baş verən polimorf çevrilmələr istiqamətində aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərilmişdir. Yüksək temperaturlu sobalarda $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin və bu birləşmədə kation-kation əvəzləmələri ilə alınan $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrinin sintez şərtləri verilmişdir. Bricmen metodu haqqında geniş məlumat verilmiş, yarımkeçirici birləşmələrin monokristallarının alınması üçün uyğun metod kimi əsaslandırılmışdır. Tədqiqat obyektlərinin kristal quruluşlarının rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiqatların aparılması üçün cihaz və parametrləri haqqında məlumatlar göstərilmişdir. Vulf-Breqq düsturu haqqında məlumat verilmiş, rentgen şüalarının kristallardan difraksiya mexanizmi və bu zaman kristalların quruluş parametrlərinin təyin edilməsi metodları verilmişdir. Rentgen

difraksiyasının digər difraksiya metodlarından üstün və çatışmayan cəhətləri göstərilmişdir.

$\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ halkogenid yarımkəçirici birləşməsinin otaq temperaturunda alınmış rentgenoqramının analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu kifayət qədər yüksək simmetriyaya malikdir və P-6m2 (187) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya aiddir.

$\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ halkogenid yarımkəçirici birləşməsinin otaq temperaturunda və yüksək temperaturlar oblastında alınmış rentgen difraksiyası spektrləri şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. Otaq temperaturunda və yüksək temperaturlarda $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin rentgen difraksiya mənzərəsi.

Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analizi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ ikiqat halkogenid birləşməsinin kristal quruluşu bir fazadan ibarətdir və bu faza P-6m2 (187) simmetriya qruplu heksaqonal sinqoniyalı kristal

quruluşa aiddir. Atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrinə nəzərən elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = b = 4.17 \text{ \AA}$ və $c = 21.65 \text{ \AA}$ təyin edilmişdir. Difraksiya mənzərəsindən görüldüyü kimi, otaq temperaturunda $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ difraksiya bucağı intervalında 12 maksimum müşahidə edilir. Bu difraksiya maksimumları: (0 0 2), (0 0 3), (0 0 4), (0 0 6), (0 0 8), (0 0 9), (0 0 10), (0 0 12), (0 0 14), (0 0 16), (0 0 18) və (0 0 19) atom müstəvilərinə uyğun gəlir.

Alınmış kristalloqrafik parametrlərə əsasən “Diamond 3.2” proqramında $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu alınmışdır. Kristal quruluşdan alınmışdır ki, Cu – metal və Te – halkogen atomlarından təşkil olunmuş elementar özəyin tirlərində mis atomları dayanırlar. Tellur atomları isə kristal qəfəsin həcmi boyunca mis atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirirlər. Məlumdur ki, mis atomları CuTe və Cu_2Te binar birləşmələrində sabit valentlik göstərmələrinə baxmayaraq, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinə daxil olan mis atomları həm birvalentli həm də ikivalentli halda daxil olurlar. Birləşməyə birvalentli halda daxil olan mis atomlarının sayı daha çox olduğuna görə, tellur atomları əsasən iki mis atomu ilə rabitələr əmələ gətirirlər. Valent dəyişikliyi yalnız atomların əmələ gətirdikləri rabitələrinin sayına deyil, həm də atomlararası rabitələrin uzunluqlarına öz təsirini göstərir. Çünki birvalentli və ikivalentli halda mis atomlarının ion radiusları müxtəlif olurlar.

Cu atomlarının qismən Zn atomları ilə əvəz edilməsi ilə kation-kation əvəzləməsi nəticəsində $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ halkogenid yarımkəçiricisi əsasında $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsi sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu ilə müqayisədə bir qədər mürəkkəb xarakter daşıyır. Otaq temperaturunda $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ tərkibinin kristal quruluşu iki fazadan ibarət olur. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu fazalardan biri Pnma (62) fəza qruplu ortorombik simmetriyaya digəri isə P3m1 (156) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya aiddir.

Göründüyü kimi kiçik konsentrasiyada ($x=0.05$) əvəzləmələrə baxmayaraq, Cu və Zn atomlarının ion radiuslarındakı fərq hesabına

kristal quruluşda ciddi dəyişikliklər müşahidə edilmişdir. Məlumdur ki, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinə daxil olan Cu və Zn atomları birləşmələrdə kovalent rabitələr əmələ gətirərkən həm birvalentli, həm də ikivalentli ola bilirlər. Cu atomları birvalentli olduğu halda ion radiusu $R_{\text{Cu}+1} = 0.95 \text{ \AA}$, ikivalentli halda $R_{\text{Cu}+2} = 0.75 \text{ \AA}$, Zn atomlarının isə birvalentli olduğu halda ion radiusu $R_{\text{Zn}+1} = 0.97 \text{ \AA}$, ikivalentli halda isə $R_{\text{Zn}+2} = 0.76 \text{ \AA}$ olur. Göründüyü kimi Cu və Zn metallarının ion radiusları arasındakı fərq çox kiçikdir ($\Delta R \approx 0.01 \text{ \AA}$). Lakin bu kiçik fərq də kristal quruluşda öz təsirini göstərir.

$\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində kation-kation əvəzləmələrinin kristal quruluşa təsirini daha dərindən öyrənmək məqsədi ilə Cu atomlarının Cd atomları ilə qismən əvəzləmələri aparılmışdır. Sintez edilmiş $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu} \rightarrow \text{Cd}$ qismən əvəzləmələri $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}$ əvəzləmələrinə nisbətən kristal quruluşa daha çox təsir göstərir. $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin rentgenoqrafik tədqiqatlarından alınmış nəticələr göstərmişdir ki, bu tərkibin kristal quruluşu üç fazadan ibarətdir. Bu fazalar Pnma (62) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı, P6/mmm (191) fəza qruplu hekşaqonal sinqoniyalı və Fm-3m (225) fəza qruplu kubik sinqoniyalı kristal quruluşlara aiddir.

Göründüyü kimi $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşuna nəzərən daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Bu onunla əlaqədardır ki, Cu və Zn atomlarının ion radiusları arasındakı fərqə nəzərən Cu və Cd atomlarının ion radiusları arasındakı fərq daha böyükdür. Birvalentli olduğu halda Cd atomlarının ion radiusu $R_{\text{Cd}+1} = 1.52 \text{ \AA}$, ikivalentli halda isə $R_{\text{Cd}+2} = 0.95 \text{ \AA}$ olur. Buradan görünür ki, Cu və Cd metallarının ion radiusları arasındakı fərq kifayət qədər böyük ($\Delta R \approx 0.24 \text{ \AA}$) olur. Bu fərq hətta kiçik konsentrasiyada əvəzləmələr zamanı da kristal quruluşda müxtəliflik yaratmışdır. Çünki, ion radiuslarında yaranmış fərq yalnız atomların əmələ gətirdikləri rabitələrin sayına deyil, həm də atomlararası rabitələrin uzunluqlarına da ciddi təsir göstərir.

Yüksək temperaturlar oblastında $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrinin kristal quruluşları və fəza keçidləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperaturun təsiri ilə

bu birləşmələrin hər birində kristal quruluşun simmetriyası yüksəlmişdir. Temperaturun qiyməti artdıqca ortorombik və heksaqonal fazalar yox olmuş və Fm-3m (225) fəza qruplu kubik sinqoniyalı faza formalaşmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, kation-kation əvəzləmələri zamanı kristal quruluşda yaranmış mürəkkəblik faza keçidi temperaturuna da öz təsirini göstərmişdir. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində kubik fazaya keçid $T_{\text{H} \rightarrow \text{K}} \approx 700 \text{ K}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində $T_{\text{O,H} \rightarrow \text{K}} \approx 800 \text{ K}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində isə $T_{\text{O,H,K} \rightarrow \text{K}} \approx 850 \text{ K}$ temperaturda baş vermişdir. Bu nəticələr onunla əlaqədardır ki, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ birləşməsində sistemə verilən istilik enerjisinin hamısı kristal quruluşun simmetriyasının yüksəlməsinə sərf edilmişdir. $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində isə sistemə verilən istilik enerjisinin bir hissəsi kristal quruluşda vahid fazanın formalaşmasına, bir hissəsi isə kristal quruluşunun simmetriyasının yüksəlməsinə sərf edilmişdir. $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsində isə sistemə verilən istilik enerjisi ortorombik və heksaqonal fazaların kristal quruluşlarının simmetriyasının yüksələrək vahid kubik simmetriyada kristallaşmasına sərf edilmişdir.

Fəslin sonunda tədqiqat nəticələri yekunlaşdırılmış və quruluş tədqiqatları zamanı alınmış əsas məlumatlar təqdim edilmişdir. Hər bir tədqiqat obyektini üçün kristalloqrafik parametrlərin qiymətləri və faza keçidi temperaturlarının qiymətləri təqdim edilmişdir.

Üçüncü fəsildə $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ və onun əsasında alınmış halkogenidlərdə yüksək temperaturalarda quruluş faza keçidləri öyrənilmişdir. Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatlarından alınmışdır ki, otaq temperaturunda bu birləşmənin kristal quruluşu $P3m1$ (156) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya aiddir. Müəyyən edilmişdir ki, mis atomları $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ birləşməsinə həm ikivalentli, həm də birvalentli şəkildə daxil olurlar. Ona görə də müxtəlif kristalloqrafik mövqələrdə dayanmış mis atomlarının halkogen Te atomları ilə əmələ gətirdikləri kovalent rabitələrin uzunluqları da müxtəlif olurlar. Birvalentli halda mis atomlarının ion radiusu $R_{\text{Cu}1+} = 0.95 \text{ \AA}$, ikivalentli halda $R_{\text{Cu}2+} = 0.75 \text{ \AA}$ qiymətlərinə malik olurlar. Valent dəyişkənliyi zamanı mis atomlarının ion

radiuslarının arasındakı fərq ($\Delta R_{\text{Cu}1+\text{Cu}2+} = 0.2 \text{ \AA}$) mis və tellur atomlarının əmələ gətirdikləri kovalent rabitələrin uzunluqlarında da müşahidə edilmişdir.

Kation-kation əvəzləmələrinin $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşuna təsirinin öyrənilməsi məqsədi ilə $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsi sintez edilmiş və yüksək temperaturlar oblastında onun kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsi birfazlı halda kristallaşa bilmir və tərkib iki müxtəlif fazadan ibarət olur. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu fazaların hər birinin kristal quruluşları müxtəlif kristalloqrafik parametrlərə malikdirlər. I fazanın kristal quruluşu bir qədər yüksək simmetriyaya malik olur və $P3m1$ fəza qruplu triqonal sinqoniyaya aiddir. II fazanın kristal quruluşu isə I faza ilə müqayisədə aşağı simmetriyaya malik olur və $Pnma$ fəza qruplu ortorombik sinqoniyaya aid olur. Otaq temperaturunda $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ bucaq intervalında 9 difraksiya maksimumu müşahidə edilmişdir. Atom müstəviləri arasındakı məsafələrin qiymətlərinə əsasən $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin elementar özəyinin kristalloqrafik parametrlərinin qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda heksaqonal simmetriyalı fazanın qəfəs parametrləri: $a = b = 8.374 \text{ \AA}$, $c = 21.598 \text{ \AA}$, ortorombik fazanın qəfəs parametrləri isə: $a = 7.319 \text{ \AA}$, $b = 22.236 \text{ \AA}$, $c = 36.458 \text{ \AA}$ qiymətlərinə malikdir. Bu difraksiya maksimumları triqonal simmetriyalı fazaya uyğun olaraq: (1 0 0), (1 0 4), (2 0 0), (3 0 1), (3 1 5), (3 1 9), (4 1 3), (5 0 5) və ortorombik simmetriyalı fazaya uyğun olaraq: (1 5 3), (0 0 10), (1 5 5), (3 1 2), (3 0 8), (4 0 1), (4 6 8), (5 0 9) atom müstəvilərindən ibarət olur. Bu fazaların sıxlıqları da hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, daha yüksək simmetriyaya malik olan triqonal simmetriyalı fazada kristalın sıxlığı: $\rho_{\text{triq.}} = 7.347 \text{ q/sm}^3$, nisbətən aşağı simmetriyaya malik olan ortorombik fazada isə $\rho_{\text{ort.}} = 7.095 \text{ q/sm}^3$ qiymətlərinə malik olur. Məlum olmuşdur ki, $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsində yüksək simmetriyaya malik fazada daha yüksək sıxlıq müşahidə edilmişdir ki, bu proses daha yaxşı kristallaşma ilə əlaqədar olaraq izah edilir.

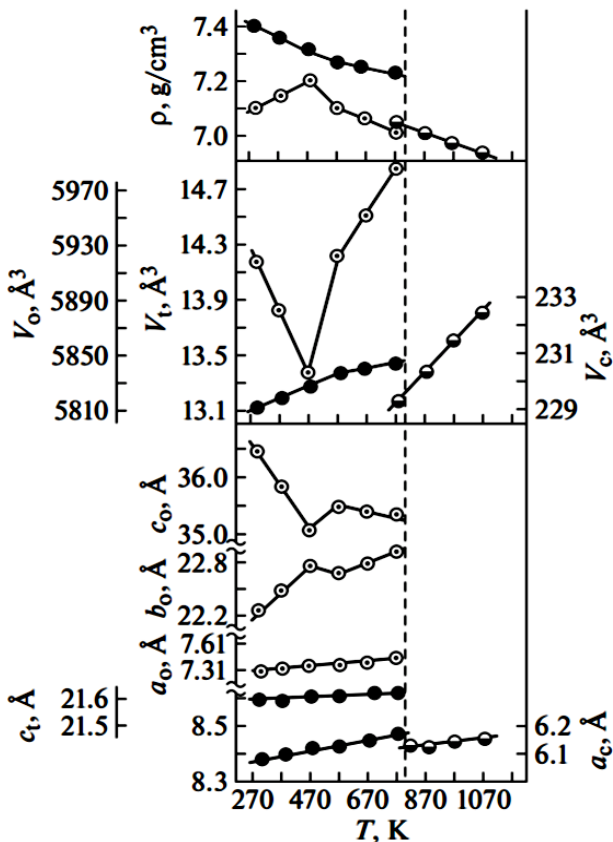
Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektrində müşahidə edilmiş hər iki faza yüksək temperaturlar oblastında $T \approx 800$ K temperatura qədər müşahidə edilmişdir. Daha yüksək temperaturlarda isə yüksək simmetriyaya malik olan kubik sinqoniyalı kristal quruluş formalaşmışdır.

773 K temperatur alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi zamanı ikifazlı sistemə: heksaqonal və ortorombik simmetriyalı fazalara uyğun gələn difraksiya maksimumları ilə yanaşı əlavə olaraq 4 müxtəlif yeni difraksiya maksimumu da müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu difraksiya maksimumları: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) və (3 1 1) atom müstəvilərinə uyğun gəlirlər.

Bu müstəvilər arasındakı məsafələrin qiymətlərinə görə $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ düsturuna əsasən elementar özəyin parametrləri hesablanmışdır: $a = b = c = 6.120$ Å. 800 K temperaturda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində əsaslı dəyişikliklər müşahidə olunmuşdur. Əvvəlki spektrlərlə müşahidə edilmiş triqonal və ortorombik simmetriyalı fazalara uyğun gələn difraksiya maksimumları yox olmuş, yalnız kubik simmetriyalı fazaya uyğun: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) müstəviləri müşahidə edilmişdir.

$\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 800 K temperaturda triqonal, ortorombik \rightarrow kubik quruluş faza keçidi baş vermişdir. Faza keçidindən sonra mis və gümüş tərkibli halkogenid yarımqeçiricilərə xas olan yüksəktemperaturlu ideal kubik quruluş formalaşmışdır. Şəkil 2-də $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin elementar özəyinin parametrlərinin temperatur asılılıqları verilmişdir.

Asılılıqdan görüldüyü kimi, temperaturun qiyməti yüksəldikcə elementar özəyin parametrlərinin qiymətlərində artma müşahidə edilmişdir. Bu artma 800 K temperatura qədər davam etmiş və ikifazlı sistemdən birfazlı sistemə quruluş çevrilməsi baş vermişdir. Görüldüyü kimi bu faza keçidi yalnız quruluş çevrilməsi ilə müşahidə edilməmiş, həm də fazaəmələgəlmə prosesi baş vermişdir.



Şəkil 2. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin elementar özəyinin parametrlərinin temperatur asılılıqları.

$\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin elementar özəyinin parametrlərinin temperatur asılılıqlarından görünür ki, $T \approx 500$ K temperaturda sıçrayışlı dəyişmə müşahidə edimiş və bir çox parametrlərin temperaturdan asılı olaraq dəyişmə mexanizmində fərqlilik yaranmışdır. Kristallofizikadan məlumdur ki, temperaturun qiyməti artdıqca, atomlararası rabitələrin enerjisinin artması hesabına rabitələrin uzunluqlarında genişlənmə yaranır və bunun nəticəsində qəfəs parametrlərin qiymətlərində artma müşahidə edilir. Şəkil 2-də

verilmiş qiymətlərdən görünür ki, ortorombik fazanın b parametrində kəskin sıçrayışla artma, c parametrində isə anomal olaraq azalma müşahidə edilmişdir. Bu hadisə anomaliya adlanır və 500 K-ə qədər davam edir. Kristal quruluşda baş verən belə hadisələr temperaturun artması zamanı istilik enerjisi hesabına fluktuasiyaların yaranması və ya kristal quruluşda sintez prosesi zamanı yaranmış defektlər hesabına baş verə bilər.

Temperaturun təsiri ilə kristal quruluşda baş verən prosesləri əyani təsəvvür etmək və müxtəlif fazalara temperaturun təsirinin müqayisə edilməsinin mümkün olması istilikdən genişlənmə əmsallarının qiymətlərinin tapılması vacibdir. Bu məqsədlə $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin hər bir fazası üçün istilikdən genişlənmə əmsallarının qiymətləri hesablanmışdır. Qəfəs parametrlərinin temperaturdan asılı olaraq dəyişmə asılılığında müşahidə edilmiş anomaliya istilikdən genişlənmə əmsallarının qiymətlərində alınmış mənfi qiymətlərlə xarakterizə edilmişdir. Ən çox genişlənmələr ortorombik fazada baş vermişdir. Bu fazada xətti genişlənmə əmsallarının dəyişməsi eyni mexanizm üzrə baş vermir. Lakin bəzi əmsalların qiymətlərinin: $\alpha > 100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ intervalında olması müşahidə olunmuşdur. Heksaqonal simmetriyada isə istilikdən genişlənmə əmsalları üçün ortorombik faza ilə müqayisədə bir qədər kiçik əmsallar müşahidə edilmişdir. Bu əmsallar üçün əsasən: $\alpha < 100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ intervalına düşən qiymətlər alınmışdır. Kubik simmetriyada istilikdən genişlənmə əmsalları üçün daha kiçik qiymətlər müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək simmetriyaya malik kubik fazada: $\alpha \approx 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ əmsalları alınır. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşunda simmetriya yüksəldikcə, temperatura qarşı daha davamlı sistem formalaşır və temperaturun qiymətinin sonrakı artımı zamanı kristalloqrafik parametrlərin qiymətlərində: xətti və həcmi genişlənmə əmsallarında daha az dəyişmə baş verir (Cədvəl 1).

Cədvəl 1. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsində ortorombik, triqonal və kubik fazalar üçün istidən genişlənmə əmsalları ($\times 10^{-6}$, K^{-1}).

<i>Faza</i>	<i>T, K</i>	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[100]}$	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$
Ortorombik	293-373	70.302	121.485	-353.734	-53.982	-65.33
	373-473	2.728	120.761	-206.976	-27.829	-72.32
	473-573	39.547	-26.858	136.806	49.832	4.88
	573-673	52.975	40.175	-40.573	17.526	18.01
	673-773	29.726	5.567	-26.876	2.806	25.78
Triqonal	293-373	32.855	-	2.316	22.675	67.27
	373-473	26.215	-	1.389	17.940	59.22
	473-573	30.901	-	16.667	26.156	66.30
	573-673	3.555	-	1.387	2.832	51.04
	673-773	21.319	-	0.924	14.521	49.98
Kubik	773-873	16.340	-	-	16.340	49.020
	873-973	14.682	-	-	14.682	44.046
	973-1073	14.660	-	-	14.660	43.980

$\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ birləşməsində kation – kation əvəzləmələrinin quruluş aspektlərinin öyrənilməsi və $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsi üçün alınmış nəticələrin dəqiqləşdirilməsi məqsədi ilə $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsi sintez edilmiş və yüksək temperaturlar oblastında onun kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu da $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşuna uyğun olaraq iki müxtəlif fazadan ibarət olur. Cu atomlarının qismən Zn atomları ilə əvəz edilməsində olduğu kimi Cd atomları ilə də qismən əvəz edilməsi zamanı $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ tərkibində iki fazalı sistem müşahidə edilmişdir. Bu fazalardan birincisi Pnma fəza qruplu ortorombik fazaya, ikincisi isə P3m1 fəza qruplu heksaqonal fazaya uyğun gəlir. Qəfəs parametrlərinin 673 K-dən yuxarı temperaturalarda alınmış qiymətlərində anomaliya müşahidə edilmişdir. 773 K temperaturda Fm-3m fəza qrupuna malik olan kubik faza formalaşmağa başlamışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 850 K temperaturda heksaqonal və ortorombik fazalar yox olmuş, yalnız kubik simmetriyadan ibarət bir fazalı sistem müşahidə edilmişdir.

Göründüyü kimi, hətta çox kiçik konsentrasiyada ($\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$) da əvəzləmələr zamanı $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşunda ciddi dəyişikliklər müşahidə edilmişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, Zn və Cd elementlərinin Te atomları ilə əmələ gətirdikləri rabitələrin xarakterləri Cu və Te atomlarının əmələ gətirdikləri rabitələrin xarakterindən tamamilə fərqlidirlər. Rabitələrin uzunluqlarında yaranmış fərq, yalnız qəfəs parametrlərinin qiymətlərində deyil, həm də kristal qəfəsin simmetriyasına təsir göstərir. Ona görə də bu əvəzləmələr zamanı kristal quruluşda mürəkkəblilik yaranmış, $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ tərkibində iki, $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ tərkibində isə üç fazadan ibarət quruluş müşahidə edilmişdir.

Fəslin sonunda $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ binar birləşməsi əsasında alınmış tərkiblər üçün rentgenoqrafik quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələri yekunlaşdırılmışdır. Müxtəlif tərkiblər üçün kristalloqrafik parametrlər və faza keçidi temperaturlarının qiymətləri təqdim edilmişdir.

Dördüncü fəsildə AgCuS , $\text{AgCuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ və $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşmələrinin kristal quruluşları və yüksək temperaturda oblastında quruluş faza keçidləri təyin edilmişdir. Bu tərkiblərdə anion-anion əvəzləmələri zamanı quruluşda baş verən dəyişikliklər təyin edilmişdir. Elementlərin stexiometrik miqdarından asılı olaraq birləşmələrin sintez şərtləri verilmişdir. Rentgenquruluş tədqiqatları zamanı cihaz və onların parametrləri haqqında məlumatlar göstərilmişdir.

Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analizi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, AgCuS tərkibinin kristal quruluşu bir fazadan ibarətdir və bu faza Cmcm (63) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı kristal quruluşa aid olur. Atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrinə nəzərən elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış və $a = 4.0600 \text{ \AA}$, $b = 6.6600 \text{ \AA}$, $c = 7.9908 \text{ \AA}$ qiymətləri təyin edilmişdir. Spektrlərin analizindən alınmışdır ki, otaq temperaturunda $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ intervalında 15 maksimum müşahidə edilir. Bu maksimumlar: (1 1 0), (0 2 0), (0 2 1), (1 1 2), (0 2 2), (2 0 0), (4 0 0), (1 3 1), (2 2 0), (2 0 4), (3 1 2), (1 3 5), (2 0 6), (1 3 6) və (0 2 7) müstəvilərinə uyğun gəlir.

Alınmış kristalloqrafik parametrlərə əsasən AgCuS birləşməsinin “Diamond 3.2” proqramında alınmış kristal quruluşdan müəyyən edilmişdir ki, AgCuS kristallarının elementar özəyinin tinlərində birvalentli metal – gümüş atomları dayanırlar. Digər metal atomları – birvalentli mis atomları isə kristal qəfəsin həcmi boyunca paylanırlar. İkivalentli halkogen – kükürd atomları isə kristal qəfəsin həcmi boyunca kükürd və mis atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirirlər.

Məlumdur ki, Ag atomları kristal quruluşun düyünlərində dayanırlar və ona görə də bu atomların koordinatları: $x = 0, y = 0, z = 0$ olur. Cu atomları Ag atomlarından fərqli koordinatlarda yerləşirlər. Onların koordinatları $x = 0, y = 0.46, z = 0.25$ olur. S halkogen atomlarının koordinatları isə $x = 0, y = 0.8, z = 0.25$ olur. Ag atomlarının Cu atomları ilə əmələ gətirdikləri rabitələr $d_{(Ag-Cu)1} = 2.8604 \text{ \AA}$ və $d_{(Ag-Cu)2} = 3.6575 \text{ \AA}$, S atomları ilə əmələ gətirdikləri rabitələr isə $d_{(Ag-S)1} = 2.4287 \text{ \AA}$ və $d_{(Ag-S)2} = 2.7349 \text{ \AA}$ kimi olur. Cu atomlarının S atomları ilə əmələ gətirdikləri rabitələr $d_{(Cu-S)} = 2.2526(6) \text{ \AA}$ olur. Göründüyü kimi Ag, Cu və S atomlarının əmələ gətirdikləri rabitələrin uzunluqları müxtəlif olur. Bu müxtəliflik atomların koordinatlarından, ion radiuslarından və rabitənin növündən asılıdır. Məlumdur ki, birvalentli halda mis atomlarının ion radiusu $R_{Cu^{1+}} = 0.95 \text{ \AA}$, birvalentli halda gümüş atomlarının ion radiusu $R_{Ag^{1+}} = 1.10 \text{ \AA}$, ikivalentli halda kükürd atomlarının ion radiusu $R_{S^{2-}} = 1.86 \text{ \AA}$ olur. Göründüyü kimi S atomlarının ion radiusları Cu və Ag atomlarının ion radiusları ilə müqayisədə böyükdür. $\Delta R_{Ag-Cu} = 0.15 \text{ \AA}$ olduğu halda, $\Delta R_{S-Cu} = 0.91 \text{ \AA}$, $\Delta R_{S-Ag} = 0.76 \text{ \AA}$ olur. Ona görə də, bu fərq atomlararası rabitələrin yaranması zamanı özünü bariz şəkildə göstərir və S atomlarının əmələ gətirdikləri rabitələr digərlərindən böyük olur.

Otaq temperaturunda alınmış AgCuS birləşməsinin rentgen difraksiyası spektrində müşahidə edilmiş 15 difraksiya refleksi yüksək temperaturlar oblastında da mövcud olmuş və 370 K temperatura qədər müşahidə edilmişdir. 400 K temperaturda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində ciddi dəyişikliklər müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, AgCuS tərkibində yaranmış quruluş bir fazalı olur. Bu

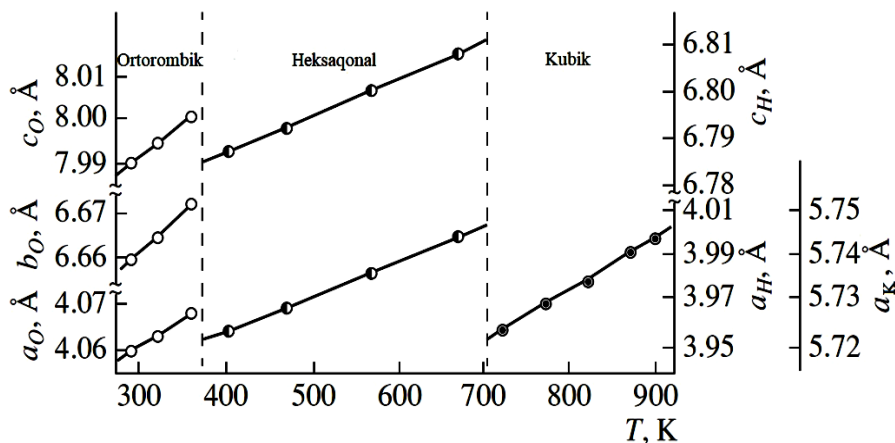
yeni fazanın kristal quruluşu da $P6_3/mmc$ (194) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyaya aid olur. hkl atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrinə əsasən özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış və $a = b = 3.9590 \text{ \AA}$, $c = 6.7884 \text{ \AA}$ qiymətləri müəyyən edilmişdir. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda müşahidə edilən 15 difraksiya refleksindən yalnız 7-i müşahidə edilir. Bu reflekslər: (0 1 1), (0 1 2), (0 1 3), (1 1 2), (0 2 1), (0 1 4) və (1 1 4) müstəvilərinə uyğun gəlirlər.

Temperaturun qiyməti artdıqca AgCuS birləşməsində daha bir quruluş çevrilməsi müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 770 K temperaturda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsində yenidən dəyişikliklər müşahidə edilir. Bu müstəvilərə nəzərən elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri hesablanmış və $a = b = c = 5.7288 \text{ \AA}$ təyin edilmişdir. Rentgen difraksiyası mənzərəsində 6 refleks müşahidə edilmişdir. Bu reflekslər: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) və (4 0 0) atom müstəvilərinə uyğun gəlmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu yeni fazanın kristal quruluşu da $Fm\bar{3}m$ (225) fəza qruplu yüksək simmetriyalı kubik sinqoniyaya aid olur.

Kristalloqrafik parametrlər üçün alınmış qiymətlərdən görünür ki, difraksiya maksimumlarının yalnız mövqeləri deyil, intensivliklərində də fərqlər yaranmışdır. Məlumdur ki, difraksiya maksimumlarının mövqeləri atomlararası məsafələri və ona uyğun olaraq qəfəs parametrlərini xarakterizə edir. Eyni faza daxilində istilikdən genişlənmə zamanı da bu proses müşahidə edilə bilər. Difraksiya maksimumlarının intensivlikləri isə atom koordinatlarını xarakterizə edir. Onların kəskin fərqlənməsi, atomların müxtəlif kristalloqrafik mövqələrdə dayanmasının əlamətidir.

Daha yüksək temperaturlarda alınmış rentgen difraksiyası mənzərələrinin analizi göstərmişdir ki, 990 K temperatura qədər kubik simmetriyalı kristal quruluş müşahidə edilmiş və heç bir polimorf quruluş çevrilməsi baş verməmişdir. Rentgen difraksiyası metodu ilə yüksək temperaturlar oblastında aparılmış quruluş tədqiqatları nəticəsində müşahidə edilmişdir ki, AgCuS birləşməsində $290 \text{ K} \leq T \leq 990 \text{ K}$ temperatur oblastında ortorombik \rightarrow heksaqonal \rightarrow kubik fəza keçidləri baş verir. Bu müstəvilərə nəzərən elementar özəyin

parametrlərinin qiymətləri hesablanmış kristalloqrafik parametrlər təyin edilmişdir. 293, 400 və 770 K temperaturlara uyğun olaraq qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları şəkil 3-də verilmişdir. Asılılıqlardan görünür ki, temperaturun qiyməti artdıqca qəfəs parametrlərinin qiymətlərində xətti olaraq genişlənmə baş vermişdir.

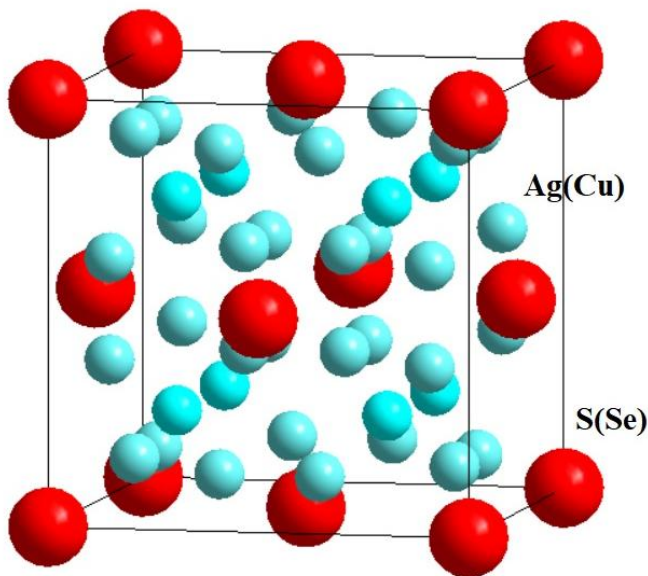


Şəkil 3. AgCuS birləşməsinin elementar özəyinin parametrlərinin temperatur asılılıqları.

Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ binar yarımkəçirici birləşməsində olduğu kimi, üçqat AgCuS üçqat yarımkəçirici birləşməsində də yüksək temperaturun təsiri ilə yüksək simmetriyalı Fm-3m fəza qruplu kubik kristal quruluş alınır. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, mis və gümüş halkogenidlər üçün yüksək temperaturlu Fm-3m kubik kristal quruluş xarakterikdir.

Üçqat mis və gümüş tərkibli halkogenid yarımkəçiricilərdə anion-anion əvəzləmələrinin kristal quruluşa təsirinin öyrənilməsi məqsədi ilə $\text{AgCuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ birləşməsi sintez edilmiş, alınmış tərkibin kristal quruluşu və faza keçidləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olmuşdur ki, otaq temperaturunda bu tərkib iki fazalı halda kristallaşır. Bu fazalardan biri $P2_1/n$ fəza qruplu monoklin simmetriyaya malik $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$

birləşməsinə, digəri isə $P4/nmm$ fəza qruplu ortorombik simmetriyaya malik $AgCuSe$ birləşməsinə uyğun gəlir. Yüksək temperaturun təsiri ilə bu tərkibin kristal quruluşu öyrənilərkən müəyyən edilmişdir ki, 770 K temperaturda quruluş fəza keçidi baş verir. Fəza keçidindən sonra kubik sinqoniyalı yüksək simmetriyaya malik fəza formalaşır. $Fm\bar{3}m$ fəza qrupu kifayət qədər yüksək simmetriyaya malik olur. Bu fəza halkogenid yarımkəçiricilərdə yüksək temperaturlarda müşahidə edilir. $AgCuS_{0.5}Se_{0.5}$ birləşməsi də bu simmetriyada kristallaşır. Kubun düyünlərində ikivalentli S və ya Se atomları $x = 0, y = 0, z = 0$ koordinatlarında qərarlaşırlar. Birvalentli Ag və ya Cu atomları isə kristal qəfəsin (kubun) həcmi boyunca paylanırlar. Onların koordinatları $x = 0.25, y = 0.25, z = 0.25$ və ya $x = 0.3807, y = 0.3807, z = 0.3807$ olurlar. $AgCuS_{0.5}Se_{0.5}$ birləşməsinin kristal quruluşu şəkil 4-də verilmişdir.



Şəkil 4. $AgCuS_{0.5}Se_{0.5}$ birləşməsinin kristal quruluşu (773 K temperaturda).

Şəkil 4-dən görünür ki, kristal quruluşda Ag və Cu atomları da

S və Se atomları kimi növbələşirlər. S(Se) atomları Ag(Cu) atomları ilə müxtəlif kovalent rabitələr əmələ gətirirlər. Yaxın atomlarla bu rabitələr əmələ gələrkən atomlararası məsafələrin uzunluqları $d_{S(Se)-Ag(Cu)} = 2.5524 \text{ \AA}$, nisbətən uzaq atomlarla bu rabitələr əmələ gələrkən isə atomlararası məsafələrin uzunluqları $d_{S(Se)-Ag(Cu)} = 3.9343 \text{ \AA}$ olurlar. Ag və Cu atomları isə öz aralarında daha kiçik rabitələr əmələ gətirirlər. Bu rabitələrin uzunluqları hətta $d_{Ag(Cu)-Ag(Cu)} = 1.3876 \text{ \AA}$ -a qədər ola bilirlər. Kubun düyünlərində və üzlərində dayanmış halkogen atomları ilə kovalent rabitə əmələ gətirən metal atomları yüksək simmetriyalı dayanıqlı sistem əmələ gətirirlər. 973 K temperatürə qədər bu kristal quruluş saxlanılır.

Göründüyü kimi, AgCuS kristallarında S atomları qismən Se atomları ilə əvəz edilərkən kristal quruluşda əsaslı dəyişikliklər yaranır. Normal şəraitdə və otaq temperaturunda dayanıqlı sistem almaq mümkün olmur. İki müxtəlif simmetriyaya malik olan fazalardan ibarət sistem alınır ki, bu fazaların da simmetriyası kifayət qədər aşağı olur. $AgCuS_{0.5}Se_{0.5}$ birləşməsində yalnız yüksək temperaturlarda birfazlı sistem alınır ki, bu da AgCuS kristallarına uyğun olaraq baş verir. Göründüyü kimi ikivalentli halda olan Se və S halkogenlərinin ion radiusları arasındakı fərq, yalnız qəfəs parametrlərinin qiymətlərində deyil, həm də kristal quruluşun simmetriyasında fərqlər yaradır. Lakin, yüksək temperaturun təsiri ilə bu fərq aradan qaldırılır və kifayət qədər yüksək simmetriyaya malik olan dayanıqlı termodinamik sistem formalaşır.

$AgCuS_{0.5}Se_{0.5}$ tərkibinin müxtəlif fazaları üçün qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları alınmış, yüksək temperaturda oblastında qəfəs parametrlərinin dəyişmə mexanizmi müəyyən edilmişdir. Hər bir faza üçün kristalın sıxlığı təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun təsiri ilə atomlararası məsafələrin artması hesabına kristal qəfəsin həcmi artır və ona görə də sıxlığın qiymətində azalma baş verir. Bu mexanizmə uyğun olaraq fazalar üçün istilikdən genişlənmə əmsallarının qiymətləri də hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, ortorombik və monoklin fazalarda müxtəlif müstəvilər üzrə istilikdən genişlənmə əmsallarının qiymətləri də müxtəlif olur.

Anion-anion əvəzləmələrinin üçqat halkogenidlərə təsirinin daha geniş şəkildə öyrənilməsi məqsədi ilə $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ tərkibi sintez edilmiş, yüksək temperaturlar oblastında quruluş faza keçidləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu tərkib AgCuS və $\text{AgCuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ tərkiblərinə nəzərən daha mürəkkəb xarakterə malik olur. Otaq temperaturunda aparılmış rentgen difraksiyası spektrlərinin analiz edilməsi nəticəsində məlum olmuşdur ki, $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ tərkibi üç fazalı halda kristallaşır. Bu fazalardan birincisi P6/nmm fəza qruplu ortorombik simmetriyaya malik Cu_2Te birləşməsinə, ikincisi P4/nmm fəza qruplu ortorombik simmetriyaya malik AgCuSe birləşməsinə, üçüncüsü isə Fd-3m fəza qruplu yüksək simmetriyalı kubik simmetriyaya malik $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşməsinə uyğun gəlir. Yüksək temperaturun təsiri ilə bu tərkibin kristal quruluşu bir fazalı kubik simmetriyada kristallaşır və 570 K temperaturda quruluş faza keçidi baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperaturlarda alınmış faza $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşməsinə aid olan Fd-3m simmetriya qruplu kubik sinqoniyada kristallaşır. $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ tərkibi üçün də müxtəlif fazalarda qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları alınmış, yüksək temperaturlar oblastında qəfəs parametrlərinin dəyişmə mexanizmi müəyyən edilmişdir. Bu mexanizmə uyğun olaraq fazalar üçün xətti genişlənmə əmsallarının qiymətləri də hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, ortorombik və monoklin fazalarda müxtəlif istiqamətlərdə xətti genişlənmə əmsallarının qiymətləri də müxtəlif olur. Belə ki, istilikdən genişlənmənin ən böyük qiyməti ($70.268 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) Cu_2Te birləşməsi üçün [010] müstəvisi üzrə baş vermişdir ki, bu da qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqlarında b parametrinə uyğun gəlir. Həmçinin həcmi genişlənmə əmsalının da ən böyük qiymətinə ($111.951 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) Cu_2Te birləşməsinə uyğun gəlir ki, bu genişlənmənin də əsas payı b parametrinin üzərinə düşür.

AgCuS , $\text{AgCuS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ və $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ tərkiblərinin quruluş tədqiqatlarından məlum olmuşdur ki, anion-anion əvəzləmələri zamanı müxtəlif ion radiuslarına malik olan element atomları eyni koordinatı tuta bilmirlər. Ona görə də S atomlarının qismən Se atomları ilə əvəz edilməsi zamanı iki fazalı, tamamilə Se və Te atomları ilə əvəz

edilməsi zamanı isə üç fazalı tərkib alınmışdır. Bu fərqliliklər kükürd, selen və tellur atomlarının ion radiuslarının arasındakı fərq ilə izah edilmişdir.

Təcrübi nəticələrin analizi göstərmişdir ki, yüksək temperaturun təsiri ilə bu tərkiblərin hər birində yüksək simmetriyaya malik olan kubik faza formalaşmışdır. Fəslin sonunda rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış tədqiqatların nəticələri yekunlaşdırılmış və alınmış məlumatlar təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, hər bir tədqiqat obyektini üçün kristalloqrafik parametrlərin qiymətləri və faza keçidi temperaturlarının qiymətləri müəyyən edilmişdir.

Bəşinci fəsildə $Ag_{2-x}Cu_xS(Se)$ birləşmələrinin kristal quruluşuna və faza keçidlərinə kation-kation əvəzləmələrinin təsiri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı gümüş və mis atomlarının fərqli konsentrasiyalarında sintez edilmiş müxtəlif birləşmələr götürülmüşdür. $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ birləşməsinin quruluş tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu $I4/mmc$ fəza qruplu tetraqonal simmetriyaya malik olur. Yüksək temperaturun təsiri ilə bu birləşmədə 420 K temperaturda tetraqonal – kubik faza keçidi baş verir və $Im-3m$ fəza qruplu kubik simmetriyalı kristal quruluş formalaşır. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun qiyməti artdıqca 870 K temperaturda yenidən quruluş faza keçidi baş verir və $Fm-3m$ fəza qruplu kubik simmetriyalı kristal quruluş formalaşır.

Təcrübi parametrlərə nəzərən $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ birləşməsinin müxtəlif fazaları üçün sıxlıqları hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, $I4/mcm$ fəza qruplu tetraqonal simmetriyadan $Im-3m$ fəza qruplu kubik fazaya keçid zamanı kristalın sıxlığı azalır. Bu da, temperaturun təsiri ilə kristalda genişlənmənin baş verməsi ilə izah edilir. $Fm-3m$ fəza qruplu kubik fazaya keçid zamanı isə kristalın sıxlığı artır ki, bu da, kristal quruluşun simmetriyasının artması zamanı baş vermişdir.

Ag və Cu atomlarının fərqli konsentrasiyasında sintez edilmiş $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ birləşməsinin quruluş tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu bir qədər mürəkkəb

xarakter daşıyır. Otaq temperaturunda alınmış difraktoqrammaların analiz edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu tərkib iki fazalı halda kristallaşır. Birinci faza $P2_1/c$ fəza qruplu monoklin simmetriyaya, ikinci faza isə $P2_1/n$ fəza qruplu monoklin simmetriyaya malik olur. Yüksək temperaturlarda alınmış difraktoqrammaların analizi göstərmişdir ki, $T < 400$ K temperatur intervalında bu fazaların hər biri müşahidə edilir. Daha yüksək temperaturlarda isə monoklin-monoklin quruluş faza keçidi baş verir və $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ birləşməsində $Fm-3m$ fəza qruplu kubik simmetriyalı kristal quruluş formalaşır.

$Ag_{2-x}Cu_xS$ sistemində Cu atomlarının daha yüksək konsentrasiyasında alınmış tərkiblərdə baş verən faza keçidlərini tədqiq etmək üçün $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ birləşməsi sintez edilmiş, kristal quruluşu və quruluş faza keçidləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu birləşmənin kristal quruluşu $Cmcm$ fəza qruplu ortorombik simmetriyaya malik olur. Lakin, 370 K temperaturda rentgenoqrammalarda ciddi dəyişikliklər müşahidə edilir. Bu da, kristal quruluşun simmetriyasının artaraq ortorombik – heksaqonal quruluş faza keçidinin baş verməsi ilə izah edilir. Spektrlərin analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, yeni alınmış heksaqonal faza $P6_3/mmc$ fəza qrupuna uyğun gəlir. Daha yüksək temperaturlarda isə daha bir quruluş faza keçidi müşahidə edilmişdir. Difraktoqrammaların analiz edilməsi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 460 K temperaturda heksaqonal – kubik faza keçidi baş verir və $Fm-3m$ fəza qruplu kubik faza formalaşır.

Quruluş tədqiqatlarından alınmış nəticələrdən məlum olmuşdur ki, $Ag_{2-x}Cu_xS$ sisteminə daxil olan: $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$, $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ və $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ birləşmələrinin hər birində yüksək temperaturun təsiri ilə $Fm-3m$ quruluşu formalaşır ki, bu da $AgCuS$ birləşməsinə uyğun gələn ideal kristal quruluşdur. Rentgenoquruluş tədqiqatlarının $Ag_{2-x}Cu_xS$ birləşmələri üçün alınmış nəticələrindən göründüyü kimi otaq temperaturunda ion radiuslarının arasındakı fərq nəticəsində yaranmış defektlər yüksək temperaturlar oblastında istilik enerjisi nəticəsində aradan qaldırılır və buna görə də ideal quruluş fazasına keçid baş verir. $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ birləşməsində yüksək temperaturlar oblastında müşahidə

edilmiş fazaların kristalloqrafik paraçetrləri: simmetriyası, fəza qrupu, qəfəs parametrləri və sıxlığı cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Yüksək temperaturlar oblastında $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri.

T, K	M odifikasiya	Qəfəs parametrləri			Z	$\rho, q/sm^3$
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$		
293	Tetraqonal, I4/mcm	8.673	11.576	870.8	16	6.981
385	Tetraqonal, I4/mcm	8.667	11.778	884.7	16	6.951
425	Kubik, Im-3m	4.833	-	112.9	2	6.704
573	Kubik, Im-3m	4.876	-	115.8	2	6.520
673	Kubik, Fm-3m	5.951	-	210.7	4	7.179
873	Kubik, Fm-3m	5.982	-	214.1	4	7.068

$Ag_{2-x}Cu_xS$ sistemi üçün aparılmış quruluş tədqiqatları $Ag_{2-x}Cu_xSe$ sistemi üçün də aparılmışdır. Cu atomlarına nəzərən Ag atomlarının konsentrasiyasının yüksək olması şərti ilə $Ag_{1.5}Cu_{0.5}Se$ birləşməsi sintez edilmişdir. Rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, otaq temperaturunda $1 \leq d_{hkl} \leq 3.5$ intervalında 36 maksimum müşahidə edilir. Bu maksimumların interpretasiyası zamanı alınmışdır ki, $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ birləşməsinin kristal quruluşu bir fazadan ibarət formalaşa bilmir. $Ag_2Se - AgCuSe$ bərk məhlulu alınır və iki fazalı sistem yaranır. Bu fazalardan biri Ag_2Se birləşməsinə uyğun gəlir və rentgenoqrammada müşahidə edilmiş difraksiya maksimumlarından 13-ü bu fazaya aiddir. Bu fazanın kristal quruluşu ortorombik simmetriyalı $P2_12_12_1$ (19) fəza qrupuna uyğun gəlir. İkinci faza isə $AgCuSe$ birləşməsinə uyğun gəlir və rentgenoqrammada müşahidə edilmiş difraksiya maksimumlarından 23-ü bu fazaya aiddir. Bu fazanın kristal quruluşu ortorombik simmetriyalı $P4/nmm$ (129) fəza qrupuna uyğun gəlir. Atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrinə nəzərən elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri müəyyən edilmişdir. Ag_2Se fazası üçün: $a = 4.333 \text{ Å}$, $b = 7.062 \text{ Å}$ və $c = 7.764 \text{ Å}$, $AgCuSe$ fazası üçün: $a = 4.105 \text{ Å}$, $b = 20.350 \text{ Å}$ və $c = 6.310 \text{ Å}$ təyin edilmişdir.

373 K temperaturda alınmış difraksiya mənzərəsi də otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinə oxşar olaraq alınmışdır. Otaq temperaturunda müşahidə edilmiş bütün reflekslər müşahidə edilmişdir. 423 və 473 K temperaturlarda alınmış difraksiya mənzərələrində otaq temperaturuna nəzərən az sayda reflekslər müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu spektrlər də Ag_2Se və AgCuSe kristallarından ibarət iki fazalı quruluşa uyğun gəlir. 523 və 573 K temperaturlarda alınmış spektrlərdə isə 4 refleks müşahidə edilmişdir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, yeni faza bir fazalı kristal quruluşa uyğundur. Bu reflekslər Fm-3m (225) fəza qruplu kubik simmetriyalı kristal quruluşa uyğun gəlir. Atom müstəviləri arasındakı məsafələrə görə elementar özəyin parametrləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 523 K temperaturda $a = b = c = 6.107 \text{ \AA}$ qiymətlərinə malik olur. $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ tərkibinin yüksək temperaturlar oblastında müxtəlif modifikasiyaları, bu modifikasiyalar üçün kristalloqrafik parametrlər cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3. Yüksək temperaturlar oblastında $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri.

T, K	Modifikasiya	Qəfəs parametrləri			Z	Fəza qrupu	V, Å^3	ρ , q/sm^3
		a	b	c				
293	Ag_2Se -ortorombik	4.333	7.062	7.764	4	P212121	237.576	8.237
	AgCuSe -ortorombik	4.105	20.350	6.310	10	P4/nmm	527.117	7.885
373	Ag_2Se -ortorombik	4.340	7.084	7.787	4	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	239.408	8.175
	AgCuSe -ortorombik	4.110	20.481	6.307	10	P4/nmm	530.904	7.829
423	Ag_2Se -ortorombik	4.354	7.068	7.869	4	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	242.161	8.119
	AgCuSe -ortorombik	4.085	20.797	6.317	10	P4/nmm	536.665	7.744
473	Ag_2Se -ortorombik	4.364	7.078	7.900	4	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	244.013	8.019
	AgCuSe -ortorombik	4.090	20.793	6.330	10	P4/nmm	538.325	7.721
523	$\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ -kubik	6.107	-	-	4	Fm-3m	227.753	7.950
573	$\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ -kubik	6.118	-	-	4	Fm-3m	228.936	7.900

Cədvəldə verilmiş qiymətlərdən göründüyü kimi, otaq temperaturunda $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ tərkibi bir fazalı kristal quruluş kimi formalaşa bilmir. Ag_2Se – AgCuSe bərk məhlulu yaranır. Bərk

məhlulun tərkibində Ag_2Se və AgCuSe birləşmələri öz quruluş xüsusiyyətlərini saxlayırlar. Buradan görünür ki, Ag və Cu atomlarının ion radiuslarındakı fərq sintez zamanı bir fazalı sistemin formalaşmasına imkan vermir. Ona görə də tərkibdə bir fazalı kristal quruluş yaranmır və iki fazalı bərk məhlul formalaşır.

523 K temperaturda $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ tərkibi bir fazalı kristal quruluş əmələ gətirir və bu kristal quruluş kifayət qədər yüksək simmetriyaya malik olur və kubik kristal quruluşa uyğun gəlir. Ag atomlarının bəziləri Cu atomları ilə eyni mövqedə dayanırlar. Se halkogen atomları isə Ag və Cu metal atomları ilə birləşərək kovalent rabitələr əmələ gətirirlər. Bu kovalent rabitələr kubik kristal quruluşu yüksək simmetriyada formalaşdırırlar. Yüksək simmetriyaya malik bu kristal quruluş aşağı temperaturalarda formalaşa bilmir.

Yüksək temperaturun $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ birləşməsinin kristal quruluşuna təsirini təsvir etmək məqsədilə müxtəlif fazalar üçün elementar özəyin (qəfəsin) parametrlərinin və sıxlığın temperatur asılılıqları alınmışdır. Asılılıqlardan alınmışdır ki, $T \approx 400$ K temperaturda qəfəs parametrlərinin dəyişmə mexanizmində anomaliya baş vermişdir. Bu hadisə əsasən kristal quruluşdakı defektlər ilə əlaqədardır. İstilik enerjisi hesabına defektlərin bərpasından sonra kristal qəfəsə verilən enerjinin hamısı genişlənməyə və sistemdə Vigner potensialının toplanmasına sərf olunur. Cu atomlarının Ag atomları ilə qismən əvəzlənməsi zamanı homogenliyin pozulması hesabına belə defektlərin yaranması mümkündür. Lakin, defektlərin bərpasından sonra sistem eyni mexanizm ilə dəyişir.

$\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ sistemə daxil olan birləşmələrdə baş verən quruluş faza keçidlərini daha geniş şəkildə öyrənmək məqsədi ilə $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ birləşməsi sintez edilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ birləşməsinin quruluş xüsusiyyətləri də $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ birləşməsinin quruluş xüsusiyyətlərinə oxşar olur. Bu tərkibdə də otaq temperaturunda iki fazalı sistem müşahidə edilmişdir. Əsas fərq ondan ibarətdir ki, $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ tərkibində Cu atomlarının konsentrasiyası Ag atomlarının konsentrasiyasına nəzərən üstünlük təşkil etdiyinə görə, Ag_2Se fazası Cu_2Se fazası ilə əvəz edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu tərkibin kristal quruluşu otaq

temperaturunda Cu_2Se birləşməsinə uyğun gələn $P222_1$ fəza qruplu ortorombik simmetriyadan və AgCuSe birləşməsinə uyğun gələn $P4/nmm$ fəza qruplu ortorombik simmetriyadan ibarət iki fazalı olur. Yüksək temperaturlarda alınmış rentgenoqrammaların analizindən məlum olmuşdur ki, 570 K temperaturda ortorombik – kubik faza keçidi baş verir və Fm-3m fəza qruplu kubik faza formalaşır.

$\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}$ və $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ sistemləri üçün yüksək temperaturlarda aparılmış quruluş tədqiqatlarından alınmış nəticələr göstərir ki, yüksək temperaturlarda bu birləşmələrdə də mis və gümüş halkogenidlərinə məxsus olan Fm-3m fəza qruplu ideal kubik kristal quruluş formalaşır. Müxtəlif tərkiblərə malik olan sistemlərdə mövcud olan bu uyğunluqlar birvalentli halda gümüş və mis atomlarının ion radiusları arasındakı fərqin: $\Delta R_{\text{Ag}^{1+} - \text{Cu}^{1+}} = 0.15 \text{ \AA}$ və ikivalentli halda kükürd və selen atomlarının ion radiuslarındakı fərqin: $\Delta R_{\text{Se}^{2-} - \text{S}^{2-}} = 0.12 \text{ \AA}$ kiçik olması ilə əlaqədardır. AgCuSe və AgCuS əsasında alınmış sistemlərin quruluş tədqiqatlarından görünür ki, bu sistemlər aşağı temperaturlarda müxtəlif kristal quruluşlara malik olsalar da, yüksək temperaturlar oblastında ideal və dayanıqlı kristal quruluşa malik olurlar. Gümüş və mis atomlarının konsentrasiyaları yaxın olduqca kubik fazaya keçid daha tez baş verir. Alınmış bütün fazalar üçün qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları qurulmuş, bu asılılıqlara nəzərən müstəvilər üzrə (xətti) və həcmi istilikdən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.

Fəslin sonunda $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}$ və $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ sistemləri üçün müəyyən edilmiş tədqiqat nəticələri yekunlaşdırılmış və quruluş tədqiqatları zamanı alınmış əsas məlumatlar təqdim edilmişdir. Hər bir sistem üçün kristalloqrafik parametrlər və faza keçidi temperaturlarının qiymətləri göstərilmişdir.

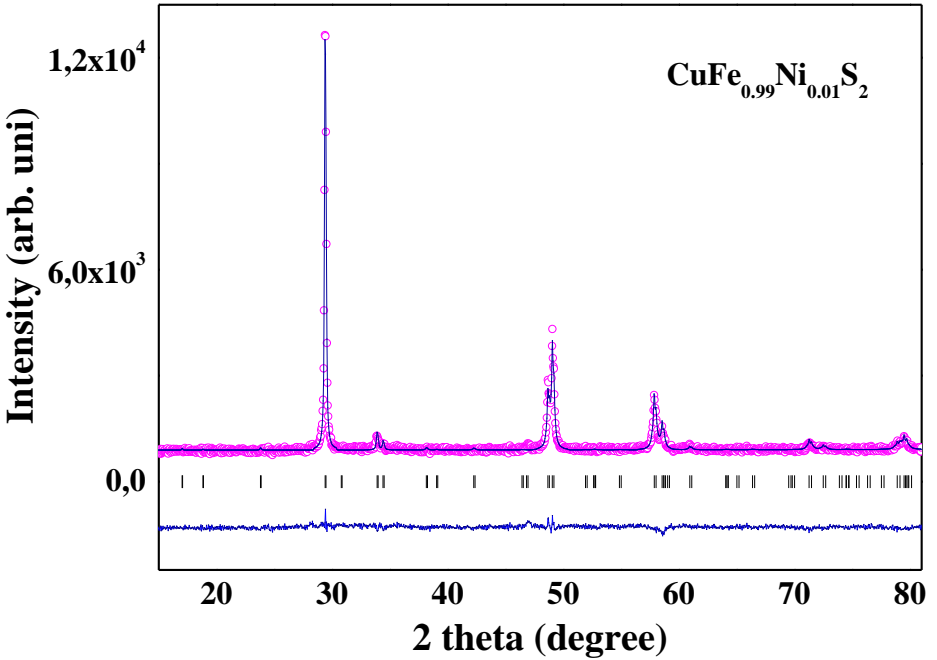
Altıncı fəsildə halkogenidlərdə maqnit xassələrə malik element atomları ilə kation-kation əvəzləmələrinin öyrənilməsi məqsədi ilə Fe atomları ilə əvəzləmələrin aparıldığı halkogenid yarımkeçiricilərin quruluş xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Rentgen difraksiyası metodu ilə halkopirit (CuFeS_2) kristalının quruluşu tədqiq edilmişdir. Rentgen difraksiyası metodu ilə alınmış difraksiya spektrləri Ritveld metodu ilə analiz edilmişdir. Ritveld metodu haqqında məlumatlar verilmiş, bu

metodun üstünlükləri göstərilmişdir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda CuFeS_2 birləşməsinin kristal quruluşu I-42d fəza qrupuna malik tetraqonal simmetriyaya uyğun gəlir.

“Fullprof” proqramından istifadə edərək CuFeS_2 kristallarında atomların koordinatları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tetraqonal kristal quruluşda Cu atomları qəfəsin düyünlərində yerləşirlər. S – halkogen atomları isə qəfəsin həcmi boyunca yerləşmiş Fe atomlarının ətrafında FeS_4 tetraedrləri əmələ gətirirlər. Fe atomlarının 1% Ni atomları ilə qismən əvəzləmələri zamanı da quruluşda dəyişikliklər müşahidə edilməmiş, bu hadisə ikivalentli halda dəmir və nikel elementlərinin ion radiuslarının yaxın olması ilə izah edilmişdir.

$\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ birləşməsinin rentgen difraksiyası spektrlərinin analizi də Ritveld metodu ilə aparılmışdır. Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ birləşməsinin kristal quruluşu da CuFeS_2 birləşməsinin kristal quruluşunda olduğu kimi bir fazadan ibarətdir və bu faza I-42d fəza qruplu tetraqonal sinqoniyalı kristal quruluşa aid olur (Şəkil 5).

Şəkil 5-dən görüldüyü kimi, otaq temperaturunda $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ intervalında verilmiş spektr Fullprof proqramında analiz edilmişdir. Elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = b = 5.2904(5) \text{ \AA}$ və $c = 10.4266(1) \text{ \AA}$ təyin edilmişdir. Bu qiymətlərdən görünür ki, $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ birləşməsinin qəfəs parametrləri də CuFeS_2 birləşməsinin qəfəs parametrlərinin qiymətlərinə tamamilə uyğun gəlir. Ritveld metodundan istifadə etməklə $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ birləşməsinin elementar özəyində mis, dəmir və kükürd atomlarının koordinatları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qəfəs parametrlərinin qiymətlərində olduğu kimi, atom koordinatlarının qiymətlərində də uyğunluq vardır. CuFeS_2 və $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ birləşmələrinin rentgenoqrammalarını müqayisə etsək görərik ki, həqiqətən də bu birləşmələrin rentgen difraksiyası spektrlərində əsaslı dəyişikliklər müşahidə edilməmişdir.

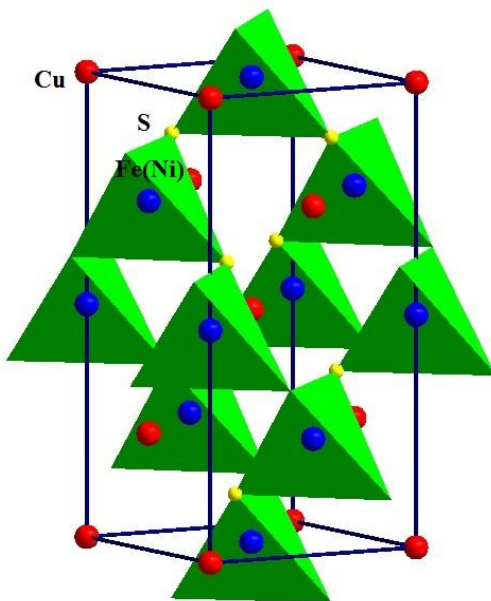


Şəkil 5. Otaq temperaturunda $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ birləşməsinin rentgen difraksiya mənzərəsi.

Bu birləşmələrinin kristalloqrafik parametrlərinin müqayisəsi göstərmişdir ki, Fe atomlarının 1% Ni atomları ilə əvəz edilməsi zamanı kristal quruluşda heç bir dəyişiklik müşahidə edilmir. Qeyri-üzvi kimya kursundan məlumdur ki, kristal quruluşu təşkil edən elementlərin qismən əvəzləmələri zamanı müəyyən şərtlərə əməl olunması vacibdir. Bunlardan əsası odur ki, əvəzləmələr oxşar fiziki-kimyəvi xassələrə malik olmalıdırlar. Eyni valentlik göstərməli və yaxın ion radiusuna malik olmalıdırlar. Əks halda əlavə edilmiş atomlar kristal quruluşda əvəz edilmiş atomların mövqeyini tuta bilməyəcəkdirlər. Əgər diqqətlə baxsaq görərik ki, üçvalentli halda dəmir və nikel atomlarının ion radiusları eynidir: $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.623 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ni}^{3+}} = 0.623 \text{ \AA}$. Ritveld metodu ilə $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ və CuFeS_2 birləşmələrinin rentgen difraksiyası spektrlərinin analizi nəticəsində

alınmış kristalloqrafik parametrlərə əsasən “DIAMOND 3.2” proqramında bu birləşmələrin kristal quruluşları yaradılmışdır.

Şəkil 6-dan görüldüyü kimi kristal qəfəsin düyünlərində mis atomları dayanırlar. Dəmir və nikel atomları isə müəyyən müstəvilər üzrə kristal quruluşda növbələşirlər. Kükürd atomları isə dəmir və onları əvəzləmiş nikel atomları ətrafında $Fe(Ni)S_4$ tetraedrləri əmələ gətirirlər. Metal – halkogen kovalent rabitəsi əsasında yaranmış bu poliedrlər həm kristal quruluşun formalaşmasında, həm də müxtəlif fiziki xassələrin yaranmasında mühüm rol oynayırlar.



Şəkil 5. Otaq temperaturunda $CuFe_{0.99}Ni_{0.01}S_2$ və $CuFeS_2$ birləşmələrinin kristal quruluşu.

$CuFeS_2$ halkopirit birləşməsinin və bu birləşmədə Fe atomlarının qismən Ni atomları ilə əvəz edilməsi nəticəsində alınmış $CuFe_{0.99}Ni_{0.01}S_2$ birləşməsinin kristal quruluşunun tədqiqi göstərmişdir ki, bu birləşmələr tetraqonal simmetriyaya malik kiçik konsentrasiyalarda kation-kation əvəzləmələri zamanı bu birləşmələrin kristal quruluşlarına əsaslı şəkildə təsir göstərə bilmir. Bu tərkiblərə halkogen atomlarının anion-anion

əvəzləmələrinin təsirini və kristal quruluşda yaranan dəyişiklikləri tədqiq etmək məqsədilə CuFeS_2 birləşməsi sintez edilmiş, onun kristal quruluşu və yüksək temperaturlar oblastında quruluş faza keçidləri tədqiq edilmişdir. Bu tərkiblərin quruluş xüsusiyyətlərini daha dərindən öyrənmək məqsədi ilə CuFeSe_2 birləşməsinin də kristal quruluşu tədqiq edilmişdir.

CuFeSe_2 birləşməsi standart metodla bərk fazalı sistem şəklində vakuum şəraitində kvars ampulada yüksək temperaturlar sobasında sintez edilmişdir. Sintez edilmiş polikristal maddə quruluş tədqiqatları üçün hazırlanmışdır. CuFeSe_2 halkopirit birləşməsinin kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Otaq temperaturunda və 673 K-ə qədər yüksək temperaturlar oblastında quruluş tədqiqatları rentgen difraksiyası metodu ilə yerinə yetirilmişdir. Tədqiqatlar zamanı 40 kV, 40 mA, $\text{Cu K}\alpha$ şüalanma, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ parametrləri D8 Advance (Bruker) rentgen difraktometrindən istifadə edilmişdir. Təcrübələr üçün istifadə olunan obyekt həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınmışdır. Ovuntu halına salınmış CuFeSe_2 birləşməsinin rentgenoqramması alınmışdır. Difraksiya mənzərəsi $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ bucaq intervalında alınmışdır. Otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası mənzərəsinin analiz edilməsi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, CuFeSe_2 birləşməsinin kristal quruluşu bir fazadan ibarətdir və bu faza I-42c fəza qruplu tetraqonal sinqoniyalı kristal quruluşa uyğun gəlir. Elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = b = 5.5210 \text{ \AA}$, $c = 11.0420 \text{ \AA}$, $V = 336.576 \text{ \AA}^3$ və $\rho = 5.4708 \text{ q/sm}^3$ təyin edilmişdir. Otaq temperaturunda rentgen difraksiyası mənzərəsində 11 refleks müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu reflekslər: (002), (112), (200), (104), (204), (214), (312), (400), (324), (316) və (218) atom müstəvilərinə uyğun gəlirlər. Otaq temperaturunda alınmış reflekslər yüksək temperaturlar oblastında da müşahidə edilmiş və quruluş faza keçidi müşahidə edilməmişdir. CuFeSe_2 birləşməsi üçün alınmış kristalloqrafik parametrləri CuFeS_2 birləşməsi üçün alınmış parametrlər ilə müqayisə etsək görürük ki, bu birləşmələrin quruluş parametrləri çox uyğundur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, halkopiritin kristal quruluşu aşağı simmetriyaya malik olsa da anion-anion və kation-kation əvəzləmələri onun kristal quruluşuna çox da

təsir göstərmir və kifayət qədər dayanıqlı kristal quruluşa malik olur.

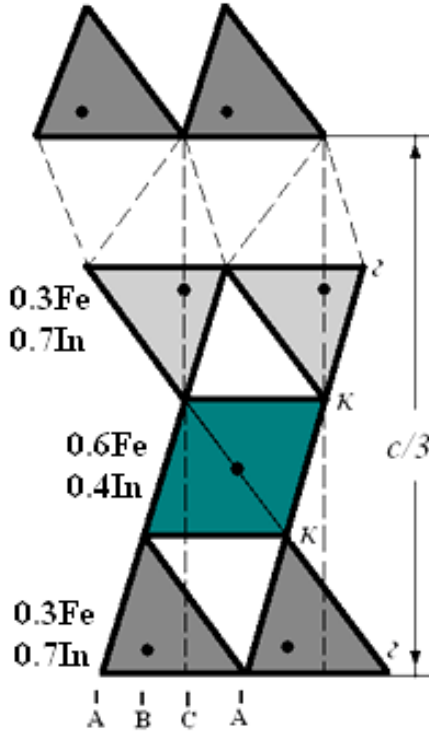
CuFeSe₂ birləşməsi üçün istilikdən genişlənmə əmsallarının qiymətləri hesablanmışdır. Müxtəlif müstəvilər və həcm üzrə alınmış əmsalların qiymətlərindən görünür ki, (100) müstəvisi üzrə baş verən α_a və (010) müstəvisi üzrə baş verən α_b əmsalları demək olar ki, eyni mexanizmlə dəyişirlər. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə daha çox genişlənmə baş vermişdir. Lakin (001) müstəvisi üzrə baş verən α_c əmsalında 573 K temperatura qədər anomaliya baş vermişdir. Temperaturun qiyməti yüksəlsə də istilikdən genişlənmə daha aşağı sürətlə baş vermişdir. Daha yüksək temperaturlarda isə mexanizm normal qaydada davam etmiş və bir daha anomaliya müşahidə edilmişdir. Bu proses həcmi genişlənmə əmsalının qiymətlərində də müşahidə edilmişdir.

AgCuS birləşməsində Cu atomlarının qismən Fe atomları ilə əvəz edilməsi ilə AgCu_{1-x}Fe_xS birləşmələri sintez edilmişdir. Yüksək temperaturlar oblastında aparılmış tədqiqatlardan müəyyən edilmişdir ki, AgCuS kristallarında heksaqonal – kubik quruluş faza keçidi baş verir. Fe atomlarının $x = 0.01$ konsentrasiyası ilə sintez edilmiş AgCu_{0.99}Fe_{0.01}S birləşməsinin yüksək temperaturlar oblastında aparılmış termik analizi göstərmişdir ki, bu birləşmənin quruluş xüsusiyyətləri də AgCuS birləşməsinin quruluş xüsusiyyətlərinə oxşardır. Lakin, Fe atomlarının daha yüksək konsentrasiyasında sintez edilmiş AgCu_{0.97}Fe_{0.03}S birləşməsində isə anomaliya müşahidə edilmişdir. Bu proses onunla izah edilmişdir ki, daha yüksək konsentrasiyalarda Fe ionları Cu ionlarını əvəz edə bilmir.

Mis və gümüş tərkibli halkogenidlərin quruluş xassələrinin digər halkogenidlərin quruluş xassələri ilə müqayisəsinin aparılması məqsədi ilə Fe_{1.2}In_{1.87}Se₄ halkogenid yarımqeçirici birləşməsinin kristal quruluşu da tədqiq edilmişdir. In₂Se₃ birləşməsində In atomlarının qismən Fe atomları ilə əvəz edilməsi nəticəsində alınmış Fe_{1.2}In_{1.87}Se₄ birləşməsinin kristal quruluşunun rentgenoqrafik tədqiqatları aparılmışdır.

Quruluş tədqiqatlarından alınmış nəticələrin müzakirəsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu yüksək simmetriyalı R-3m fəza qruplu triqonal sinqoniyaya uyğun gəlir.

Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kristal quruluşda Fe və In metal atomları eyni kristalloqrafik mövqedə dayanırlar. Se halakogen atomları isə metal atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirərək onların ətrafında poliedrlər – $\text{In}(\text{Fe})\text{Se}_4$ tetraedrləri yaradırlar. Müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif kristalloqrafik mövqələrdə dayanan dəmir və indium metal atomlarının konsentrasiyası da müxtəlif olur. Şəkil 7-da $\vec{c}\vec{a}$ müstəviləri üzrə verilmiş quruluş modeli verilmişdir.



Şəkil 7. $\text{Fe}_{1.2}\text{In}_{1.87}\text{Se}_4$ halkogenid yarımkəçirici birləşməsinin $\vec{c}\vec{a}$ müstəviləri üzrə quruluş modeli.

Quruluş modelindən görünür ki, müxtəlif kristalloqrafik mövqələrdə dayanan Fe və In metal atomları, ətrafında dayanan Se halkogen atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirərək müxtəlif poliedrlər

formalaşdırırlar. Fe atomlarının daxil olduqları halkogenidlərin kristal quruluşlarının müqayisəli şəkildə təhlil edilərək öyrənilməsi məqsədi ilə $Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$ birləşməsinin kristal quruluşu da tədqiq edilmişdir. Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatlarından alınmışdır ki, $Ga_{0.83}In_{0.83}Fe_{0.34}S_3$ birləşməsinin kristal quruluşu $P3m1$ fəza qrupuna malik olan triqonal simmetriyaya uyğun gəlir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmədə bəzi kristalloqrafik mövqələrdə yalnız In atomları, bəzilərdə növbəli şəkildə Ga və In atomları, bəzilərdə isə növbəli şəkildə Ga və Fe atomları dayanırlar.

Fe atomlarının daxil olduqları halkogenidlərin quruluş tədqiqatları göstərmişdir ki, bu birləşmələrin kristal quruluşları əsasən yüksək simmetriyaya malik olurlar. Mis və gümüş halkogenidlərinin kristal quruluşlarından alınan nəticələrdən məlumdur ki, Cu və ya Ag atomlarının kation-kation əvəzləmələri zamanı alınan tərkiblərdə ikifazlı və üç fazlı quruluşlar müşahidə edilir. Lakin, dəmir atomlarının daxil olduqları halkogenidlərdə isə bir fazlı quruluşlar mövcud olur.

Fəslin sonunda rentgenoqrafik quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələr yekunlaşdırılmışdır. Halkogenid yarımkəçiricilərdə maqnit xassələrə malik olan atomlarla kation-kation əvəzləmələri zamanı alınmış nəticələr mis və gümüş atomları ilə kation-kation əvəzləmələri zamanı alınmış quruluş nəticələri müqayisə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mis və gümüş tərkibli halkogenidlərlə yanaşı dəmir tərkibli halkogenidlər daha yüksək simmetriyaya malik quruluşda kristallaşırlar. Bunun əsas səbəbi, dəmir atomlarının maqnit xassələrə malik olmalarıdır. Belə ki, maqnit xassələrə malik olan elementlərdən əmələ gələn tərkiblərdə uzaq maqnit nizamlılığının yaranması baş verir. Ona görə də bu tərkiblərin kristal quruluşları bir fazlı sistemdə kristallaşırlar. Lakin mis və gümüş tərkibli halkogenidlərdə uzaq maqnit nizamlılığı olmadığına görə əlavə qüvvələr yaranmır. Mis və gümüş tərkibli halkogenidlərin quruluş xüsusiyyətlərinin dəmir tərkibli halkogenidlərin quruluş xüsusiyyətləri ilə müqayisəsinin aparılması, əslində bu tərkiblərin maqnit xassələrə

malik olan element atomlarının daxil olduqları tərkiblər ilə quruluş müqaisəsinin aparılması deməkdir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri hissəsində, mis və gümüş tərkibli halkogenidlərin kompleks şəkildə aparılmış quruluş tədqiqatlarından alınmış və ümumiləşdirilmiş əsas nəticələr 13 bənddə verilmişdir.

NƏTİCƏ

1. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ halkogenid yarımkəçirici birləşməsinin otaq temperaturunda kristal quruluşu P-6m2 (187) fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlir. Cu atomlarının ($x = 0.05$) Zn atomları ilə əvəzlənməsi zamanı iki fazalı, Cd atomları ilə əvəzləmə zamanı üçfazlı sistem alınmışdır. $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu: Pnma (62) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı və P3m1 (156) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyalı; $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşu isə: Pnma (62) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı, P6/mmm (191) fəza qruplu heksaqonal sinqoniyalı, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225) fəza qruplu kubik sinqoniyalı olub $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ birləşməsinin kristal quruluşuna uyğundur.

2. 750 K temperaturdan yüksək temperaturlarda $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ birləşmələrinin hər birində Fm-3m simmetriyalı kristal quruluş müşahidə edilmişdir. Müxtəlif fazalar üçün kristalloqrafik parametrlər təyin edilmiş və qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqları alınmışdır. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ tərkibləri üçün istidən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.

3. $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ ikiqat birləşməsində Cu atomlarının qismən Cd atomları ilə əvəz edilməsi ilə $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ tərkibi sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu tərkibin kristal quruluşu iki fazadan: P3m1 fəza qruplu triqonal və Pnma fəza qruplu ortorombik kristal quruluşdan ibarətdir. Hər bir faza üçün kristalloqrafik parametrlərin qiymətləri müəyyən edilmişdir. 673 K temperaturda yeni heksaqonal faza formalaşmış və üçfazlı sistem yaranmışdır. 773 K temperaturda isə ortorombik və kubik fazalardan ibarət sistem

müşahidə edilmişdir. 873 K temperaturda iki fazalı sistemdən bir fazalı sistemə quruluş faza keçidi baş vermiş və Fm-3m fəza qruplu bir fazalı kubuk faza yaranmışdır.

4. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda AgCuS birləşməsinin kristal quruluşu Cmc m fəza qruplu ortorombik simmetriyaya uyğun gəlir. Yüksək temperaturun təsiri ilə $T \approx 400$ K-də ortorombik-heksaqonal, $T \approx 770$ K-də isə heksaqonal-kubik faza keçidləri aşkar edilmişdir. Ortorombik, heksaqonal və kubik fazalar üçün kristalloqrafik parametrlər təyin edilmişdir.

5. AgCuS kriotallarında S atomlarının Se atomları ilə bərabər konsentrasiya ilə anion-anion əvəzləmələri ilə AgCuS_{0.5}Se_{0.5} tərkibi sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yeni alınmış tərkibin quruluşu Cu_{1.96}S və AgCuS birləşmələrindən ibarət iki fazadan ibarət olur. Yüksək temperaturun təsiri ilə AgCuS_{0.5}Se_{0.5} birləşməsində $T \approx 700$ K-də quruluş faza keçidi baş vermişdir. Yeni alınmış birfazalı sistemin kristal quruluşu yüksək simmetriyalı kubik quruluşa uyğun gəlmişdir. Müxtəlif fazaların quruluş xüsusiyyətləri öyrənilmiş, hər bir faza üçün kristalloqrafik parametrlərin qiymətləri təyin edilmişdir.

6. Yüksək temperaturlarda Ag_{1.55}Cu_{0.45}S birləşməsinin kristal quruluşu və quruluş faza keçidləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu birləşmənin kristal quruluşu I4/mcm (131) fəza qruplu tetraqonal uyğun gəlir. 400 K temperaturda tetraqonal-kubik faza keçidi baş vermişdir. Yeni fazanın kriotal quruluşunun Im-3m fəza qruplu kubik simmetriyaya uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir. 675 K temperaturda daha bir quruluş faza keçidi baş vermişdir. Yüksək temperaturlu yeni fazanın kristal quruluşu Fm-3m fəza qruplu kubik simmetriyaya aid olmuşdur.

7. Quruluş tədqiqatları nəticəsində aşkar edilmişdir ki, Ag_{1.2}Cu_{0.8}S tərkibinin kristal quruluşu iki müxtəlif monoklin fazadan ibarət olur. Göstərilmişdir ki, bu fazalardan biri Cu₂S birləşməsinə uyğun olaraq P2₁/c (14) fəza qruplu monoklin monoklin faza, digəri isə Ag₂S birləşməsinə uyğun olaraq P2₁/n (10) fəza qruplu monoklin fazaya uyğun gəlir. Yüksək temperaturlar oblastında Ag_{1.2}Cu_{0.8}S tərkibdə 420 K temperaturda quruluş faza keçidi baş vermiş və yüksək simmetriyalı

bir fazalı kristal quruluş formalaşmışdır. Yeni fazanın kristal quruluşu $Fm-3m$ (225) fəza qruplu kubik sinqoniyaya aid olmuşdur.

8. Yüksək temperaturlar oblastında $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ birləşməsində quruluş faza keçidləri tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu birləşmənin kristal quruluşu $Cmcm$ (63) fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı kristal quruluşa aid olur.

Temperaturun təsiri ilə kristal quruluşun simmetriyası yüksəlmişdir. 370 K temperaturda ortorombik-heksaqonal, 450 K temperaturda isə heksaqonal-kubik faza keçidləri müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, heksaqonal fazanın kristal quruluşu $P6_3/mmc$ (194) fəza qrupuna, kubik fazanın kristal quruluşu isə $Fm-3m$ (225) fəza qrupuna aid olur.

9. Ag atomlarının qismən Cu atomları ilə əvəz edilməsi ilə sintez edilmiş $Ag_{1.5}Cu_{0.5}Se$ tərkibinin quruluş tədqiqatları nəticəsində məlum olmuşdur ki, otaq temperaturunda bu tərkibin kristal quruluşu iki fazadan: Ag_2Se birləşməsinə uyğun gələn ortorombik simmetriyalı $P2_12_12_1$ fəza qruplu və $AgCuSe$ birləşməsinə uyğun gələn ortorombik simmetriyalı $P4/nmm$ fəza qruplu fazalardan ibarət olur. 500 K temperaturda ortorombik-kubik faza keçidi baş vermiş və bir fazalı yüksək simmetriyalı $Fm-3m$ fəza qruplu kristal quruluş alınmışdır. Hər bir faza üçün kristalloqrafik parametrlər təyin edilmişdir.

10. Kation-kation əvəzləmələri ilə sintez edilmiş $Ag_{0.4}Cu_{1.6}Se$ tərkibinin quruluş tədqiqatları göstərmişdir ki, otaq temperaturunda bu tərkibin kristal quruluşu iki fazadan: $P222_1$ fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı Cu_2Se və $P4/nmm$ fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı $AgCuSe$ fazalarından ibarət olur. Yüksək temperaturun təsiri ilə 500 K temperaturda ortorombik-kubik faza keçidi baş vermiş və bir fazalı yüksək simmetriyalı kristal quruluş alınmışdır. Yüksək temperaturalarda alınmış fazanın kristal quruluşu $Fm-3m$ fəza qruplu kubik simmetriyaya uyğun gəlmişdir.

11. $Cu_{1.80}Te$ ikiqat birləşməsində Cu atomlarının qismən Zn atomları ilə əvəz edilməsi ilə $Cu_{1.50}Zn_{0.30}Te$ tərkibi sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu tərkibin kristal quruluşu iki fazadan: $P3m1$ fəza qruplu triqonal və $Pnma$ fəza qruplu ortorombik kristal quruluşdan ibarətdir. Hər bir faza üçün kristalloqrafik

parametrlərin qiymətləri müəyyən edilmişdir. 773 K temperaturda Fm-3m fəza qruplu yeni kubik faza da formalaşmışdır. 973 K temperaturda üç fazalı sistemdən bir fazalı sistemə quruluş faza keçidi baş vermiş və Fm-3m fəza qruplu bir fazalı kubik faza yaranmışdır.

12. $300 \text{ K} \leq T \leq 673 \text{ K}$ temperatur intervalında CuFeSe₂ birləşməsinin kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu birləşmənin kristal quruluşu I-42c fəza qruplu tetraqonal sinqoniyalı kristal quruluşu uyğun gəlir. Elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = b = 5.5210 \text{ \AA}$, $c = 11.0420 \text{ \AA}$ təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, göstərilən temperatur intervalında bu birləşmədə quruluş faza keçidi baş vermir. Müxtəlif müstəvilər və həcm üzrə istilikdən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.

13. Ag, Cu əsaslı halkogenid sistemlərində fazaəmələgəlmə və quruluş faza çevrilmələrinin tədqiqi nəticəsində məlum olmuşdur ki, kation-kation əvəzləmələri zamanı bu tərkiblərdə 2 və 3 fazalı quruluşlar alınır. Yüksək temperaturlarda aparılmış quruluş tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu tərkiblərdə yüksək temperaturun təsiri ilə quruluş faza keçidi baş verir və Fm-3m fəza qruplu yüksək simmetriyalı kubik kristal quruluş formalaşır.

Dissertasiya mövzusu üzrə dərc olunmuş elmi işlər

1. Barbaran, J.H. The structure and magnetic properties of Fe_{1.2}In_{1.87}Se₄ single crystals, / J.H. Barbaran, G.G. Guseinov, Y.I. Aliyev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series, – 2009. 153(1), – p. 012040.
2. Asadov, Yu.G. Polymorphic transformation of Cu_{1.80}Te crystals / Yu.G. Asadov, Y.I. Aliyev, A.G. Babaev [et al.] // Inorganic Materials, – 2011. 47(4), – p. 356-360.
3. Amiraslanov, I.R. Structure and phase transitions of Cu₄Se_{1.5}Te_{0.5} / I.R. Amiraslanov, N.A. Gasimova, Y.I. Aliyev [et al.] // Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS-211), 12-15 may, 2011, Antalya, Turkey, p.209.

4. Barbaran, J.H. Synthesis, structure investigation and optical properties of $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.83}\text{Fe}_{0.34}\text{S}_3$ compound / J.H. Barbaran, G.G. Guseinov, Y.I. Aliyev [et al.] // АМЕА-nın xəbərləri, Fizika Riyaziyyat elmləri seriyası, – 2011. XXXI(5), – p. 71-77.
5. Gasimova, N.A. Structure and phase transitions of $\text{Cu}_4\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}$ / N.A. Gasimova, I.R. Amiraslanov, G.G. Guseinov // AIP Conference Proceedings, – 2011. 1400, – p. 476-479.
6. Бабаев, А.Г. Полиморфные превращения и тепловое расширение модификаций кристалла $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ / А.Г. Бабаев, Ю.Г. Асадов, Ю.И. Алыев // АМЕА Нахçıван bölməsi “Хəbərlər” təbiət və texnika elmlər seriyası, – 2011. VII(2), – s.59-64.
7. Бабаев, А.Г. Особенности полиморфных превращений в кристаллах $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ / А.Г. Бабаев, Ю.Г. Асадов, Ю.И. Алыев // Нахçıван Dövlət Universiteti Elmi əsərləri, fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, – 2011. 1(35), – s. 61-66.
8. Бабаев, А.Г. Полиморфные переходы отдельных модификаций в кристаллах $\text{AgCuSe}_{0.5}(\text{S}, \text{Te})_{0.5}$ / А.Г. Бабаев, Ю.Г. Асадов, Ю.И. Алыев [и др.] // АМЕА Нахçıван bölməsi “Хəbərlər” təbiət və texnika elmlər seriyası, – 2012. VIII(2), – s.49-58.
9. Aliyev, Y.I., Guseinov, G.G., Tahirov, B.A., Amirov A.S. Investigation of thermal expansion of magnetic semiconductor crystal CuFeSe_2 using high temperature rentgen-diffraction / 3rd International Conference on Superconductivity and Magnetism – ICSM-2012, 29 April – 4 May 2012, İstanbul, Turkey, S-P-1050.
10. Asadov, Yu.G. The polymorphous transformations in $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ and $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.00}\text{Te}$ crystals / Yu.G. Asadov, Y.I. Aliyev, A.G. Babaev [et al.] // AJP Fizika, – 2012. XVIII(1), – p.37-43.
11. Aliyev, Y.I. The thermal expansion coefficient determination for magnetic semiconductor of CuFeSe_2 crystals by high temperature X-ray diffraction / Y.I. Aliyev, G.G. Guseinov, S.K. Orudjov [et al.] // AJP Fizika, – 2012. XVII(4), – p.31-34.
12. Бабаев, А.Г. Влияние частичного замещения катионов Cu_2Te катионами Ag и Zn на структуры фазообрфзавфине и температурной области существование фазы в $\text{Cu}_{2-x}\text{A}_x\text{Te}$

- ($x=0,5$; $A=Ag, Zn$) / А.Г. Бабаев, Ю.Г. Асадов, Ю.И. Алыев [и др.] *Naxçivan Dövlət Universiteti Elmi əsərləri, fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası*, – 2012. 1(43), – s.72-79.
13. Алыев, Ю.И., Гусейнов Г.Г. Структурные фазовые переходы в кристаллах твердого раствора Cu_4SeTe // XLVII Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния “ФКС – 2013”, 11–16 марта 2013 г., С.-Петербург, с.103.
 14. Алыева, Н.А., Алыев, Ю.И., Гусейнов, Г.Г., Маггеррамов А.Б. Структурные фазовые превращения и электрофизические свойства кристаллов твердого раствора $Cu_2Te_{0,75}Se_{0,25}$ ”, “Фундаментальные и прикладные вопросы физики”, Труды междуна.ой конференции посвященной 70-летию физико-технического институт НПО “Физика-Солнце”, 14-15 ноября 2013г., Ташкент, Узбекистан, с.75-77.
 15. Aliyev, Y.I. X-ray diffraction study of layered semiconductors of $Ga_{0,5-x}Sn_xIn_{1,5}S_3$ type / Y.I. Aliyev, G.G. Guseinov, V.A. Gasimov [et al.] // *Gənc Alimlərin elmi əsərlər jurnalı*, – 2013. 7, – s. 11-19.
 16. Алыев, Ю.И., Алыева, Н.А., Гусейнов Г.Г. Структурные фазовые превращения и электрофизические свойства кристаллов твердого раствора $Cu_2Te_{0,75}Se_{0,25}$ ”, Международная молодежная научная школа “Современная нейтронография” 28 октября – 01 ноября 2013 г., Россия, Дубна, s.12.
 17. Алыев, Ю.И. Асадов, Ю.Г., Джафаров К.М. Получение монокристаллов низкотемпературной модификации $AgCuSe$, $Ag_{1,5}Cu_{0,5}Se$ и $Ag_{1,5}Cu_{0,5}Se(S, Te)_{0,5}$ // XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, 16-21 марта 2015 г., Санкт-Петербург, Россия, с.59.
 18. Asadov, Yu.G. Polymorphic transformations in Cu_2Se , Ag_2Se , $AgCuSe$ and the role of partial cation-cation and anion-anion replacement in stabilizing their modifications / Yu.G. Asadov, Y.I. Aliyev, A.G. Babaev // *Physics of Particles and Nuclei*, – 2015. 46(3), – p. 452-474.
 19. Алыев, Ю.И., Асадов, Ю.Г., Гусейнова В.К. Полиморфные превращения в $Cu_{1\pm x}Ag_{1\pm x}Se$ ($x = 0, 0,5, 0,6$) // 50-я Школа

- ФГБУ «ПИЯФ» По физике конденсированного состояния
ФКС–2016, 14–19 марта 2016 г., Россия, Санкт-Петербург,
с.77-78.
20. Aliyev, Y.I. Polymorphic transformations and thermal expansion in $\text{AgCuSe}_{0.5}(\text{S},\text{Te})_{0.5}$ crystals / Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, R.D. Aliyeva [et al.] // *Semiconductors*, – 2017, 51(6), – p. 732-739.
 21. Алыев, Ю.И., Гусейнова, В.К., Исмайылов, А.О. Получение монокристаллов низкотемпературной модификации AgCuSe , $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ и $\text{AgCuSe}_{0.5}(\text{S},\text{Te})_{0.5}$ методом превращения // LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), 11-16 марта 2017 г., Санкт-Петербург, Россия, с.81.
 22. Aliyev, Y.I. Temperature-Induced structural phase transformations in $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ and $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$ single crystals / Y.I. Aliyev, A.G. Babaev, Yu.G. Asadov [et al.] // *Crystallography Reports*, – 2017. 62(4), – p. 610-617.
 23. Алыев, Ю.И., Исмайылова, Н.А., Дашдамиров, А.О., Данг, Н.Т. Расчеты из первых принципов электронного спектра и плотности состояний Ag_2S // LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), 11-16 марта 2017 г., Санкт-Петербург, Россия, с.179.
 24. Aliyev, Y.I. Influence of cation substitution on the polymorphic transformation in $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}$ ($x = 0.45, 0.8, \text{ and } 1.07$) crystals / Y.I. Aliyev, Yu.G. Asadov, A.G. Babaev [et al.] // *Crystallography Reports*, – 2017, 62(4), – p. 618-621.
 25. Aliyev, Y.I. The structural and vibrational properties of Ni-doped chalcopyrite CuFeS_2 / Y.I. Aliyev, T.M. Ilyasli, A.O. Dashdemirov [et al.] // *Journal of Ovonic Research*, – 2018. 14(2), – p. 165-169,
 26. Aliyev, Y.I. “The structural and vibrational properties of $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{S}_2$ // 7th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics” (THERMAM 2018), 26–27 July, 2018, Rostock, Germany, p. 64.
 27. Aliyev, Y.İ. Yüksək temperaturlarda $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ birləşməsində quruluş faza keçidləri / Y.İ.Aliyev, Y.Q.Əsədov, A.O.Daşdəmirov

- [və b.] // Journal of Radiation Researches, – 2018. C. 5, №2, - s. 293-296.
28. Aliyev Y.I. Crystal structure of $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ at high temperature / – Bakı: Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası, – 2018, C. 66, №1, – s. 81-86.
 29. Aliyev, Y.I. Influence of partial substitution of Cu atoms by Zn and Cd atoms on polymorphic transformation in the $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ crystal / Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, R.D. Aliyeva [et al.] // Modern Physics Letters B, – 2019. 33(11), – p. 1850128(1-12).
 30. Alekperov, A.S. Effect of gamma irradiation on microstructure of the layered $\text{Ge}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{S}$ / A.S. Alekperov, S.H. Jabarov, M.N. Mirzayev [et al.] // Modern Physics Letters B, – 2019. 33(9), – p. 1950104(1-10).
 31. Aliyev, Y.I., Asadov, Y.G., Dashdemirov A.O. X-ray study of the crystal structure of $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ // LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2019, 11–16 марта 2019 г., Санкт-Петербург, с. 43.
 32. Aliyev, Y.I. Electron structure and density of states' calculations of Ag_2S and Ag_2Se crystals from first-principle / Y.I. Aliyev, N.A. Ismayilova, R.F. Novruzov [et al.] // Modern Physics Letters B, – 2019, 33(21), – p. 1950242(1-7).
 33. Aliyev, Y.I. Polymorphic transformations and thermal expansion of some modifications in $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ and $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ / Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, A.O. Dashdemirov [et al.] // International Journal of Modern Physics B, – 2019. 33(23), – p. 1950271(1-9)
 34. Aliyev, Y.I. Behavior of thermal properties of $\text{AgCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ compounds under non-isothermal conditions / Y.I. Aliyev, P.R. Khalilzade, Y.G. Asadov [et al.] // International Journal of Modern Physics B, – 2019. 33(28), – p. 19503399(1-7).
 35. Aliyev, Y.İ. Cu→Fe əvəzləmələrinin AgCuS birləşməsinin termik xassələrinə təsiri // – Bakı: Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası, – 2019. C.67, №2, – s. 78-85.
 36. Aliyev, Y.I. Structural and thermal properties of $\text{Cu}_{1.75-x}\text{M}_x\text{Te}$ crystals / Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, L.B. Rustamova [et al.] //

- International Journal of Modern Physics B, – 2020. 34(19), – p. 2050180(1-10).
37. Aliyev, Y.I. Structural aspects of thermal properties of AgCuS compound / Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, T.M. Piyasli [et al.] // Modern Physics Letters B, – 2020, 34(05), – p. 2050066(1-7).
 38. Aliyev, Y.I. “Study of thermal properties of AgCuS by dta method”, 9th Rostocker International Conference: “Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems”, 15 October 2020, Rostock, Germany, p. 58.
 39. Aliyev, Y.İ. AgCuS birləşməsinin quruluş və istilik xassələri // – Bakı: Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası, – 2020. C. 68, №1, – s. 22-28.
 40. Aliyev, Y.I., Asadov, Y.G., Piyasli, T.M. “Thermal properties of AgCu_{1-x}Fe_xS compounds”, LIV Школа ПИЯФ по ФКС-2020, 16–21 марта 2020 г., Санкт-Петербург, с. 38
 41. Aliyev, Y.I. High-temperature X-ray diffraction study of Ag₂S-Cu₂S system / Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, A.O. Dashdemirov [et al.] // Modern Physics Letters B, – 2020. 34, – p. 2150018(1-14).
 42. Aliyev, Y.İ. AgCuS birləşməsinin termodinamik xassələrinə gamma şüaların təsiri // – Bakı: AMEA Fizika İnstitutunu “Fizika” jurnalı, – 2021. C. XXVII, №1, – s. 32-35.
 43. Aliyev, Y.İ. Cu_{1.8}Te birləşməsinin kristal quruluşu // – Bakı: AMEA “Gənc tədqiqatçı” elmi jurnalı, – 2021. C. VII, №1, – s. 10-12.
 44. Aliyev, Y.I., Dashdemirov, A.O. Thermodynamic parameters of AgCu_{1-x}Fe_xS compounds under non-isothermal conditions // 10th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, 09-10 September 2021, Rostock, GERMANY, p. 78.
 45. Aliyev, Y.İ. Cu_{1.75}Te əsasında alınmış halkogenidlərdə polimorf çevrilmələr // – Bakı: Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası, – 2021. C.69, №2, – s. 66-84.
 46. Алыев Ю.И. Структурные фазовые переходы в AgCuSe_{0.5}(S,Te)_{0.5} кристаллах”, “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных

- средах // Международной конференции посвященной 90-летию ДГУ, 12-17 сентября 2021 г., Махачкала, с.144-145.
47. Jabarov, S.H. AgCuS compound as a thermodynamic system under the influence of gamma rays / S.H. Jabarov, Y.I. Aliyev, T.M. Pyasli [et al.] // Integrated ferroelectrics, – 2021, 221, – p. 180–185.
 48. Aliyev, Y.I. Structural phase transitions in the compound $\text{Ag}_{1.55}\text{Cu}_{0.45}\text{S}$ at high temperatures / Y.I. Aliyev, A.O. Dashdemirov, R.F. Novruzov // Advanced Physical Research, – 2021. 3(3), – p. 147-152.

Dissertasiyanın müdafiəsi 29 mart 2022 il tarixində saat 11:00 Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı şəh., H. Cavid pr. 131, AZ-1143.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 28 fevral 2022 il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 23.02.2022
Kağızın formatı: A5
Həcm: 76870 işarə
Tiraj: 110